Метод највероватније расподеле

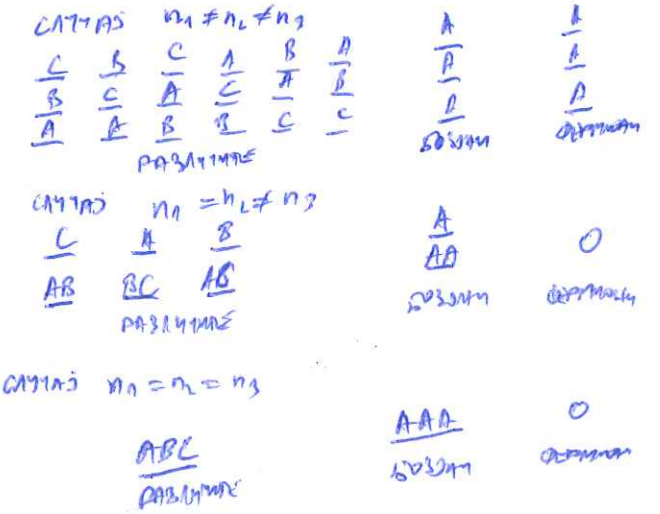
Метод највероватније расподеле је статистички метод који се може применити на систем неинтерагујућих честица. Он представља уопштенији метод од Максвеловог за брзине молекула јер се може применити на систем честица са различитим степенима слободе (не само транслационим), честице у спољашњим пољима или на идентичне честице. Максвелова расподела брзина се добија као специјални случај метода највероватније расподеле. Тај метод је први предложио Болцман а касније је примењен на идентичне честице.
Еластични судари између молекула доводе до преноса кинетичке енергије између молекула, тј. међу брзинама честица. Експериментално је утврђено да Максвелова расподела брзина важи за разређене гасове без обзира на природу молекула. Та опсервација указује да међумолекулске интеракције не играју улогу у само природи Максвелове расподеле те да је можемо извести без узимања у разматрање међумолекулских интеракција. Посматрајмо идеалан систем честица.
Размотримо сада укратко особине ~~[illegible]~~ идентичних честица. То су елементарне честице или системи елементарних честица који јако интерагују. Не постоји начин да распознамо две идентичне честице. Оне се према вредности спина могу поделити на фермионе (честице са полуцелим спином, $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) и бозоне (честице са целим спином, $s = 0, 1, 2, \dots$). Примери фермиона су електрон, протон, неутрон, атом деутеријума а бозона су фотон и атом водоника.
Оно се користи да би се формирала вишечестична једночестична стања (орбитала) је стање једне честице. Ова енергије ε_i представља број стања система честица. Број честица у i-том једночестичном стању енергије ε_i представља број заузетости (попуњености) тог стања. Често једночестична стања имају исту енергију. Тада су она дегенерисана. Назовимо даље, у том случају, енергетском нивоу ε_i једне честице одговара g_i једночестичних стања. Највише један фермион може да се смести у једно једночестично стање док за бозоне нема таквог ограничења. Стога за фермионе n_i узима вредности 0 или 1 а за бозоне 0, 1, 2, … Сви бројеви заузетости $(n_1, n_2, \dots)$ потпуно одређују вишечестично стање (микро стање система) не узимајући у једночестична стања. Укупна енергија система неинтерагујућих честица је $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$.
Број P спина честица. Укупна енергија система неинтерагујућих честица … $\varepsilon = n\varepsilon_0$, где је квантни број $n = 1, 2, 3, \dots$

<u>Пример</u> Посматрајмо систем од три честице чије су енергије $\varepsilon = n\varepsilon_0$, где је квантни број $n = 1, 2, 3, \dots$ Ако су честице различите или идентичне (бозони или фермиони) и неинтерагују, наћи колико микростања система са енергијом $E = 9\varepsilon_0$.

