

Статистическая физика, Семинар 2. Ансамбли

Владислав Дмитриевич Кочев, 2023.

Веб-сайт: <https://vdkochev.github.io>

Электронная почта: vd.kochev@mis.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 \mathcal{A} :

$$A = \langle \mathcal{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{A}}) = \sum_n \rho_n \mathcal{A}_n. \quad (1)$$

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:

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

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

Энтропия в микроканоническом ансамбле определяется по знаменитой формуле Больцмана.

$$S = \ln \Omega(E, V, N) \quad (3)$$

Температура T (в энергетических единицах¹) по-прежнему определяется из соотношения

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

Пример. Рассмотрим систему из N не взаимодействующих различных частиц², 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:

$$n = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}, \quad n_i \in \{0, 1\}. \quad (5)$$

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):

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

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

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

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:

$$\begin{aligned} \beta \epsilon &= \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right), \\ E &= \frac{N E_0}{1 + e^{\beta E_0}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Видно, что $E(T \rightarrow 0) = 0$, т.е. при нуле все частицы в основном состоянии, и $E(T \rightarrow \infty) = N E_0/2$, 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**:

$$\rho_n = \exp(-\beta \mathcal{E}_n) / Z, \quad \hat{\rho} = \exp(-\beta \hat{H}) / Z, \quad (9)$$

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

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta \hat{H}) = \sum_n e^{-\beta \mathcal{E}_n} \quad (10)$$

Энтропия в формализме канонического ансамбля вычисляется по формуле Гиббса:

$$S = -\langle \ln \rho \rangle = -\text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n. \quad (11)$$

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

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

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

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

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:

$$E = \langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (14)$$

Эта формула полезна, т.к. она предоставляет альтернативный способ вычисления теплоёмкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V. \quad (15)$$

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

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle &= \langle (\mathcal{E} - \langle \mathcal{E} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2 = \\ &= \sum_n \frac{\exp(-\beta \mathcal{E}_n)}{Z} \mathcal{E}_n^2 - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial E}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (16)$$

Получен фундаментальный результат — видно, что характерный размер случайных флуктуаций связан со скоростью изменения энергии при изменении температуры.

$$\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = T^2 C_V \quad (17)$$

Это частный случай т.н. **флуктуационно-диссипационной теоремы**, связывающей флуктуации физических величин с обобщёнными восприимчивостями (в данном случае с теплоёмкостью).

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

$$Z = \sum_{n_1 \dots n_N \in \{0,1\}} \exp\left(-\beta E_0 \sum_{i=1}^N n_i\right) = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i \in \{0,1\}} \exp(-\beta E_0 n_i) = (1 + e^{-\beta E_0})^N \quad (18)$$

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

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} [N \ln(1 + e^{-\beta E_0})] = \frac{N E_0}{1 + e^{\beta E_0}} \quad (19)$$

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