

**КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ
ГИББСА КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ
(примеры решения задач)**

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.

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

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

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

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

1. Идеальный газ

Гамильтониан идеального газа

$$H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2. \quad (1)$$

Здесь N – число частиц, $\mathbf{p}_i$ – импульс i частицы $(\mathbf{p}_i = \mathbf{x}^0 p_{ix} + \mathbf{y}^0 p_{iy} + \mathbf{z}^0 p_{iz})$ ($i = 1, 2, \dots, N$), p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} – декартовы проекции импульса i частицы $(-\infty < p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} < \infty)$, $\mathbf{q}_i$ – радиус-вектор i частицы $(\mathbf{q}_i = \mathbf{x}^0 q_{ix} + \mathbf{y}^0 q_{iy} + \mathbf{z}^0 q_{iz})$, q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} – декартовы проекции радиус-вектора i частицы $(0 \leq q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} \leq L)$. Последнее неравенство означает, что все частицы идеального газа двигаются в кубическом сосуде, ребро которого равно L .

Расчёт статистического интеграла

Явный вид гамильтониана идеального газа (1) позволяет провести расчёт статистического интеграла Z по формуле

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

Здесь h – постоянная имеющая размерность действия. Область интегрирования в интеграле (2) определяется неравенствами

$$\begin{cases} 0 \leq q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} \leq L \\ -\infty < p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} < \infty \end{cases}. \quad (3)$$

Подстановка гамильтониана (1) в статистический интеграл (2) позволяет представить статистический интеграл Z (2) в виде

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{1}{2mk_B T} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (4)$$

Поскольку подинтегральная функция в (4) не зависит от $\mathbf{q}_i$, то интегрирование по этой переменной приводит к следующему выражению

$$\int d^3 \mathbf{q}_i = \int_{q_{ix}=0}^{q_{ix}=L} \int_{q_{iy}=0}^{q_{iy}=L} \int_{q_{iz}=0}^{q_{iz}=L} dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} = L^3 = V.$$

Теперь статистический интеграл (4) имеет следующей вид

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \exp\left(-\frac{1}{2mk_B T} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2\right) \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{p}_i. \quad (5)$$

Последний интеграл (5) может быть представлен как трёхмерный интеграл в степени N

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3 \mathbf{p} \right)^N. \quad (6)$$

$$\int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3 \mathbf{p} = \int_{p_x, p_y, p_z = -\infty}^{p_x, p_y, p_z = \infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z =$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{p_x, p_y, p_z = -\infty}^{p_x, p_y, p_z = \infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z = \\
&= \int_{p_x = -\infty}^{p_x = \infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x \int_{p_y = -\infty}^{p_y = \infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mk_B T}\right) dp_y \int_{p_z = -\infty}^{p_z = \infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_z = \\
&= \left(\int_{p_x = -\infty}^{p_x = \infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x \right)^3. \\
&\quad \int_{x = -\infty}^{x = \infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \\
&\quad \int_{p_x = -\infty}^{p_x = \infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x = \sqrt{\pi 2mk_B T}. \\
&\quad \int \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3 \mathbf{p} = (\pi 2mk_B T)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

Формула (6) позволяет представить статистический интеграл Z для идеального газа в виде

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}. \quad (7)$$

Явное выражение статистического интеграла (7) дает возможность рассчитать все термодинамические потенциалы и получить уравнение состояния для идеального газа.

Расчёт внутренней энергии U

Внутренняя энергия U в состоянии термодинамического равновесия может быть рассчитана по формуле

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (8)$$

Подстановка выражения для статистического интеграла Z (7) в формулу (8) позволяет найти внутреннюю энергию идеального газа

$$U = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (9)$$

Расчёт свободной энергии

Свободная энергия F в состоянии термодинамического равновесия может быть рассчитана по формуле

$$F = -k_B T \ln(Z). \quad (9)$$

Подстановка выражения для статистического интеграла Z (7) в формулу (9) позволяет найти свободную энергию

$$F = -k_B T \ln\left(\frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}\right) = -k_B T \left(\ln\left(\frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}}\right) - \ln(N!) \right). \quad (10)$$

При больших N ($N \gg 1$) выражение для $\ln(N!)$ принимает вид

$$\ln(N!) = N \ln\left(\frac{N}{e}\right). \quad (11)$$

Это позволяет представить свободную энергию F при $N \gg 1$ в виде

$$F = -Nk_B T \left(\ln(V) + \frac{3}{2} \ln(T) - \ln(N) + a \right), \quad (12)$$

где $a = \ln \left(\frac{(2\pi m k_B)^{3/2} e}{h^3} \right)$.

