

КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ ГИББСА КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ВСПОМНИМ ГАМИЛЬТОНОВУ МЕХАНИКУ

Описание механической системы в рамках гамильтоновой механики Обобщённые координаты

$q_1 = q_1(t), q_2 = q_2(t) \dots q_N = q_N(t)$ – обобщённые координаты,

N – число обобщённых координат (число степеней свободы),

$p_1 = p_1(t), p_2 = p_2(t) \dots p_N = p_N(t)$ – обобщённые импульсы,

$q_1(t), \dots, q_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t)$ – динамические переменные,

$H(q_i, p_i)$ – гамильтониан частиц.

Уравнения Гамильтона

$$\begin{cases} \dot{q}_i(t) = \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i(t) = -\frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i} \end{cases}$$

Начальные условия

$$q_{10} = q_1(t=0), \dots, q_{N0} = q_N(t=0), p_{10} = p_1(t=0), \dots, p_{N0} = p_N(t=0)$$

$$q_i = q_i(t), \quad p_i = p_i(t) \quad (t > 0)$$

Фазовое пространство

N – число обобщённых координат, фазовое пространство имеет размерность $2 \cdot N$

Состояние системы описывается точкой в фазовом пространстве

Координаты точки в фазовом пространстве $q_i = q_i(t), \quad p_i = p_i(t)$

Основная задача статистической физики равновесных систем (подход Гиббса)

$$H(q_i, p_i) \Rightarrow S, F, H, G$$

S – ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ,

F – СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ,

H – ЭНТАЛЬПИЯ,

G – ПОТЕНЦИАЛ ГИББСА.

Микроканонический ансамбль Гиббса

Микроканонический ансамбль Гиббса – это совокупность теплоизолированных систем. В микроканоническом ансамбле Гиббса теплообмен между частицами в полости каждого термостата и стенками термостата отсутствует. Как следствие этого энергия частиц в полости каждого термостата сохраняется. Все частицы в полости каждого термостата подчиняются законам классической физики. В каждом элементе ансамбля в полости каждого термостата находится одинаковое число частиц, а полная энергия частиц в полости термостата не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля к другому элементу микроканонического ансамбля Гиббса. Это обуславливает возможность применения микроканонического ансамбля Гиббса только к некоторым системам. Микроканонический ансамбль Гиббса применяется только к таким системам, где отсутствуют флуктуации энергии частиц в полости термостата и флуктуации числа частиц в полости термостата. Частицы в полости каждого термостата описываются одним гамильтонианом.

Характеристики микроканонического ансамбля Гиббса и выбор обозначений

Выбор обозначений

E_j – энергия частиц в полости j элемента ансамбля,

$$E \leq E_j \leq E + \Delta E \quad (\Delta E \ll E),$$

N – число частиц в полости каждого термостата (число частиц в полости термостата не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля к другому элементу ансамбля)

Гамильтониан классической системы частиц в термостате

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

Здесь N – число частиц в термостате каждого элемента ансамбля (N не меняется при переходе от одного элемента ансамбля к другому).

Следствия из определения микроканонического ансамбля Гиббса

1. Отсутствие теплообмена между частицами в полости каждого термостата и стенками термостата приводит к тому, что $E_j = \text{const}$.
2. Так как $E \leq E_j \leq E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$), то во всех элементах ансамбля устанавливаются одинаковые температуры.
3. Состоянию частиц в каждом элементе ансамбля Гиббса соответствует точка в фазовом пространстве, которая движется так, как предписывает гамильтонова механика.
4. Совокупности этих точек соответствует плотность точек в фазовом пространстве.
5. Для плотности точек в фазовом пространстве микроканонического ансамбля Гиббса выполняется теорема Лиувилля.

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}_{\text{кл}} = 0$$

Основные понятия микроканонического ансамбля Гиббса

1)

$$\Gamma(E, V) = \int_{H(q_i, p_i) \leq E} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$$

$\Gamma(E, V)$ – объём фазового пространства, в каждой точке которого $H(q_i, p_i) \leq E$

2)

$$\Delta\Gamma(E, V) = \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E (\Delta E \ll E)} dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$$

$\Delta\Gamma(E, V)$ – объём фазового пространства, в котором находятся точки, описывающие элементы микроканонического ансамбля Гиббса.

Дополнительные постулаты Гиббса для микроканонического ансамбля

1. $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ в $\Delta\Gamma$

2. Определение энтропии

$$S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E, V)$$

$$S(E, V) = k_B \ln \Delta\Gamma(E, V)$$

$$S(E, V) = k_B \ln \frac{\Delta\Gamma(E, V)}{\Delta E}$$

Следствия из дополнительных постулатов

1. возможность рассчитать температуру и термодинамические потенциалы

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad F = E - TS, \quad G = F + PV, \quad H = E + PV.$$

2. Плотность точек в фазовом пространстве для микроканонического ансамбля Гиббса

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ для микроканонического ансамбля Гиббса равна

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \begin{cases} \rho_0 & \text{в } \Delta\Gamma \\ 0 & \text{вне } \Delta\Gamma \end{cases}.$$

