ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 5 Статистическая физика. Каноническое распределение.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Микроканоническое распределение в классической статистике.

План лекции:

- Микроканоническое распределение в классической статистике.
- Энтропия.

План лекции:

- Микроканоническое распределение в классической статистике.
- Энтропия.
- Каноническое распределение Гиббса.

Рассмотрим подход на основе классической механики. Микроскопическое состояние классической системы задается обобщенными координатами и импульсами: $(q, p) = (q_i, p_i)$, где индекс i пробегает $3N$ значений для системы из N частиц. Для замкнутой системы уравнения движения Гамильтона имеют вид:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \tag{256}$$

H – гамильтониан. Эволюцию системы можно изобразить движением точки в $6N$-мерном фазовом пространстве. Поскольку полностью замкнутых систем не бывает, траектория движения системы со временем будет много раз проходить через любой малый объем фазового пространства, доступный системе (на систему могут быть наложены ограничения). Можно ввести вероятность найти систему в любом элементе фазового объема

$$dW(p, q) = \rho(p, q)d\Gamma, \quad d\Gamma \equiv dqdp. \tag{257}$$

Плотность вероятности (или функция распределения) нормирована условием

$$\int \rho(p,q)d\Gamma = 1. \tag{258}$$

Среднее значение любой функции $F(q,p)$ координат и импульсов находится по формуле

$$\bar{F} = \int F(q,p)\rho(p,q)d\Gamma. \tag{259}$$

Однако вместо прослеживания временной эволюции одной системы удобней рассмотреть множество одинаковых систем (ансамбль), распределенных в фазовом пространстве с плотностью $\rho(q,p)$. Напишем уравнение непрерывности для числа точек ансамбля в фазовом пространстве (число систем в ансамбле постоянно):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_i}(\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\dot{p}_i \rho) = 0. \tag{260}$$

Поскольку из уравнений Гамильтона следует, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0, \tag{261}$$

получим уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{d\rho}{dt} = 0. \tag{262}$$

Значит функция распределения не меняется вдоль траектории в фазовом пространстве и является интегралом движения.

Рассмотрим две части системы, которые можно считать в течении некоторого промежутка времени независимыми. Тогда вероятность найти всю систему в элементе фазового объема $d\Gamma$ есть

$$\rho(q,p)d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2, \ \to \ \rho(q,p) = \rho_1\rho_2. \tag{263}$$

Значит величина

$$\ln\rho(q,p) = \ln\rho_1 + \ln\rho_2 \tag{264}$$

является аддитивной и поэтому функция распределения должна быть функцией аддитивного интеграла движения – энергии. Другие аддитивные интегралы движения – импульс и момент импульса обычно фиксированы.

Из-за условия нормировки

$$\int \rho(p,q)d\Gamma = 1. \tag{265}$$

функцию распределения изолированной системы можно записать в виде

$$\rho(p,q) = C\delta\left(E_0 - E(q,p)\right), \tag{266}$$

где E_0 – фиксированная энергия изолированной системы. Это распределение называется микроканоническим.

Применим микроканоническое распределение для нахождения функции распределения по энергии для одной частицы идеального газа.
Вероятности найти частицы в элементе фазового объема $d^3p_1d^3r_1...d^3p_Nd^3r_N$ есть

$$Pd^3p_1d^3r_1...d^3p_Nd^3r_N = A\delta(E_0-\varepsilon_1-...-\varepsilon_N)d^3p_1d^3r_1...d^3p_Nd^3r_N, \tag{267}$$

где A и далее B, C – нормировочные константы. Замечая, что

$$d^3p = 4\pi p^2dp = 2\pi 2mpd\frac{p^2}{2m} = 2\pi(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon, \tag{268}$$

можно найти функцию распределения по энергиям F, проинтегрировав P по пространственным координатам

$$F(\varepsilon_1,...,\varepsilon_N)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1...\sqrt{\varepsilon_N}d\varepsilon_N = B\delta(E_0-\varepsilon_1-...-\varepsilon_N)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1...\sqrt{\varepsilon_N}d\varepsilon_N \tag{269}$$

Функция распределения по энергиям для одной частицы $w(\varepsilon_1)$ находится интегрированием функции F по энергиям $N-1$ частиц

$$w(\varepsilon_1) = B\int\ldots\int \delta(E_0-\varepsilon_1-\ldots-\varepsilon_N)\sqrt{\varepsilon_2}d\varepsilon_2\ldots\sqrt{\varepsilon_N}d\varepsilon_N \qquad (270)$$

После замены переменных $\varepsilon_i = x_i(E_0-\varepsilon_1)$ выражение для функции распределения w принимает вид

$$w(\varepsilon_1) = B(E_0-\varepsilon_1)^{3N/2-5/2}\int\ldots\int \delta(1-x_2-\ldots-x_N)\sqrt{x_2}dx_2\ldots\sqrt{x_N}dx_N =$$

$$= C(E_0-\varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \qquad (271)$$