Расчёт энтропии

Энтропия системы S в состоянии термодинамического равновесия может быть рассчитана по формуле

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (13)$$

Подстановка выражения для свободной энергии (12) в формулу (13) позволяет представить энтропию идеального газа в виде.

$$S = Nk_B \ln(V) + \frac{3}{2} Nk_B \ln(T) + c, \text{ где}$$

$$c = \frac{3}{2} Nk_B - Nk_B \ln(N) + Nk_B a.$$

Таким образом, если число частиц постоянно $N - const$ и велико $N \gg 1$, то энтропия S с точностью до константы c может быть представлена в виде

$$S = Nk_B \ln(V) + \frac{3}{2} Nk_B \ln(T) + c. \quad (14)$$

Уравнение состояния

Поскольку в состоянии термодинамического равновесия давление $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, то выражение для свободной энергии F (12) позволяет найти давление для идеального газа

$$P = \frac{Nk_B T}{V}$$

и получить уравнение состояния для идеального газа.

$$PV = Nk_B T. \quad (15)$$

Идеальный газ в однородном поле тяжести (метод канонического ансамбля Гиббса классических систем)

Газ находится в цилиндрическом сосуде, высота сосуда h , площадь основания сосуда S , ось цилиндра перпендикулярна основанию цилиндра и совпадает с осью z , сила тяжести направлена против оси z , число молекул газа равно N .

Гамильтониан молекул газа

$$H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + mgz_i \right). \quad (1)$$

Здесь m – масса молекулы, z_i – координата i молекулы относительно оси z ($0 \leq z_i \leq h$),

$\mathbf{p}_i = \mathbf{x}^0 p_{ix} + \mathbf{y}^0 p_{iy} + \mathbf{z}^0 p_{iz}$ – вектор импульса i молекулы ($-\infty \leq p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} \leq \infty$),

$\mathbf{q}_i = \mathbf{x}^0 q_{ix} + \mathbf{y}^0 q_{iy} + \mathbf{z}^0 z_i$ – радиус вектор i молекулы.

Статистический интеграл Z

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

Подстановка гамильтониана $H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ (1) в статистический интеграл (2) приводит к следующему к произведению интегралов.

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{i=N} S \int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + mgz_i \right) \right) dz_i d^3 \mathbf{p}_i. \quad (3)$$

Поскольку в каждом сомножителе (3) подинтегральные функции и пределы интегрирования одинаковы

$$\int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + mgz_i \right) \right) dz_i d^3 \mathbf{p}_i,$$

а отличаются только индексом i , то выражение для статистического интеграла (3) можно записать в виде четырёхмерного интеграла в степени N

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(S \int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + mgz \right) \right) dz d^3 \mathbf{p} \right)^N. \quad (4)$$

Здесь вектор $\mathbf{p}$ в декартовой системе координат имеет вид $\mathbf{p} = \mathbf{x}^0 p_x + \mathbf{y}^0 p_y + \mathbf{z}^0 p_z$. Как было отмечено выше, пределы интегрирования в (4) задаются условиями

$$\begin{cases} 0 \leq z \leq h \\ -\infty \leq p_x, p_y, p_z \leq \infty \end{cases}. \quad (5)$$

$$\begin{aligned} S \int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + mgz \right) \right) dz d^3 \mathbf{p} &= S \int \exp \left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T} \right) \exp \left(-\frac{mgz}{k_B T} \right) dz d^3 \mathbf{p} = \\ &= S \int \exp \left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T} \right) d^3 \mathbf{p} \int_{z=0}^{z=h} \exp \left(-\frac{mgz}{k_B T} \right) dz = \\ &= S \frac{k_B T}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \right) (2\pi mk_B T)^{3/2}. \end{aligned}$$

