

Stirlingova formula

Želimo naći izraz kojim možemo približno izračunati faktorijele jako velikih brojeva.

▷ Faktoriijela:

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \cdot (N - 1) \cdot N$$

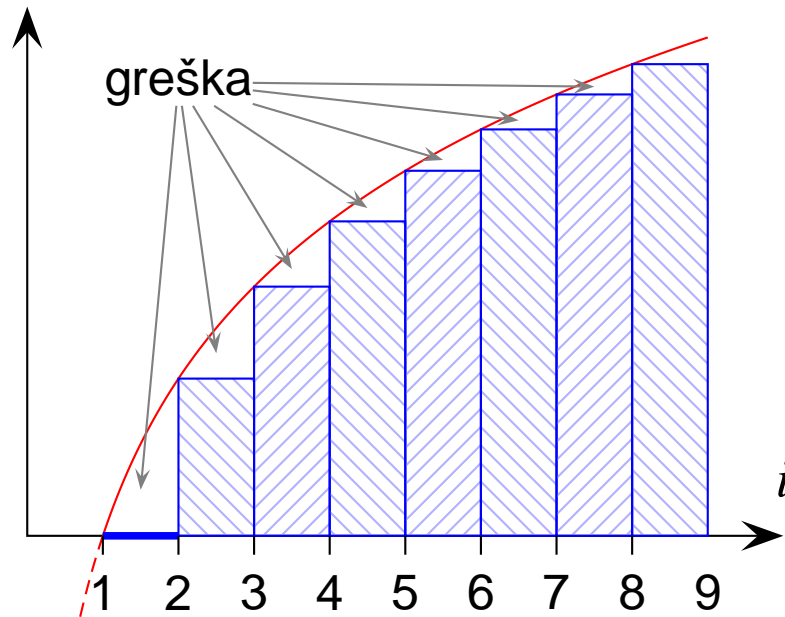
▷ Pretpostavit ćemo da je $N \gg 1$.

▷ Logaritam faktorijele:

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln(N - 1) + \ln N = \sum_{i=1}^N \ln i$$

Sumu u logaritmu faktoriјele aproksimirat ćemo s integralom:

$$\sum_{i=1}^N \ln i = \underbrace{\sum_{i=1}^N \Delta i \ln i}_{\text{plava površina}} \approx \underbrace{\int_1^N di \ln i}_{\text{površina ispod crvene linije}}$$



Relativna greška koju činimo kod ove aproksimacije je to manja što je N veći.

Prema tome:

$$\begin{aligned}\ln N! &\approx \int_1^N dx \ln x = N \ln N - (N - 1) \\ &\approx N \ln N - N = N \ln \frac{N}{e}\end{aligned}$$

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Točniji izvod daje rezultat:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot \sqrt{2\pi N} = St(N)$$

Stirlingova formula

N	1	2	3	4	5	6	7
$N!$	1	2	6	24	120	720	5040
$St(N)$	0.922137	1.919	5.83621	23.5062	118.019	710.078	4980.4

Boltzmannova raspodjela

- ▷ Maxwellova raspodjela čestica po brzinama vrijedi za homogeni sustav koji nije izložen djelovanju vanjskih sila:

$$f(v) \sim e^{-\beta E_k(v)} = e^{-\beta E} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

i gdje je kinetička energija čestice ujedno i ukupna energija.

- ▷ Maxwellova raspodjela ne vrijedi za čestice koje se nalaze u vanjskom polju, npr. gravitacijskom.
- ▷ Maxwellovu raspodjelu ne možemo primijeniti ni na sustav čestica koji imaju dodatni stupanj slobode, npr. rotaciju ili spin.

- ▷ Radi jednostavnosti pretpostavit ćemo da su dozvoljene vrijednosti energija diskretne:

$$E_1, E_2, E_3, E_4, \dots$$

- ▷ Neka su:

$$g_1, g_2, g_3, g_4, \dots$$

broj (kvantnih) stanja čije je energije redom E_1, E_2, E_3, \dots

- ▷ Cilj je odrediti:

broj čestica koji imaju energiju $E_1 = N_1$

broj čestica koji imaju energiju $E_2 = N_2$

broj čestica koji imaju energiju $E_3 = N_3$

...

- ▷ Raspodjelu po energijama odredit će se iz uvjeta maksimuma entropije:

$$S \sim \ln B.$$

B je termodinamička vjerojatnost.

