

# Fizyka statystyczna

Notatki z wykładu z fizyki statystycznej  
prowadzonego na trzecim semestrze fizyki  
technicznej przez

**Prof. Janusza Wolnego,**

sporządzone przez

**Joannę Ropkę**

# 1. Rozkład dwumienny; przykłady. Liczba stanów dozwolonych dla układu makroskopowego.

Kiedy mamy do czynienia z dużą ilością obiektów, traktujemy je jako **zespół statystyczny**, do którego stosujemy pojęcia prawdopodobieństwa. Zespół statystyczny składa się z bardzo dużej liczby  $N$  układów „podobnych” do siebie. Jeżeli pewien określony wynik doświadczenia oznaczony został wskaźnikiem  $r$  i spośród  $N$  układów zespołu wynik ten uzyskany został na  $N_r$  układach, wówczas iloraz  $P_r = \frac{N_r}{N}$  nazywamy **prawdopodobieństwem wystąpienia wyniku  $r$** . Stosunek ten jest słuszny dla  $N \rightarrow \infty$ . Chociaż nie można przewidzieć wyniku doświadczenia na pojedynczym układzie zadaniem teorii statystycznej jest przewidzenie prawdopodobieństwa każdego z możliwych wyników doświadczenia.

Należy wprowadzić warunek normalizujący:  $\sum_{r=1}^N P_r = 1$  oraz podstawowe prawa rachunku prawdopodobieństwa:  $P(r \cup s) = P_r + P_s$ ,  $P(r \cap s) = P_r \cdot P_s$  - dla zdarzeń niezależnych.

**Zespół statystyczny, którego obiekty mogą znajdować się w jednym z dwóch stanów z prawdopodobieństwami  $p$  i  $q$  ( $p+q=1$ ) opisuje ROZKŁAD DWUMIENNY o rozkładzie prawdopodobieństwa:**

$$P(n) = \binom{N}{n} p^n \cdot q^{N-n}$$

**Wartość średnia** wyników obserwacji  $u$ :  $\bar{u} = \sum_{r=1}^N P_r u_r$ . Ma ona bardzo proste własności.

Jeżeli  $f(u)$  i  $g(u)$  są dowolnymi dwiema funkcjami zmiennej  $u$  to:  $\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g}$ ,  $\overline{c \cdot f} = c \cdot \bar{f}$ ,  $\overline{f \cdot g} = \bar{f} \cdot \bar{g}$  (ten ostatni związek obowiązuje dla zmiennych nie skorelowanych).

Wartość średnia  $\bar{u}$  jest parametrem, który wskazuje główną wartość, wokół której rozrzucone będą poszczególne wartości  $u$ . Byłoby zatem pożyteczne wprowadzić jakiś parametr, który byłby miarą rozrzutu możliwych wartości  $u$  dookoła wartości średniej  $\bar{u}$ . Wartość średnia wielkości  $\Delta u$  ( $\Delta u = u - \bar{u}$ ) nie może być taką miarą, ponieważ  $\Delta u$  jest średnio biorąc jednakowo często dodatnie jak i ujemne. Natomiast wielkość  $(\Delta u)^2$  nie może być nigdy ujemna. Wartość średnią tej wielkości zdefiniowaną jako:

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_{r=1}^N P_r (\Delta u)^2 = \sum_{r=1}^N P_r (u_r - \bar{u})^2 \text{ nazywamy } \mathbf{wariancją zmiennej } u.$$

Wariancja może stać się równa zero tylko wtedy, gdy wszystkie wartości  $u_r$  równe będą wartości średniej  $\bar{u}$ . Staje się ona coraz większa w miarę wzrostu prawdopodobieństwa występowania wartości  $u$  różniących się znacznie od  $\bar{u}$ . Wariancja stanowi zatem dogodną miarę rozrzutu wartości zmiennej  $u$ .

