Семинар 2. Канонический ансамбль

Чаще всего приходится иметь дело со следующими ситуациями:

1. микроканонический ансамбль: $(E,\, V,\, N) = \text{fix}$ (изолированная система)
2. канонический ансамбль: $(V,\, N) = \text{fix}$ (закрытая система)
3. большой канонический ансамбль: $V = \text{fix}$ (открытая система)

В этом семинаре мы выводим функцию распределения для канонического ансамбля и обсуждаем связь канонического и микроканонического ансамблей.

2.1 Канонический ансамбль

Рассмотрим две системы, $(E_1,\, V_1,\, N_1)$ и $(E_2,\, V_2,\, N_2)$, причем $(E_2,\, V_2,\, N_2) \gg (E_1,\, V_1,\, N_1)$. Вторая система называется *резервуаром* или *термостатом*. Пусть системы находятся в тепловом контакте, т.е. у них одинаковая температура. Совокупность двух этих систем является изолированной системой, т.е. её функция распределения соответствует полученной ранее $\rho_{\text{mic}}(p,q)$.

Пусть гамильтониан первой системы есть $H_1(p_1,q_1)$, а гамильтониан второй – $H_2(p_2,q_2)$. Полный гамильтониан системы есть их сумма, $H_{1+2} = H_1 + H_2$. Рассмотрим поверхность $H_{1+2} = E$, где $E = E_1 + E_2$. Проинтегрируем по части фазового пространства, которое связано с системой 2. Таким образом мы получим *маргинальное распределение*, которое описывает функцию распределения первой системы, т.е. $\rho_1(q_1,p_1)$. При этом $\rho_1 \propto \Gamma_2(E-E_1)$. В то же время,

$$\Gamma_2(E-E_1) = e^{\ln\Gamma_2} = e^{S_2(E-E_1)} \approx e^{S_2(E)} e^{-E_1} \exp\left\{\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right\}_{E_2=E} \propto e^{-E_1/T_2}, \tag{2.1}$$

где мы воспользовались экстенсивностью энтропии и малостью энергии E_1. Таким образом, мы зафиксировали V и N каждой системы, но разрешили обмен энергией. И получили

$$\rho_{\text{canon}}(p,q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} e^{-\beta H(p,q)}. \tag{2.2}$$

Величина

$$\mathcal{Z} = \prod_i^N \int \frac{d^3q_i d^3p_i}{(2\pi\hbar)^3 N!} e^{-\beta H(p,q)} \tag{2.3}$$

называется *канонической статистической суммой* (статсуммой, от немецкого Zustandssumme) и играет роль нормирующего множителя для распределения ρ_{canon}. Введём теперь величину $F(T) = -T \ln \mathcal{Z}(T)$. Покажем что эта величина является свободной энергией Гельмгольца. Для этого представим $\mathcal{Z} = e^{-\beta F}$ в (2.3) и продифференцируем обе стороны по β,

$$e^{-\beta F} \left(-F - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{N!} \prod_i^N \int \frac{d^3 p_i \, d^3 q_i}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H(p,q)} H(p,q), \tag{2.4}$$

откуда следует

$$\frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3 p_i \, d^3 q_i}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta H} \left(F - H - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \right) = 0. \tag{2.5}$$

Интеграл от $H = H(p,q)$ даст среднюю энергию, которую мы обозначим как E. Далее, вернем переменную $T = 1/\beta$. Это даст

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \xrightarrow{\text{Legendre}} \boxed{F = E - TS.} \tag{2.6}$$

Укажем еще одну полезную формулу

$$\mathcal{Z} = \int_0^\infty dE \, \omega(E) e^{-\beta E}, \tag{2.7}$$

где $\omega(E)$ есть плотность числа состояний. Это соотношение указывает на связь между преобразованиями Лежандра и Лапласа. Действительно, энтропия и свободная энергия Гельмгольца связаны через преобразование Лежандра.

2.2 Связь преобразований Лежандра и Лапласа

Заметим, что имеется некоторое сходство между микроканоническим и каноническим ансамблем:

ансамбль	micro	canon
статсумма	$\Delta\Gamma(E)$	$\mathcal{Z}(T)$
потенциал	$S = \ln \Delta\Gamma(E)$	$F = -T \ln \mathcal{Z}$

Напомним как устроено преобразование Лежандра. Для функции $f(t)$ *дуальная* ей определяется как

$$g(s) = \begin{cases} \max\limits_t \left[ts - f(t) \right], & f(t) \text{ выпукла}, \\ \min\limits_t \left[ts - f(t) \right], & f(t) \text{ вогнута}. \end{cases} \tag{2.8}$$

$$e^{-\beta F} = \int_0^\infty dE\, e^{-\beta(E - TS(E))}, \tag{2.9}$$

и воспользуемся экстенсивностью, т.е. напишем $E = N\epsilon$, $S = Ns_N(\epsilon)$,

$$e^{-\beta F} = N \int_0^\infty d\epsilon\, \exp\left\{-\frac{N[\epsilon - s_N(\epsilon)]}{T}\right\}. \tag{2.10}$$