- ▷ Pri tome će se zahtijevati da je:

$$\text{ukupni broj čestica } N = N_1 + N_2 + \dots = \sum_i N_i = \text{konst.}$$

$$\text{unutrašnja energija } U = N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots = \sum_i N_i E_i = \text{konst.}$$

- ▷ Iako identične, čestice se mogu razlikovati.

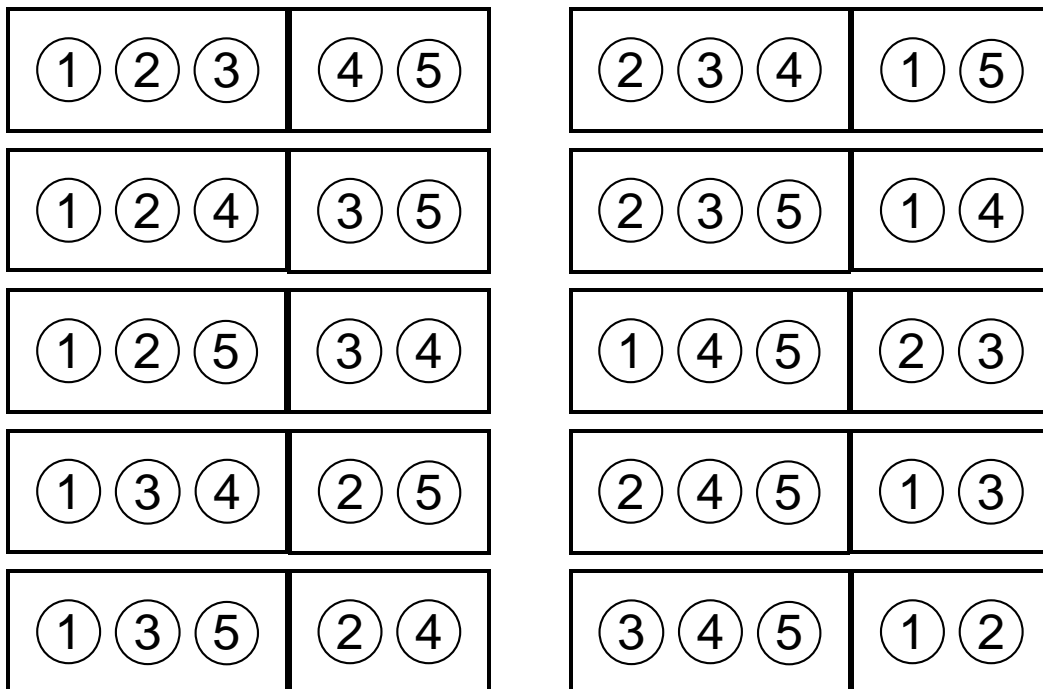
Broj mikroskopskih stanja takvih da N_1 čestica ima energiju E_1 (bilo kojih) i da N_2 čestica ima energiju E_2 i da N_3 čestica ima energiju E_3 ... je:

$$B = \left\{ \begin{array}{l} \text{broj načina da se } N \text{ čestica rasporedi tako da ih} \\ N_1 \text{ ima energiju } E_1 \\ N_2 \text{ ima energiju } E_2 \\ N_3 \text{ ima energiju } E_3 \\ \dots \end{array} \right\}$$

$\times \{ \text{broj načina da se } N_1 \text{ čestica rasporedi u } g_1 \text{ stanja} \}$
 $\times \{ \text{broj načina da se } N_2 \text{ čestica rasporedi u } g_2 \text{ stanja} \}$
 $\times \{ \text{broj načina da se } N_3 \text{ čestica rasporedi u } g_3 \text{ stanja} \}$
 \dots

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{broj načina da se } N \text{ čestica rasporedi tako da ih} \\ N_1 \text{ ima energiju } E_1 \\ N_2 \text{ ima energiju } E_2 \\ N_3 \text{ ima energiju } E_3 \\ \dots \end{array} \right\} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

Primjer - neka je ukupni broj čestica $N=5$ i neka je $N_1=3$, $N_2=2$:



Broj mogućih rasporeda 5 čestica u dvije grupe 3+2 je 10.

- ▷ U klasičnoj fizici se različita mikroskopska stanja dobiju zamjenom dviju čestica različitih energija, npr. čestica energije E_1 i energije E_2 .
- ▷ U kvantnoj fizici se identične čestice ne mogu razlikovati pa se takvom zamjenom ne dobiva novo stanje sustava nego ono ostaje isto.

