

П. стр. 192-197

Движение системы в фазовом пространстве подчиняется законам механики. Энергия системы имеет вид Гамильтониана

$$H = T(..p_i..) + U(..q_i..), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right)_{q, p_j} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = \dot{q}_i,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)_{p, q_j} = - \left(\frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = -\dot{p}_i$$

(1)

Рассмотрим элемент объема фазового пространства $\Delta\Gamma$ в фазовом пространстве размерности «два». Проследим за изменением плотности вероятности внутри объема со временем.

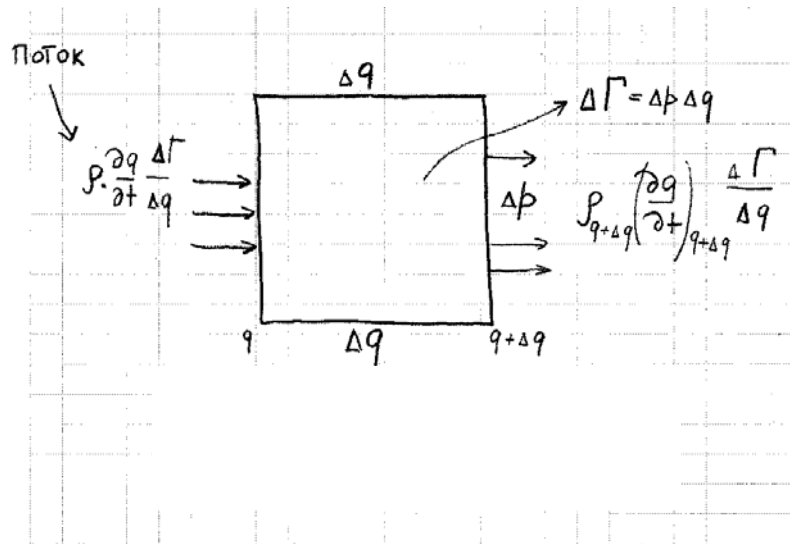


Рис.1. К доказательству теоремы Лиувилля.

$\Delta\Gamma$ - это площадь квадрата, изображенного на рис.1. Сколько фазовых точек войдет и выйдет из квадрата через боковые стороны в единицу времени?

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_p \Delta\Gamma = \left\{ \left(\rho \dot{q} \right) (p, q) - \left(\rho \dot{q} \right) (p, q + dq) \right\} \frac{\Delta\Gamma}{dq} \quad (2)$$

В правой части уравнения – разность потоков фазовых точек, входящего и выходящего через боковые стороны квадрата, умноженная на длину боковой стороны. В левой части -

изменение числа фазовых точек внутри объема (в нашем примере – площади $\Delta\Gamma$). Преобразуем уравнение, получим

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_p = -\frac{\partial(\rho\dot{q})_p}{\partial q} \quad (3)$$

Такое же уравнение можно записать и для точек, входящих в квадрат (выходящих из квадрата) через верхнюю и нижнюю его сторону

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_q = -\frac{\partial(\rho\dot{p})_q}{\partial p} \quad (4)$$

Полное изменение плотности в единицу времени, это

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{p,q} = -\left\{\frac{\partial(\rho\dot{q})_p}{\partial q} + \frac{\partial(\rho\dot{p})_q}{\partial p}\right\} \quad (5)$$

или

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{\frac{\partial\rho}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial\rho}{\partial p}\dot{p}\right\} + \rho\left\{\frac{\partial\dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial\dot{p}}{\partial p}\right\} = 0 \quad (6)$$

Пользуясь свойствами Гамильтониана H , получим

$$\frac{\partial H}{\partial q} = -\dot{p}, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \dot{q}; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p}; \quad \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = -\frac{\partial \dot{q}}{\partial q}$$

Последняя скобка в уравнении (6) обращается в ноль. В результате

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} = 0 \quad (7)$$

Соотношение (7) называется *теоремой Лиувилля*.

Нас интересуют пространства, в которых плотность вероятности в каждой точке не будет зависеть от времени, т.е. $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{p,q} = 0$.

Для выполнения этого условия необходимо и достаточно, чтобы второе слагаемое в левой части (7) было равно нулю.

