4 Каноническое распределение Гиббса

4.1 Квантовые системы

Перейдем теперь к системам, находящимся во взаимодействии со своим окружением. Пусть наша система является малой частью большой изолированной системы с энергией E_U, которая описывается микроканоническим ансамблем. Наша система может обмениваться энергией с внешним миром (своим дополнением до : $S \oplus \quad = \quad$). Будем считать: $1 \ll N_S \ll N_W$; $V_S \ll V_W$. Энергию системы можно записать в виде суммы трех слагаемых: $E_U = E_S + E_W + I_{SW}$, где I_{SW} – энергия взаимодействия и . При разумных предположениях о потенциале межмолекулярного взаимодействия слагаемым I_{SW} можно пренебречь. Пусть модельный потенциал имеет вид

$$\varphi = \begin{cases} \infty, & r < d, \\ -\varphi_0, & d < r < R_0, \\ 0, & r > R_0 \end{cases} .$$

Оценим энергию взаимодействия молекул в объеме V : $|\ I\ | \sim \varphi_0 \times$ (число молекул) $\times$ (максимальное число молекул в пределах радиуса действия сил притяжения) $\sim \varphi_0 n V R_0^3/d_0^3$. Так как кинетическая энергия пропорциональна числу молекул, а следовательно, объему V (при заданной плотности числа частиц), то $E_S \sim V_S$, $E_W \sim V_W$. Для оценки I_{SW} заметим, что взаимодействуют молекулы из слоя толщиной R_0 вблизи границы и ; объем этого слоя $\sim L_S^2 R_0$, где L_S – линейный размер нашей системы. Поэтому для $L_S \to \infty$ $|I_{SW}/E_S| \sim R_0/L_S \to 0$, т. е. для больших систем $E_U \cong E_S + E_W$.

Теперь поставим задачу найти вероятность P_m нахождения системы в заданном квантовом состоянии m, если система представлена микроканоническим распределением. (О стационарных состояниях системы можно говорить лишь в силу пренебрежимости I_{SW}.)

Внешний мир может находиться в любом из состояний с энергиями между $E_W = E_U - E_m$ и $E_W + \Delta E$; число таких состояний обозначим через Ω_W. Эта величина совпадает с числом таких конфигураций системы , в которых $E_S = E_m$ и одновременно $E_W = E_U - E_m$. В силу принципа равных априорных вероятностей все состояния, дающие вклад в Ω_W, равновероятны, поэтому

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U - E_m; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)}. \tag{1}$$

Здесь $\Omega_U(E_U; \Delta E)$ – статистический вес системы . Разложим $\ln \Omega_W$ по степеням малой величины $E_W - E_U = -E_m \quad (E_m \ll E_W)$, ограничиваясь линейным по E_m вкладом в окрестности $E = E_U$:

$$\ln \Omega_W(E_U - E_m; \Delta E) = \ln \Omega_W(E_U, \Delta E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E}\right)_{E=E_U} E_m + \cdots \tag{2}$$

Обозначим:

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E}\right)_{E=E_U}. \tag{3}$$

Подставив (2) в выражение для $\ln P_m$, найдем:

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)} \exp(-\beta E_m). \tag{4}$$

Введем обозначение

$$Z_N = \frac{\Omega_U(E_U; \Delta E)}{\Omega_W(E_U; \Delta E)},$$

и искомое распределение вероятностей, которое носит название канонического распределения Гиббса, примет вид

$$P_m = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta E_m), \tag{5}$$

где Z_N с учетом $\sum\limits_m P_m = 1$ можно переписать в виде

$$Z_N = \sum_m \exp(-\beta E_m). \tag{6}$$

Величину Z_N называют канонической статистической суммой; она зависит от β и внешних параметров (например V). Индекс N в Z_N напоминает нам, что рассматриваемая система является закрытой, т. е. $N_S = \text{const}$.

Статистическая сумма Z_N канонического ансамбля является важнейшей величиной, которая позволяет найти термодинамический потенциал системы, а следовательно, и уравнения состояния.