Интегрирование в указанных пределах (5) позволяет записать статистический интеграл в форме

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(S \frac{k_B T}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \right) (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N. \quad (6)$$

Расчёт внутренней энергии U

Внутренняя энергия U системы находится по стандартной формуле

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (7)$$

Для расчёта внутренней энергии U удобно представить статистический интеграл (6) в виде

$$Z = a T^{\frac{5}{2} N} \left(1 - e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \right)^N, \quad (8)$$

где a – величина, независящая от температуры T . Подстановка статистического интеграла Z (8) в формулу (7) позволяет найти внутреннюю энергию

$$U = \frac{5}{2} N k_B T - \frac{N m g h}{\exp\left(\frac{mgh}{k_B T}\right) - 1}. \quad (9)$$

а) Случай высоких температур (слабое поле тяжести) $\frac{mgh}{k_B T} \ll 1$. В этом случае

$$U = \frac{5}{2} N k_B T - \frac{N m g h}{1 + \frac{mgh}{k_B T} - 1} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (10)$$

Последняя формула (10) для внутренней энергии U позволяет найти теплоёмкость идеального газа C_v в однородном поле тяжести при постоянном объёме в случае высоких температур

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B. \quad (11)$$

Таким образом, в этом случае теплоёмкость исследуемого газа совпадает с теплоёмкостью идеального газа при отсутствии силы тяжести.

б) Случай низких температур (сильное поле тяжести) $1 \ll \frac{mgh}{k_B T}$. В этом случае внутренняя энергия газа U (9) принимает вид

$$U = \frac{5}{2} N k_B T. \quad (12)$$

Последняя формула (12) для внутренней энергии U позволяет найти теплоёмкость идеального газа C_v в однородном поле тяжести при постоянном объёме в случае низких температур

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2} N k_B. \quad (13)$$

Таким образом, в этом случае теплоёмкость исследуемого газа отличается от теплоёмкости идеального газа при отсутствии силы тяжести (11).

Свободная энергия F

Свободная энергия F задаётся формулой

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (14)$$

где статистический интеграл Z задаётся формулой (6).

а) **Случай слабого поля тяжести** $\frac{mgh}{k_B T} \ll 1$. В этом случае статистический интеграл (6) принимает вид

$$Z_0 = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(S \frac{k_B T}{mg} \left(1 - 1 + \frac{mgh}{k_B T} \right) (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(V (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N \quad (15)$$

Здесь $V = Sh$ – объём цилиндра, в котором находится газ. Следует отметить, в слабом поле тяжести статистический интеграл Z_0 (15) совпадает со статистическим интегралом для идеального газа при отсутствии поля тяжести.

б) **Случай сильного поля тяжести** $\frac{mgh}{k_B T} \gg 1$. В этом случае статистический интеграл (6) принимает вид

$$Z\left(\frac{mgh}{k_B T}\right) = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(V \frac{k_B T}{mgh} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N. \quad (16)$$

Сравнение формулы для Z_0 (15) и формулы для $Z\left(\frac{mgh}{k_B T}\right)$ (16) позволят найти между формулами для Z_0 и $Z\left(\frac{mgh}{k_B T}\right)$ элементарную связь

$$Z\left(\frac{mgh}{k_B T}\right) = Z_0 \left(\frac{k_B T}{mgh} \right)^N. \quad (17)$$

Последняя формула (17) а также общая формула для свободной энергии F (14) позволяет установить между свободной энергией идеального газа F_0 при отсутствии силы тяжести

$$F_0 = -k_B T \ln(Z_0) \quad (18)$$

и свободной энергией в сильном поле тяжести

$$F\left(\frac{mgh}{k_B T}\right) = -k_B T \ln\left(Z\left(\frac{mgh}{k_B T}\right)\right). \quad (19)$$

$$F\left(\frac{mgh}{k_B T}\right) = F_0 + \Delta F, \quad \text{где} \quad (20)$$

$$\Delta F = -Nk_B T \ln\left(\frac{k_B T}{mgh}\right). \quad (21)$$

Энтропия газа в сильном поле тяжести

Энтропия системы определяется по формуле

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (22)$$

Соотношение (20) позволяет установить связь между энтропией газа в сильном

$$S = -\frac{\partial F\left(\frac{mgh}{k_B T}\right)}{\partial T}$$

И слабом поле тяжести

$$S_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial T}.$$

Теперь приращение энтропии $S - S_0$ идеального газа при включении сильного поля тяжести можно найти по формуле

$$S - S_0 = -\frac{\partial \Delta F}{\partial T} = Nk_B \ln \left(\frac{k_B T}{mgh} \right) + const. \quad (23)$$

Последняя формула показывает, что при увеличении ускорения свободного падения g энтропия уменьшается.