Решење: $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$

Квантни број			Број стања		
n_1	n_2	n_3	различите	фермиони	бозони
7	1	1	3	0	1
6	2	1	6	1	1
5	3	1	6	1	1
5	2	2	3	0	1
4	4	1	3	0	1
4	3	2	6	1	1
3	3	3	1	0	1

Укупан број стања: различите 28, фермиони 3, бозони 7



Размотримо идеални систем честица (идеални гас) који садржи N честица у запремини V. Укупна енергија система честица износи E и она је очувана током времена јер су судари између честица и између честица и зидова суда еластични.

Поделимо простор стања једне честице на делове које ћемо звати ћелије. i-та ћелија садржи микростања чија је средња енергија ε_i и у њој се налази n_i честица. Тако дефинисани бројеви расподеле по ћелијама $(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ дефинишу једну расподелу честица по енергијама, што одговара једном макростању. У случају различитих честица, размена две честице из различитих ћелија не мења бројеве заузетости али мења микростање система. Стога, имамо $\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\ldots}$ различитих микростања које одговарају једној расподели $(n_1, n_2, n_3, \ldots)$.

У случају идентичних честица, измена честица између ћелија не мења микростање али измена у оквиру једне ћелије може променити јер ћелија садржи g_i микростања. Расподели $(n_1, n_2, \ldots)$ одговара велики број микростања које ћемо означити са $W\{n_i\}$. Укупан број стања до енергије система честица једнак је $G(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\}$, где сума иде по свим вредностима бројева заузетости које задовољавају два услова $E = \sum_i \varepsilon_i n_i$ и $N = \sum_i n_i$.

Статистичка претпоставка везана за изоловани систем честица је да су сва микростања подједнако вероватна (принцип априори вероватноће) пошто можемо сматрати да судари између честица мењају микростања система честица насумично, то се различита микростања подједнако често појављују. Вероватноћа налажења једног микростања је $P(E) = \frac{1}{G(E)}$, а једног макростања које одговара расподели $\{n_i\}$ износи $P_{\{n_i\}} = \frac{W\{n_i\}}{G(E)}$.

Одређивање вероватноће једног макростања је јако математички захтеван процес. Ипак, због огромног броја честица у систему испоставља се да једна расподела $\{\tilde{n}_i\}$ има највећи број микростања, тј. она је највероватнија, а друге расподеле имају много мању вероватноћу. Метод највероватније расподеле се заснива на налажењу расподеле $\{\tilde{n}_i\}$ путем максимизације броја стања $W\{\tilde{n}_i\}$ које јој одговарају. Тада расподелу вероватноће $P\{n_i\}$ можемо заменити са њеном највероватнијом вредношћу $\{\tilde{n}_i\}$ (модом расподеле).

Према принципу максимума ентропије, макростање које одговара термодинамичкој равнотежи има највећу ентропију. Из тога следи да је ентропија повезана са бројем микростања које одговарају макростању. Болцман је био први који је предложио везу између ентропије и логаритма броја микростања, $S(E,N,V) = k \ln W\{\tilde{n}_i\}$.

Овако дефинисана ентропија задовољава услов адитивности јер је број стања два система једнак производу стања тих система, $W = W_1 \cdot W_2$. Стога је $S = k\ln W = k\ln(W_1 W_2) = k\ln W_1 + k\ln W_2 = S_1 + S_2$. Из овога произилази да закони термодинамике нису детерминистички него имају статистичку основу — они су само јако вероватни. Термодинамика нам заправо даје највероватније вредности макроскопских величина. У екстремном случају (шансе [illegible] другог реда) може се десити да највероватнија вредност не одговара средњој вредности величине која се добија у експерименту. Тада термодинамика неће дати исправан одговор него се мора користити статистичка термодинамика.

