

Курс статфиза состоит из:

1) Классические идеальные газы. Будем, увы, повторять молекулу, решая уже решённые задачи (чего я терпеть не могу, но это требуют на экзамене), но и выведем формализм, который будем применять в дальнейшем.

2) Квантовые неидеальные газы. Будем исследовать электронный газ в металле

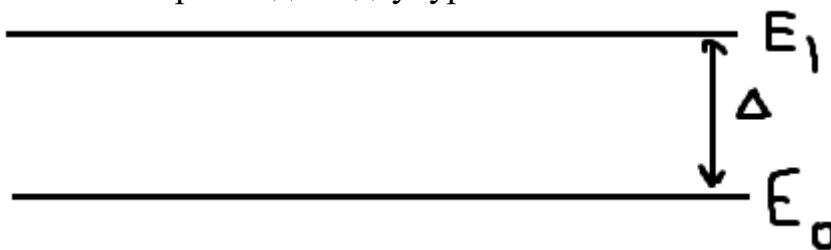
3) Неидеальные газы

Сразу оговоримся: здесь и далее до того момента, как я скажу, будем считать, что мы рассматриваем замкнутую систему из N частиц в объёме V при температуре θ . Теплообмен через стенки возможен (но частицы через стенки вылетать не могут).

Начнём с задачи 83 (в Квасникове она под номером №46), где мы будем использовать распределение Гиббса:

Задача 46. Определить вклад в свободную энергию и теплоемкость системы, обусловленный тем, что каждая частица системы может находиться на двух энергетических уровнях E_0 и $E_1 = E_0 + \Delta$, с единичными кратностями вырождения. Рассмотреть вопрос о возможности такой системе достичь состояний, которые характеризовались бы отрицательными значениями температуры.

Одна из самых простых и халявных задач, лишь только убрать слово «вклад» из названия. Просто дана двухуровневая система:



Найти среднее значение (матожидание) внутренней энергии и теплоёмкости, приходящейся на 1 молекулу.

Тут же пишем, основываясь на распределении Больцмана

$$w_0 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_0} = C$$
$$w_1 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_1} = C e^{-\Delta/\theta}$$

$$w_0 = \frac{1}{z_{\text{внутр}}} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta/\theta}},$$

$$w_1 = \frac{1}{z_{\text{внутр}}} e^{-\Delta/\theta} = \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}}$$

Из условия нормировки $w_0 + w_1 = 1$ получаем

Z – статсумма, коэф нормировки вероятности.

Тогда среднее значение внутренней энергии на молекулу:

$$\epsilon_{\text{внутр}} = E_0 w_0 + E_1 w_1 = \Delta \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}}$$

Чтобы найти теплоёмкость, продифференцируем по температуре:

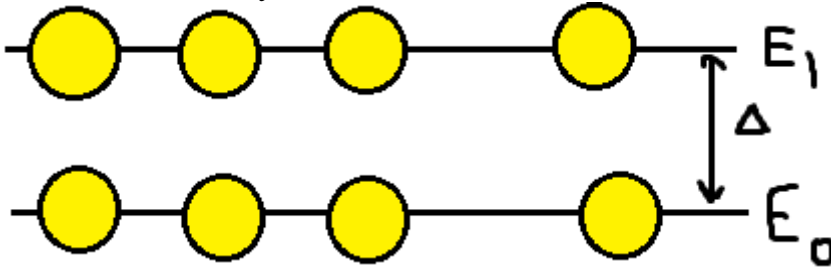
$$c_{\text{внутр}} = \frac{\partial \epsilon_{\text{внутр}}}{\partial \theta} = \left(\frac{\Delta}{2\theta} / \text{ch} \frac{\Delta}{2\theta} \right)^2.$$

Почти всё! Там в условии что-то ещё было про отрицательную температуру.
 Подставим-ка в формулы выше бесконечно высокую температуру $\theta \rightarrow +\infty$.
 Получим