Miarą liniową rozrzutu wielkości  $u$  jest pierwiastek kwadratowy z wariancji, czyli tzw. **odchylenie standardowe**:  $\underline{\Delta u} = \sqrt{(\Delta u)^2}$

## Przykłady zastosowania rozkładu dwumiennego

### *Przykład 1*

Rozważmy idealny układ  $N$  cząstek o spinie połówkowym, które są statystycznie niezależne. Przyjmujemy  $\mu_i$  - składową momentu magnetycznego (wzdłuż kierunku „do góry”) dla  $i$ -tego spinu. Interesuje nas całkowity moment magnetyczny  $M$  wzdłuż osi skierowanej „do góry”:

$M = \sum_{i=1}^N \mu_i$ . Obliczamy wartość średnią:  $\overline{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i$ . Prawdopodobieństwo, że jakiś dowolny moment magnetyczny ma określoną orientację, jest dla wszystkich momentów takie samo, a zatem dla każdej cząstki średni moment magnetyczny jest taki sam (tzn.  $\overline{\mu_1} = \overline{\mu_2} = \dots = \overline{\mu_N}$ ) i można go oznaczyć po prostu przez  $\overline{\mu}$ . A zatem  $\overline{M} = N \cdot \overline{\mu}$ . Obliczamy teraz wariancję  $M$ , tzn. wielkość  $\overline{(\Delta M)^2}$ , gdzie  $\Delta M = M - \overline{M}$ , a  $\Delta \mu_i = \mu_i - \overline{\mu}$ .

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N \Delta \mu_i$$

Aby znaleźć  $(\Delta M)^2$ , musimy pomnożyć przez siebie sumę  $\sum_{i=1}^N \Delta \mu_i \cdot \sum_{j=1}^N \Delta \mu_j$ , a więc

$$\begin{aligned} (\Delta M)^2 &= (\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N) \cdot (\Delta \mu_1 + \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N) = \\ &= [(\Delta \mu_1)^2 + (\Delta \mu_2)^2 + \dots + (\Delta \mu_N)^2] + [\Delta \mu_1 \cdot \Delta \mu_2 + \dots + \Delta \mu_N \cdot \Delta \mu_{N-1}] \\ \text{czyli } (\Delta M)^2 &= \sum_{i=1}^N (\Delta \mu_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\Delta \mu_i) \cdot (\Delta \mu_j). \end{aligned}$$

Pierwsza suma daje wszystkie człony kwadratowe otrzymane z pomnożenia przez siebie tych samych wyrazów sumy. Suma podwójna zaś daje wszystkie iloczyny różniących się od siebie składników sumy. Każdy z tych iloczynów jest średnio równy zeru, jako że jest on równie często dodatni jak i ujemny. A zatem wzór zredukuje się do zwykłej sumy wyrazów

kwadratowych  $\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta \mu_i)^2}$ . Prawdopodobieństwo, że dowolny moment ma jakąś

określoną orientację jest dla każdego z momentów takie samo. Stąd wariancja  $(\Delta \mu_i)^2$  będzie taka sama dla każdej cząstki i można ją oznaczyć przez  $\overline{(\Delta \mu)^2}$ :  $\overline{(\Delta M)^2} = N \overline{(\Delta \mu)^2}$ .

Odchylenie standardowe:  $\underline{\Delta M} = \sqrt{N \underline{\Delta \mu}}$ .

Z powyższych wzorów wynika, w jaki sposób  $\overline{M}$  i  $\underline{\Delta M}$  zależą od całkowitej liczby  $N$  cząstek spinowych w naszym układzie. Względna wartość  $\underline{\Delta M}$  w stosunku do  $\overline{M}$  jest proporcjonalna do  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ , czyli maleje z rosnącym  $N$ .

*Przykład 2*

Rozważmy układ spinów w polu magnetycznym, które wyróżnia kierunek „do góry” z prawdopodobieństwem  $p=0.51$ , więc  $q=0.49$ . Oznaczamy momenty ustawione „w górę”  $\mu_i = \mu_0$ , a w dół  $\mu_i = -\mu_0$ . Zatem średni moment magnetyczny względem kierunku do góry wynosić będzie  $\bar{\mu} = p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p - q)\mu_0 = (2p - 1)\mu_0$ . Wariancja momentu magnetycznego cząstki wynosi  $(\Delta\mu)^2 = (\mu - \bar{\mu})^2 = p(\mu_0 - \bar{\mu})^2 + q(-\mu_0 - \bar{\mu})^2$ . Jednak  $\mu_0 - \bar{\mu} = \mu_0 - (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0(1 - p) = 2\mu_0q$ , a także  $\mu_0 + \bar{\mu} = \mu_0 + (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0p$ .