Поскольку N большое, то у подинтегральной функции есть очень резкий экстремум, поэтому интеграл будет набираться в окрестности этого экстремума. Ранее мы показывали, что энтропия обладает следующим свойством,

$$s_N(\epsilon) = s_\infty(\epsilon) + \delta s_N(\epsilon), \quad \lim_{N\to\infty} \delta s_N(\epsilon) = 0. \tag{2.11}$$

Значит, мы можем написать

$$e^{-\beta F} = \frac{N}{\Delta E} \exp\left\{-\frac{N}{T} \min_\epsilon [\epsilon - T s_\infty(\epsilon)]\right\}, \Delta E = \frac{E}{N}, \tag{2.12}$$

откуда и следует связь между преобразованием Лежандра и Лапласа,

Замечание 2.1

В термодинамическом пределе в вычислении канонической статсуммы интеграл по энергиями набирается в окрестности минимального значения энергии E_0, которое соответствует состоянию равновесия (т.е. максимальной энтропии). При этом сам интеграл является образом Лапласа, а нахождение минимума энергии связано с преобразованием Лежандра.

Связь преобразования Лежандра и Лапласа тесно связана с *эквивалентностью ансамблей*.

Эквивалентность ансамблей

Последовательность вычислений в микроканоническим ансамбле в самом общем случае можно описать так:

1. Вычислить число состояний $\Sigma(E)$ или же сразу $\Delta\Gamma(E)$ (смотря что проще)
2. Вычислить энтропию как $S(E) = \ln \Sigma(E)$ или же $S(E) = \ln \Delta\Gamma(E)$
3. Сделать преобразование Лежандра, найдя $F(T, S) = \min_E E - TS$

Такая последовательность удобна, потому что свободная энергия Гельмгольца F связана практически со всеми термодинамическими величинами. С каноническим ансамблем ситуация обстоит немного иначе,

1. Найти плотность числа состояний (DoS) $\omega(E)$

2. Вычислить статсумму $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T)$
3. Вычислить свободную энергию $F(T) = -T \ln \mathcal{Z}(T)$

Первый шаг зачастую излишен, если задача простая. Более того он достаточно "технический", ведь вычисление плотности числа состояний есть попросту вычисление якобиана замены переменных $(p, q) \to E$.

Покажем, что вычисление свободной энергии Гельмгольца F приводит к одинаковому результату для микроканонического и канонического ансамблей. Пусть F_{mic} есть свободная энергия, вычисленная в микроканоническом ансамбле, F_{can} есть свободная энергия канонического ансамбля. Пусть E_0 соответствует значению энергии, которая минимизирует F_{mic}, т.е. соответствует равновесию. Запишем выражение для статсуммы,

$$\mathcal{Z} = \int_0^\infty dE\,\omega(E) e^{-\beta E} = \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} \Delta\Gamma(E) e^{-\beta E}, \tag{2.13}$$

где мы воспользовались фактом, что $\omega(E) = \Delta\Gamma(E)/\Delta E$. Далее,

$$\mathcal{Z} = \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E}\, e^{\ln \Delta\Gamma(E) - \beta E} = \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} \exp\left\{-\frac{E - TS(E)}{T}\right\}. \tag{2.14}$$

Разложим $E - TS(E)$ в ряд вблизи E_0,

$$E - TS(E) = E_0 - TS(E_0) + \delta E - T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E=E_0} (\delta E) - \frac{T}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E=E_0} (\delta E)^2, \tag{2.15}$$

где обозначено $\delta E = E - E_0$. Заметим, что $(\partial S/\partial E)_{E_0} = 1/T$. Вычислим вторую производную,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E=E_0} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)^{-1}_{E=E_0} = \frac{1}{C_V}. \tag{2.16}$$

В итоге, мы получаем

$$E - TS(E) = F_{\text{mic}} + \frac{1}{2TC_V} (\delta E)^2. \tag{2.17}$$

Выражение для статсуммы принимает вид

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta F_{\text{mic}}} \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta E} \exp\left\{-\frac{(E - E_0)^2}{2C_V T^2}\right\}. \tag{2.18}$$

В этом выражении $E_0 \sim N$, $C_V \sim N$, т.к. это экстенсивные величины. Относительную ширину пика распределения можно оценить как

$$\frac{\sqrt{T^2 C_V}}{E_0} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N\to\infty} 0. \tag{2.19}$$

Значит, мы праве считать, что интеграл набирается в малой окрестности точки E_0, т.е. можно использовать метод перевала. Это позволяет распространить интегрирование и получить Гауссов интеграл,

$$\int_0^\infty dE\, \exp\left\{-\frac{(E-E_0)^2}{2C_V T^2}\right\} \approx \int_{-\infty}^\infty dE\, \exp\left\{-\frac{(E-E_0)^2}{2C_V T^2}\right\}. \tag{2.20}$$

