

**КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ ГИББСА
КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ
(основные теоремы, строгие решения)**

О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ПО ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ В СОСТОЯНИИ ТЕПЛОВОГО РАВНОВЕСИЯ (МЕТОД КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ ГИББСА КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ)

ТЕОРЕМА: На каждую поступательную степень свободы классической системы в состоянии теплового равновесия приходится энергия $\frac{k_B T}{2}$.

. Гамильтониан классической системы

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

Здесь N – число частиц, $\mathbf{p}_i$ – импульс i частицы $(\mathbf{p}_i = x^0 p_{ix} + y^0 p_{iy} + z^0 p_{iz})$ ($i = 1, 2, \dots, N$), 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 $(\mathbf{q}_i = x^0 q_{ix} + y^0 q_{iy} + z^0 q_{iz})$, 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 .

Выбор новых обозначений

$$\mathbf{q}_i = x^0 q_i^1 + y^0 q_i^2 + z^0 q_i^3$$

$$\mathbf{p}_i = x^0 p_i^1 + y^0 p_i^2 + z^0 p_i^3$$

$$H(q_j^\beta, p_j^\beta) = \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + U(q_j^\beta), \quad (j = 1, \dots, N, \beta = 1, 2, 3) \quad (2)$$

Расчёт средней кинетической энергии, приходящейся на 1 поступательную степень свободы

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{2m} \text{ — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы.}$$

Эта энергия может быть найдена в рамках канонического ансамбля Гиббса классических систем по формуле

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{2m} = \int \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma, \quad \text{где} \quad (3)$$

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{j=1, \beta=1}^{j=N, \beta=3} dq_j^\beta dp_j^\beta \text{ — элемент объёма в фазовом пространстве,}$$

$$\rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \exp\left(-\frac{F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)}{k_B T}\right) \text{ — плотность точек в фазовом пространстве для}$$

канонического ансамбля Гиббса классических систем.

Вывод вспомогательных формул

1. Вспомогательная формула

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = \int p_i^\alpha \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (4)$$

Для доказательства формулы (4) учтём, что согласно (2) $\frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} = \frac{p_i^\alpha}{m}$, а это доказывает 1 вспомогательную формулу

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = \int p_i^\alpha \frac{p_i^\alpha}{m} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (5)$$

2. Вспомогательная формула

$$d\Gamma = dp_i^\alpha d\Gamma'. \quad (6)$$

Поскольку $d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{j=1, \beta=1}^{j=N, \beta=3} dq_j^\beta dp_j^\beta$, то $d\Gamma'$ получается из $d\Gamma$ путем исключения из $d\Gamma$ величины dp_i^α .

3. Вспомогательная формула

$$\frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = -k_B T \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \quad (7)$$

Для доказательства 3 вспомогательной формулы (7) учтём, что

$$\frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \exp\left(\frac{F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)}{k_B T}\right) \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha}. \quad (8)$$

Соотношение (8) позволяет утверждать, что 3 вспомогательная формула (7) справедлива.

4. Доказательство теоремы

Согласно 1 вспомогательной формуле

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = \int p_i^\alpha \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (9)$$

Учитывая 3 вспомогательную формулу (9) можно представить как

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = -k_B T \int p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (10)$$

С учётом 2 вспомогательной формулы (6) для $d\Gamma$ последний интеграл (10) можно представить в виде

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = -k_B T \int p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) p_i^\alpha d\Gamma'. \quad (11)$$

В выражении (11) можно взять интеграл по переменной p_i^α

$$\int_{p_i^\alpha = -\infty}^{p_i^\alpha = \infty} p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) p_i^\alpha dp_i^\alpha. \quad (12)$$

Интеграл (12) можно взять по частям

$$\int_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dp_i^\alpha = p_i^\alpha \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \Big|_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} - \int_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dp_i^\alpha \quad (13)$$

Используя явный вид плотности точек $\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ и явный вид гамильтониана (2) $H(q_j^\beta, p_j^\beta)$ можно найти, что

$$p_i^\alpha \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \Big|_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} = p_i^\alpha \exp \left(\frac{F}{k_B T} - \frac{H(q_j^\beta, p_j^\beta)}{k_B T} \right) \Big|_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} = 0. \quad (14)$$

Тогда интеграл (13) равен

$$\int_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dp_i^\alpha = - \int_{p_i^\alpha=-\infty}^{p_i^\alpha=\infty} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dp_i^\alpha. \quad (15)$$

Теперь интеграл (11) равен

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = -k_B T \int p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) p_i^\alpha d\Gamma' = k_B T \int \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) p_i^\alpha d\Gamma'. \quad (16)$$