U kvantnoj je fizici ovaj prefaktor u termodinamičkoj vjerojatnosti jednak 1.

Na koliko se načina N_1 čestica energije E_1 može rasporediti u g_1 stanja (kvantnih ćelija):

- ▷ Prvu česticu možemo staviti u 1. stanje ili u 2. stanje ili u 3. stanje \Rightarrow ukupno na g_1 načina.
- ▷ Isto vrijedi za drugu česticu (i sve ostale čestice).
- ▷ Dvije čestice se mogu rasporediti u g_1 stanja na g_1^2 načina.
- ▷ Općenito, N_1 čestica se može rasporediti u g_1 stanja na $g_1^{N_1}$ načina.

Dakle

$$\{ \text{broj načina da se } N_1 \text{ čestica rasporedi u } g_1 \text{ stanja} \} = g_1^{N_1}$$

Termodinamička vjerojatnost:

$$B = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} g_1^{N_1} g_2^{N_2} g_3^{N_3} \dots$$

Entropija:

$$S \sim \ln N! + \sum_i (\ln g_i^{N_i} - \ln N_i!)$$

Koristeći Stirlingovu formulu:

$$S \sim N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{g_i}$$

Potrebno je odrediti vrijednosti N_i takve da entropija S ima maksimum.

Odgovor ne možemo naći jednostavnim deriviranjem entropije po N_i jer varijable N_i nisu međusobno nezavisne. One su povezane relacijama:

$$N = \sum_i N_i$$

$$U = \sum_i N_i E_i$$

metoda Langrangeovih multiplikatora

Tražimo ekstremalnu (maksimum) vrijednost funkcije $(\ln B - \alpha N - \beta U)$:

$$\frac{d}{dN_i}(\ln B - \alpha N - \beta U) = 0 \quad \Rightarrow \quad N_i(\alpha, \beta)$$

Konstante α i β (Lagrangeove multiplikatori) određujemo tako da je:

$$\begin{aligned} \sum_i N_i(\alpha, \beta) &= N \\ \sum_i E_i \cdot N_i(\alpha, \beta) &= U \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{sustav dvaju jednažbi} \\ \text{s dvije nepoznate} \end{array}$$

Funkcija čiji se maksimum traži:

$$\ln B - \alpha N - \beta U = N \ln N - \sum_i N_i \left(\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta E_i \right)$$

Deriviranjem po N_i :

$$\frac{d}{dN_i} (\ln B - \alpha N - \beta U) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{N_i = g_i e^{-1-\alpha-\beta E_i}}$$

Konstanta α se dobiva iz uvjeta normalizacije funkcije raspodjele:

$$\sum_i N_i = N \quad \Rightarrow \quad e^{-1-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

Dakle

$$N_i = \frac{\overbrace{N}^{\text{konst.}}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} \cdot g_i \cdot e^{-\beta E_i}$$

Da bi odredili drugu konstantu, β , polazimo od relacije:

$$\delta(\ln B - \alpha N - \beta U) = 0$$

i izraza za entropiju:

$$S = k_B \ln B = S(U, N, V)$$

Pa slijedi:

$$\delta S = \alpha k_B \delta N + \beta k_B \delta U = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \delta N + \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} \delta U$$

odnosno:

$$\overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}}^{\text{relacija iz TD}} = \frac{1}{T} = \beta k_B \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

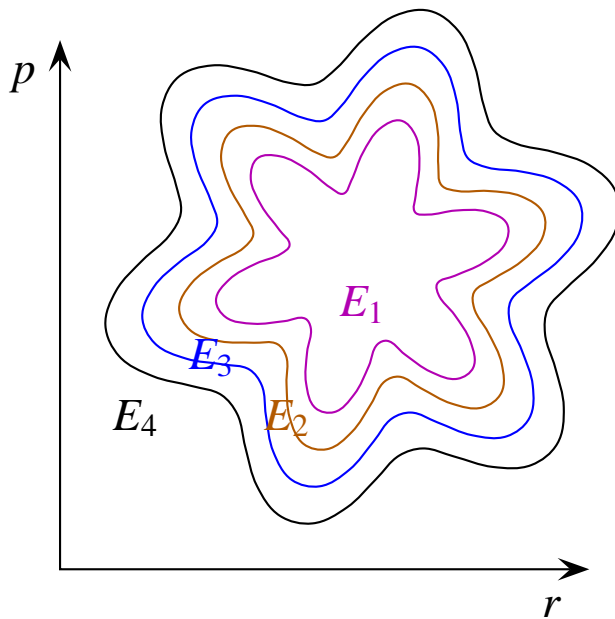
Funkcija raspodjele koju smo našli vrijedi u slučaju diskretnog energijskog spektra, kada su energije dane s nizom diskretnih vrijednosti: E_1, E_2, \dots . Izraz je moguće poopćiti za kontinuirani spektar energija.