A zatem otrzymamy  $(\Delta\mu)^2 = p(2\mu_0q)^2 + q(2\mu_0p)^2 = 4\mu_0^2 pq(q + p)$ . Ze względu na to, że  $p + q = 1$ , otrzymujemy  $(\Delta\mu)^2 = 4pq\mu_0^2$ . Ostatecznie  $\bar{M} = N\bar{\mu} = N(p - q)\mu_0$  oraz  $(\Delta M)^2 = 4Npq\mu_0^2$ . Odchylenie standardowe wielkości  $M$  wynosi:  $\underline{\Delta M} = 2\sqrt{Npq}\mu_0$ .

Pole magnetyczne, w którym znajduje się układ, jest słabe (np. pole ziemskie), odpowiadające wartościom prawdopodobieństw  $p=0.51$  i  $q=0.49$ . Podstawiając wartości  $p$  i  $q$  otrzymamy średni całkowity moment magnetyczny układu  $N$  cząsteczek  $\bar{M} = 0.02N\mu_0$ , a odchylenie standardowe  $\underline{\Delta M} = 2\sqrt{Npq}\mu_0 \approx \sqrt{N}\mu_0$ .

A zatem  $\frac{\underline{\Delta M}}{\bar{M}} = \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0.02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}}$ .

Rozważmy najpierw przypadek, w którym całkowita liczba cząsteczek jest stosunkowo niewielka, np.  $N=100$ , co daje  $\frac{\underline{\Delta M}}{\bar{M}} = 5$ , czyli  $\underline{\Delta M} > \bar{M}$ . Rozrzut możliwych wartości  $M$  jest w takim przypadku bardzo duży.

Jeżeli natomiast rozważymy układ o rozmiarach makroskopowych, w którym liczba cząstek jest rzędu liczby Avogadro  $N=10^{24}$ , to  $\frac{\underline{\Delta M}}{\bar{M}} = 5 \cdot 10^{-11}$ , czyli  $\underline{\Delta M} \ll \bar{M}$ . Rozrzut możliwych wartości  $M$  jest wówczas bardzo mały w stosunku do wielkości średniego całkowitego momentu magnetycznego układu  $\bar{M}$ . Gdybyśmy rozpoczęli robić pomiary wielkości  $M$ , to otrzymalibyśmy niemal zawsze wartości bardzo bliskie  $\bar{M}$ . Dopóki stosowana przez nas metoda pomiaru nie byłaby wystarczająco dokładna, aby wykryć różnice momentu magnetycznego mniejsze niż  $10^{-80}\%$ , otrzymywalibyśmy właściwie zawsze wartość równą  $\bar{M}$ , nie zdając sobie sprawy z istnienia fluktuacji wokół tej wartości.

## RYSUNEK

### Przykład 3

Interesuje nas rozmieszczenie cząsteczek w gazie. W naczyniu o objętości  $V_0$  znajduje się gaz doskonały złożony z  $N$  cząsteczek. Jeżeli gaz znajduje się w stanie równowagi, to prawdopodobieństwo  $p$  znalezienia się jakiejś cząsteczki w objętości  $V$  wynosi  $p = \frac{V}{V_0}$ ,  $q = \frac{V'}{V_0}$ , gdzie  $(V+V'=V_0)$ .

Obliczamy wartość średnią  $\bar{n} = \sum_{i=1}^N (1 \cdot p_i + 0 \cdot q_i) = Np$ ; dla jednej cząstki  $\bar{n}_1 = p$

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = p(n - \bar{n})^2 + q(n - \bar{n})^2 = p(1 - p)^2 + q(0 - p)^2 = pq^2 + qp^2 = pq$$

$$\overline{(\Delta n_1)^2} = pq$$

$$(\Delta M)^2 = Npq \text{ dla } N \text{ cząstek.}$$

Odchylenie standardowe:  $\Delta n = \sqrt{Npq}$ .

$$\text{Błąd względny } \frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{pq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{p}} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Dla ustalonych prawdopodobieństw  $p$  i  $q$  błąd względny maleje ze wzrostem liczby cząstek  $N$ , jak  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ .

