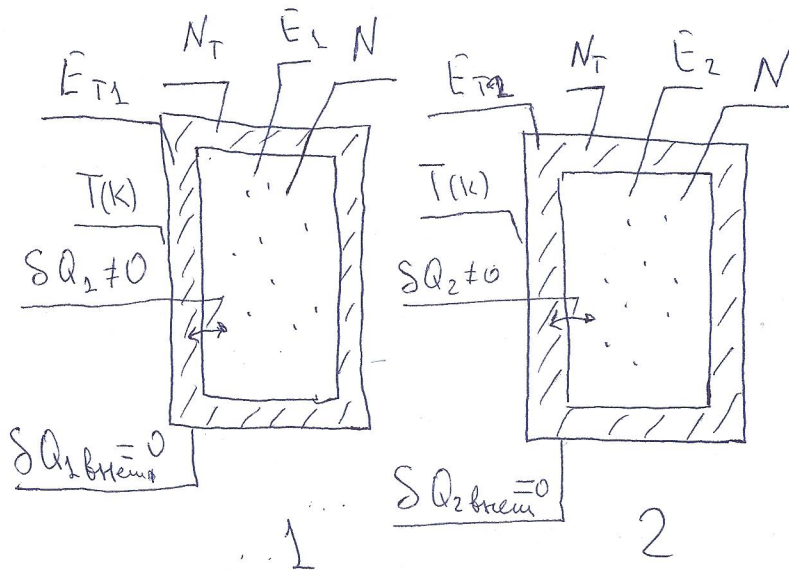


Канонический ансамбль Гиббса.

Определение



$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$$

$\vec{q}_i$ - радиус-вектор i частицы.

N - число частиц в полости канонического термостата.

N_T - число частиц в стенках канонического термостата.

$N_0 = N + N_T$ - полное число частиц в стенках и полости канонического термостата ($N \ll N_T$)

E_j - энергия частиц в полости j термостата

E_{Tj} - энергия частиц в стенках j термостата

$E_{0j} = E_j + E_{Tj}$ - полная энергия всех частиц в j элементе ансамбля

$$E \leq E_{0j} \leq E + \Delta E \quad (\Delta E \ll E)$$

Следствия определения канонического ансамбля Гиббса

а) $S Q_{j, \text{внеш}} = 0 \Rightarrow E_{0j} - \text{const}$

б) полное число частиц N_0 в каноническом термостате одно и то же.

в) $E \leq E_{0j} \leq E + \Delta E \quad (\Delta E \ll E)$

$\{a); б); в)\} \Rightarrow$ атомы в полости j термостата + атомы в стенках j термостата есть элемент микроканонического ансамбля Гиббса

Вывод: В основе канонического ансамбля Гиббса
лежит микроканонический ансамбль Гиббса.

Описание канонического ансамбля Гиббса.

Введем:

1) Динамические переменные для атомов
в полости термостата.

$$\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$$

N — число частиц в полости термостата.

2) фазовое пространство размерности $6N$.

Состояние частиц в полости канонического термостата
описывается точкой в фазовом пространстве размерности
 $6N$. Множество этих точек позволяет ввести плотность
точек в фазовом пространстве

$$\rho = \rho(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = ?$$

Исходная точка расчета $\rho = \rho(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$

~~Введем~~

атомы в стенках j термостата + атомы в полости j термостата
есть элемент микроканонического ансамбля Гиббса.

Введем

1) Динамические переменные микроканонического
ансамбля Гиббса

$$\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_0}; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{N_0}$$

2) фазовое пространство размерности $6N_0$

Вывод

Состояние элемента микроканонического ансамбля описывается точкой в фазовом пространстве размерности $6N_0$.

Плотность точек микроканонического ансамбля Гиббса есть

$$P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_0}; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_{N_0}) = \begin{cases} P_0 & \text{в } \Delta\Gamma \\ 0 & \text{вне } \Delta\Gamma \end{cases}$$

$\Delta\Gamma$ - объем фазового пространства в наикрайней точке

$$E \leq H(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_0}; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_{N_0}) \leq E + \Delta E (\Delta E \ll E)$$

Основная задача

$$P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_0}; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_{N_0}) \Rightarrow P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) \quad (N \ll N_0)$$

$$P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) = \int P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_0}; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_{N_0}) \prod_i d^3 \vec{q}_{i,T} d^3 \vec{p}_{i,T} =$$

$$\text{где } \prod_i d^3 \vec{q}_{i,T} d^3 \vec{p}_{i,T} = d\Gamma_T$$

$$= \int P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_0}; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_{N_0}) d\Gamma_T = P_0 \int d\Gamma_T = P_0 \Delta\Gamma_T$$

$$P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) = P_0 \Delta\Gamma_T$$

$$S_T = k_B \ln \Delta\Gamma_T \Rightarrow \frac{S_T}{k_B} = \ln \Delta\Gamma_T \Rightarrow \Delta\Gamma_T = e^{\frac{S_T}{k_B}}$$

$$S_T = S(E_T) = S(E_0 - E) = S(E_0) - \frac{\partial S}{\partial E} E = S(E_0) - \frac{E}{T}$$

$$\Delta N \ll N_0 \sim E \ll E_0; \quad E = H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)_{i=1 \dots N}$$

$$S_T = S(E_0) - \frac{H(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)}{T}$$

