Статистическая физика, Семинар 2. Ансамбли

Владислав Дмитриевич Кочев, 2023.
Веб-сайт: *https://vdkochev.github.io*
Электронная почта: *vd.kochev@misis.ru, vd.kochev@gmail.com*

1. Основания статистической физики

Статистический ансамбль — совокупность систем в разных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию.

Среднее по ансамблю A микроскопической величины $\mathscr{A}$:

$$\underline{A = \langle \mathscr{A} \rangle = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{\mathscr{A}}\right) = \sum_n \rho_n \mathscr{A}_n.} \tag{1}$$

Здесь $\rho_n = (\hat{\rho})_{nn}$ — вероятность нахождения системы в микросостоянии n, т.е. диагональный элемент матрицы плотности $\hat{\rho}$.

Эргодическая гипотеза: средние по времени равны средним по ансамблю, или эквивалентно, все доступные микросостояния равновероятны за длительный период времени.

2. Микроканонический ансамбль

Соответствует изолированной системе с фиксированными E, V и N. Эргодическая гипотеза к нему применима буквально:

$$\rho_n = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}, \tag{2}$$

где $\Omega(E, V, N)$ — **число состояний** с фиксированными E, V и N.

Энтропия в микроканоническом ансамбле определяется по знаменитой формуле Больцмана.

$$S = \ln \Omega(E, V, N) \tag{3}$$

Температура T (в энергетических единицах[1]) по-прежнему определяется из соотношения

$$\underline{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} = \beta.} \tag{4}$$

Пример. Рассмотрим систему из N невзаимодействующих различимых частиц[2], каждая из которых может находиться в одном из двух состояний, отделённых щелью E_0 (энергию основного состояния удобно считать нулевой). Такая система характеризуется набором чисел заполнений:

$$n = \left\{n_1, n_2, \ldots, n_N\right\}, \; n_i \in \{0, 1\}. \tag{5}$$

Энергия системы, очевидно, равна $E_n = E_0 \sum_{i=1}^{N} n_i$. Для расчёта ТД свойств в формализме микроканонического ансамбля нам нужно разобраться с комбинаторикой числа состояний. Кратность вырождения m-го энергетического уровня нашей системы есть число сочетаний (число способов взять m из N):

[1]Переход к температуре в градусах Кельвина делается заменой $T \to k_B T^\circ$, $S \to S_B/k_B$.

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{(N-m)!m!},\ m = \frac{E}{E_0}. \tag{6}$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_N = \frac{1}{E_0}\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial m}\right)_N \tag{7}$$

Так как мы рассматриваем ТД предел, то N полагается большим, и можно применить формулу Стирлинга $\ln N! \simeq N \ln N - N$. Опуская выкладки, получим:

$$\begin{gathered} \beta\varepsilon = \ln\left(\frac{N}{m} - 1\right), \\ E = \frac{N E_0}{1 + e^{\beta E_0}}. \end{gathered} \tag{8}$$

Видно, что $E(T \to 0) = 0$, т.е. при нуле все частицы в основном состоянии, и $E(T \to \infty) = N E_0/2$, т.е. при большой температуре каждая частица с равной вероятностью будет либо в основном, либо в возбуждённом состоянии.

Используя формулу Стирлинга, найдите энтропию S. Проверьте третье начало ТД.

3. Канонический ансамбль

На практике бывает гораздо удобнее в большой системе с фиксированными E, V, N выделить малую подсистему, находящуюся в тепловом контакте с окружающим её большим тепловым резервуаром («баней»). Энергии этой подсистемы позволено флуктуировать, в то время как температура бани T фиксированна.

Можно показать, что каноническому ансамблю соответствует **распределение Гиббса**:

$$\rho_n = \exp\left(-\beta \mathscr{E}_n\right) \Big/ Z,\ \hat{\rho} = \exp\left(-\beta \widehat{H}\right) \Big/ Z, \tag{9}$$

где $Z(\beta, V)$ называется **статистической суммой**:

$$\underline{Z = \operatorname{Tr} \exp\left(-\beta \widehat{H}\right) = \sum_n e^{-\beta \mathscr{E}_n}} \tag{10}$$

Энтропия в формализме канонического ансамбля вычисляется по формуле Гиббса:

$$\underline{S = -\langle \ln \rho \rangle = -\operatorname{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n.} \tag{11}$$

Получим связь **свободной энергии** F со статсуммой Z.

$$\begin{gathered} F = E - TS = \sum_n \left(\rho_n \mathscr{E}_n + \frac{1}{\beta}\rho_n \ln \rho_n\right) = \\ = \sum_n \left(\frac{1}{Z}\exp\left(-\beta\mathscr{E}_n\right)\mathscr{E}_n + \frac{1}{\beta Z}\exp\left(-\beta\mathscr{E}_n\right)\ln\left[\frac{\exp\left(-\beta\mathscr{E}_n\right)}{Z}\right]\right) = -T \ln Z \end{gathered} \tag{12}$$

---

[2]Подобное упрощение, а именно неучёт тождественности частиц, делается для демонстрации метода. Более реалистичные модели будем рассматривать позже.

$$F = -T\ln Z,\ Z = \exp\left(-\frac{F}{T}\right) \tag{13}$$

Если получилось вычислить статсумму Z, и как следствие свободную энергию F, то задача, по сути, решена. Искомые ТД величины получаются дифференцированием. Например, для нахождения C_V нужно найти энтропию $S = -(\partial F/\partial T)_V$, после чего по определению $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$.

Получите самостоятельно формулу:

$$E = \langle \mathscr{E} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \tag{14}$$

Пример. Найдём дисперсию (средний квадрат отклонения от среднего) энергии в каноническом ансамбле, т.е. квадрат характерного размера флуктуаций энергии.

$$\begin{gathered}\langle (\Delta\mathscr{E})^2 \rangle = \langle (\mathscr{E} - \langle \mathscr{E} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathscr{E}^2 \rangle - \langle \mathscr{E} \rangle^2 = \\ = \sum_n \frac{\exp(-\beta\mathscr{E}_n)}{Z}\mathscr{E}_n^2 - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial E}{\partial \beta}\end{gathered} \tag{15}$$

Так как $C_V = (\partial E/\partial T)_V$, с одной стороны, получен фундаментальный результат — характерный размер случайных флуктуаций связан со скоростью изменения энергии при изменении температуры (частный случай т.н. **флуктуационно-диссипационной теоремы**): $\langle (\Delta\mathscr{E})^2 \rangle = T^2 C_V$, и с другой стороны, получен альтернативный способ расчёта теплоёмкости:

$$C_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V. \tag{16}$$

Пример. Рассмотрим задачу про систему двухуровневых частиц теперь в формализме канонического ансамбля. Вычислим статсумму.

$$Z = \sum_{n_1 \dots n_N \in \{0,1\}} \exp\left(-\beta E_0 \sum_{i=1}^{N} n_i\right) = \prod_{i=1}^{N} \sum_{n_i \in \{0,1\}} \exp(-\beta E_0 n_i) = \left(1 + e^{-\beta E_0}\right)^N \tag{17}$$

Вычислим теперь энергию. Видим, что ответ тот же, что и в микроканоническом ансамбле.

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[N \ln\left(1 + e^{-\beta E_0}\right)\right] = \frac{N E_0}{1 + e^{\beta E_0}} \tag{18}$$

Вычислите энтропию S (есть несколько способов это сделать), сравните ответ с полученным в микроканоническом ансамбле.