Praca Domowa Termodynamika i Fizyka Statystyczna R 2021/2022

Kacper Cybiński

7 kwietnia 2022

1 Zadanie 3

Ekwipartycja energii. Klasyczny uklad fizyczny pozostaje w kontakcie z termostatem o temperature T. Wiemy, że energia potencjalna tego układu dąży do ∞ na brzegach (ściankach) układu. Pokaż, że (a) Średnia energia kinetyczna na stopień swobody jest równa $\frac{1}{2}kT$ (b) zachodzi relacja

$$\left\langle q_i \frac{\partial V}{\partial q_j} \right\rangle = kT\delta_{ij}$$

2 Rozwiązanie

Rozważmy hamiltonian układu postaci:

$$H = \sum_{i=0}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V\left(q_1, q_2, \ldots, q_N\right)$$

Suma statystyczna dana jest wzorem:

$$Z = \int d\Gamma_S \exp(-\beta H) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}pd^{3N}q \exp(-\beta H)$$

gdzie $\beta = \frac{1}{kT}$ i T jest temperaturą termostatu. Spróbujmy wyznaczyć teraz średnią wartość energii kinetycznej na stopień swobodny. Ma ona postać:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{\int dp_i \frac{p_1^2}{2m} \exp\left(-\beta \frac{p_1^2}{2m}\right) A}{\int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_1^2}{2m}\right) A}$$

gdzie A to całki po przestrzeni fazowej bez całki po p_i. Stąd:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{\int dp_i \frac{p_1^2}{2m} \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)}{\int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_1^2}{2m}\right)}$$

Zauważmy, że całka w liczniku jest pochodną po β całki z mianownika z dodanym minusem:

$$\langle E_{kin} \rangle = -\frac{1}{\int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)} \frac{\partial \int dp_i \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right)}{\partial \beta}$$

Całka $\int dp_i \exp\left(-\beta\frac{p_i^2}{2m}\right)$ jest całką gaussowską, więc wynik całki po wszystkich wartości p_i od $-\infty$ do ∞ daje wynik:

$$\int dp_i \exp\left(-\beta\frac{p_i^2}{2m}\right) = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$$

A więc średnia wartość energii kinetycznej na stopień swobody jest równa:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}}\frac{\partial\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}}{\partial\beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

A zatem średnia wartość energii kinetycznej na stopień swobody jest równa $\frac{1}{2}kT$ co należało udowodnić. Zajmijmy się teraz drugą częścią zadania. Należy jeszcze udowodnić, że zachodzi:

$$\left\langle q_i\frac{\partial V}{\partial q_j}\right\rangle = \delta_{ij}kT$$

Rozpatrzmy osobno przypadek gdy $i = j$ i $i \neq j$. Dla $i = j$ mamy:

$$\frac{1}{Z}\int d\Gamma_S \exp(-\beta H) = 1$$

Całkując lewą stronę przez części dla dowolnego i dostajemy:

$$LHS = \frac{1}{ZN!h^{3N}}q_i\int d^{3N}p_i d^{3N-1}q \exp(-\beta H)\bigg|_{x_0'}^{x_0} + \frac{1}{ZN!h^{3N}}\int dq_i q_i\beta\frac{\partial V}{\partial q_i}\int d^{3N}p_i d^{3N-1}q\exp(-\beta H)$$

gdzie x_0 i x_0' to granice całkowania dla q_i odpowiadajace brzegom układu. Wiadomo, że na brzegach potencjał dąży do ∞, więc człony brzegowe są równe 0 . Stąd w wyrażeniu zostaje tylko druga całka. Zauważmy, że jest ona równa $\beta\left\langle q_i\frac{\partial V q_j}{}\right\rangle$.Z drugiej strony jest ona równa 1. Stąd mamy, że:

$$\left\langle q_i\frac{\partial V}{\partial q_i}\right\rangle = \frac{1}{\beta} = kT$$

Weźmy teraz przypadek $i \neq j$. Mamy:

$$\left\langle q_i\frac{\partial V}{\partial q_j}\right\rangle = \frac{1}{Z}\int d\Gamma_S q_i\frac{\partial V}{\partial q_j}\exp(-\beta H)$$

Przecałkujmy prawą stronę przez części, tym razem z względu na q_j :

$$RHS = -\frac{1}{ZN!h^{3N}\beta}\int d^{3N}pd^{3N-1}qq_i\exp(-\beta H)\bigg|_{x_0^{x_0}} + \frac{1}{\beta ZN!h^3N}\int d^{3N}pd^{3N}\frac{\partial q_i}{\partial q_j}\exp(-\beta H)$$

Dla wyrazów brzegowych eksponens ponownie dąży do zera, więc pierwszy człon jest równy 0 . W drugim członie pod całką znajduje się wyrażenie $\frac{\partial q_i}{\partial q_j}$, które ze względu na to, że współrzędne uogólnione są od siebie niezależne, jest równe 0 . Czyli dla $i \neq j$:

$$\left\langle q_i\frac{\partial V}{\partial q_i}\right\rangle = 0$$

Składając oba przypadki dostajemy wzór, który należało udowodnić:

$$\left\langle q_i\frac{\partial V}{\partial q_j}\right\rangle = \delta_{ij}kT$$