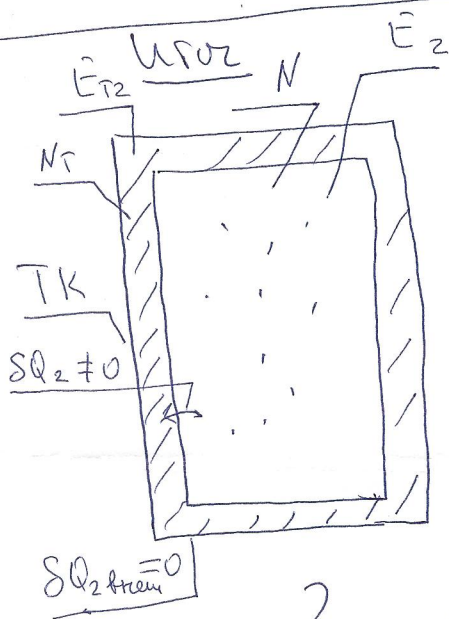
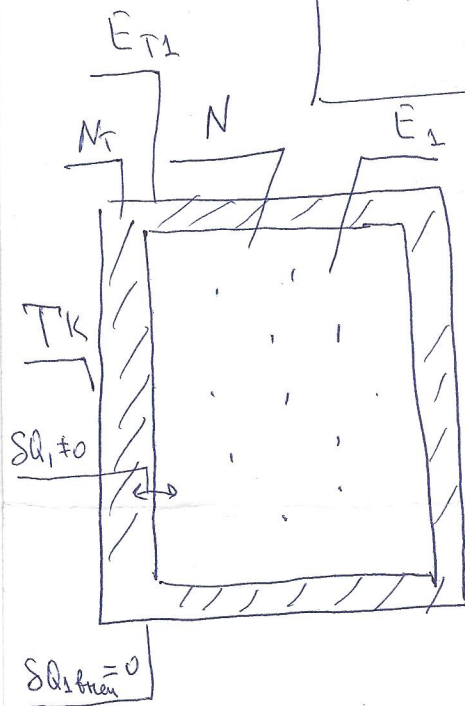
-4-

$$P(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \frac{S(E_0)}{K_B T} e^{-\frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{K_B T}} = A e^{-\frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{K_B T}}$$

$i=1 \dots N$

$$P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) = A e^{-\frac{H(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)}{K_B T}}$$

$N \ll N_0 = N + N_T$



$$H(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N)$$

$i=1 \dots N$

$$E \leq E_{oi} \leq E + \Delta E (\Delta E \ll E)$$



Размерность фазового пространства $6N$

$$P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) = A e^{-\frac{H(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)}{K_B T}}$$

A - нормировочная константа.

укажите нормировку.

$$\int P(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_N; \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) d\Gamma = 1$$

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i$$

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i \quad \left| \begin{array}{l} \text{h - величина, имеет} \\ \text{разрешения записи,} \end{array} \right.$$

h - величина, имеющая размерность гравитации.

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i - \text{размерная величина}$$

$$d\Gamma = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i - \text{разрешения записи.}$$

Т.к. $A > 0$, то $A = e^{\frac{F}{k_B T}}$

$$P(\vec{q}_i; \vec{p}_i) = e^{\frac{F - H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)}{k_B T}} \quad i = 1 \dots N$$

$$\int P(\vec{q}_i; \vec{p}_i) d\Gamma = 1 \Rightarrow \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{\frac{F - H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)}{k_B T}} \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i = 1$$

$$e^{\frac{F}{k_B T}} \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)}{k_B T}} \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i \right) = 1$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)}{k_B T}} \prod_{i=1}^N d^3\vec{q}_i d^3\vec{p}_i - \text{числ. интеграл}$$

$$e^{\frac{F}{k_B T}} Z = 1 \Rightarrow \frac{F}{k_B T} + \ln Z = 0; F = -k_B T \ln Z$$

Доказательство, что F - свободная энергия

$$F = -k_B T \ln Z$$

и

Доказательство

Предположим, что $F = -k_B T \ln Z$ - свободная энергия

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = +k_B \ln Z + k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$$F = U - TS$$

$$-k_B T \ln Z = U - k_B T \ln Z - \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$$\frac{1}{Z} = e^{\frac{F}{k_B T}}$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{k_B T}} \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i$$

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{k_B T}} \left(+ \frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{k_B T^2} \right) \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i$$

$$U = \frac{k_B T^2}{N! h^{3N}} e^{\frac{F}{k_B T}} \int e^{-\frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{k_B T}} \frac{H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{k_B T^2} \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i$$

$$U = \int e^{\frac{F - H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}{k_B T}} \underbrace{\frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i}_{dP} = \int H(\vec{q}_i, \vec{p}_i) P(\vec{q}_i, \vec{p}_i) dP$$

Расчет термодинамических функций в рамках
канонического ансамбля Гиббса.

$$H(\vec{q}_i; \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

$$1) \quad Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)}{k_B T}} \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i$$

$$2) \quad F = -k_B T \ln Z; \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}; \quad U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}$$

$$H = U + PV; \quad G = F + PV$$