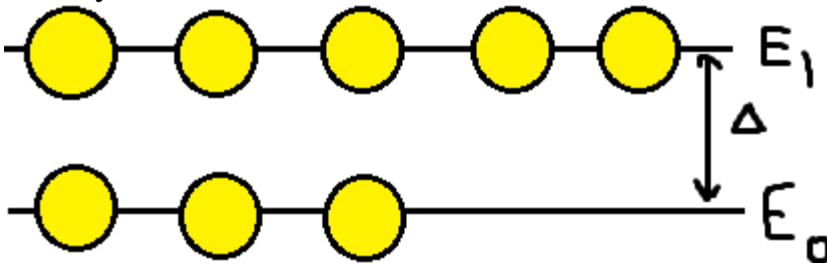
$$w_0 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_0} = w_1 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_1} = \frac{1}{2}$$

$$\langle E \rangle_{\text{одной молекулы}} = E_0 + \frac{\Delta}{2} < E_1$$

Вот это поворот! Оказывается, даже если мы нагреем систему до бесконечно высокой температуры, то нам не удастся засунуть на верхний уровень более половины молекул:



А что, если мы искусственно загоним на верхний уровень более половины молекул?

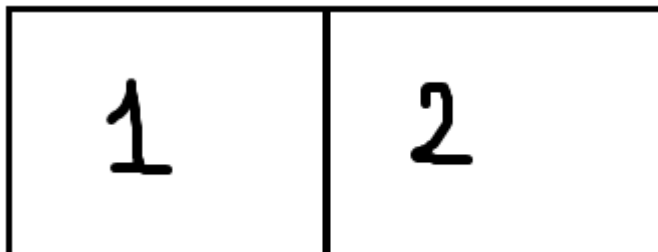


$$\epsilon_{\text{внутр}} = E_0 w_0 + E_1 w_1 = \Delta \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}}$$

В этом случае, по нашим формулам будет соответствовать $\theta < 0$! Хотя физически эта температура больше $+\infty$, потому что загоняет молекулы выше, чем $+\infty$.

Итак, мы решили очень поучительную задачу 83, а теперь давайте разберём вывод распределения Гиббса. Он требуется в теорвопросах 2 и 3.

Он на самом деле простой и основывается на фрактальной идее: распределение в части системы должно быть таким же, как и во всей системе:



$$E_1 + E_2 = E$$

С другой стороны, пусть системы 1 и 2 не взаимодействуют. Тогда вероятность, **что так сложится ситуация**, общей системы $p(E)$ равна произведению вероятностей $p_1(E_1) * p_2(E_2)$.

Получаем функциональное уравнение:

$$p(E_1 + E_2) = p_1(E_1) * p_2(E_2)$$

Я даже так напишу:

$$f(a + b) = f(a) * f(b)$$

Его решение – показательная функция: $f(x) = C_1^x$, или, по-другому переписав, $f(x) = \exp\left(\frac{x}{C_2}\right)$

Итак, $p(E) = e^{\frac{E}{C_2}}$. Константу C_2 по определению назовём $-\theta$. Перед нами статистическое определение температуры – как параметр распределения Гиббса. Итак,

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

Замечание 1. Иногда, чтобы избежать неудачного термина «чтобы случилось так», используют язык Г-шек: пускай у системы 1 есть Γ_1 способов принять энергию E_1 , у системы 2 есть Γ_2 способов принять энергию E_2 . Тогда $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$, ну а далее аналогично. Мне вероятностный язык кажется лучше.

Замечание 2. Какое у нас странное определение температуры вышло – как параметр распределения Гиббса! Давайте это обсудим подробнее:

Что такое температура в статистике?

Очень хочется ответить, что это мера внутренней энергии. Это очень соответствует нашим житейским представлениям: мы что-то нагрели, передали энергию => температура повысилась.

Это НЕВЕРНО!

Если бы это было бы так, то $E \sim \theta$ и было бы непонятно, зачем нам два дублирующих друг друга понятия.

Температура – это мера хаоса, мера того, насколько частицам «наплевать» на энергетические уровни.