Болцманова расподела

Изведимо највероватнију расподелу $\{\tilde{n}_i\}$ за различите честице, тј. честице које можемо распознати. Такве честице се крећу према законима класичне механике. Број микростања који одговара произвољној расподели $\{n_i\}$ у том случају је $W\{n_i\} = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots}$. Укупна енергија система честица E намеће ограничење на највећу могућу вредност енергије једне честице и стога на број различитих ћелија. Током извођења сматраћемо да ћелија има k, на крају извођења узећемо да је број ћелија бесконачан. Потребно је максимизовати $W\{n_i\}$ али једноставније је наћи максимум $\ln W\{n_i\}$ јер можемо користити Стирлингову апроксимацију. Због услова $\sum_i^k n_i = N$ и $\sum_i^k \varepsilon_i n_i = E$ морамо користити метод Лагранжових неодређених множитеља:

$$\ln W\{n_i\} = N\ln N - N - \sum_{i=1}^{k} n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^{k} n_i = N\ln N - \sum_{i=1}^{k} n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^{k} n_i$$

Лагранжова функција је $\mathcal{L} = \ln W\{n_i\} - \alpha\left(\sum_{i=1}^{k} n_i - N\right) - \beta\left(\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i n_i - E\right)$. Максимизујемо $\mathcal{L}$:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = -\ln n_i - n_i \frac{1}{n_i} + 1 - \alpha - \varepsilon_i \beta = 0 \Rightarrow \tilde{n}_i = e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} = Ce^{-\beta\varepsilon_i}$$

је највероватнији број честица у i-тој ћелији. Важи $N = \sum_{i=1}^{k} \tilde{n}_i = C\sum_{i=1}^{k} e^{-\beta\varepsilon_i} \Rightarrow \frac{\tilde{n}_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i}}$ што представља Болцманову расподелу. У последњем кораку смо заменили коначну суму са бесконачном. Та сума се зове партициона функција $Z = \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i}$.

Дајемо вредност параметра β користећи Болцманов израз за ентропију:

$$S = k\ln W\{\tilde n_i\} = k\left(N\ln N - \sum_{i=1}^{\infty}\tilde n_i\ln\tilde n_i\right) = kN\ln N - k\sum_{i=1}^{\infty}\tilde n_i\ln\left(\frac{Ne^{-\beta\varepsilon_i}}{Z}\right) = kN\ln N - k\sum_{i=1}^{\infty}\tilde n_i\ln N$$
$$+ k\sum_{i=1}^{\infty}\tilde n_i\ln Z + k\sum_{i=1}^{\infty}\tilde n_i\beta\varepsilon_i = kN\ln N - kN\ln N + kN\ln Z + k\beta E = kN\ln Z + k\beta E$$

Из термодинамике је познат извод $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} = \frac{kN}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial E}\right)_{V,N} + k\beta + kE\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{V,N} =$

$$= \frac{kN}{Z}\sum_{i=1}^{\infty}e^{-\beta\varepsilon_i}\left(-\varepsilon_i\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{V,N}\right) + k\beta + kE\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{N,V} = -\frac{kN}{Z}\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{V,N}\sum_{i=1}^{\infty}\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} + k\beta + kE\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{N,V} =$$
$$= -\frac{kN}{Z}\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{V,N}\sum_{i=1}^{\infty}\varepsilon_i\frac{\tilde n_i Z}{N} + k\beta + kE\left(\frac{\partial\beta}{\partial E}\right)_{V,V} = k\beta \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

Претходно смо нашли да ентропија за највероватнију расподелу износи $S = kN\ln Z + \frac{E}{T}$. Из термодинамике знамо да је $S = \frac{E-F}{T}$ што даје $F = -kTN\ln Z$. Једном кад одредимо Z, можемо израчунати F а из њега све остале термодинамичке величине.

Примена Болцманове расподеле

Енергија молекула може зависити од различитих степена слободе (координата) као што су транслациони, ротациони или вибрациони. Такође, у присуству спољашњег поља може постојати додатни члан у изразу за енергију молекула. Свака координата има повезан импулс. Сабом.

