

Vybrané kapitoly zo štatistickej fyziky

Príklady z cvičenia

cviko nebolo 17.3.2019

Metropolisov algoritmus, doplnky k termodynamike

Akékoľvek otázky smelo smerujte na [juraj\(a\)tekel\(b\)gmail\(c\)com](mailto:juraj(a)tekel(b)gmail(c)com)

Metropolisov algoritmus

Príklad 1 (Metropolisov algoritmus ako generátor náhodných čísel). Majme náhodnú premennú x , ktorá je rozdelená podľa rozdelenia pravdepodobnosti $p(x)$. Zostrojme nasledujúcu postupnosť hodnôt náhodnej premennej $\{x_i\}, i = 1, \dots, N$. Začnime s nejakou hodnotou x_0 , na základe algoritmu ktorý bude špecifikovaný neskôr zvolíme testovaciu hodnotu x_t a urobme pomer

$$\alpha = \frac{p(x_t)}{p(x_0)}. \quad (1)$$

Potom vyberieme náhodné číslo q z intervalu $(0, 1)$ a ak $\alpha \geq q$, za x_1 zvolíme x_t , ak $\alpha < q$ za x_1 zvolíme x_0 . Rovnakú postup opakujeme postupne pre ďalšie x_i . Dá sa ukázať, že rozdelenie takomto súbore hodnôt $\{x_i\}$ konverguje k $p(x)$, t.j. že vybrať náhodne z tohto súboru je to isté ako vybrať náhodne zo všetkých možných x podľa rozdelenia pravdepodobnosti $p(x)$.

- Rozmyslite si, že pre generovanie postupnosti nepotrebujeme poznať normalizáciu $p(x)$. Prečo je to dôležité?
- Rozmyslite si, že pre x stav v kanonickom súbore a $p(x)$ príslušné rozdelenie pravdepodobnosti takto dostaneme algoritmus z prednášky.
- Za náhodnú premennú zvolíme celé čísla \mathbb{Z} a $x_0 = 0$. Za algoritmus generovania x_t zoberme náhodný krok veľkosti 1 vpravo alebo vľavo. Takýto algoritmus vygeneruje pre $p(x) = e^{-x^2/2}$ postupnosť celých čísel rozdelených podľa Gaussovho rozdelenia. Overtte to počítačovým programom. Skúste, ako váš výsledok závisí od voľby N a ako to vyzerá, keď budete čísla x voliť na číselnej osi hustejšie.

d. Naprogramujte aj dvojrozmerný prípad, pre $x_1, x_2 \in \mathbb{R}^2$. Algoritmus generovania testovacieho bodu skúste ako

- krok náhodným smerom veľkosti 1,
- krok veľkosti 1 náhodne doprava alebo doľava a potom krok veľkosti 1 náhodne hore alebo dole.

Porovnajte výsledky, fungujú oba spôsoby generovania rovnako dobre?

e. Vyskúšajte rôzne iné rozdelenia $p(x)$, napríklad aj také, kedy neviete nájsť generátor metódou inverzná k primitívnej. Kedy funguje Metropolis lepšie, ako táto metóda?

Treba upozorniť, že táto implementácia je trochu naivná a program môže mať niekoľko problémov, ktoré potom treba riešiť sofistikovanejším postupom.

Príklad 2 (Metropolisov algoritmus ako generátor náhodných čísel 2). Druhý algoritmus z prednášky (a z nasledujúceho príkladu) je o čosi iný ako vyššie prezentovaný. Tam sa zoberie ako hodnota náhodnej premennej posledná vygenerovaná premenná x_N a ďalšia hodnota sa potom generuje novou postupnosťou. Zvoľte N_1, N_2 a upravte váš program tak, aby N_2 -krát vygeneroval postupnosť N_1 náhodných čísel a za výsledný súbor zoberal iba posledné vygenerované premenné. Porovnajte z výsledkom z predchádzajúcej úlohy pre $N = N_2$.

Príklad 3 (Metropolis pre dvojhladinový systém). Majme dvojhladinový systém s energiami $E_1 < E_2$.

- Rozmyslite si, že pri výbere testovacieho stavu nie je moc čo riešiť. Nájdite transfer maticu pre tento systém.
- Nájdite jej vlastné čísla a vlastné vektory a nájdite rozklad všeobecného rozdelenia na dvoch stavoch do týchto vektorov.
- Ako vyzerá rozdelenie pravdepodobnosti po n Metropolisovských krokoch a ako vyzerá v limite $n \rightarrow \infty$?

Príklad 4 (■ Metropolis pre trojhladinový systém). Majme trojhladinový systém s energiami $-E, 0, E$. Stav budeme číslvať ich energiou.

- Rozmyslite si, že pri výbere testovacieho stavu už je čo riešiť. Skúmame dve možnosti.
 - Zo stavu 0 vieme prejsť do oboch stavov $\pm E$, zo stavu $\pm E$ vieme prejsť len do stavu 0.
 - Z každého stavu sa vieme dostať do každého iného.

Nájdite transfer matice v oboch prípadoch.

- Nájdite ich vlastné čísla a vlastné vektory a nájdite rozklad všeobecného rozdelenia na troch stavoch do týchto vektorov.
- Ako vyzerá rozdelenie pravdepodobnosti po n Metropolisovských krokoch a ako vyzerá v limite $n \rightarrow \infty$? Ktorá z metód výberu testovacieho stavu vedie na správne rozdelenie? Prečo?