Вычислив этот интеграл, находим

$$\mathcal{Z}(T) \approx e^{-\beta F_{\rm mic}} \frac{\sqrt{2\pi T^2 C_V(T)}}{\Delta E} \tag{2.21}$$

С другой стороны, $F_{\rm canon} = -T \ln \mathcal{Z}(T)$,

$$F_{\rm canon} \approx F_{\rm mic} - \frac{T}{2} \ln\left\{\frac{2\pi T^2 C_V}{(\Delta E)^2}\right\} \tag{2.22}$$

В этом выражении обе свободные энергии $\sim N$, $C_V \sim N$, а $\Delta E \sim E/N \sim 1$ (оценка снизу), откуда следует что

$$1 - \frac{F_{\rm mic}}{F_{\rm canon}} \sim \frac{\ln N}{N} \xrightarrow{N\to\infty} 0. \tag{2.23}$$

Выходит, вычисления в каноническом ансамбле дают те же результаты, что и в микроканоническом, при этом свободные энергии Гельмгольца совпадают с точностью не хуже $\mathcal{O}(\ln N)$.

Замечание 2.2

Термодинамические величины, вычисленные в разных ансамблях, совпадают в термодинамическом пределе. Это связано с тем, что данные величины представляют собой средние, которые вычисляются с функциями распределениями с очень тонкими хвостами.

2.3 Примеры вычислений

Задача 1: Микроканонический из канонического

Показать, что каноническое распределение Гиббса по энергиям переходит в пределе $N \gg 1$ в микроканоническое на примере идеального газа.

$\triangleright$ Ранее для статсуммы идеального газа мы получили

$$\mathcal{Z}(\beta) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \left(\frac{4\pi m E}{3N}\right)^{3N/2}. \tag{2.24}$$

Воспользуемся формулой Стирлинга,

$$\mathcal{Z}(\beta) = \left\{ \left(\frac{E}{3N\hbar\sqrt{2\pi}} \right)^{3/2} \frac{e}{N} \right\}^N (2\pi N)^{-1/2}. \tag{2.25}$$

Распределение Гиббса имеет вид

$$p_{\mathrm{G}}(E)\, dE = (\text{число состояний в } dE) \cdot \frac{e^{-\beta E}}{\mathcal{Z}(\beta)}. \tag{2.26}$$

Число состояний в слое есть $\omega(E)\, dE$, где $\omega(E) = \partial\Gamma(E)/\partial E$. В формуле для $\mathcal{Z}(\beta)$ надо избавиться от T, подставив $T = 2E_0/(3N)$, т.к. мы в распределении Гиббса рассматриваем флуктуации по энергии, зная что есть равновесное значение E_0. Это означает, что мы теперь считаем не $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(\beta)$, а $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(E_0)$. Расписывая $\omega(E)$ и снова применяя формулу Стирлинга, получим

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{G}}(E) &= \left(\frac{E}{E_0}\right)^{3N/2} \exp\left\{ \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}\frac{E}{E_0} \right\} = \\ &= \exp\left\{ -\frac{3N}{2}\frac{E}{E_0} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln\left[1 + \frac{E}{E_0} - 1 \right] \right\} = \exp\left\{ -\frac{3N}{4}\left(\frac{E}{E_0} - 1 \right) \right\}. \end{aligned} \tag{2.27}$$

Когда $N \gg 1$ мы получаем

$$p_{\mathrm{G}}(E) = \begin{cases} 1, & |E - E_0| < \sqrt{4/(3N)}, \\ 0, & |E - E_0| > \sqrt{4/(3N)} \end{cases}. \tag{2.28}$$

Значит, распределение Гиббса в пределе $N \to \infty$ переходит в функцию распределение микроканонического ансамбля. Мы еще раз убедились в том, что вычисления в микроканоническом ансамбле совпадают с вычислением в каноническом ансамбле в термодинамическом пределе. $\square$

1. Канонический ансамбль удобно использовать для описания закрытых систем, т.е. таких, в которых число частиц и объем фиксированы, но существует обмен энергией.
2. Функция распределения канонического ансамбля является маргинальным распределением. Это распределение получается из рассмотрения двух систем, которые обладают фиксированным числом частиц и объемом, но могут обмениваться энергией. При этом, одна из них является *резервуаром*, т.е. все её параметры (энергия объем, число частиц) намного больше параметров второй системы. Совокупность этих двух систем является изолированной, поэтому описывается микроканоническим ансамблем.
3. Вычисления термодинамических величин, выполненные в микроканоническом ансамбле, совпадают с вычислениями в каноническом ансамбле в термодинамическом пределе. В частности, свободные энергии Гельмгольца совпадают с точностью не хуже $\mathcal{O}(\ln N)$, где N число частиц.
4. Можно построить ансамбль, удобный для конкретного вычисления. Для этого надо взять подходящую пару термодинамических потенциалов, связанных преобразованием Лежандра. Соответствующие этой паре потенциалов статсуммы будут связаны через преобразование Лапласа.