Гармонический осциллятор в термостате (метод канонического ансамбля Гиббса классических систем)

Гамильтониан гармонического осциллятора

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} \quad (1)$$

Статистический интеграл Z и расчёт статистического интеграла

$$Z = \frac{1}{h} \int \exp\left(-\frac{H(q, p)}{k_B T}\right) dq dp. \quad (2)$$

Здесь q – координата осциллятора ($-\infty \leq q \leq \infty$), p – импульс осциллятора ($-\infty \leq p \leq \infty$), h – постоянная, имеющая размерность действия. Подстановка гамильтониана $H(q, p)$ (1) в статистический интеграл Z (2) приводит к взятию двойного интеграла

$$Z = \frac{1}{h} \int_{q=-\infty}^{q=\infty} \int_{p=-\infty}^{p=\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kq^2}{2k_B T}\right) dq dp,$$

который можно представить в виде произведения двух одномерных интегралов

$$Z = \frac{1}{h} \int_{q=-\infty}^{q=\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \int_{p=-\infty}^{p=\infty} \exp\left(-\frac{kq^2}{2k_B T}\right) dq.$$

$$\int_{x=-\infty}^{x=\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Это позволяет записать окончательное выражение для статистического интеграла

$$Z = 2\pi \frac{k_B T}{h\omega_0}, \quad \text{где } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3)$$

Энергия осциллятора в термостате

Энергия тепловых колебаний осциллятора U в термостате может быть найдена по стандартной формуле

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}. \quad (4)$$

Подстановка статистического интеграла Z (3) в формулу (4) позволяет найти энергию U осциллятора в термостате

$$U = k_B T. \quad (5)$$

Расчёт средней координаты $\langle q \rangle$, среднего импульса $\langle p \rangle$, среднего значения квадрата координаты $\langle q^2 \rangle$, среднего значения квадрата импульса $\langle p^2 \rangle$ осциллятора в термостате

Для расчёта средней координаты $\langle q \rangle$, среднего импульса $\langle p \rangle$, среднего значения квадрата координаты $\langle q^2 \rangle$, среднего значения квадрата импульса $\langle p^2 \rangle$ осциллятора в термостате при совершении осциллятором тепловых колебаний необходима плотность точек $\rho(q, p)$ осциллятора в фазовом пространстве в рамках канонического ансамбля Гиббса. Эта плотность точек задаётся формулой

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(q, p)}{k_B T}}. \quad (6)$$

Это позволяет рассчитать величины $\langle q \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle q^2 \rangle$, $\langle p^2 \rangle$ по формулам

$$\begin{cases} \langle q \rangle = \int q \rho(q, p) d\Gamma \\ \langle p \rangle = \int p \rho(q, p) d\Gamma \\ \langle q^2 \rangle = \int q^2 \rho(q, p) d\Gamma \\ \langle p^2 \rangle = \int p^2 \rho(q, p) d\Gamma \end{cases} \quad (7)$$

где $d\Gamma = \frac{1}{h} dq dp$.

Подстановка плотности точек $\rho(q, p)$ (6) позволяет рассчитать величины $\langle q \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle q^2 \rangle$, $\langle p^2 \rangle$ по формулам (7).