Используя 2 вспомогательную формулу $dp_i^\alpha d\Gamma' = d\Gamma$, имеем

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{m} = k_B T \int \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (17)$$

Учитывая условие нормировки для плотности точек $\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ в каноническом ансамбле Гиббса классических систем

$$\int \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma = 1,$$

получаем значение средней кинетической энергии приходящуюся на 1 поступательную степень свободы в состоянии теплового равновесия

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{2m} = \frac{k_B T}{2}. \quad (18)$$

Примечание. Значение средней кинетической энергии приходящейся на 1 поступательную степень свободы для классических систем в состоянии теплового равновесия

$$\frac{\langle (p_i^\alpha)^2 \rangle}{2m} = \frac{k_B T}{2}$$

не зависит от вида потенциальной энергии $U(q_1, \dots, q_N)$ взаимодействующих частиц.

Средняя потенциальная энергия классической системы в состоянии термодинамического равновесия

Выбор обозначений

$U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ – потенциальная энергия системы

Гамильтониан классической системы

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

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.

Выбор новых обозначений

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{x}^0 q_i^1 + \mathbf{y}^0 q_i^2 + \mathbf{z}^0 q_i^3$$

$$\mathbf{p}_i = \mathbf{x}^0 p_i^1 + \mathbf{y}^0 p_i^2 + \mathbf{z}^0 p_i^3$$

$$H(q_j^\beta, p_j^\beta) = \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + U(q_j^\beta), \quad (j = 1, \dots, N, \beta = 1, 2, 3) \quad (2)$$

$H(q_j^\beta, p_j^\beta)$ – гамильтониан системы,

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{j=1, \beta=1}^{j=N, \beta=3} dq_j^\beta dp_j^\beta \text{ – элемент объёма в фазовом пространстве,}$$

$$\rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \exp \left(\frac{F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)}{k_B T} \right) \quad (3)$$

$\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ – плотность точек в фазовом пространстве для канонического ансамбля Гиббса классических систем, $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = U(q_j^\beta)$ – потенциальная энергия системы, $\langle U \rangle$ – среднее значение потенциальной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия

$$\langle U \rangle = \int U(q_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (4)$$

Дополнительные условия, накладываемые на функцию $U(q_j^\beta)$

$$\text{а) } \lim_{q_j^\beta \rightarrow \pm\infty} (U(q_j^\beta)) = \infty, \quad (5)$$

$$\text{б) } \nu U(q_j^\beta) = \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} q_i^\alpha \frac{\partial U}{\partial q_i^\alpha}. \quad (6)$$

Условие (6) есть определение однородной функции Эйлера.

Вывод вспомогательных формул
Вспомогательная формула

$$-k_B T \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \frac{\partial U(q_j^\beta)}{\partial q_i^\alpha}. \quad (7)$$

В справедливости формулы (7) можно убедиться путем дифференцирования функции $\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ (3).

$$\frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \left(-\frac{1}{k_B T} \right) \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} U(q_j^\beta), \quad (8)$$

Формула (8) совпадает с формулой (7).

Вспомогательная формула

$$d\Gamma = dq_i^\alpha d\Gamma'. \quad (9)$$

Поскольку $d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{j=1, \beta=1}^{j=N, \beta=3} dq_j^\beta dp_j^\beta$, то $d\Gamma'$ получается из $d\Gamma$ путем исключения из величины dq_i^α .

Вывод формулы для средней потенциальной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия

$$\langle U \rangle = \int U(q_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (10)$$

С учётом определения однородной функции Эйлера (6) выражение для средней потенциальной энергии $\langle U \rangle$ (10) можно записать в виде

$$\langle U \rangle = \frac{1}{V} \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \int q_i^\alpha \frac{\partial U}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (11)$$

Учитывая 1 вспомогательную формулу (7), выражение для $\langle U \rangle$ (11) можно представить как

$$\langle U \rangle = -\frac{k_B T}{V} \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \int q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (12)$$

Используя 2 вспомогательную формулу (9), представим среднюю потенциальную энергию $\langle U \rangle$ (12) в виде

$$\langle U \rangle = -\frac{k_B T}{V} \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \int q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha d\Gamma'. \quad (13)$$

В выражении (13) можно взять интеграл по переменной q_i^α

$$\int_{q_i^\alpha=-\infty}^{q_i^\alpha=\infty} q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha \quad (14)$$

по частям.

$$\int_{q_i^\alpha=-\infty}^{q_i^\alpha=\infty} q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha = q_i^\alpha \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \Big|_{q_i^\alpha=-\infty}^{q_i^\alpha=\infty} - \int_{q_i^\alpha=-\infty}^{q_i^\alpha=\infty} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha. \quad (15)$$