Нека енергија молекула зависи од координата x_i и импулса p_i, $\varepsilon = \varepsilon\{x_i, p_i\}$. Тада је запремина ћелије у простору стања повезана са тим координатама и импулсима $\Delta\tau = \prod\Delta x_i\Delta p_i$. Густина расподеле вероватноће да се један молекул нађе у i-тој ћелији износи $f\{x_i,p_i\} = \frac{\tilde n_i}{N\Delta\tau} = \frac{e^{-\beta\varepsilon\{x_i,p_i\}}}{Z\Delta\tau}$.

У случају само транслационих степени слободе, енергија молекула је $\varepsilon = (p_x^2+p_y^2+p_z^2)/(2m)$. Тада је расподела импулса дата изразом $f(p_x,p_y,p_z) = \frac{e^{-\beta\frac{(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2m}}}{Z\Delta p_x\Delta p_y\Delta p_z} = Ce^{-\frac{(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2mkT}}$. Константа C се одређује из услова нормализације, њена вредност је $C = (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}}$. Максвелова расподела брзина $f(v_x,v_y,v_z)$ се добија трансформацијом $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$.

Када имамо квадратни члан у изразу за енергију молекула по координатама или импулсима Ay^2 (као што смо имали у претходном примеру), онда је густина расподеле вероватноће за y једнака $f(y) = \frac{e^{-\beta Ay^2}}{Z\Delta y} = Ce^{-\frac{Ay^2}{kT}}$. Константа C износи $\sqrt{\frac{A}{\pi kT}}$. Допринос тог члана средњој енергији молекула износи

$\langle\varepsilon_y\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\varepsilon_y f(y)\,dy = \sqrt{\frac{A}{\pi kT}}\int_{-\infty}^{\infty}Ay^2e^{-\frac{Ay^2}{kT}}dy = \frac{kT}{2}$, дакле, сваки квадратни члан у изразу за енергију молекула (као што су $\frac{p_x^2}{2m}$, $\frac{L_x^2}{2I_x}$, $\frac{1}{2}kx^2$) доприноси енергији са $\frac{kT}{2}$. Болцманова расподела показује да када постоји могућност да се енергија складишти у различитим степенима слободе, она ће бити подједнако расподељена по њима.

У присуству гравитационог поља, енергија молекула зависи од z координате, $\varepsilon = mgz$. Густина расподеле вероватноће координате z износи $f(z) = \frac{e^{-\beta mgz}}{Z\Delta z} = Ce^{-\frac{mgz}{kT}}$, из нормализације добијамо $C = \frac{mg}{kT}$. Допринос гравитационог поља средњој енергији молекула износи $\langle\varepsilon\rangle = \int_0^{\infty}mgz\cdot\frac{mg}{kT}e^{-\frac{mgz}{kT}}dz = kT$.

Из првог примера о транслационим степенима слободе налазимо да је $Z = \frac{1}{C\Delta p_x\Delta p_y\Delta p_z} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{\Delta\tau}$. Овде смо искористили да запремина суда није подељена на ћелије јер је гас униформан и подједнако је вероватно налажење молекула у било ком делу суда ($\Delta\tau = \Delta p_x\Delta p_y\Delta p_z\Delta V$, $\Delta V = V$). Овај резултат захтева још мало појашњења. У случају класичне механике партициона функција се рачуна преко интеграла по простору стања:

$Z = \frac{1}{\Delta\tau}\int e^{-\frac{\varepsilon\{x_i,p_i\}}{kT}}d\tau$. Константа $\Delta\tau$ не утиче на термодинамичке величине јер се може појавити као адитивна константа $-\ln\Delta\tau$ (увек меримо релативне вредности). Развојем квантне механике предложено је да она износи h^n, n је број степени слободе система.

Дакле суму по квантним стањима једне честице можемо формално поистоветити са интегралом по фазном простору $\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \approx \frac{1}{h^n}\int e^{-\frac{E}{kT}}d\tau$ када растојање између енергетских нивоа много мање од kT.