$$\begin{cases} \langle q \rangle = \frac{1}{Zh} \int_{q, p=-\infty}^{q, p=\infty} q \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kq^2}{2k_B T}\right) dq dp = 0 \\ \langle p \rangle = \frac{1}{Zh} \int_{q, p=-\infty}^{q, p=\infty} p \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kq^2}{2k_B T}\right) dq dp = 0 \\ \langle q^2 \rangle = \frac{1}{Zh} \int_{q, p=-\infty}^{q, p=\infty} q^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kq^2}{2k_B T}\right) dq dp = k_B T / k \\ \langle p^2 \rangle = \frac{1}{Zh} \int_{q, p=-\infty}^{q, p=\infty} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T} - \frac{kq^2}{2k_B T}\right) dq dp = mk_B T \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \int_{x=-\infty}^{x=\infty} x \exp(-\alpha x^2) dx &= 0 \\ \int_{x=-\infty}^{x=\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx &= ? \\ \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \exp(-\alpha x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \exp(-\alpha x^2) dx &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\ - \int_{x=-\infty}^{x=\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \end{aligned}$$

Последние формулы (8) для $\langle q^2 \rangle$ и $\langle p^2 \rangle$ позволяют найти средние значения потенциальной $\frac{k}{2} \langle q^2 \rangle$ и кинетической энергий $\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle$ осциллятора при совершении осциллятором тепловых колебаний в термостате

$$\frac{k}{2} \langle q^2 \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = k_B T / 2. \quad (9)$$

При этом согласно (9) средняя полная энергия осциллятора в термостате $\langle U \rangle$ задаётся формулой

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{k}{2} \langle q^2 \rangle = k_B T . \quad (10)$$

Сферический ротатор в термостате (Канонический ансамбль Гиббса классических систем)

Определение: материальная точка, двигающаяся по поверхности сферы, радиус которой равен R , называется сферическим ротатором. Силы трения отсутствуют. Сила тяжести отсутствует.

1. Ротатор в рамках механики Лагранжа

а) Функция Лагранжа

$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2(t) + \dot{y}^2(t) + \dot{z}^2(t))$ – кинетическая энергия точки,

$U = 0$ – потенциальная энергия точки,

$L = \frac{m}{2} (\dot{x}^2(t) + \dot{y}^2(t) + \dot{z}^2(t))$ – функция Лагранжа ротатора

$x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ – декартовы координаты точки,

б) Выбор обобщённых координат: $\theta = \theta(t)$, $\varphi = \varphi(t)$ – углы в сферической системе координат.

в) функция Лагранжа ротатора в сферической системе координат

$$\begin{cases} x(t) = R \sin(\theta(t)) \cos(\varphi(t)) \\ y(t) = R \sin(\theta(t)) \sin(\varphi(t)) \\ z(t) = R \cos(\theta(t)) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = R (\dot{\theta}(t) \cos(\theta(t)) \cos(\varphi(t)) - \dot{\varphi}(t) (\sin(\theta(t)) \sin(\varphi(t)))) \\ \dot{y}(t) = R (\dot{\theta}(t) \cos(\theta(t)) \sin(\varphi(t)) + \dot{\varphi}(t) \sin(\theta(t)) \cos(\varphi(t))) \\ \dot{z}(t) = -R \dot{\theta}(t) \sin(\theta(t)) \end{cases}$$

Функция Лагранжа ротатора в сферической системе координат имеет вид

$$L = \frac{m}{2} R^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta)$$

2. Ротатор в рамках механики Гамильтона

а) Обобщённые импульсы $\left(p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$

$$\left\{ p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mR^2 \dot{\theta}, \quad p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = mR^2 \dot{\varphi} \sin^2 \theta \right\} \Rightarrow \left\{ \dot{\theta} = \frac{p_\theta}{mR^2}, \quad \dot{\varphi} = \frac{p_\varphi}{mR^2 \sin^2 \theta} \right\}$$

б) Построение функции Гамильтона ротатора

$$H = p_\theta \dot{\theta} + p_\varphi \dot{\varphi} - L$$

Функция Гамильтона ротатора в сферической системе координат имеет вид

$$H(p_\theta, p_\varphi, \theta) = \frac{1}{2mR^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

2. Статистический интеграл Z для ротатора

$$Z = \frac{1}{h^2} \int \exp \left(-\frac{H(p_\theta, p_\varphi, \theta)}{k_B T} \right) d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi$$

Здесь $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $-\infty \leq p_\theta, p_\varphi \leq \infty$.

