Статистическая физика. Микроканонический ансамбль

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 $\mathscr{A}$:

$$\underline{A = \langle \mathscr{A} \rangle = \mathrm{Tr}\left(\hat{\rho}\hat{\mathscr{A}}\right) = \sum_a \rho_a \mathscr{A}_a.} \tag{1}$$

Здесь $\rho_a = (\hat{\rho})_{aa}$ — вероятность нахождения системы в микросостоянии a (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 (E, V, N)

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

$$\rho_a = 1/\Gamma(E, V, N), \tag{2}$$

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

Энтропия в микроканоническом ансамбле определяется по знаменитой формуле Больцмана.

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

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

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

3. Пример (система двухуровневых частиц)

Рассмотрим систему из N невзаимодействующих различимых частиц, каждая из которых может находиться в одном из двух состояний, отделённых щелью E_0 (энергию основного состояния удобно считать нулевой).[2] Такая система характеризуется набором чисел: $a = \left\{n_1, n_2, \ldots, n_N\right\}$, где $n_i \in \{0, 1\}$. Энергия системы равна $E = ME_0$, где $M = \sum_{i=1}^N n_i$ — число частиц в возбуждённом состоянии, оно же номер энергетического уровня системы.

Для расчёта ТД свойств в микроканоническом ансамбле нам нужно разобраться с комбинаторикой числа состояний Γ. Кратность вырождения M-го уровня нашей системы есть число способов взять M из N, т.е. число сочетаний :

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

[2] Пример такой системы — цепочка невзаимодействующих электронов в магнитном поле, каждый из которых описывается гамильтонианом $\hat{H} = \mu_B B \sigma_z$. Собственные значения этого гамильтониана $E_\pm = \pm\mu_B B$, тогда в наших обозначениях $E_0 = 2\mu_B B$ (с учётом выбора уровня основного состояния).

$$\Gamma(E, N) = \frac{N!}{(N-M)!M!}. \tag{5}$$

Вычислим температуру.

$$\beta = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \frac{1}{E_0}\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_N \tag{6}$$

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

$$S = \ln \Gamma = N \ln N - [(N-M)\ln(N-M) - (N-M) + M \ln M - M] \tag{7}$$

$$\beta E_0 = \ln\left(\frac{N}{M} - 1\right), \quad E = \frac{NE_0}{1 + \exp\left(E_0/T\right)}. \tag{8}$$

Выразим для удобства среднюю долю частиц в возбуждённом состоянии.

$$\frac{M}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left(E_0/T\right)} \tag{9}$$

Видно, что $M/N(T \to 0) = 0$, т.е. при нуле все частицы в основном состоянии, и $M/N(T \to \infty) = 1/2$, т.е. при большой температуре каждая частица с равной вероятностью будет либо в основном, либо в возбуждённом состоянии.

Замечание. Если задать $E > NE_0/2$, т.е. $M/N > 1/2$, то формально мы попадём в область **отрицательных температур**, в которой наблюдается **инверсия населённостей** — более высокоэнергетичное состояние является более вероятным, а не наоборот, как это обычно получается в распределении Гиббса при $T > 0$. В лабораторных условиях подобное может быть реализовано резким переворачиванием спинов. При контакте с термостатом такая система будет отдавать термостату тепло, охлаждаясь до точки $T = -\infty = +\infty$, после чего охлаждаясь до равновесия, как обычно.

Выразите энтропию S через температуру T (избавившись при этом от M), используя выражение (9). Проверьте третье начало ТД. Найдите S при $T \to \infty$ и при $T \to -\infty$.

Рассмотрим «одномерную» цепь из $N + 1$ молекул. Каждая молекула связана с предыдущей сегментом, который может быть направлен либо вперёд, либо назад (энергетически направления эквивалентны, из чего следует, что внутренняя энергия $E(N)$ зависит только от N). Длина сегмента равна a, а расстояние от начала до конца цепи обозначим за L. Для малого изменения $\mathrm{d}L$ нам нужно совершить работу $\delta A = -g\,\mathrm{d}L$, где g — натяжение.

Найдите энтропию S и натяжение g.

Подсказка 1: для заданного числа сегментов $N = N_+ + N_-$ рассмотрите число способов взять N_+ из N.

Подсказка 2: легко видеть, что $L = a\left(N_+ - N_-\right)$.

Подсказка 3: для нахождения g воспользуйтесь началами ТД.