

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 4 Статистическая физика. Микроканоническое распределение.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

План лекции:

План лекции:

- Статистическое описание макросистем.

План лекции:

- Статистическое описание макросистем.
- Энтропия.

План лекции:

- Статистическое описание макросистем.
- Энтропия.
- Тепловое взаимодействие. Температура.

Статистическое описание макросистем

Статистическая физика описывает поведение макроскопических систем, состоящих из большого числа частиц $\sim N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$. Для такой системы пытаться решить уравнения движения (Ньютона или Шредингера) – задача безнадежная и бессмысленная. Последнее ввиду того, что на самом деле нам нужно не точное решение, а небольшое число характеристик, являющихся средними по системе, например давление, средняя энергия, намагниченность и т.д. Рассмотрим изолированную систему, находящуюся в равновесии. Макросостояние системы задается внешними параметрами, например, магнитным полем, в котором находятся частицы, размером сосуда, содержащего газ, и начальным условием. Заданное макросостояние может быть получено множеством микросостояний, которые по разному описываются в классической и квантовой механике,

Статистическое описание макросистем

Начнем с квантовой механики. В этом случае микросостояние характеризуется квантовыми числами.

Например, система из N частиц со спином $1/2$, локализованных в узлах атомной решетки, во внешнем магнитном поле H – указанием ориентации спина $\sigma_i = \pm 1$ каждой из i частиц по направлению внешнего магнитного поля или против; уровни энергии $\epsilon_i = \mp \mu H$.
Заданием квантовых чисел

$$(n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; \dots, n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}), \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

для N частиц идеального газа в ящике размером $L_x \times L_y \times L_z$. Уровни энергии

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_{1x}^2}{L_x^2} + \frac{n_{1y}^2}{L_y^2} + \frac{n_{1z}^2}{L_z^2} + \dots + \frac{n_{Nx}^2}{L_x^2} + \frac{n_{Ny}^2}{L_y^2} + \frac{n_{Nz}^2}{L_z^2} \right).$$

Полностью изолированных систем нет, всегда имеется очень слабое взаимодействие с окружающей средой, достаточное для того чтобы вызвать переходы между микросостояниями. Из-за переходов между микросостояниями необходим статистический подход, в котором можно указать вероятность найти систему в том или ином микросостоянии.

Измеряемой макроскопической величиной является среднее по достаточно большому промежутку времени.

Вместо усреднения по времени для данной системы можно представить большой набор одинаковых систем (ансамбль), имеющих одно и тоже макроскопическое состояние, реализуемое всеми возможными микросостояниями, и проводить усреднение по ансамблю. Предполагается, что эти два типа усреднения приведут к одинаковому результату (эргодическая гипотеза). Тогда вероятность найти систему в определенном микросостоянии вычисляется как отношение числа систем в ансамбле, имеющих данное микросостояние, к полному числу систем в ансамбле.

Основной постулат статистической физики состоит в том, что в равновесии вероятность найти любое микросостояние одинакова. С другой стороны, если в начальный момент вероятность найти допустимые микросостояния не одинакова, то система находится в неравновесном состоянии и будет со временем стремиться к равновесию.

Простой пример: рассмотрим сначала два уровня с одинаковыми энергиями. Пусть вероятность перехода в единицу времени из первого состояния во второе равна w . Согласно квантовой механике вероятность обратного перехода такая же. Тогда вероятности найти систему в состояниях 1 и 2 определяются уравнениями

$$\frac{dp_1}{dt} = -wp_1 + wp_2; \quad \frac{dp_2}{dt} = wp_1 - wp_2. \quad (198)$$

Если в начальный момент система находилась в неравновесном состоянии с $p_1 = 1, p_2 = 0$, то решение системы будет иметь вид

$$p_1(t) = \frac{1}{2} (1 + e^{-2wt}) ; \quad p_2(t) = \frac{1}{2} (1 - e^{-2wt}) \quad (199)$$

и со временем система придет к равновесию $p_1 = p_2 = 1/2$.
Обобщение на систему с N уровнями:

$$\frac{dp_1}{dt} = -w(N-1)p_1 + w(p_2 + \dots p_N) ; \quad (200)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -w(N-1)p_2 + w(p_1 + p_3 + \dots p_N) \dots \quad (201)$$