Используя явный вид плотности точек $\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ (3), явный вид гамильтониана (2) $H(q_j^\beta, p_j^\beta)$ и условие $\lim_{q_j^\beta \rightarrow \pm\infty} (U(q_j^\beta)) = \infty$ (5), можно найти, что

$$q_i^\alpha \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) \Big|_{q_i^\alpha=-\infty}^{q_i^\alpha=\infty} = 0. \quad (16)$$

Это даёт возможность представить интеграл (15) как

$$\int_{q_i^\alpha = -\infty}^{q_i^\alpha = \infty} q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha = - \int_{q_i^\alpha = -\infty}^{q_i^\alpha = \infty} \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha. \quad (17)$$

Подстановка (17) в (13) позволяет найти среднее значение потенциальной энергии

$$\langle U \rangle = \frac{k_B T}{\nu} \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \int \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) dq_i^\alpha d\Gamma'. \quad (18)$$

С учётом 2 вспомогательной формулы (9) величина $\langle U \rangle$ равна

$$\langle U \rangle = \frac{k_B T}{\nu} \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \int \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (19)$$

Учитывая условие нормировки для плотности точек $\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ в каноническом ансамбле Гиббса классических систем

$$\int \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma = 1,$$

получаем среднее значение потенциальной энергии системы в состоянии термодинамического равновесия

$$\langle U \rangle = \frac{k_B T}{\nu} \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} 1.$$

Учитывая, что

$$\sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} 1 = 3N,$$

Находим окончательное выражение для $\langle U \rangle$

$$\langle U \rangle = \frac{3Nk_B T}{\nu}. \quad (20)$$

Среднее значение потенциальной энергии $\langle U \rangle$ (20) справедливо только при выполнении дополнительных условий (5) и (6).

Флуктуации энергии в каноническом ансамбле Гиббса классических систем

В микроканоническом ансамбле Гиббса теплообмен между частицами в полости термостата и стенками термостата отсутствует. В каноническом ансамбле Гиббса возможен спонтанный обмен теплом между стенками термостата и веществом в полости термостата при неизменной температуре стенок термостата. Это возможно, когда число частиц в полости термостата N много меньше числа частиц в стенках термостата N_T ($N \ll N_T$). 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. Таким образом, отличие микроканонического ансамбля Гиббса от канонического ансамбля Гиббса заключается в том, в микроканоническом ансамбле отсутствуют флуктуации энергии частиц в полости. Это обуславливает возможность применения микроканонического ансамбля Гиббса только к некоторым системам. Микроканонический ансамбль Гиббса применяется только к таким системам, где отсутствуют флуктуации энергии.

Цель занятия: Рассчитать флуктуации энергии в каноническом ансамбле Гиббса.

Выбор обозначений

$U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ – потенциальная энергия системы

H – Гамильтониан классической системы

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

Здесь N – число частиц, $\mathbf{p}_i$ – импульс i частицы ($\mathbf{p}_i = x^0 p_{ix} + y^0 p_{iy} + z^0 p_{iz}$) ($i = 1, 2, \dots, N$), 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 ($\mathbf{q}_i = x^0 q_{ix} + y^0 q_{iy} + z^0 q_{iz}$), q_{ix}, q_{iy}, q_{iz} – декартовы проекции радиус-вектора i частицы.

Выбор новых удобных обозначений

$$\mathbf{q}_i = x^0 q_i^1 + y^0 q_i^2 + z^0 q_i^3$$

$$\mathbf{p}_i = x^0 p_i^1 + y^0 p_i^2 + z^0 p_i^3$$

$$H(q_j^\beta, p_j^\beta) = \sum_{i=1, \alpha=1}^{i=N, \alpha=3} \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + U(q_j^\beta), \quad (j = 1, \dots, N, \beta = 1, 2, 3) \quad (2)$$

$H(q_j^\beta, p_j^\beta)$ – гамильтониан системы,

$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{j=1, \beta=1}^{j=N, \beta=3} dq_j^\beta dp_j^\beta$ – элемент объёма в фазовом пространстве,

$$\rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \exp \left(\frac{F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)}{k_B T} \right) \quad (3)$$

$\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ – плотность точек в фазовом пространстве для канонического ансамбля Гиббса классических систем, $U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = U(q_j^\beta)$ – потенциальная энергия системы.

