

Статистическая физика. Микроканонический ансамбль

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} :

$$A = \langle \mathcal{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{A}}) = \sum_a \rho_a \mathcal{A}_a. \quad (1)$$

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:

$$\rho_a = 1 / \Gamma(E, V, N), \quad (2)$$

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

Энтропия в микроканоническом ансамбле определяется по знаменитой формуле Больцмана.

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

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

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

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: $a = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$, где $n_i \in \{0, 1\}$. Энергия системы равна $E = M E_0$, 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 :

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

²Пример 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).

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

Вычислим температуру.

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

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

$$S = \ln \Gamma = N \ln N - N - [(N - M) \ln(N - M) - (N - M)] - [M \ln M - M] \quad (7)$$

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

Выразим для удобства среднюю долю частиц в возбуждённом состоянии.

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

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

Замечание. Если задать $E > N E_0 / 2$, 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 по сравнению с низкоэнергетичным. 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 $T \rightarrow \infty$ и при $T \rightarrow -\infty$.

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 dL нам нужно совершить работу $\delta A = -g dL$, 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 $L = a(N_+ - N_-)$.

Подсказка 3: для нахождения g воспользуйтесь началами ТД.