# Bài 2:
# Một số kiến thức về Vật lý thống kê

Under construction.

# Không gian pha

- Xét một hệ cổ điển N hạt
- Trạng thái của hệ được xác định bởi tọa độ r và xung lượng p của tất cả các hạt
- Không gian pha: 6N biến, $\Gamma$ = (r,p) hoặc (q,p)
- Sự thay đổi trạng thái theo thời gian tuân theo các phương trình cơ học cổ điển

$$H = K + V_p$$

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

- Chuyển động của hệ theo thời gian mô tả bởi một quỹ đạo trong không gian pha $\Gamma(t)$
- Do tính tất định của các phương trình Newton, quỹ đạo này không bao giờ cắt chính nó!
- Poincare: nếu đợi đủ lâu thì hệ có thể quay trở về trạng thái ban đầu!
  - Poincare recurrence time > tuổi vũ trụ đối với hệ vĩ mô

# Tập hợp thống kê

- Đại lượng đo được A(Γ)
- Giá trị đo được bằng thực nghiệm là giá trị trung bình theo thời gian

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{time} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{time} = \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} A(\Gamma(t))\, dt$$

- Gibbs: lấy trung bình theo tập hợp với phân bố cần thiết!

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{ens} = \sum_{\Gamma} A(\Gamma)\, \rho(\Gamma)$$

  - ρ(Γ): mật độ xác suất trạng thái ở điều kiện vĩ mô nhất định: NVE, NVT, NPT...

- Tập hợp: bao gồm các bản sao của hệ ở nhiều trạng thái khác nhau
- $\rho(\Gamma,t)$ mật độ xác suất
- Định lý Louville:

$$\frac{d\rho}{dt}=0$$

  - số hệ trong tập hợp không thay đổi theo thời gian
  - tập hợp chuyển động theo thời gian trong không gian pha như một chất lỏng có độ nén bằng 0!

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{N}\left(\dot{\vec{r}}_i\vec{\nabla}_{r_i}+\dot{\vec{p}}_i\vec{\nabla}_{p_i}\right)\rho$$

- Khi t vô cùng lớn, ta có tập hợp cân bằng:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

  - khi đó, ρ không phụ thuộc thời gian!
  - và ta có $\langle A \rangle_{time} = \langle A \rangle_{ens}$

- Hệ ergodic: any point in phase space is accessible from any other point
- Hệ non-ergodic: some region of phase space is not accessible from outside

- Trọng số & hàm phân hoạch:

$$\rho(\Gamma) = Q^{-1} w(\Gamma)$$

$$Q = \sum_{\Gamma} w(\Gamma)$$

$$\langle A \rangle = Q^{-1} \sum_{\Gamma} A(\Gamma) w(\Gamma)$$

  - tùy thuộc vào cách lấy trọng số ta có các tập hợp khác nhau
  - Mô phỏng Monte Carlo: cho phép tạo ra một tập hợp các trạng thái theo mật độ xác xuất ρ cho trước, khi đó

$$\langle A \rangle = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^{K} A(\Gamma_k)$$

# Tập hợp vi chính tắc

- N,V,E = constants

$$Q_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta(H(\Gamma) - E)$$

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dr\, dp\, \delta(H(r,p) - E)$$

$$S = k_B \ln Q_{NVE}$$ entropy

- Phương pháp động lực học phân tử (MD): tạo ra tập vi chính tắc (E=constant), đồng thời bảo toàn xung lượng tổng cộng

# Tập hợp chính tắc

- N,V,T = constants

$$w(\Gamma) = e^{-H(\Gamma)/k_B T}$$

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} e^{-H(\Gamma)/k_B T}$$

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT}$$ Năng lượng tự do Helmholtz