Покажем, что это произойдет в том случае, когда плотность вероятности ρ будет однозначной функцией энергии системы H . Тогда второе слагаемое можно переписать в виде

$$\left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} = \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} \right\} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \left\{ -\ddot{p}q + q\ddot{p} \right\} = 0 \quad (8)$$

Обсуждение теоремы Лиувилля и соотношения (8).

Итак, плотность вероятности, не зависящая от времени имеет вид

$$\rho = \rho(p, q) = \rho(H(p, q)) = \rho(E(p, q)) \quad (9)$$

(Вместо Гамильтониана H используем привычное обозначение энергии, букву E .)

Согласно соотношению (9) в точках с равной энергией плотность вероятности одинакова.

При этом плотность вероятности не зависит от времени.

Плотность вероятности ρ позволяет рассчитывать средние значения функций, зависящих от p и q

$$\langle F(p, q) \rangle = \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (10)$$

Эргодная гипотеза.

Е. стр. 183-185.

С помощью фазового пространства описывается поведение равновесной системы во времени. Предполагается, что за определенное время система пройдет все точки фазового пространства, причем время нахождения в элементе объема будет пропорционально плотности вероятности.

В результате *среднее по времени* равно *среднему по ансамблю*:

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} F(t) dt}{t_2 - t_1} = \frac{\sum_i^n F(n)}{n} = \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (11)$$

Соотношение (11) называется *эргодической гипотезой*.

Примеры, иллюстрирующие смысл эргодической гипотезы.

Квазиклассическое приближение.

«Модернизируем» функцию плотности вероятности.

Согласно определению, перестановкой номеров частиц можно получить новую точку фазового пространства

$p_1q_1 p_2q_2 p_3q_3 \dots$ и $p_2q_2 p_1q_1 p_3q_3 \dots$ - разные точки фазового пространства, разные микросостояния.

Это означает, что частицы, входящие в систему, различимы. Избавимся от этого, поделив элементарный фазовый объем на $N!$. Это – формальный прием.

Кроме того, разделим элементарный объем фазового пространства на ячейки, размером h^{Nf} . Это – ещё один формальный прием. Деление на h^{Nf} позволяет сделать элемент объема *безразмерным*, и как бы начать вводить квантовые представления, уйти от непрерывного распределения частиц по координатам и импульсам. Микросостояния теперь – это не точки, непрерывно распределенные по фазовому объёму, а фазовые ячейки с «фазовым объемом»

h^{Nf} . В результате получаем

$$\Delta\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{N! \times h^{Nf}} \quad (11)$$

$\Delta\Omega$ - количество микросостояний в фазовом объёме $\Delta\Gamma$.

Преобразуем выражение для элемента вероятности

$$dw = \rho_c d\Gamma = N! h^{Nf} \rho_c \frac{dpdq}{N! h^{Nf}} = \rho_{cc} d\Omega \quad (12)$$

$\rho_{cc} = \rho_c \times N! \times h^{Nf}$ называется плотностью вероятности в квазиклассическом приближении. В дальнейшем мы будем использовать только ρ_{cc} и обозначать её буквой ρ .

Ансамбли.

Ансамбль – это множество точек в фазовом пространстве с заданной плотностью вероятности.

Рассмотрим *микроканонический ансамбль*.

Это ансамбль систем с постоянной энергией E_0 . Предполагается, что энергия системы может меняться в узком интервале от $E_0 - \Delta E$ до $E_0 + \Delta E$.

Для всех значений энергии в этом узком интервале, согласно (9), получим

$$\rho(p, q) = \rho(E_0(p, q)) = \text{const} \quad (13)$$

Все микросостояния системы в микроканоническом ансамбле (все ячейки в фазовом пространстве) равновероятны.

Поскольку интеграл от плотности вероятности по фазовому пространству равен единице, получаем

$$\int_{p, q} \rho d\Omega = 1 = \rho \times \Omega \quad (14)$$

Энтропию такого ансамбля определим, как

$$S = k \ln W = k \ln \Omega = -k \ln \rho(E_0(p, q)) \quad (15)$$

Введем функцию плотности вероятности по энергии:

$$f(E) = \rho(p, q) \frac{d\Omega}{dE} \quad (16)$$

$f(E)$ - плотность вероятности, зависящая не от координат и импульсов, а прямо от энергии. График зависимости $f(E)$ от E для микроканонического ансамбля приводится на рис.2.

Канонический ансамбль.