### Liczba stanów dozwolonych dla układu makroskopowego

Załóżmy, że mamy do czynienia z układem makroskopowym, dla którego dane są parametry zewnętrzne wyznaczające poziomy energetyczny układ. Całkowitą energię układu oznaczmy przez  $E$ . Aby ułatwić policzenie stanów, zgrupujemy je według energii, dzieląc obszar energii na równe małe przedziały o stałej odległości  $\delta E$ . Przyjmujemy, że  $\delta E$  jest bardzo małe w skali makroskopowej, tzn. bardzo małe w porównaniu z całkowitą energią układu, ale duże w skali mikroskopowej, tzn. znacznie większe niż energia pojedynczej cząstki układu, a więc także dużo większe niż odstęp między sąsiednimi poziomami energetycznymi układu. Każdy przedział  $\delta E$  obejmuje bardzo wiele możliwych stanów kwantowych układu.

Oznaczmy:  $\Omega(E) \equiv$  **liczba stanów, których energie znajdują się w przedziale pomiędzy  $E$  i  $E+\delta E$** .

$\Omega(E) = \rho(E) \cdot \delta E$ , gdzie  $\rho(E)$  jest niezależne od wielkości przedziału  $\delta E$ . Wielkość  $\rho(E)$  nazywamy **gęstością stanów**. Jest ona równa liczbie stanów przypadających na jednostkowy przedział energii przy danej energii  $E$ .

Względna zmiana wielkości  $\Omega(E)$  przy przejściu z jednego przedziału energii do sąsiedniego jest bardzo mała. Zatem  $\Omega(E)$  można traktować jako gładką funkcję energii  $E$ .

$\Omega(E)$  można otrzymać także, gdy znamy wielkość  $\phi(E)$ :

$\phi(E) \equiv$  całkowita liczba stanów, których energie są mniejsze niż  $E$ .

W takim przypadku, liczby stanów o energiach znajdujących się pomiędzy  $E$  a  $E + \delta E$ , otrzymamy różniczkując  $\phi(E)$ :  $\Omega(E) = \phi(E + \delta E) - \phi(E) = \frac{d\phi}{dE} \delta E$ .

### Przykład 1

W jaki sposób obliczyć można liczbę stanów  $\Omega(E)$  dla pewnego prostego układu?

Przypuśćmy, że wewnątrz jednowymiarowego pudła o długości  $L$  porusza się swobodnie cząstka o masie  $m$ . Możliwe wartości poziomów energetycznych takiego układu

$$\text{dane są wzorem } E = \frac{p^2}{2m}, \quad p = \hbar k, \quad k = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \Rightarrow n = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE}.$$

Ponieważ kolejne stany kwantowe odpowiadają wartościom  $n$  różniącym się o jeden, więc  $\phi(E)$  - czyli całkowita liczba stanów kwantowych o energiach mniejszych od  $E$ , a więc o liczbach kwantowych mniejszych od  $n$ , jest po prostu równa  $\frac{n}{1} = n$ . Stąd

$$\phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE} \Rightarrow \Omega(E) = \frac{L\sqrt{m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{2E}} \delta E$$

### Przykład 2

Założmy, że wewnątrz trójwymiarowego pudła (sześcianu o krawędzi  $L$ ) porusza się swobodnie cząstka o masie  $m$ . Przyjmujemy, że  $L_x = L_y = L_z = L$ . Zatem

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \Rightarrow n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left( \frac{L}{\pi\hbar} \right)^2 2mE.$$

Dla zadanej wartości  $E$ , wartości  $n_x, n_y, n_z$  spełniające to równanie, znajdują się na powierzchni kuli o promieniu  $R$ :  $R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$

$$R^2 = \left( \frac{L}{\pi\hbar} \right)^2 2mE \Rightarrow R = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE}$$

Liczba stanów  $\phi(E)$  o energiach mniejszych od  $E$  jest równa objętości tej części kuli o promieniu  $R$ , dla której  $n_x, n_y, n_z$  są dodatnie.

$$\text{Zatem } \phi(E) = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{L}{\pi\hbar} \right)^3 \sqrt{(2mE)^3}.$$