Вероятность найти частицу в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ равна

$$w(\varepsilon_1)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 = C(E_0-\varepsilon_1)^{3N/2-5/2}\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1. \qquad (272)$$

В соответствии с определением температуру системы можно найти, если учесть, что интеграл по всем энергиям $N \gg 1$ частиц дает зависимость статвеса от полной энергии E_0, т.е. $\Gamma(E_0) \sim E_0^{3N/2}$. Тогда энтропия равна

$$S = \ln\Gamma = (3N/2)\ln E_0 + Const, \tag{273}$$

а температура при $N \to \infty$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_0} = \frac{3N}{2E_0} \tag{274}$$

Средняя энергия на одну частицу равна $E_0/N = 3T/2$.

Для фиксированной средней энергии, приходящейся на одну частицу $E_0/N = Const = 3T/2$ при $N \to \infty$ распределение по энергии переходит в больцмановское

$$w(\varepsilon_1) \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2)}\right)^{3N/2} \to e^{-\varepsilon/T}. \tag{275}$$

Вероятность найти частицу в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ равна

$$w(\varepsilon_1)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2)}\right)^{3N/2} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \to e^{-\varepsilon/T}\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1. \tag{276}$$

Распределение Максвелла

Для классических систем распределения по координатам и скоростям являются независимыми. Также независимыми являются распределения по отдельным компонентам скорости.
Вероятность найти компоненту скорости в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$ равна

$$dW_{v_x} = Ae^{-mv_x^2/2T} dv_x. \tag{277}$$

Нормировочная постоянная A находится из условия

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} Ae^{-mv_x^2/2T} dv_x = A\sqrt{\frac{2\pi T}{m}} = 1, \tag{278}$$

отсюда

$$dW_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv_x^2/2T} dv_x. \tag{279}$$

Распределение Максвелла

Распределение по трем компонентам скорости имеет вид

$$dW_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} dv_x dv_y dv_z. \tag{280}$$

В сферических координатах распределение становится

$$dW_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi. \tag{281}$$

Распределение по абсолютному значению скорости получится после интегрирования по углам

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \tag{282}$$

Среднеквадратичное значение скорости находим из

$$\langle v^2 \rangle = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v^2 p(v) dv \tag{283}$$

Введем обозначение $\alpha = m/2T$. Тогда

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} v^2 dv}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv} = -\frac{d}{d\alpha} \ln (Z) \,, \tag{284}$$

где

$$Z = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = \alpha^{-3/2} I_0, \tag{285}$$

а интеграл I_0 не зависит от α. Значит

$$\langle v^2 \rangle = -\frac{d}{d\alpha} \ln \left(\alpha^{-3/2} I_0 \right) = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3T}{m}. \tag{286}$$

Из распределения по скоростям

$$dW_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \tag{287}$$

после замены $v^2 = 2\varepsilon/m$ получится распределение по энергии

$$dW_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\frac{\varepsilon}{T}} \frac{d\varepsilon}{T}. \tag{288}$$

Моменты степени n равны

$$\int_0^\infty \varepsilon^n dW_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^n \Gamma(n + 3/2), \tag{289}$$

где Γ – гамма-функция Эйлера:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx, \;\; \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \;\; \Gamma(z+1) = z\Gamma(z). \tag{290}$$

Например, $\langle\varepsilon\rangle = 3T/2$, $\langle\varepsilon^2\rangle = 15T^2/4$.

Найдем число столкновений со стенкой в единицу времени. Если нормаль к стенке направлена вдоль оси x, то число столкновений в единицу времени с единичной площадью равно

$$\nu = n_0 \int\limits_0^\infty v_x dW_{v_x} = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int\limits_0^\infty v_x e^{-mv_x^2/2T} dv_x = n_0 \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}, \qquad (291)$$

где n_0 – концентрация частиц.
Давление есть сила на единицу площади. Рассматриваем столкновение каждого атома со стенкой как упругое, получая

$$P = n_0 \int\limits_0^\infty v_x 2mv_x dW_{v_x} = n_0 \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int\limits_0^\infty 2mv_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = n_0 T. \qquad (292)$$

Пример:
Рассмотрим два сосуда с идеальным разреженным газом, имеющие разные температуры T_1 и T_2 и соединенные трубкой, длина которой много меньше длины свободного пробега. В равновесии должны быть одинаковы потоки числа частиц, тогда

$$n_1\sqrt{\frac{T_1}{2\pi m}} = n_2\sqrt{\frac{T_2}{2\pi m}}. \tag{293}$$

Отсюда отношение равновесных концентраций частиц n и давлений P равно

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \qquad \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \tag{294}$$