Канонический ансамбль Гиббса классических систем

Общая характеристика микроканонического и канонического ансамблей Гиббса классических систем

Микроканонический ансамбль Гиббса классических систем

В микроканоническом ансамбле Гиббса теплообмен между частицами в полости каждого термостата и стенками термостата отсутствует. Как следствие этого энергия частиц в полости каждого термостата сохраняется. Все частицы в полости каждого термостата подчиняются законам классической физики. В каждом элементе ансамбля в полости каждого термостата находится одинаковое число частиц, а полная энергия частиц в полости термостата не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля к другому элементу микроканонического ансамбля Гиббса. Это обуславливает возможность применения микроканонического ансамбля Гиббса только к некоторым системам. Микроканонический ансамбль Гиббса применяется только к таким системам, где отсутствуют флуктуации энергии частиц в полости термостата и флуктуации числа частиц в полости термостата. Частицы в полости каждого термостата описываются одним и тем же гамильтонианом.

Канонический ансамбль Гиббса классических систем

В каноническом ансамбле Гиббса возможен спонтанный обмен теплом между стенками термостата и веществом в полости термостата при неизменной температуре стенок термостата. Это возможно, когда энергия частиц в полости термостата E много меньше энергии частиц в стенках термостата E_T ($E \ll E_T$). Такой спонтанный обмен теплом между стенками термостата и веществом в полости термостата приводит к флуктуациям энергии частиц в полости термостата. Следует отметить, что обмен теплом между стенками термостата и внешней средой отсутствует в каноническом ансамбле Гиббса. Кроме того, полная энергия частиц в стенках и полости каждого элемента ансамбля Гиббса не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля Гиббса к другому. Число частиц N в полости каждого термостата и число частиц N_T в стенках каждого термостата не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля к другому. Все частицы в полости каждого термостата подчиняются законам классической физики. Частицы в полости каждого термостата описываются одним гамильтонианом.

Это обуславливает возможность применения канонического ансамбля Гиббса только к некоторым системам. Канонический ансамбль Гиббса применяется только к таким системам, где возможны флуктуации энергии частиц в полости термостата и отсутствуют флуктуации числа частиц в полости термостата.

**Характеристики канонического ансамбля Гиббса и выбор обозначений
Гамильтониан классической системы частиц в термостате**

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

Выбор обозначений

N – число частиц в полости термостата,

N_T – число частиц в стенках термостата j элемента (N_T не меняется при переходе от одного элемента ансамбля к другому),

$N_0 = N_T + N$ – общее число частиц в полости и стенках термостата j элемента,

N_0 – не зависит от номера элемента ансамбля j ,

E_j – энергия частиц в полости j элемента ансамбля,

E_{Tj} – энергия частиц в стенках термостата j элемента ансамбля,

$E_{0j} = E_j + E_{Tj}$ – полная энергия частиц в стенках и полости j элемента ансамбля,

$E \leq E_{0j} \leq E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$) (условия, накладываемые на E_{0j}),

δQ_j – тепло, отдаваемое стенками j термостата во внешнюю среду,

$\delta Q_j = 0$ (условия, накладываемые на δQ_j),

δN_{Tj} – число частиц, отдаваемое стенками j термостата во внешнюю среду,

$\delta N_{Tj} = 0$ (условия, накладываемые на δN_{Tj}).

Следствия определения канонического ансамбля Гиббса

1. Отсутствие теплообмена $\delta Q_j = 0$ между стенками каждого термостата и внешней средой приводит к тому, что E_{0j} полная энергия частиц в стенках и полости j элемента ансамбля сохраняется ($E_{0j} = \text{const}$),
2. Полное число частиц N_0 в каждом элементе ансамбля (стенки плюс полость) есть величина постоянная.
3. E_{0j} полная энергия частиц в стенках и полости j элемента ансамбля определяет условию $E \leq E_{0j} \leq E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$).

Условия 1, 2, 3 означают, что частицы в полости j элемента ансамбля плюс частицы в стенках j элемента ансамбля есть элемент микроканонического ансамбля Гиббса.

Динамические переменные этих атомов есть:

$$\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}. \quad (1)$$

Состояние элемента микроканонического ансамбля Гиббса описывается точкой в фазовом пространстве $6 \cdot N_0$ измерений. Плотность точек для микроканонического ансамбля Гиббса есть

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}) = \begin{cases} w. & E \leq E_{0j} \leq E + \Delta E \quad (\Delta E \ll E) \\ 0. & \end{cases} \quad (2)$$

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$ (2) является исходной точкой для исследования канонического ансамбля Гиббса классических систем.

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$ — известная функция.

Динамические переменные для частиц в полости термостата есть

$$\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N. \quad (3)$$

Эти динамические переменные задают точки в фазовом пространстве $6N$ измерений.

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ в этом фазовом пространстве есть неизвестная функция, которую нужно найти.