Liczba stanów o energiach znajdujących się pomiędzy  $E$  a  $E + \delta E$  będzie wynosić:

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{8m^3} \sqrt{E} \delta E.$$

Oszacujmy zależność liczby stanów  $\Omega(E)$  (lub  $\phi(E)$ ) od energii makroskopowego układu cząstek  $E$ . Każdy taki układ jest opisany przy pomocy zbioru  $f$  liczb kwantowych ( $f$  - liczba stopni swobody układu jest rzędu liczby Avogadro). Z każdą liczbą kwantową związany jest pewien przyczynik  $\varepsilon$  do całkowitej energii  $E$  układu. Przez  $\phi(\varepsilon)$  oznaczmy

całkowitą liczbę możliwych wartości tej liczby kwantowej, dla których związane z nimi przyczynki energii są mniejsze od  $\varepsilon$ . Oczekujemy, że  $\phi$  rośnie w przybliżeniu proporcjonalnie do wielkości przedziału energii  $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ . Możemy napisać:  $\phi(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^\alpha$ , gdzie  $\alpha$  jest rzędu jedności.

Rozważmy teraz cały układ o  $f$  stopniach swobody. Różnica między energią  $E$  a najmniejszą jej możliwą wartością  $E_0$  winna być w przybliżeniu  $f$  razy większa od średniej energii przypadającej na jeden stopień swobody (ściślej mówiąc od nadwyżki  $\varepsilon$  nad jej najmniejszą możliwą wartością  $\varepsilon_0$ ):  $E - E_0 \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)f$ .

Całkowitą liczbę stanów  $\phi(E)$  o energii całkowitej mniejszej niż  $E$  otrzymamy:  $\phi(E) \propto [\phi(\varepsilon)]^f$ , gdzie  $\varepsilon$  związane jest z  $E$  poprzednią zależnością. Liczbę  $\Omega(E)$  stanów o energii zawartej pomiędzy  $E$  a  $E + \delta E$  otrzymamy:

$$\Omega(E) = \frac{d\phi}{dE} \delta E \propto f \phi^{f-1} \frac{d\phi}{d\varepsilon} \delta E = \phi^{f-1} \frac{d\phi}{d\varepsilon} \delta E \Rightarrow \frac{d\phi}{d\varepsilon} = f^{-1} \left( \frac{d\phi}{d\varepsilon} \right)$$

W miarę wzrostu energii  $E$  układu rośnie energia przypadająca na jeden stopień swobody. Odpowiednio też wzrasta stosunkowo powoli liczba stanów  $\phi(\varepsilon)$  przypadająca na jeden stopień swobody. Ale ponieważ wykładniki  $f-1$  w dwóch ostatnich wzorach są olbrzymie, to liczba stanów  $\Omega(E)$  ( $\phi(E)$ ) dla układu o  $f$  stopniach swobody rośnie bardzo szybko.

**Liczba stanów dozwolonych  $\Omega(E)$  dla każdego zwyczajnego układu makroskopowego jest niezwykle szybko rosnącą funkcją jego energii  $E$ .**

Otrzymać można następujące przybliżone wzory na zależność  $\Omega$  od  $E$ :

$$\Omega(E) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\alpha f-1} \propto \left( \frac{E - E_0}{f} \right)^{\alpha f-1}.$$

**Dla każdego zwyczajnego układu zachodzi w przybliżeniu:**

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f.$$

Możemy również znaleźć rząd wielkości  $\ln \Omega(E)$ :  $\ln \Omega(E) = (f-1) \ln \phi + \ln \left( \frac{d\phi}{d\varepsilon} \delta E \right)$ .

Wielkości  $\ln \phi$  oraz  $\ln \left( \frac{d\phi}{d\varepsilon} \delta E \right)$  są dużo mniejsze od  $f$ , więc można je zaniedbać.

**Dla układu makroskopowego liczba stanów  $\Omega(E)$  o energiach zawartych pomiędzy  $E$  a  $E + \delta E$  jest w bardzo dobrym przybliżeniu taka, że dla  $E \neq E_0$   $\ln \Omega(E)$  nie zależy od  $\delta E$ :  $\ln \Omega(E) \propto f$ .**