У. Гиббс ввел плотность вероятности для *канонического ансамбля*

$$\rho(p, q) = e^{-\alpha - \beta E(p, q)} \quad (17)$$

Обсуждение аргументации Гиббса.

Обоснование формулы (17).

С. стр. 74-77.

Пусть системы 1 и 2 слабо связаны и вместе образуют систему с постоянной энергией, то есть, микроканонический ансамбль.

Система 1 значительно больше, чем 2:

$$E = E(1) + E(2) = \text{const}, \quad E(1) \gg E(2), \quad N(1) \gg N(2)$$

$$dE = 0 = dE(1) = -dE(2) \quad (17)$$

Для элементов вероятности выполняется условие:

$$dw = dw(1)dw(2)$$

$$d w = \rho(p, q) d\Omega = \rho_1(p_1, q_1) d\Omega_1 \rho_2(p_2, q_2) d\Omega_2 \quad (18)$$

и, поскольку фазовые объемы *мультипликативны* ($d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2$), получаем:

$$\rho(p, q) = \rho_1(p_1, q_1) \rho_2(p_2, q_2)$$

$$\ln \rho(E(p, q)) = \ln \rho_1(E_1(p_1, q_1)) + \ln \rho_2(E_2(p_2, q_2)) \quad (19)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей уравнения (19) :

$$d \ln \rho(p, q) = \left(\frac{\partial \ln \rho_1(p_1, q_1)}{\partial E_1} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial \ln \rho_2(p_2, q_2)}{\partial E_2} \right) dE_2 = 0$$

Поскольку $dE_1 = -dE_2$

$$\left(\frac{\partial \ln \rho_1(p_1, q_1)}{\partial E_1} \right) dE_1 = \left(\frac{\partial \ln \rho_2(p_2, q_2)}{\partial E_2} \right) dE_2 \quad (20)$$

Энергия систем 1 и 2 может меняться, как угодно, но реально, поскольку 1 значительно больше, ее энергия постоянна, и производная в левой части берется в одной точке. Система 1 поддерживает постоянство производной, поэтому производная остается постоянной и в системе 2. Она не зависит от E_2 , хотя E_2 может меняться значительно. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln \rho_2(p_2, q_2)}{\partial E_2} \right) = \text{const} = -\beta \quad (21)$$

следовательно

$$d \ln \rho_2(p_2, q_2) = -\beta dE_2$$

и

$$\rho_2(p_2, q_2) = e^{-\alpha - \beta E_2(p, q)} \quad (22)$$

В дальнейшем будет показано, что параметр β прямо связан с температурой. «Большая система» 1 поддерживает β (т.е. температуру) постоянной. Система 1 - это термостат. Система 2 с плотностью вероятности (22) называется *каноническим ансамблем*. Это – «система в термостате».

Сумма по состояниям канонического ансамбля и т/д функции.

Пронормируем нашу плотность вероятности (Мы говорим теперь только о системе в термостате и можем опустить индексы «2»):

$$\int_{\Omega} \rho(p, q) d\Omega = 1 = \int_{\Omega} e^{-\alpha - \beta E(p, q)} d\Omega$$

$$1 = e^{-\alpha} \int_{\Omega} e^{-\beta E(p, q)} d\Omega; \quad \frac{1}{e^{-\alpha}} = e^{\alpha} = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p, q)} d\Omega = Z$$

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p, q)} \quad (23)$$

Z - это сумма (интеграл!) по состояниям, интеграл по состояниям канонического ансамбля, т.е. термодинамической системы. Интеграл Z можно заменить на сумму Z , т.е. перейти от классического и квазиклассического случая (непрерывное распределение по уровням энергии) – к квантовому (дискретная система уровней). Интеграл, это

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega \quad (24)$$

а сумма -

$$Z = \sum_{\Omega} z_i e^{-\beta E_i} \quad (25)$$

В (25) E_i - энергия i -ого уровня системы, Z_i - вырожденность этого уровня.