Используя условие нормировки $\sum_i p_i = 1$, получим уравнение

$$\frac{dp_1}{dt} = -wNp_1 + w \quad (202)$$

и аналогично для других вероятностей p_2, \dots . Если в начальный момент система находилась в неравновесном состоянии с

$p_1 = 1, p_2 = \dots = p_N = 0$, то решение системы будет иметь вид

$$p_1(t) = \frac{1}{N} \left(1 + (N-1)e^{-Nwt} \right); \quad p_2(t) = p_3(t) = \dots = \frac{1}{N} \left(1 - e^{-Nwt} \right) \quad (203)$$

и со временем система придет к равновесию $p_1 = p_2 = \dots = p_N = 1/N$.

Число реализаций данного макросостояния называется статистическим весом данного макросостояния.

Статистический вес - огромное число, поэтому удобнее рассматривать его логарифм, который называется энтропией S данного макросостояния. Тот факт, что определенная таким образом энтропия совпадает с энтропией, введенной в термодинамике, проверяется сравнением следствий из этого определения, которые будут получены далее.

Статистическое описание макросистем

Пример:

Рассмотрим систему из N магнитных моментов μ , которые могут быть ориентированы либо вверх, либо вниз по выделенному направлению, внешнему магнитному полю.

Макросостояние такой системы можно охарактеризовать указанием среднего магнитного момента

$$M = \mu(N_+ - N_-), \quad (204)$$

где N_+ , N_- – число магнитных моментов, направленных вверх и вниз соответственно. Данное макросостояние может быть реализовано большим числом различных микросостояний, описываемых детальным указанием какие именно магнитные моменты направлены вверх, а какие вниз. Число реализаций данного макросостояния есть

$$g(N_+, N_-) = \frac{N!}{N_+! N_-!} \quad (205)$$

и называется статистическим весом данного макросостояния.

Энтропия

Основной постулат статистической физики состоит в том, что в равновесии вероятность найти любое микросостояние одинакова и равна

$$p = \frac{1}{g(N_+, N_-)}. \quad (206)$$

Статистический вес - огромное число, поэтому удобнее рассматривать его логарифм, который называется энтропией S данного микросостояния.

Введем для удобства величину m , определяемую соотношением

$$2m = N_+ - N_-. \quad (207)$$

Энтропия как функция m имеет максимум при $m = 0$. Вблизи максимума можно записать

$$S(m, N) = \ln g(m, N) \approx \ln g(0, N) + \frac{m^2}{2} \frac{\partial^2 \ln g}{\partial m^2} \Big|_{m=0} = \ln g(0, N) - \frac{2m^2}{N}, \quad (208)$$

где величины m , N_+ , N_- рассматриваются как непрерывные переменные и использовано приближенное равенство

$$\frac{\partial \ln n!}{\partial n} \approx \ln n, \quad (n \gg 1). \quad (209)$$

Тогда

$$g(m, N) \approx g(0, N) \exp(-2m^2/N) \quad (210)$$

и видно, что относительная ширина максимума g имеет значение

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta m)^2\rangle}}{N} \sim N^{-1/2} \ll 1. \quad (211)$$

Рассмотрим две, сначала изолированные, системы, находящиеся в макросостояниях с энтропией $S_1(E_1)$, $S_2(E_2)$.

Приведем теперь эти системы в тепловой контакт, т.е. позволим обмениваться энергией, но так, что полная энергия остается постоянной. Обмен энергией происходит за счет очень слабого взаимодействия между системами.

Природа устроена так, что изолированная система (в данном случае – объединенная система), предоставленная сама себе, стремится достичь макросостояний, которые могут быть реализованы наибольшим числом способов, иначе говоря, к состояниям с максимальной энтропией.

Пусть первая система передала второй небольшое количество тепла δE . Тогда изменение полной энтропии равно

$$S_1(E_1 - \delta E) + S_2(E_2 + \delta E) - S_1(E_1) - S_2(E_2) \approx \delta E \left(-\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right). \quad (212)$$

Если системы находятся в равновесии, энтропия максимальна, то

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (213)$$

ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Если системы не находятся в равновесии, то полная энтропия должна возрастать. В этом случае энергия будет передаваться от первой системы ко второй $\delta E > 0$, если выполняется условие

$$\delta E \left(-\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) > 0, \quad (214)$$

то есть

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} < \frac{\partial S_2}{\partial E_2}. \quad (215)$$

Тогда определение температуры

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S_i}{\partial E_i} \quad (216)$$

согласуется с определением температуры в термодинамике (в равновесии температуры одинаковы, тепло передается от горячего тела к холодному).

