# Статистическая физика. Канонический ансамбль

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

## 1. Канонический ансамбль $(T, V, N)$

На практике бывает удобней в большой системе с фиксированными $E, V, N$ выделить малую подсистему, находящуюся в тепловом контакте с окружающим её большим тепловым резервуаром (термостатом, «баней»). Энергии этой подсистемы позволено флуктуировать, в то время как температура бани $T$ фиксированна. Можно показать, что каноническому ансамблю соответствует **распределение Гиббса**:

$$\rho_a = \exp\left(-\beta \mathscr{E}_a\right) \Big/ Z, \quad \hat{\rho} = \exp\left(-\beta \hat{H}\right) \Big/ Z, \tag{1}$$

где $Z(T, V, N)$ называется **статистической суммой**:

$$\underline{Z = \operatorname{Tr} \exp\left(-\beta \hat{H}\right) = \sum_a e^{-\beta \mathscr{E}_a}.} \tag{2}$$

**Энтропия** в формализме канонического ансамбля вычисляется по формуле Гиббса:

$$S = -\langle \ln \rho \rangle = -\operatorname{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -\sum_a \rho_a \ln \rho_a. \tag{3}$$

## 2. Полезные формулы

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

$$\begin{gathered} F = E - TS = \sum_a \left( \rho_a \mathscr{E}_a + \frac{1}{\beta} \rho_a \ln \rho_a \right) = \\ = \sum_a \left( \frac{1}{Z} \exp\left(-\beta \mathscr{E}_a\right) \mathscr{E}_a + \frac{1}{\beta Z} \exp\left(-\beta \mathscr{E}_a\right) \ln \left[ \frac{\exp\left(-\beta \mathscr{E}_a\right)}{Z} \right] \right) = -T \ln Z \end{gathered} \tag{4}$$

$$F = -T \ln Z, \quad Z = \exp\left(-\frac{F}{T}\right) \tag{5}$$

*Замечание.* Если получилось вычислить статсумму $Z$, то задача, по сути, решена. Искомые ТД величины получаются дифференцированием свободной энергии $F$. Например, для нахождения $C_V$ нужно найти энтропию $S = -\partial F / \partial T$[1], после чего по определению $C_V = T \partial S / \partial T$.

*Получите формулу:*

$$E = \langle \mathscr{E} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \tag{6}$$

[1]Работая в рамках конкретного ансамбля, в данном случае канонического, т.е. с заданными $T, V, N$, мы не будем придерживаться ТД конвенции с явным прописыванием всех переменных в частных производных, т.к. выбор ансамбля подразумевает выбор этих переменных, в данном случае $(\partial / \partial T)_{V,N}$.

Эта формула предоставляет альтернативный способ вычисления теплоёмкости:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_V. \tag{7}$$

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

$$\begin{gathered}\langle(\Delta\mathscr{E})^2\rangle = \langle(\mathscr{E} - \langle\mathscr{E}\rangle)^2\rangle = \langle\mathscr{E}^2\rangle - \langle\mathscr{E}\rangle^2 = \\ = \sum_a \frac{\exp\left(-\beta\mathscr{E}_a\right)}{Z}\mathscr{E}_a^2 - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial E}{\partial \beta}\end{gathered} \tag{8}$$

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

$$\langle(\Delta\mathscr{E})^2\rangle = T^2 C_V \tag{9}$$

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

## 3. Пример (снова система двухуровневых частиц)

Рассмотрим задачу про систему двухуровневых частиц снова. Вычислим статсумму.

$$Z = \sum_{n_1 \ldots n_N \in \{0,1\}} \exp\left(-\beta E_0 \sum_{i=1}^N n_i\right) = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i \in \{0,1\}} \exp\left(-\beta E_0 n_i\right) = \left(1 + e^{-\beta E_0}\right)^N \tag{10}$$

В этот раз, однако, будет удобнее отсчитывать энергию не с нуля, а симметрично относительно нуля. Кроме того, можно показать, что для систем без взаимодействия статсумма всегда факторизуется, так что можно было сразу писать:

$$Z = Z_1^N, \quad Z_1 = e^{-\beta E_0/2} + e^{\beta E_0/2} = 2\,\mathrm{ch}\left(\beta E_0/2\right) \tag{11}$$

Вычислим сначала энергию.

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z = -\frac{N E_0}{2}\,\mathrm{th}\left(\frac{E_0}{2T}\right) \tag{12}$$

*Проверьте, что E та же, что и в микроканоническом ансамбле (учитывая начало отсчёта).*

Вычислим $F$, затем всё остальное.

$$F = -T\ln Z = -NT\ln\left[2\,\mathrm{ch}\left(\frac{E_0}{2T}\right)\right] \tag{13}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\left(\ln\left[2\,\mathrm{ch}\left(\frac{E_0}{2T}\right)\right] - \frac{E_0}{2T}\,\mathrm{th}\left(\frac{E_0}{2T}\right)\right), \quad E = F + TS \tag{14}$$

$$C_V = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N}{4\,\mathrm{ch}^2\left(E_0/2T\right)}\left(\frac{E_0}{T}\right)^2 \tag{15}$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -T\ln\left[2\,\mathrm{ch}\left(\frac{E_0}{2T}\right)\right] \tag{16}$$

*Рассмотрите систему $N$ гармонических осцилляторов. Энергия осциллятора в состоянии $n$ задаётся выражением $\mathscr{E}_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Найдите $Z$, $F$, $\mu$, $S$, $C_V$. Проверьте третье начало ТД. Найдите $C_V$ при $T \ll \hbar\omega$ и при $T \gg \hbar\omega$.*