Návod. Skúste si napísať maticu výberu testovacieho stavu v oboch prípadoch a uvidieť v nich rozdiel. Ako vyzerá matica výberu testovacieho stavu v predchádzajúcej úlohe?

Vlastnosti termodynamických potenciálov

Príklad 5 (■ Maxwellove vzťahy (odvodzovátka 1)). Máme nasledujúce štyri termodynamické potenciály

- energia $E(S, V)$

$$dE = TdS - pdV, \quad (2)$$

- voľná energia $F(T, V)$

$$F = E - TS, \quad (3)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad (4)$$

- Gibbsova voľná energia $G(T, p)$

$$G = F + pV, \quad (5)$$

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (6)$$

- entalpia $H(S, p)$

$$H = E + pV, \quad (7)$$

$$dH = TdS + Vdp. \quad (8)$$

- Ujasnite si, ako vznikajú vzťahy pre zmenu každého potenciálu a za akých podmienok je každý z potenciálov zaujímavý.
- Ujasnite si, s akými deriváciami akých potenciálov súvisia fyzikálne veličiny.
- Z komutovania druhých parciálnych derivácií odvoďte štyri Maxwellove vzťahy.

Príklad 6 (Identity pre derivácie (odvodzovátka 2)). Majme tri premenné x, y, z , ktoré závisia $x(y, z), y(x, z), z(x, y)$. Ukážte, že pre parciálne derivácie platí

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1, \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1. \quad (10)$$

Rozmyslite si, že prvý vzťah je dôsledkom vety o derivovaní inverznej funkcie a druhý vety o derivovaní implicitne zadanej funkcie. Prečo sa v prvom vzťahu d -čka kráti, ale v druhom nie?

Aplikácie termodynamických vzťahov

Príklad 7 (■ Ukážte, že).

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p, \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V, \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p. \quad (14)$$

Príklad 8 (Zovšeobecnený Mayerov vzťah).

- a. Rozmyslite si, že nasledujúce dve definície sú rozumné

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V, \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p. \quad (15)$$

- b. Nájdite rozdiel $C_p - C_V$ vyjadrený cez derivácie stavových veličín, ktoré sa dajú získať zo stavovej rovnice $p = f(V, T)$.
- c. Ukážte, že pre stavovú rovnicu ideálneho plynu dostaneme dobre známy výsledok.

Príklad 9 (Adiabatický dej top-to-bottom). Majme ideálny plyn so známou stavovou rovnicou a vťahom pre C_V

$$C_V = \alpha Nk. \quad (16)$$

- a. Čomu sa rovná C_p a entropia?
- b. Ukážte, že pre adiabatický dej platí VT^α a pV^γ sú (rôzne) konštanty.

Príklad 10 (■ Neideálny plyn). Ukáže, že ak má plyn konštantné tepelné kapacity C_V, C_p , potom je jeho stavová rovnica

$$(C_p - C_V)T = (p + a)(V + b), \quad a, b = \text{const}. \quad (17)$$

Čomu sa rovná energia a entropia ako funkcia V a T .

Návod. Rovnice (13,14).

Príklad 11 (Van der Wallsov plyn). Ako vyzerajú tepelné kapacity a Mayerov vzťah pre plyn, ktorého stavová rovnica je

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (18)$$

Pomôže zistiť, že energia plynu sa dá zapísať v tvare

$$E = cT - \frac{a}{V}, \quad (19)$$

kde c je konštanta. Čomu sa rovná entropia ako funkcia V a T .

Príklad 12 (Dietericchio plyn). Ako vyzerajú tepelné kapacity a Mayerov vzťah pre plyn, ktorého stavová rovnica je

$$p = \left(\frac{kT}{V/N - b}\right) e^{-\frac{aN}{VkT}}. \quad (20)$$

Čomu sa rovná energia a entropia ako funkcia V a T .

Príklad 13 (Neznáma hmota). Stavová rovnica neznámej hmoty je daná vzťahom

$$p = A \frac{T^3}{V}, \quad A = \text{const}. \quad (21)$$

Aká je jej energia?

Príklad 14 (Neznámy systém). Gibbsova voľná energia pre neznámy systém je daná vzťahom

$$G = RT \log \left(\frac{ap}{(RT)^{5/2}} \right). \quad (22)$$

Vypočítajte jeho tepelné kapacity a zistite, o aký systém ide.

Príklad 15 (■ Termodynamika spinovej retiazky). Majme retiazku N spinov, ktoré sa nachádzajú v magnetickom poli B a navzájom neinteragujú. Energia každého spinu je

$$E = \pm \mu B \quad (23)$$

pre spin orientovaný proti smeru resp v smere magnetického poľa. Retiazka je v rovnováhe s rezervoárom s teplotou T . Magneticáciou M nazveme rozdiel medzi počtom paralelných a anti-paralelných spinov vynásobený magnetickým momentom μ .

- a. Ukážte, že štatistická suma reťazky je daná vzťahom

$$Z = 2^N (\cosh(\beta\mu B))^N . \quad (24)$$

Aká je stredná energia, entropia a magnetizácia reťazky?

- b. Overte, že magnetizácia je konjugovanou silou k magnetickému poľu. Nájdite stavovú rovnicu pre reťazku, t.j. vzťah

$$M = f(B, T, N) . \quad (25)$$

- c. Ako pre reťazku vyzerá Mayerov vzťah?

Príklad 16 (Termodynamike harmonického oscilátora). Ako vyzerá termodynamika harmonického oscilátora s energetickými hladinami

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) , \quad n = 0, 1, \dots ? \quad (26)$$

Ako vyzerá jeho správanie v limitách malých a veľkých teplôt?