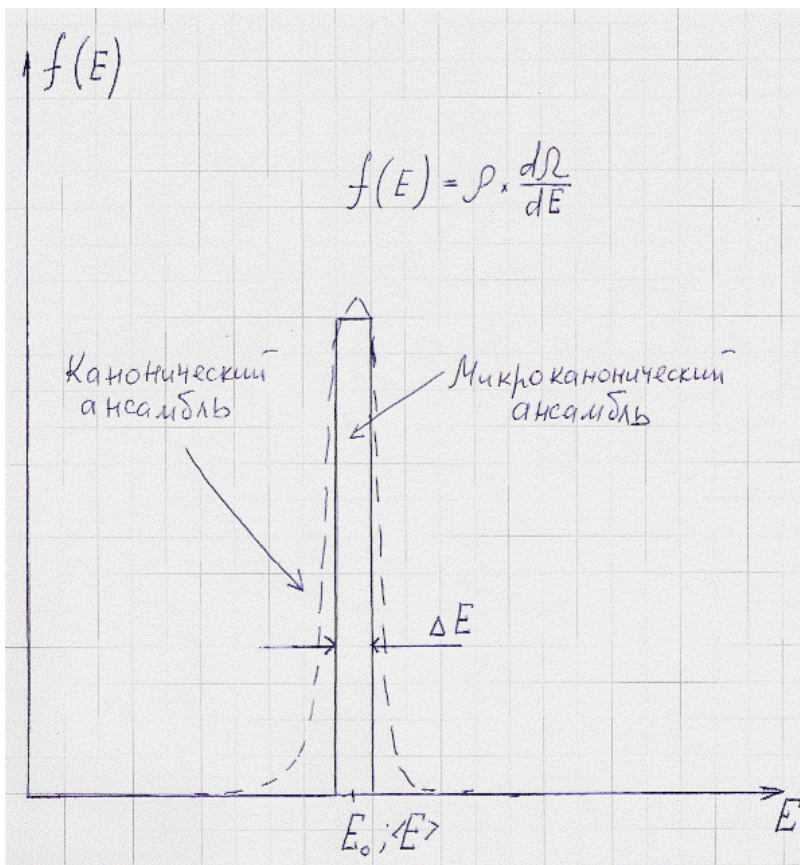


Рис. 2. Функция $f(E)$ для микроканонического и канонического ансамблей.

Энтропия в каноническом ансамбле.

П. стр. 210-214; С. 77-81.

Энтропия связана с количеством микросостояний. В микроканоническом ансамбле, когда вероятность всех микросостояний одинакова, эта связь определяется соотношением (15). Для канонического ансамбля плотность вероятности в разных точках фазового пространства различна. Для определения энтропии, Гиббс предложил использовать формулу (15), подставив туда *средний логарифм плотности вероятности*, в качестве меры энтропии:

$$S = k \ln W = -k \langle \ln \rho(p, q) \rangle \quad (26)$$

Посчитаем энтропию:

$$\begin{aligned} S &= -k \langle \ln \rho(p, q) \rangle = -k \int_{\Omega} \rho(p, q) \ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p, q)} d\Omega = \\ &= k \ln Z + \beta k \langle E(p, q) \rangle \end{aligned} \quad (27)$$

$\langle E \rangle$ - средняя энергия системы, аналог внутренней энергии системы U . В феноменологической термодинамике предполагалось, что параметры системы (например, температура T , объем V и числа молей n_i) однозначно задают U . В каноническом ансамбле при заданных параметрах возможны различные значения энергии. Внутренняя энергия U - это среднее значение. Правда, отклонения от среднего очень маловероятны. Плотность вероятности $f(E)$ для канонического ансамбля приведена на рис.2.

Поскольку $\rho(p, q)$ (см. уравнение (22)) – это экспонента, т.е. быстро убывающая

функция энергии, а производная $\frac{d\Omega}{dE}$ - быстро возрастающая функция энергии,

произведение

$$f(E) = \rho(p, q) \times \frac{d\Omega}{dE}$$

имеет острый максимум. Практически можно сказать, что в каноническом ансамбле реализуется только одна, средняя энергия, а остальные значения - маловероятны. Тогда:

$$\rho(\langle E \rangle) \Delta\Omega_{\text{эфф}} \approx 1 \quad (28)$$

Энтропия связана с «эффективным» объемом фазового пространства $\Delta\Omega_{\text{эфф}}$, где система обладает своей средней энергией. Тогда:

$$S = k \ln W = -k \langle \ln \rho(p, q) \rangle = k \ln \Delta\Omega_{\text{эфф}} = -k \ln \rho(\langle E(p, q) \rangle)$$

$$\langle \ln \rho(p, q) \rangle = \ln \rho(\langle E(p, q) \rangle) \quad (29)$$

Соотношения (28) и (29) оправдывают выбор Гиббса, т.е. соотношение (27).