Выражение (5) – это диагональные элементы матрицы плотности. В произвольном представлении (где $\hat{H}$ не является диагональным) статистический оператор может быть записан как

$$\hat{\varrho} = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta \hat{H}), \tag{7}$$

где

$$Z_N = Tr\left(e^{-\beta \hat{H}}\right). \tag{8}$$

4.2 Квазиклассический предел

Используя ту же логику, что и в лекции 3 (п.3), можно осуществить переход $\sum\limits_m \to \int dX/(2\pi\hbar)^{\alpha N}$, где α – число внутренних степеней свободы частицы. Однако при этом необходимо еще учесть неразличимость частиц, которая приводит к тому, что конфигурации, полученные в результате $N!$ перестановок частиц, являются эквивалентными и должны считаться за одну, поэтому

$$Z_N \to Z_N^{\text{кв.кл}} = \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta H(X)] dX/(2\pi\hbar)^{\alpha N} \tag{9}$$

и

$$P_m \to \varrho_N d\Gamma = \frac{1}{N! Z_N^{\text{кв.кл.}}} \exp[(-\beta H(X)] dX/(2\pi\hbar)^{\alpha N}. \tag{10}$$

Строго результаты (9), (10) могут быть получены с помощью разложения квантовой статсуммы (8) по степеням $\hbar$ при $\hbar \to 0$.

4.3 Вычисление термодинамических величин

Мы еще ничего не сказали о параметре β, определение которого (3), по сути дела совпадает с выражением для обратной температуры (см.(3.6)). Рассмотрим две системы – $_1$ и $_2$, находящиеся в равновесии с большой системой – термостатом. Энергетические спектры E_n и E_m этих систем после установления равновесия будем считать независимыми:

$$P_{nm} = P_n P_m;\ P_{nm} = \frac{1}{Z_N^{S_1 S_2}} \exp(-\beta E_{nm}) = \frac{1}{Z_{N_1}^{S_1}} \exp(-\beta_1 E_n) \frac{1}{Z_{N_2}^{S_2}} \exp(-\beta_2 E_m).$$

Считая $E_{nm} = E_n + E_m$, получим: $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ и $Z_N^{S_1 S_2} = Z_{N_1}^{S_1} \cdot Z_{N_1}^{S_2}$. Первое подтверждает, что параметр β является температурным параметром, а последнее – что $\ln Z_N^{S_1 S_2}$ есть аддитивная функция.

Возьмем в качестве исходного соотношения определение энтропии (3.5), в которое подставим каноническое распределение Гиббса:

$$S = -k \sum_m P_m \ln P_m = -k \sum_m P_m (-\beta E_m - \ln Z_N) = k\beta \sum_m P_m E_m + k \ln Z_N. \quad (11)$$

По основному постулату внутренняя энергия есть усредненная по ансамблю энергия системы $U \equiv \langle E \rangle = \sum_m P_m E_m$, и (11) перепишется в виде

$$-(1/\beta) \ln Z_N = U - S/(k\beta).$$

В последнем можно узнать определение свободной энергии $F = U - TS$, если $1/(k\beta) = T$ или $\beta = 1/kT$ и

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N = -kT \ln Z_N. \quad (12)$$

То есть свободную энергию системы можем найти, вычислив статистическую сумму; вычисление же всех остальных термодинамических характеристик системы уже не представляет труда. Можно получить основное уравнение термодинамики, находя дифференциал энтропии в (11):

$$dS = U k d\beta + k\beta dU + k d \ln Z_N. \quad (13)$$

Считая независимыми переменными β и V, найдем:

$$d \ln Z_N = \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} d\beta + \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V} dV =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{Z_N} \sum_m (-E_m) \exp(-\beta E_m) d\beta + \frac{\beta}{Z_N} \sum_m \left(-\frac{\partial E_m}{\partial V}\right) \exp(-\beta E_m) dV = \\ &= -\langle E \rangle d\beta + \beta \langle -\frac{\partial E}{\partial V} \rangle dV, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\langle -\frac{\partial E}{\partial V}\rangle = \sum_m \left(-\frac{\partial E_m}{\partial V}\right) P_m \ -$$

средняя обобщенная (термодинамическая) сила, сопряженная объему, т. е. давление

$$P \equiv \langle -\frac{\partial E}{\partial V}\rangle.$$

(Величину $-\partial E_m/\partial V$ можно считать "парциальным" давлением, т. е. вкладом состояния m системы в давление.) Таким образом,

$$\frac{1}{\beta} d\ln Z_N = -\frac{1}{\beta} U d\beta + PdV.$$

Подставив последнее в (13), найдем:

$$\frac{1}{k\beta} dS = dU + PdV, \tag{15}$$

т. е. получим основное уравнение термодинамики, если $1/\beta = kT$.

Непосредственным вычислением можно показать, что

$$P = kT\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \quad \text{и} \quad S = \frac{\partial (kT\ln Z_N)}{\partial T},$$

что совпадает с термодинамическими определениями

$$P = -\partial F/\partial V, \quad S = -\partial F/\partial T, \quad \text{если} \quad F = -kT\ln Z_N.$$