Fazni prostor podijelimo isoenergijskim plohami koje se međusobno razlikuju za ΔE :

$$E_2 - E_1 = \Delta E$$

$$E_3 - E_2 = \Delta E$$

...



Ove isoenergijske plohe odgovaraju diskretnim vrijednostima energija u funkciji raspodjele.

Koliki je broj stanja, g_i , koji imaju energiju E_i ?

- ▷ Volumen faznog prostora koji zauzimaju stanja energije E_i nalazi se između isoenergijske plohe $E_i - 0.5\Delta E$ i isoenergijske plohe $E_i + 0.5\Delta E$, i on je jednak:

$$\Delta V_{fp} = \int_{\partial(E_i-0.5\Delta E)}^{\partial(E_i+0.5\Delta E)} d^f r d^f p \approx \Gamma(E_i) \cdot \Delta E,$$

gdje je $\Gamma(E_i)$ površina plohe konstantne energije $E = E_i$ u faznom prostoru.

- ▷ Pripadni broj stanja energiji E_i :

$$g_i = \frac{\Gamma(E_i) \cdot \Delta E}{\underbrace{h^f}}$$

volumen kvantne ćelije (kvantnog stanja)

Funkcija raspodjele čestica:

$$\frac{N_i}{N} = C \cdot \frac{\Gamma(E_i) \Delta E}{h^f} e^{-\beta E_i},$$

gdje je

$$\begin{aligned} \Gamma(E_i) &= \text{površina plohe konstantne energije} \\ &= \int d^f r d^f p \delta(\underbrace{E(\{r_j, p_j\})}_{\text{hamiltonijan}} - E_i) \end{aligned}$$

Normalizacijsku konstantu C možemo odrediti:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{N_i}{N} &= 1 \\ &= \frac{C}{h^f} \sum_i \Delta E_i \Gamma(E_i) e^{-\beta E_i} = \frac{C}{h^f} \int dE \Gamma(E) e^{-\beta E} \\ &= \frac{C}{h^f} \int d^f r d^f p e^{-\beta E} \underbrace{\int dE \delta(E - E_i)}_{=1} \end{aligned}$$

Ako se prisjetimo Maxwellove raspodjele, imali smo funkciju raspodjele normaliziranu na jedinicu koja je ujedno bila i vjerojatnost da čestica ima brzinu unutar nekog intervala brzina.

Ovdje prepoznajemo isto takvu, normaliziranu na jedinicu raspodjelu:

$$dw = \frac{C}{h^f} e^{-\beta E} d^f r d^f p$$

za koji vrijedi:

$$\int dw = 1$$

i koja se isto tako može interpretirati kao vjerojatnost da se čestica nalazi u nekom stanju energije E .

Pri tome je normalizacijska konstanta:

$$C = \frac{h^f}{\int d^f r d^f p e^{-\beta E}} = \text{konst.}$$

Vjerojatnost da se neka čestica nalazi u stanju energije E je:

$$dw = \rho(E) d\Phi,$$

gdje je

$$\rho(E) = C e^{-\beta E}$$

Boltzmannova funkcija raspodjele i gdje je

$$d\Phi = d^f r d^f p$$

volumni element faznog prostora.

Pri tome je f broj stupnjeva slobode čestica sustava.

Da li se Maxwelllova i Boltzmannova raspodjela razlikuju ?

U homogenom sustavu ukupna energija (hamiltonijan) je jednaka kinetičkoj energiji jer potencijalne energije nema. Stoga energija E ne ovisi o položaju čestice, nego samo o impulsu. Prostorni dio integrala po faznom prostoru možemo odmah mapraviti:

$$\begin{aligned}\int dw &= \frac{C}{h^f} \underbrace{\int d^f r}_{=V} \int \underbrace{d^f p}_{=m^f d^f v} e^{-\beta E_k} \\ &= C' \underbrace{\int d^f v}_{\text{Maxwellova ras.}} e^{-\beta E_k}\end{aligned}$$

Maxwellova raspodjela je posebni slučaj Boltzmannove raspodjela.