Основные понятия

Средняя энергия частиц $\langle H \rangle$ в каноническом ансамбле Гиббса

$$U = \langle H \rangle = \int H(q_j^\beta, p_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (4)$$

Дисперсия энергии $\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$ в каноническом ансамбле Гиббса

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \int (H(q_j^\beta, p_j^\beta) - \langle H \rangle)^2 \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (5)$$

Флуктуация энергии в каноническом ансамбле Гиббса

$$\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}. \quad (6)$$

Относительная флуктуация энергии в каноническом ансамбле Гиббса

$$\frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\bar{H}} \quad (7)$$

Вспомогательная формула 1

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2. \quad (8)$$

Для доказательства проведём тождественные преобразования

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle H^2 - 2H\langle H \rangle + \langle H \rangle^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - 2\langle H \rangle \langle H \rangle + \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2.$$

Вспомогательная формула 2

$$F = U + \theta \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (9)$$

где $\theta = k_B T$. Для доказательства (9) вспомним уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (10)$$

которое можно записать в виде

$$F = U + k_B T \frac{\partial F}{\partial k_B T}. \quad (11)$$

или

$$\theta \frac{\partial F}{\partial \theta} = F - \langle H \rangle$$

Последнее уравнение (11) совпадает уравнением (9).

Вспомогательная формула 3

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2). \quad (12)$$

Для доказательства формулы (12) воспользуемся формулой (4)

$$\langle H \rangle = \int H(q_j^\beta, p_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma \quad (13)$$

и выражением плотности точек $\rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$ (3), которую запишем в виде

$$\rho(q_j^\beta, p_j^\beta) = \exp \left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta) \right) \theta^{-1} \right). \quad (14)$$

Теперь среднее значение энергии $\langle H \rangle$ принимает вид

$$\langle H \rangle = \int H(q_j^\beta, p_j^\beta) \exp\left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right) d\Gamma. \quad (15)$$

Откуда

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \int H(q_j^\beta, p_j^\beta) \exp\left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right) d\Gamma. \quad (16)$$

Величина $\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right)$, стоящая под знаком интеграла, равна

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right) = \frac{\partial F}{\partial \theta} \theta^{-1} - \left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-2}. \quad (17)$$

Подстановка (17) в подинтегральную функцию (16) даёт возможность записать $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta}$ как

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \theta^{-2} \int \left(\theta \frac{\partial F}{\partial \theta} - \left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right) \right) H(q_j^\beta, p_j^\beta) \exp\left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right) d\Gamma. \quad (18)$$

Учитывая, что

$$\theta \frac{\partial F}{\partial \theta} = F - \langle H \rangle \text{ и } \exp\left(\left(F - H(q_j^\beta, p_j^\beta)\right)\theta^{-1}\right) = \rho(q_j^\beta, p_j^\beta)$$

Запишем выражение (18) как

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \int \left(H(q_j^\beta, p_j^\beta) - \langle H \rangle \right) H(q_j^\beta, p_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (19)$$

Последнее выражение (19) можно записать как сумму двух интегралов

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \int H^2(q_j^\beta, p_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma - \frac{1}{\theta^2} \int \langle H \rangle H(q_j^\beta, p_j^\beta) \rho(q_j^\beta, p_j^\beta) d\Gamma. \quad (20)$$

Соотношение (20) совпадает с формулой (12)

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \left(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \right).$$

Последняя формула и вспомогательная формула 1 (8) позволяет получить формулу для дисперсии энергии частиц в термостате в рамках канонического ансамбля Гиббса

$$\left\langle (H - \langle H \rangle)^2 \right\rangle = \theta^2 \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta}. \quad (21)$$

ПРИМЕЧАНИЕ. Формула (21) для дисперсии энергии частиц в каноническом ансамбле Гиббса справедлива для любой функции энергии взаимодействия $U(q_1, \dots, q_N)$ частиц в термостате.

Пример 1. Гармонический осциллятор.

В этом случае

$$\langle H \rangle = k_B T = \theta - \text{средняя энергия,}$$

$$\left\langle (H - \langle H \rangle)^2 \right\rangle = \theta^2 \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \theta^2 - \text{дисперсия,}$$

$$\frac{\sqrt{\left\langle (H - \langle H \rangle)^2 \right\rangle}}{\bar{H}} = 1 - \text{относительная флуктуация.}$$

Пример 2. Идеальный газ.

В этом случае

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} N \theta - \text{средняя энергия,}$$

$$\begin{aligned} \left\langle (H - \langle H \rangle)^2 \right\rangle &= \theta^2 \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \theta} = \frac{3}{2} N \theta^2 - \text{дисперсия,} \\ \frac{\sqrt{\left\langle (H - \langle H \rangle)^2 \right\rangle}}{\bar{H}} &\sim \frac{1}{\sqrt{N}} - \text{относительная флуктуация.} \end{aligned}$$