Сравним выражение (27) для энтропии с формулой, известной из термодинамики:

$$F = U - TS; \quad S = -F/T + U/T \quad (30)$$

Формулы (27) и (30) совпадают, если предположить, что:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad F = -kT \ln Z, \quad (31)$$

Итак, получаем выражение для свободной энергии Гельмгольца через сумму по состояниям:

$$F = -kT \ln Z \quad (32)$$

Отсюда легко получить выражение «через Z » для энтропии:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad S = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (33)$$

теплоемкости:

$$\begin{aligned} c_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = \\ &= 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \quad (34)$$

и любой другой термодинамической функции.

Можно ли рассчитать абсолютные значения термодинамических функций?

Формула (32) позволяет рассчитать энергию Гельмгольца F с точностью до энергии нулевого уровня:

$$\begin{aligned}
 F &= -kT \ln Z = -kT \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d\Omega = -kT \ln e^{-\frac{E_0}{kT}} \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = \\
 &= -kT \times \left(-\frac{E_0}{kT} \right) - kT \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega; \\
 F - E_0 &= -kT \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = -kT \ln Z^*
 \end{aligned} \tag{34}$$

Третий закон.

Для энтропии вблизи абсолютного нуля:

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -\left(\frac{\partial (F - E_0)}{\partial T} \right)_V = k \ln Z^* + kT \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial T} \right)_V = \\
 &k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega + kT \left(\frac{\partial \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega}{\partial T} \right)_V
 \end{aligned} \tag{35}$$

В квантовом приближении можно заменить интеграл на бесконечную сумму:

$$k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = k \ln \sum_i z_i e^{-\frac{E_i-E_0}{kT}} = k \ln \sum_{i=1} \left(z_0 + z_i e^{-\frac{E_i-E_0}{kT}} \right) \tag{36}$$

Суммирование ведется по всем уровням, начиная с нулевого. У нулевого уровня показатель степени экспоненты равен нулю. У остальных при $T \Rightarrow 0$ показатель степени стремится к

«минус бесконечности», следовательно, каждая из экспонент, начиная с $i = 1$ стремится к нулю, и их сумма стремится к нулю. Получаем

$$k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = k \ln z_0 \quad (37)$$

Второе слагаемое в правой части уравнения (35) стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

В результате получаем:

$$S = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = k \ln z_0 \quad (38)$$

при $T \rightarrow 0$.

Если вырожденность основного уровня равна единице, то соблюдается Третий закон в форме Планка.

Дополнительное обсуждение статистической трактовки Третьего закона.

Переход от Z к Q .

Рассчитать Z для реальной системы трудно. Рассмотрим, однако, систему, в которой энергию E можно представить в виде суммы энергий отдельных частиц, составляющих систему.

Посчитаем сумму по состояниям Z такой системы на примере системы из двух частиц и двух уровней:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \times \frac{1}{h^6 2!} = \left\{ e^{-\frac{\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_2^{(1)}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1^{(1)} + \varepsilon_2^{(2)}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1^{(2)} + \varepsilon_2^{(1)}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1^{(2)} + \varepsilon_2^{(2)}}{kT}} \right\} \times \frac{1}{h^6 2!} =$$

$$\left\{ e^{-\frac{\varepsilon_1^{(1)}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1^{(2)}}{kT}} \right\} \times \frac{1}{h^3} \times \left\{ e^{-\frac{\varepsilon_2^{(1)}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^{(2)}}{kT}} \right\} \times \frac{1}{h^3} \times \frac{1}{2!} = \frac{Q^2}{2!} \quad (39)$$

Общая формула для N независимых частиц

$$Z = \frac{Q^N}{N!} \quad (40)$$

$Q = \sum_i z_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ - молекулярная сумма по состояниям. В показателе степени - энергии различных уровней молекулы.

Энергию частицы ε_i можно представить, как сумму отдельных видов энергии: поступательной, вращательной, колебательной, электронной

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}}$$

Предполагается, что различные виды движения не влияют друг на друга. Тогда для молекулярной суммы по состояниям частицы верно

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}$$

и

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}})^N}{N!} \quad (41)$$