Распределение Максвелла

Найдем число столкновений ν_{12} атомов разных типов друг с другом в единице объема в единицу времени. Эта величина зависит от относительной скорости атомов. Перейдем от переменных $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ к относительной скорости $\vec{v}_r$ и скорости центра масс $\vec{V}$:

$$\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2, \quad \vec{V} = \frac{m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2}{m_1 + m_2}. \tag{295}$$

Тогда

$$\frac{m_1}{2}\vec{v}_1^2 + \frac{m_2}{2}\vec{v}_2^2 = \frac{m}{2}\vec{v}_r^2 + \frac{M}{2}\vec{V}^2, \tag{296}$$

где $m = m_1 m_2/M$ – приведенная масса, а $M = m_1 + m_2$. Искомое число столкновений ν_{12} равно

$$\nu_{12} = n_1 n_2 \int v_r \sigma(v_r) dW_1 dW_2, \tag{297}$$

где $\sigma(v_r)$ – эффективное сечение столкновений.

Переходя в распределении Максвелла к относительной скорости и скорости центра масс. получим

$$dW_1 dW_2 \sim \exp\left[-\frac{m}{2T}\vec{v}_r^2 - \frac{M}{2T}\vec{V}^2\right]. \qquad (298)$$

После интегрирования по скорости центра масс (от которой сечение столкновения не зависит), имеем

$$\nu_{12} = 4\pi n_1 n_2 \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v_r^3 \sigma(v_r) e^{-mv_r^2/2T} dv_r. \qquad (299)$$

Если искать число столкновений одинаковых частиц, то следует заменить $n_1 n_2$ на $n^2/2$, чтобы не учитывать одно столкновение одинаковых частиц дважды.

Микроканоническое распределение трудно использовать во многих практических задачах ввиду сложной комбинаторики. Кроме того, во многих случаях физика задачи предполагает обмен энергией системы с ее окружением. Поэтому удобнее рассматривать канонический ансамбль, в котором система обменивается энергией с термостатом, представляющим макроскопическое тело с энергией E_0 и числом частиц N_0 много большими соответствующих параметров рассматриваемой системы.
Считаем, что система имеет дискретные уровни энергии и найдем вероятность $p(E_i)$ найти систему на уровне с энергией E_i. Эта величина пропорциональна числу доступных микросостояний объединенной системы, состоящей из термостата и рассматриваемого тела

$$p(E_i) \sim G_t(E_0 - E_i) = e^{S_t(E_0 - E_i)}, \tag{300}$$

где G_t – статистический вес термостата, $S_t = \ln G_t$ – энтропия термостата.

Раскладывая энтропию термостата

$$S_t(E_0 - E_i) \approx S_t(E_0) - E_i \frac{\partial S_t}{\partial E_0} = S_t(E_0) - \frac{E_i}{T}, \qquad (301)$$

где T – температура термостата. Следующий член разложения мал:

$$\frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2 S_t}{\partial E_0^2} = -\frac{E_i^2}{2 C_t T^2} \ll \frac{E_i}{T}, \qquad (302)$$

Нормированная вероятность равна

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-E_i/T}, \qquad (303)$$

где

$$Z = \sum_i e^{-E_i/T} \qquad (304)$$

называется статистической суммой.

Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{1}{Z}\sum_i E_i e^{-E_i/T} = -\frac{d}{d\beta}\ln Z, \tag{305}$$

где $\beta = 1/T$. Флуктуации энергии

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \frac{1}{Z}\frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta}\right)^2 = -\frac{d\bar{E}}{d\beta} = C_v T^2. \tag{306}$$

Для макроскопической системы относительные флуктуации энергии малы

$$\frac{\Delta E^2}{(\bar{E})^2} \sim \frac{1}{C_v} \sim \frac{1}{N}. \tag{307}$$

Если рассматриваемое тело является макроскопической системой с числом частиц $N \gg 1$, то уровни энергии расположены очень близко друг к другу и энергию можно рассматривать как непрерывную переменную. Заменим сумму по дискретным состояниям на интеграл по энергии, обозначив число состояний в интервале dE через $g(E)dE$. Величина $g(E)$ является быстро растущей функцией от энергии (обычно $g \sim E^{\alpha N}$, $\alpha \sim 1$), в то время как $\exp(-E/T)$ быстро убывает с ростом энергии. Тогда

$$Z \approx \int\limits_0^\infty g(E) e^{-E/T} dE = \int\limits_0^\infty e^{\ln g(E) - E/T} dE, \tag{308}$$

где $\ln g(E) \approx \alpha N \ln E$

Подынтегральное выражение имеет резкий максимум при значении энергии $E = \bar{E}$, определяемой из условия

$$\frac{d}{dE}\left(\ln g(E) - \frac{E}{T}\right) = 0, \ \rightarrow \ \frac{\alpha N}{E} - \frac{1}{T} = 0, \ \rightarrow \ \bar{E} = \alpha N T. \qquad (309)$$