Давайте возьмём пример из Excel для замкнутой системы с 10 уровнями и 1 частицей:

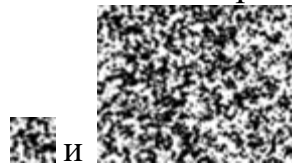
№ уровня	Энергия уровня	Температура										+	∞
		0	0,1	0,5	1	2	3	5	10	30	100		
9	9	0	8,2E-40	0,0000	0,0001	0,004	0,015	0,035	0,061	0,086	0,096	0,100	
8	8	0	1,8E-35	0,0000	0,0002	0,007	0,020	0,042	0,068	0,089	0,097	0,100	
7	7	0	4E-31	0,0000	0,0006	0,012	0,029	0,052	0,075	0,092	0,097	0,100	
6	6	0	8,8E-27	0,0000	0,0016	0,020	0,040	0,063	0,083	0,095	0,098	0,100	
5	5	0	1,9E-22	0,0000	0,0043	0,033	0,056	0,077	0,091	0,098	0,099	0,100	
4	4	0	4,2E-18	0,0003	0,0116	0,054	0,077	0,094	0,101	0,101	0,100	0,100	
3	3	0	9,4E-14	0,0021	0,0315	0,088	0,108	0,115	0,112	0,105	0,101	0,100	
2	2	0	2,1E-09	0,0158	0,0856	0,146	0,151	0,141	0,123	0,108	0,102	0,100	
1	1	0	4,5E-05	0,1170	0,2326	0,240	0,211	0,172	0,136	0,112	0,104	0,100	
0	0	1	0,99995	0,8647	0,6321	0,396	0,294	0,210	0,151	0,116	0,105	0,100	



Как мы видим, при малых θ частицы жмутся вниз, а при больших им становится наплевать на значения энергий и распределяются равномерно (вспомним фифти-фифти из задачи 83!)

Таблицу вы найдёте на гугл-диске, можете поиграться.

Так и хочется сказать, что температура – мера хаоса! Кто-то скажет: а как же энтропия? Ну вообще в статфизике (в отличие от термодинамики) она особо не

нужна. Но если интересно, энтропия отражает количественное содержание хаоса.



Вот для температуры, например, нет разницы между  и  (это ориентация спинов в кристалле, чёрный – по полю, белый – против, один пиксель – один спин). И там, и там хаос одинаков, но во втором примере тупо частиц больше (и энтропия там будет больше).

Можно сказать, что энтропия – количественная мера хаоса, а температура – качественная хаоса ☺

Отметим, как в новом свете начинает играть $\delta Q_{\text{подведённое}} = -Sd\theta$. Мы тратим энергию на снижение хаоса. Нам нужно проработать S (количественная мера хаоса) на $d\theta$ (небольшое снижение хаоса везде, в каждой точке). Если вы это поняли... вы наверняка прониклись ☺

Распределения Гиббса и Больцмана – в чём разница?

Студенты часто в них путаются, ведь формула одна и та же. Отличие в том, что к чему относится. Сначала формулировки, потом комментарии:

1) Распределение Гиббса:

Вероятность для **любой КЛАССИЧЕСКОЙ** системы принять состояние с энергией E равна

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

2) Распределение Больцмана:

Вероятность для **ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ (!) ИДЕАЛЬНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ системы** принять состояние с энергией E равна

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

3) Распределение Больцмана можно переписать через числа заполнения:

Среднее число частиц на уровне с энергией E **ИДЕАЛЬНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ** системы равно

$$n(E) = N * p(E) \Rightarrow n(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

Комментарий: зачем в 2) и 3) мы потребовали идеальность системы? А чтобы частицы не взаимодействовали между собой. Тогда каждую из них можно рассматривать как отдельную систему и применить к ней распределение Гиббса (т.е. п.1)

А вот Гиббс верен всегда – и для неидеальных систем. Но вот только и область применения у него соответствующая:

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

Надо брать всю систему, подставлять туда её энергию - как правило, в виде гамильтониана:

$$\text{вероятность}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{p}_n) \sim e^{-\frac{H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{p}_n)}{\theta}}$$

Т.е. туда надо только всю систему подставлять.

Но пока у нас будут идеальные системы – сначала классические, а потом квантовые. Так что можно вместо Гиббса пользоваться Больцманом. Оно гораздо удобнее:

$$\text{вероятность}(\vec{r}, \vec{p}) \sim e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{\theta}}$$

Ведь тут у нас импульс и координата всего 1-й частицы, а не дофига штук. Так гораздо удобнее! Больцмана мы будем в дальнейшем активно использовать.