Пример:

Рассмотрим две, сначала изолированные, системы, находящиеся в макросостояниях (m_1, N_1) , (m_2, N_2) . Во внешнем магнитном поле их энергии равны $E_1 = -2m_1\mu H$ и $E_2 = -2m_2\mu H$ (пренебрегая слабым взаимодействием между магнитными моментами частиц).

Приведем теперь эти системы в тепловой контакт, т.е. позволим обмениваться энергией, но так, что полная энергия остается постоянной. Обмен энергией происходит за счет очень слабого взаимодействия между магнитными моментами.

Объединенная система, предоставленная сама себе, будет стремиться достичь макросостояний, которые могут быть реализованы наибольшим числом способов, иначе говоря, к состояниям с максимальной энтропией.

Для состояния системы

$$G(m, N) = g(m_1, N_1)g(m_2, N_2) \approx C \exp(-2m_1^2/N_1 - 2m_2^2/N_2), \quad (217)$$

где $C = g(0, N_1)g(0, N_2)$, условие максимума дает

$$\frac{\partial \ln g_1}{\partial m_1} = \frac{\partial \ln g_2}{\partial m_2}. \quad (218)$$

Это эквивалентно соотношению

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_2}, \quad (219)$$

т.е. известное условие равенства температур в тепловом равновесии.

температура

Выразим энтропию системы через энергию $E = -2m\mu H$:

$$S = S_0 - \frac{2m^2}{N} = S_0 - \frac{E^2}{2N\mu^2 H^2}. \quad (220)$$

Из определения температуры

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{E}{N\mu^2 H^2} \quad (221)$$

получим

$$E = -\frac{N\mu^2 H^2}{T} = -MH. \quad (222)$$

Отсюда следует закон Кюри для парамагнетиков

$$M = \kappa_m H = \frac{N\mu^2}{T} H, \quad \kappa_m = \frac{A}{T} = \frac{N\mu^2}{T}. \quad (223)$$

Тогда энтропия равна

$$S = S_0 - \frac{E^2}{2N\mu^2 H^2} = S_0 - \frac{N\mu^2 H^2}{2T^2} = S_0 - \frac{M^2}{2N\mu^2}. \quad (224)$$

адиабатическое размагничивание

Практическое применение полученных формул: достижение низких температур методом адиабатического размагничивания.

Парамагнитная соль редкоземельного элемента охлаждается с помощью жидкого гелия до температуры $T_0 \sim 1^0 K$. Найдём как будет изменяться энтропия при включении магнитного поля при постоянной температуре. Из полученного выражения для энтропии

$$S = S_0 - \frac{\mu^2 H^2 N}{2 T^2} \quad (225)$$

видно, что при увеличении магнитного поля энтропия уменьшается и значит система отдаёт тепло термостату.

После достижения большого значения магнитного поля систему теплоизолируют и адиабатически выключают магнитное поле. При $S = \text{Const}$ конечная температура T_f системы определяется (если пренебречь изменением S_0) из

$$T_f = T_0 \frac{H_f}{H_0} \sim 10^{-2} \text{ } ^\circ K, \quad (226)$$

если начальное магнитное поле $H_0 = 10^4$ Гс, а конечное поле, создаваемое собственными магнитными моментами, $H_f = 10^2$ Гс.