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}) \Rightarrow \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) (?)$$

Подход Гиббса для построения функции $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$

Искомую функцию $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ Гиббс представил, как результат усреднения известной функции $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$ по возможным координатам $\mathbf{q}_{iT}$ и импульсам $\mathbf{p}_{iT}$ частиц в стенках термостата

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \int \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}) d\Gamma_T, \quad (4)$$

где $d\Gamma_T = \prod d^3\mathbf{q}_{iT} d^3\mathbf{p}_{iT}$. Подстановка функции $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$

(2) в (4) позволяет представить функцию $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ в виде

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = w \Delta\Gamma_T, \quad (5)$$

где $\Delta\Gamma_T$ — объём фазового пространства, где содержатся состояния всех возможных конфигураций термостата. Поскольку $S(E, V) = k_B \ln \Delta\Gamma(E, V)$, то объём фазового пространства $\Delta\Gamma_T$ можно представить как

$$\Delta\Gamma_T = e^{\frac{S_T}{k_B}}. \quad (6)$$

Теперь

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = w e^{\frac{S_T}{k_B}}.$$

Энтропия термостата S_T зависит от энергии атомов E_T в стенках термостата. Причём $E_T = E_0 - E$, где E_0 – полная энергия частиц в полости термостата и в стенках термостата, E – полная энергия частиц в полости термостата. Таким образом,

$$S_T = S(E_0 - E). \quad (7)$$

Если $E \ll E_0$, то функцию $S(E_0 - E)$ можно разложить в степенной ряд

$$S(E_0 - E) = S(E_0) - \frac{\partial S}{\partial E} E, \quad (8)$$

где

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (9)$$

Теперь объём фазового пространства $\Delta\Gamma_T$ (6) можно представить в виде

$$\Delta\Gamma_T = \exp\left(\frac{S(N_0, E_0)}{k_B} - \frac{E}{k_B T}\right). \quad (10)$$

В качестве энергии частиц E в полости термостата полагается гамильтониан частиц в полости термостата

$$E = H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_2). \quad (11)$$

Это позволяет плотность точек в фазовом пространстве (5) записать как

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = w \exp\left(\frac{S(N_0, E_0)}{k_B} - \frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right). \quad (12)$$

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ в дальнейшем будем обозначать как $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$. Теперь плотность точек (12) можно записать как

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = A \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right). \quad (13)$$

Здесь A – нормировочная константа ($A > 0$). Это позволяет представить функцию $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ в виде

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \exp\left(\frac{F - H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right). \quad (14)$$

Здесь F играет роль нормировочной константы. Функция $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ (14) задаёт плотность точек в фазовом пространстве размерности $6N$.

Условие нормировки функции $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$

Условие нормировки функции $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ имеет вид

$$\int \rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma = 1, \quad (15)$$

где $d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i$, когда все N частиц в полости термостата каждого

элемента ансамбля одинаковые, h — константа, имеющая размерность действия.

Поскольку

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \exp\left(\frac{F - H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right).$$

Теперь условие нормировки (15) имеет вид

$$e^{\frac{F}{k_B T}} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i = 1. \quad (16)$$

Величину Z

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i \quad (17)$$

называют статистическим интегралом. Константа F , входящая в функцию $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ (14), связана со статистическим интегралом Z соотношением (16)

$$e^{\frac{F}{k_B T}} Z = 1. \quad (18)$$

Теперь константа F равна

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (19)$$

Доказательство, что константа F есть свободная энергия

Предположим, что константа $F = -k_B T \ln(Z)$ есть свободная энергия. Тогда энтропия S равна

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \ln(Z) + k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (20)$$

Свободная энергия задаётся формулой

$$F = U - TS, \quad (21)$$

где $F = -k_B T \ln(Z)$.

Подстановка в это выражение значения для свободной энергии F (19) и энтропии S (20) позволяет получить выражение для внутренней энергии U в термостате

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (22)$$

Покажем, что формула (22) допускает разумную (правильную) интерпретацию в рамках канонического ансамбля Гиббса, когда плотность точек $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ задаётся выражением

(14). Для этого, дифференцируя статистический интеграл Z (17), найдём величину $\frac{\partial Z}{\partial T}$, которая входит в формулу (22)

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \left(\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T^2} \right) \exp \left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T} \right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (23)$$

Согласно (18)

$$\frac{1}{Z} = e^{\frac{F}{k_B T}}. \quad (24)$$

Подставляя $\frac{1}{Z}$ (24) и $\frac{\partial Z}{\partial T}$ (23) в выражение для внутренней энергии U (22) имеем

$$U = \int H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \exp \left(-\frac{F - H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T} \right) \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (25)$$

Формулу (25) для внутренней энергии U можно представить как

$$U = \int H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma. \quad (26)$$

Это формула (26) допускает разумную интерпретацию, поскольку представляет внутреннюю энергию U в состоянии теплового равновесия как среднее значение гамильтониана в каноническом ансамбле Гиббса.

Общий подход расчёта термодинамических потенциалов в рамках канонического ансамбля Гиббса

1. Задать гамильтониан системы $H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$.

2. Рассчитать статистический интеграл

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i.$$

3. Найти термодинамические потенциалы

$$F = -k_B T \ln(Z) \text{ свободную энергию,}$$

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \text{ внутреннюю энергию,}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \text{ внутреннюю энергию и др.}$$