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int dp\, e^{-K/k_B T} \int dr\, e^{-V_p(r)/k_B T}$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!(h^2/2\mathrm{mk}_B T)^{3N/2}} Z_{NVE}$$

$$Z_{NVT} = \int dr\, e^{-V_p(r)/k_B T}$$ configurational integral

# Tập hợp đẳng nhiệt đẳng áp

- N,P,T=constants

$$w(\Gamma)=e^{-(H(\Gamma)+PV)/k_B T}$$

$$Q_{NPT}=\sum_{\Gamma}\sum_{V} e^{-(H+PV)/k_B T}=\sum_{V} e^{-P/k_B T} Q_{NVT}$$

$$G=-k_B T\ln Q_{NPT}$$

Năng lượng tự do Gibbs

$$Z_{NPT}=\int dV\, e^{-PV/k_B T}\int dr\, e^{-V_p(r)/k_B T}$$

# Tập hợp chính tắc lớn

- μ,V,T=constants

$$w(\Gamma)=e^{-(H(\Gamma)-\mu N)/k_B T}$$

$$Q_{\mu VT}=\sum_{\Gamma}\sum_{N} e^{-(H-\mu N)/k_B T}=\sum_{N} e^{\mu N/k_B T} Q_{NVT}$$

$$PV=k_B T \ln Q_{\mu VT}$$ phương trình trạng thái

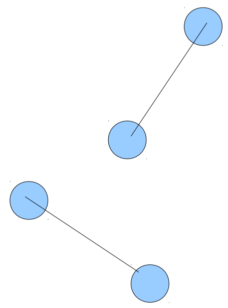
# Định luật đẳng phân

- Mỗi bậc tự do ứng với kích thích năng lượng kT

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T \qquad \left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T$$

- Số bậc tự do = $3\mathrm{N} - N_c$

  Nc là số ràng buộc (constraint)



# Nhiệt độ tức thì

- Nhiệt độ đo được bằng thực nghiệm là nghiệt độ trung bình theo thời gian
- Trong mô phỏng có thể tính nhiệt độ từ một trạng thái vi mô của hệ
- Từ định luật đẳng phân ta có:

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{|p_i|^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{3\mathrm{N}}{2} k_B T$$

- Nhiệt độ tức thì:

$$\tilde{T} = \frac{2\mathrm{K}}{3\mathrm{N}\mathrm{k}_B} = \frac{1}{3\mathrm{N}\mathrm{k}_B} \sum_{i=1}^{N} \frac{|p_i|^2}{m_i}$$

- Trong trường hợp có Nc ràng buộc:

$$\tilde{T} = \frac{2\mathrm{K}}{(3\mathrm{N} - N_c)k_B} = \frac{1}{(3\mathrm{N} - N_c)k_B} \sum_{i=1}^{N} \frac{|p_i|^2}{m_i}$$

- Nhiệt độ trung bình:

$$T = \langle \tilde{T} \rangle$$

# Áp suất tức thì

- Từ trạng thái vi mô của hệ có thể tính được áp suất tức thì
- Từ định luật đẳng phân ta có:

$$\langle q_k \dot{p}_k \rangle = -k_B T \qquad \dot{p}_k = f_k^{tot} = -\frac{\partial}{\partial q_k} V_p$$

suy ra:

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^{tot} \right\rangle = -N k_B T$$

- Lực tổng cộng bằng ngoại lực + nội lực:

$$\vec{f}_i^{tot} = \vec{f}_i^{ext} + \vec{f}_i^{internal}$$

- Ngoại lực cân bằng với áp suất lên các bức tường:

$$\frac{1}{3}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^{\,ext} \right\rangle = -PV$$

- Hàm virial

$$W \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^{\,internal} = -\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \cdot \nabla_{\vec{r}_i} V_p$$

$$PV = N k_B T + \langle W \rangle$$

- Áp suất tức thì:

$$\tilde{P} = \rho k_B \tilde{T} + \frac{W}{V} = \tilde{P}^{ideal\ gas} + \tilde{P}^{ex}$$

hoặc

$$\tilde{P} = \rho k_B T + \frac{W}{V} = \langle \tilde{P}^{ideal\ gas} \rangle + \tilde{P}^{ex}$$

- Tương tác cặp

$$V_p = \sum_{i<j} v(r_{ij})$$

$$W = \frac{1}{3}\sum_i \sum_{i<j} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij} = -\frac{1}{3}\sum_i \sum_{i<j} \vec{r}_i \cdot \nabla_{\vec{r}_{ij}} v(r_{ij})$$

$$W = -\frac{1}{3}\sum_i \sum_{i<j} w(r_{ij})$$

$$w(r) = r\frac{dv(r)}{dr}$$

hàm virial cho tương tác cặp

# Nhiệt dung riêng

- N,V,T=constants

$$E = \langle H \rangle$$

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

$$C_v = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}$$

- N,P,T=constants

$$C_p = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{k_B T^2}$$