Интегрирование по переменным θ , φ , p_θ , p_φ в указанных выше интервалах приводит к следующему значению статистического интеграла для ротатора

$$Z = \frac{8\pi^2 m R^2}{h^2} k_B T$$

3. Энергия теплового движения U ротатора в термостате

Эта энергия может быть рассчитана по стандартной формуле

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

Газ из жёстких двухатомных молекул (метод канонического ансамбля Гиббса классических систем)

Жёсткая двухатомная молекула в рамках механики Лагранжа

$\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_1(t)$ – радиус-вектор 1 атома молекулы,

$\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_2(t)$ – радиус-вектор 2 атома молекулы,

$\mathbf{q}_1(t), \mathbf{q}_2(t)$ – обобщённые координаты молекулы,

$L = \frac{m_1}{2} \dot{\mathbf{q}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\mathbf{q}}_2^2$ – функция Лагранжа 2 атомной молекулы,

m_1 – масса 1 атома молекулы,

m_2 – масса 2 атома молекулы,

$\mathbf{r} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$ – вектор, проведённый от 1 атома к 2 атому молекулы,

Переход к новым координатам молекулы

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{q}_1 + m_2 \mathbf{q}_2}{m_1 + m_2} - \text{радиус-вектор центра инерции молекулы} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{q}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{M} \mathbf{r} \\ \mathbf{q}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{M} \mathbf{r} \end{array} \right.$$

Функция Лагранжа в новых переменных $(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

$$L = \frac{m_1}{2} \dot{\mathbf{q}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\mathbf{q}}_2^2 = \frac{M}{2} \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{\mu}{2} \dot{\mathbf{r}}^2, \text{ где}$$

$M = m_1 + m_2$ – масса молекулы,

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведённая масса молекулы.

Учёт условия жёсткости молекулы

$|\mathbf{r}| = l - \text{const}$ – условие жесткости молекулы

В этом случае $\mathbf{r} = x^0 r_x + y^0 r_y + z^0 r_z$, где

r_x, r_y, r_z – декартовы проекции вектора $\mathbf{r}$, для жёсткой молекулы

$r_x = l \sin \theta \cos \varphi, r_y = l \sin \theta \sin \varphi, r_z = l \cos \theta$, где θ, φ – углы, задающие ориентацию оси молекулы в сферической системе координат. Причём углы $\theta(t), \varphi(t)$ есть функции времени. Теперь вектор $\mathbf{r}$ можно представить

$$\mathbf{r} = l \left(x^0 \sin \theta \cos \varphi + y^0 \sin \theta \sin \varphi + z^0 \cos \theta \right),$$

а вектор $\dot{\mathbf{r}}$ равен

$$\dot{\mathbf{r}} = x^0 l (\dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi - \dot{\varphi} \sin \theta \sin \varphi) + y^0 l (\dot{\theta} \cos \theta \sin \varphi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \varphi) - z^0 l \dot{\theta} \sin \theta.$$

Последняя формула для $\dot{\mathbf{r}}$ позволяет найти $\frac{\mu}{2} \dot{\mathbf{r}}^2$. Эта часть кинетической энергии жёсткой двухатомной молекулы равна

$$\frac{\mu}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 = \frac{\mu}{2} l^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta).$$

Теперь функция Лагранжа $L = \frac{m_1}{2} \dot{\mathbf{q}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\mathbf{q}}_2^2$ в новых переменных $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}\}$ принимает вид

$$L = \frac{M}{2} \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{\mu}{2} l^2 (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta).$$

Анализ последней формулы позволяет сказать, что обобщёнными координатами жёсткой двухатомной молекулы являются: $\mathbf{R}(t)$ – радиус-вектор центра инерции молекулы, а также углы $\theta(t)$, $\phi(t)$, задающие ориентацию оси молекулы в сферической системе координат. Это позволяет дать описание молекулы в рамках механики Гамильтона.