Идентичне честице

Различити услови размештања бозона, фермиона и различитих честица доводе до три статистике важне за њих: Ферми–Диракова (FD) за фермионе, Бозе-Ајнштајнова (BE) за бозоне и Болцманова за различите честице. Искористимо раније задатак из пребројавања у вези размештања куглица на полице са претпоставком да нађемо број микростања који одговара једној расподели честица по ћелијама $(n_1, n_2, \ldots)$. У случају фермиона, у једном стању се може наћи један или ниједан фермион па се n_i фермиона може разместити на g_i стања на $\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$ начина. Пошто размена фермиона између ћелија не доводи до новог стања, укупан број микростања износи $W_{FD} = \prod_{i=0}^{k}\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$. У случају бозона, нема ограничења на број бозона у једном једночестичном стању па се n_i бозона може расподелити на g_i стања на $\frac{(g_i+n_i-1)!}{(g_i-1)!n_i!}$ начина. Укупан број микростања за систем бозона је $W_{BE} = \prod_{i=0}^{k}\frac{(g_i+n_i-1)!}{(g_i-1)!\,n_i!}$.

Болцманова статистика се односи на хипотетички случај различитих честица (јер све честице или су бозони или фермиони). Када постоји g_i стања у i-тој ћелији, укупан број микростања износи $W_B = N!\prod_{i=0}^{k}\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$.

Приметимо следеће неједнакости:

$$\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} = \frac{(g_i+n_i-1)(g_i+n_i-2)\ldots(g_i+1)g_i}{n_i!} > \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} = \frac{g_i(g_i-1)\ldots(g_i-n_i+1)}{n_i!} < \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Оне нам показују да увек важи $W_{BE} > \frac{W_B}{N!} > W_{FE}$. У случају недегенерисаног гаса, када је број једночестичних стања у ћелији много већи од броја честица, $g_i \gg n_i$, број микростања система честица не зависи од тога да ли су честице бозони или фермиони и једнак је броју стања различитих честица подељен са $N!$, $W_{FD} \approx W_{BE} \approx \frac{W_B}{N!}$. Зато је концепт различитих честица веома користан јер се термодинамичке особине лакше одредити него за фермионе или бозоне. Обрнути случај $g_i \ll n_i$ се назива јако дегенерисани гас идентичних честица и тада различите статистике дају различите термодинамичке особине. Случај $g_i < n_i$ се зове слабо дегенерисани гас и његове особине се мало разликују од особина добијених помоћу Болцманове статистике.

Највероватнија расподела $(\bar{n}_1, \bar{n}_2, \ldots)$ се добија тако што се максимализује логаритам броја микростања уз услове $\sum_{i=1}^{k} n_i = N$ и $\sum_{i=1}^{k} E_i n_i = E$ (искористимо да је $g_i \gg 1$ у случају Бозе-Ајнштајнове статистике). Користећи Стирлингову апроксимацију добијамо:

$$\ln W_B = N\ln N - N + \sum_{i=1}^{k}(n_i\ln g_i - n_i\ln n_i + n_i)$$

$$\ln W_{FD} = \sum_{i=1}^{k}(g_i\ln g_i - n_i\ln n_i - (g_i-n_i)\ln(g_i-n_i))$$

$$\ln W_{BE} = \sum_{i=1}^{k}((g_i+n_i)\ln(g_i+n_i) - n_i\ln n_i - g_i\ln g_i)$$

Диференцијал логаритма броја стања износи:

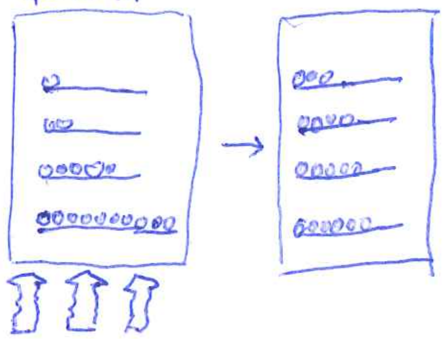
$$d\ln W_B = \sum_{i=1}^{k}\ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right)dn_i$$