Система большого числа магнитных моментов может рассматриваться как модель термостата, если с ней взаимодействует другая система гораздо меньших размеров. Найдём вероятность найти малую систему на уровне с энергией ε_i , считая этот уровень не вырожденным. Эта вероятность $p(\varepsilon_i)$ пропорциональна числу состояний термостата с энергией $E_0 - \varepsilon_i$:

$$p(\varepsilon_i) \sim \Gamma(E_0 - \varepsilon_i) = e^{S(E_0 - \varepsilon_i)} \sim e^{-\varepsilon_i/T}, \quad (227)$$

поскольку для $E_0 \gg \varepsilon_i$

$$S(E_0 - \varepsilon_i) \approx S_0 - \frac{\partial S}{\partial E_0} \varepsilon_i = S_0 - \frac{\varepsilon_i}{T}. \quad (228)$$

В качестве примера системы, взаимодействующей с термостатом, рассмотрим одну частицу со спином $1/2$ и магнитным моментом μ во внешнем магнитном поле H . Найдем средний магнитный момент частицы

$$\bar{\mu} = \sum_i p(\varepsilon_i) \mu_i, \quad (229)$$

где уровни энергии $\varepsilon_i = \pm\mu H$, а возможные значения магнитного момента $\pm\mu$. Вероятность есть

$$p(\pm\mu H) = \frac{1}{Z} e^{\mp\mu H/T}, \quad (230)$$

а величина Z определяется из условия нормировки

$$p(\mu H) + p(-\mu H) = \frac{1}{Z} [e^{-\mu H/T} + e^{\mu H/T}] = 1. \quad (231)$$

Значит

$$\bar{\mu} = \frac{\mu e^{\mu H/T} - \mu e^{-\mu H/T}}{e^{\mu H/T} + e^{-\mu H/T}} = \mu \operatorname{th}(\mu H/T). \quad (232)$$

Для $\mu H \ll T$ получаем закон Кюри

$$\bar{\mu} \approx \frac{\mu^2 H}{T}. \quad (233)$$

Если $T \ll \mu H$, то

$$\bar{\mu} \rightarrow \mu. \quad (234)$$

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:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (235)$$

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

$$dW(p, q) = \rho(p, q)d\Gamma, \quad d\Gamma \equiv dqdp. \quad (236)$$

Плотность вероятности (или функция распределения) нормирована условием

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (237)$$

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

$$\bar{F} = \int F(q, p) \rho(p, q) d\Gamma. \quad (238)$$

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):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) = 0. \quad (239)$$

Поскольку из уравнений Гамильтона следует, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0, \quad (240)$$

получим уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (241)$$

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

$$\rho(q, p)d\Gamma = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2, \rightarrow \rho(q, p) = \rho_1 \rho_2. \quad (242)$$

Значит величина

$$\ln \rho(q, p) = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (243)$$

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

$$\int \rho(p, q) d\Gamma = 1. \quad (244)$$

функцию распределения изолированной системы можно записать в виде

$$\rho(p, q) = C \delta(E_0 - E(q, p)), \quad (245)$$

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 $d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N$ есть

$$P d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N = A \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) d^3p_1 d^3r_1 \dots d^3p_N d^3r_N, \quad (246)$$

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

$$d^3p = 4\pi p^2 dp = 2\pi 2mp d\frac{p^2}{2m} = 2\pi(2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (247)$$

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

$$F(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N = B \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (248)$$

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

$$w(\varepsilon_1) = B \int \dots \int \delta(E_0 - \varepsilon_1 - \dots - \varepsilon_N) \sqrt{\varepsilon_2} d\varepsilon_2 \dots \sqrt{\varepsilon_N} d\varepsilon_N \quad (249)$$

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

$$\begin{aligned} w(\varepsilon_1) &= B(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \int \dots \int \delta(1 - x_2 - \dots - x_N) \sqrt{x_2} dx_2 \dots \sqrt{x_N} dx_N = \\ &= C(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \end{aligned} \quad (250)$$

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

$$w(\varepsilon_1) \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1 = C(E_0 - \varepsilon_1)^{3N/2-5/2} \sqrt{\varepsilon_1} d\varepsilon_1. \quad (251)$$

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

$$S = \ln \Gamma = (3N/2) \ln E_0 + \text{Const}, \quad (252)$$

а температура при $N \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE_0} = \frac{3N}{2E_0} \quad (253)$$

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

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

$$w(\varepsilon_1) \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2}\right)^{3N/2} \rightarrow e^{-\varepsilon/T}. \quad (254)$$

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

$$w(\varepsilon_1)\sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \sim \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{3NT/2}\right)^{3N/2} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1 \rightarrow e^{-\varepsilon/T} \sqrt{\varepsilon_1}d\varepsilon_1. \quad (255)$$