Жёсткая двухатомная молекула в рамках механики Гамильтона

Обобщёнными импульсами молекулы являются $\mathbf{P}_R$, P_θ , P_ϕ

$$\mathbf{P} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}} = M \dot{\mathbf{R}}, \quad P_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \mu l^2 \dot{\theta}, \quad P_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = \mu l^2 \dot{\phi} \sin^2 \theta.$$

Последние формулы для обобщённых импульсов $\mathbf{P}$, P_θ , P_ϕ позволяют выразить обобщённые скорости $\dot{\mathbf{R}}$, $\dot{\theta}$, $\dot{\phi}$ через соответствующие обобщённые импульсы

$$\dot{\mathbf{R}} = \frac{1}{M} \mathbf{P}, \quad \dot{\theta} = \frac{1}{\mu l^2} P_\theta, \quad \dot{\phi} = \frac{1}{\mu l^2 \sin^2 \theta} P_\phi,$$

и даёт возможность найти функцию Гамильтона H

$$H = \dot{\mathbf{R}} \mathbf{P} + P_\theta \dot{\theta} + P_\phi \dot{\phi} - L.$$

Функция Гамильтона для жёсткой двухатомной молекулы имеет вид

$$H(\mathbf{P}, P_\theta, P_\phi, \theta) = \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\phi^2 \right).$$

Функция Гамильтона для газа из N жёстких не взаимодействующих между собой двухатомных молекул есть просто сумма гамильтонианов отдельных молекул

$$H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\phi_i}, \theta_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{1}{2M} \mathbf{P}_i^2 + \frac{1}{2\mu l^2} \left(P_{\theta_i}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} P_{\phi_i}^2 \right) \right).$$

Здесь θ_i , ϕ_i – углы, задающие ориентацию i молекулы в пространстве, P_{θ_i} , P_{ϕ_i} – соответствующие обобщённые импульсы.

Статистический интеграл Z для газа из N жёстких не взаимодействующих между собой двухатомных молекул

Статистический интеграл для исследуемой системы имеет вид

$$Z = \frac{1}{h^{5N} N!} \int \exp \left(- \frac{H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\phi_i}, \theta_i)}{k_B T} \right) \prod_i^N d^3 \mathbf{R}_i d^3 \mathbf{P}_i d\theta_i d\phi_i dP_{\theta_i} dP_{\phi_i} \text{ где}$$

где

$\mathbf{R}_i = \mathbf{x}^0 R_{ix} + \mathbf{y}^0 R_{iy} + \mathbf{z}^0 R_{iz}$ – радиус-вектор центра инерции i молекулы,

$\mathbf{P}_i = \mathbf{x}^0 P_{ix} + \mathbf{y}^0 P_{iy} + \mathbf{z}^0 P_{iz}$ – импульс i молекулы.

Область интегрирования в статистическом интеграле Z задаётся неравенствами

$$-\infty \leq P_{ix}, P_{iy}, P_{iz}, P_{\theta_i}, P_{\phi_i} \leq \infty, \\ 0 \leq R_{ix}, R_{iy}, R_{iz} \leq L,$$

$$0 \leq \theta_i \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi_i \leq 2\pi.$$

Здесь L – размер сосуда, в котором движутся молекулы. Подстановка функции Гамильтона $H(\mathbf{P}_i, P_{\theta_i}, P_{\varphi_i}, \theta_i)$ в выражение для статистического интеграла Z приводит к произведению двух величин $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{ud.} \mathbf{Z}_{ep.}$

$$\mathbf{Z}_{ud.} = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int \exp \left(-\frac{\mathbf{P}^2}{2Mk_B T} \right) d^3 \mathbf{R} d^3 \mathbf{P} \right)^N,$$

$$\mathbf{Z}_{ep.} = \left(\frac{1}{h^2} \int \exp \left(-\frac{1}{2\mu l^2 k_B T} \left(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\varphi^2 \right) \right) d\theta d\varphi dP_\theta dP_\varphi \right)^N,$$

где $\mathbf{Z}_{ud.} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}$ – статистический интеграл идеального газа точечных молекул,

$$\frac{1}{h^2} \int \exp \left(-\frac{1}{2\mu l^2 k_B T} \left(P_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} P_\varphi^2 \right) \right) d\theta d\varphi dP_\theta dP_\varphi = \frac{8\pi^2 m l^2}{h^2} k_B T -$$

статистический интеграл сферического ротатора. Расчёт статистического интеграла $\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{ud.} \mathbf{Z}_{ep.}$ газа жёстких двухатомных молекул позволяет найти, например, внутреннюю энергию этого газа

$$U = \frac{k_B T^2}{Z} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial T} = \frac{5}{2} k_B T.$$