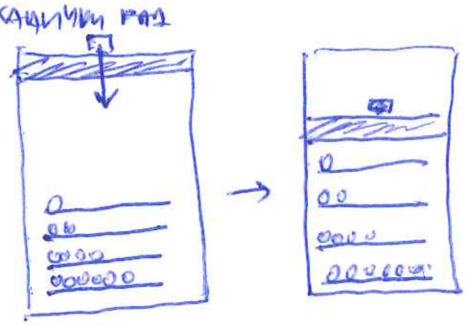
$$d\ln W_{FD} = \sum_{i=1}^{k}\ln\left(\frac{g_i}{n_i}-1\right)dn_i$$

$$d\ln W_{BE} = \sum_{i=1}^{k}\ln\left(\frac{g_i}{n_i}+1\right)dn_i$$

Ово ће нам послужити у облику $d\ln W_{FD/BE/B} = \sum_{i=1}^{k}\ln\left(\frac{g_i}{n_i}\mp 1\,(0)\right)dn_i$ где различите вредности −1, +1 или 0 одговарају Ферми-Дираковој, Бозе-Ајнштајновој или Болцмановој статистици. Диференцирањем два услова изводе $\sum_{i=1}^{k} dn_i = 0$ и $\sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i dn_i = 0$. Искористимо ове диференцијале да додамо Лагранжеву функцију у диференцијалном облику $d\mathcal{L} = d\ln W - \alpha \sum_{i=1}^{k} dn_i - \beta \sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i dn_i = \sum_{i=1}^{k} \left(\ln\left(\frac{g_i}{n_i} \mp 1(0)\right) - \alpha - \beta\varepsilon_i \right) dn_i$, услов максимума је $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = 0$ и он даје $\tilde{n}_{i\,FD/BE/B} = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \pm 1(0)}$ који представља Ферми-Дираков, Бозе-Ајнштајнов и Болцманов расподелу.

Нађимо Лагранжеве множитеље α и β. Заменом најверовантније расподеле $\{\tilde{n}_i\}$ у диференцијалом логаритма броја микростања $d\ln W$ добијамо $d\ln W\{\tilde{n}_i\} = \alpha \sum_{i=1}^{k} d\tilde{n}_i + \beta \sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i d\tilde{n}_i = \alpha N + \beta \sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i d\tilde{n}_i$ што важи за ове статистике. Приметимо такође да диференцијал енергије $E = \sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i n_i$ износи $dE = \sum_{i=1}^{k} \varepsilon_i dn_i + \sum_{i=1}^{k} n_i d\varepsilon_i$. Пошто је промена енергије система једнака збиру рада и топлоте то је елементарни рад $\text{đ}W_k = \sum_i n_i d\varepsilon_i$, а топлота $\text{đ}Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i$. Јер топлота мења број честица по нивоима (расподелу броја честица) а рад мења једночестичне енергијске нивое (путем промене запремине).





Топлоту $\text{đ}Q$ можемо заменити у израз за $d\ln W\{\tilde{n}_i\} = \alpha dN + \beta \text{đ}Q$. Када се не мења број честица у систему, промена броја стања је $d\ln W\{\tilde{n}_i\} = \frac{dS}{k} = \beta \text{đ}Q = \beta T \text{đ}Q$. Из ове једнакости се добија $\beta = \frac{1}{kT}$. Множилац α налазимо користећи Хелмхолцову функцију $F = E - TS$. За њега важи $dF = dE - TdS - SdT$. Множењем $d\ln W$ са kT добијамо

$$kT\, d\ln W\{\tilde{n}_i\} = TdS = kT\alpha\, dN + kT\beta (dE - \text{đ}W_k).$$

Заменом TdS у dF налазимо

$$dF = dE - kT\alpha dN - kT\beta dE - kT\beta \text{đ}W_k - SdT = -kT\alpha dN - \text{đ}W_k - SdT.$$

Хемијски потенцијал износи $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{VT} = -kT\alpha$, тј. $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$. Када заменимо α и β добијамо Ферми-Диракову, Бозе-Ајнштајнову и Болцманову расподелу

$$\tilde{n}_{i\,FD/BE/B} = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \pm 1(0)}$$