Ширина максимума ΔE оценивается из

$$\frac{d^2}{dE^2}\left(\ln g(E) - \frac{E}{T}\right)(\Delta E)^2 \sim 1 \ \rightarrow \ (\Delta E)^2 \sim \alpha N T. \qquad (310)$$

Значит можно приближенно вычислить интеграл методом Лапласа

$$Z \approx \sqrt{2\pi(\Delta E)^2} e^{\ln g(\bar{E}) - \bar{E}/T}. \qquad (311)$$

Число состояний в интервале ΔE равно

$$\Gamma \approx g(\bar{E})\Delta E, \ \rightarrow \ S(E) = \ln g(\bar{E}) + \ln \Delta E. \qquad (312)$$

где S – энтропия, а последний член мал.

Получим

$$\ln Z = -\frac{\bar{E} - TS(\bar{E})}{T} + \ln \Delta E. \tag{313}$$

Для макроскопической системы последним слагаемым можно пренебречь, поскольку средняя энергия и энтропия системы пропорциональны числу частиц N, а последний член $\sim \ln N \ll N$. Значит свободная энергия системы равна

$$F = U - TS = -T \ln Z, \tag{314}$$

где $U = \bar{E}$.
Таким образом, вычислив статистическую сумму Z как функцию температуры T и объема V, можно найти все термодинамические величины.

Пример.
Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор.

$$u(x) = \frac{m}{2}\omega^2 x^2. \tag{315}$$

При высоких температурах функции распределения по импульсам и координатам являются независимыми:

$$w(x)dx = \frac{1}{Z_u} e^{-u(x)/T} dx, \quad Z_u = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\omega^2 x^2/2T} dx \sim T^{1/2}, \tag{316}$$

Отсюда

$$\langle \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{T}{m\omega^2}. \tag{317}$$

$$w(p)dp = \frac{1}{Z_p} e^{-p^2/2mT} dp, \quad Z_p = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mT} dp \sim T^{1/2}. \qquad (318)$$

Отсюда

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{T}{2}, \quad \langle p^2 \rangle = mT, \qquad (319)$$

При низких температурах необходимо использовать квантовый подход. Энергия отсчитывается от основного уровня гармонического осциллятора. Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}, \tag{320}$$

$\alpha = \hbar\omega/T$. Средняя энергия

$$\bar{E} = \frac{-d \ln Z}{d\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \tag{321}$$

теплоемкость

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{\left(e^{\hbar\omega/T} - 1\right)^2}. \tag{322}$$

При $T \ll \hbar\omega$ теплоемкость $C \to 0$, при $T \gg \hbar\omega$ теплоемкость $C \to 1$.

Найдем

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | x^2 | n \rangle \; e^{-\hbar \omega n / T} . \tag{323}$$

Удобно выразить операторы координаты и импульса через оператоы уничтожения $\hat{a}$ и рождения $\hat{a}^{\dagger}$:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\hat{a} + \hat{a}^{\dagger} \right) , \quad \hat{p} = i \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} \left(\hat{a}^{\dagger} - \hat{a} \right) . \tag{324}$$

$$\hat{a} | n \rangle = \sqrt{n} | n - 1 \rangle , \quad \hat{a}^{\dagger} | n \rangle \sqrt{n + 1} | n + 1 \rangle , \quad \left[\hat{a}, \hat{a}^{\dagger} \right] = 1.. \tag{325}$$

Получим

$$\langle n|x^2|n\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(2n+1), \quad \langle n|p^2|n\rangle = \frac{\hbar m\omega}{2}(2n+1). \tag{326}$$

Значит

$$\langle x^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\ e^{-\hbar\omega n/T} = \frac{\hbar}{2m\omega}\left(\frac{2e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}+1\right), \tag{327}$$

где использовано

$$\frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\alpha n} = -\frac{d}{Zd\alpha}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = -\frac{d}{d\alpha}\ln Z = \frac{e^{-\alpha}}{1-e^{-\alpha}}. \tag{328}$$

Итак

$$\langle x^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\,\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right). \tag{329}$$

Аналогично

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar m\omega}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right). \qquad (330)$$

При низких температурах $T \ll \hbar\omega$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{\hbar}{2m\omega}, \quad \langle p^2 \rangle \approx \frac{\hbar m\omega}{2}, \qquad (331)$$

где использовали $\operatorname{cth}\alpha \approx 1$ для $\alpha \gg 1$.
При высоких температурах $T \gg \hbar\omega$

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{T}{m\omega^2}, \quad \langle p^2 \rangle \approx mT, \qquad (332)$$

где использовали $\operatorname{cth}\alpha \approx 1/\alpha$ для $\alpha \ll 1$. Воспроизвели классический результат.