

## 4.1 Квантовые системы

Перейдем теперь к системам, находящимся во взаимодействии со своим окружением. Пусть наша система является малой частью большой изолированной системы с энергией  $E_U$ , которая описывается микроканоническим ансамблем. Наша система может обмениваться энергией с внешним миром (своим дополнением до  $S \oplus W = U$ ). Будем считать:  $1 \ll N_S \ll N_W$ ;  $V_S \ll V_W$ . Энергию системы можно записать в виде суммы трех слагаемых:  $E_U = E_S + E_W + I_{SW}$ , где  $I_{SW}$  – энергия взаимодействия системы и мира. При разумных предположениях о потенциале межмолекулярного взаимодействия слагаемым  $I_{SW}$  можно пренебречь. Пусть модельный потенциал имеет вид

$$\varphi = \begin{cases} \infty, & r < d, \\ -\varphi_0, & d < r < R_0, \\ 0, & r > R_0 \end{cases} .$$

Оценим энергию взаимодействия молекул в объеме  $V$ :  $|I| \sim \varphi_0 \times (\text{число молекул}) \times (\text{максимальное число молекул в пределах радиуса действия сил притяжения}) \sim \varphi_0 n V R_0^3 / d_0^3$ . Так как кинетическая энергия пропорциональна числу молекул, а следовательно, объему  $V$  (при заданной плотности числа частиц), то  $E_S \sim V_S$ ,  $E_W \sim V_W$ . Для оценки  $I_{SW}$  заметим, что взаимодействуют молекулы из слоя толщиной  $R_0$  вблизи границы системы и мира; объем этого слоя  $\sim L_S^2 R_0$ , где  $L_S$  – линейный размер нашей системы. Поэтому для  $L_S \rightarrow \infty$   $|I_{SW}/E_S| \sim R_0/L_S \rightarrow 0$ , т. е. для больших систем  $E_U \cong E_S + E_W$ .

Теперь поставим задачу найти вероятность  $P_m$  нахождения системы в заданном квантовом состоянии  $m$ , если система представлена микроканоническим распределением. (О стационарных состояниях системы можно говорить лишь в силу пренебрежимости  $I_{SW}$ .)

Внешний мир может находиться в любом из состояний с энергиями между  $E_W = E_U - E_m$  и  $E_W + \Delta E$ ; число таких состояний обозначим через  $\Omega_W$ . Эта величина совпадает с числом таких конфигураций системы, в которых  $E_S = E_m$  и одновременно  $E_W = E_U - E_m$ . В силу прин-

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U - E_m; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)}. \quad (1)$$

Здесь  $\Omega_U(E_U; \Delta E)$  – статистический вес системы . Разложим  $\ln \Omega_W$  по степеням малой величины  $E_W - E_U = -E_m$  ( $E_m \ll E_W$ ), ограничиваясь линейным по  $E_m$  вкладом в окрестности  $E = E_U$ :

$$\ln \Omega_W(E_U - E_m; \Delta E) = \ln \Omega_W(E_U, \Delta E) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E} \right)_{E=E_U} E_m + \dots \quad (2)$$

Обозначим:

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E} \right)_{E=E_U}. \quad (3)$$

Подставив (2) в выражение для  $\ln P_m$ , найдем:

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)} \exp(-\beta E_m). \quad (4)$$

Введем обозначение

$$Z_N = \frac{\Omega_U(E_U; \Delta E)}{\Omega_W(E_U; \Delta E)},$$

и искомое распределение вероятностей, которое носит название канонического распределения Гиббса, примет вид

$$P_m = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta E_m), \quad (5)$$

где  $Z_N$  с учетом  $\sum_m P_m = 1$  можно переписать в виде

$$Z_N = \sum_m \exp(-\beta E_m). \quad (6)$$

Величину  $Z_N$  называют канонической статистической суммой; она зависит от  $\beta$  и внешних параметров (например  $V$ ). Индекс  $N$  в  $Z_N$  напоминает нам, что рассматриваемая система является закрытой, т. е.  $N_S = \text{const}$ .

ли шлон, которая позволяет найти термодинамический потенциал системы, а следовательно, и уравнения состояния.

Выражение (5) – это диагональные элементы матрицы плотности. В произвольном представлении (где  $\hat{H}$  не является диагональным) статистический оператор может быть записан как

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta \hat{H}), \quad (7)$$

где

$$Z_N = \text{Tr} \left( e^{-\beta \hat{H}} \right). \quad (8)$$

## 4.2 Квазиклассический предел

Используя ту же логику, что и в лекции 3 (п.3), можно осуществить переход  $\sum_m \rightarrow \int dX / (2\pi\hbar)^{\alpha N}$ , где  $\alpha$  – число внутренних степеней свободы частицы. Однако при этом необходимо еще учесть неразличимость частиц, которая приводит к тому, что конфигурации, полученные в результате  $N!$  перестановок частиц, являются эквивалентными и должны считаться за одну, поэтому

$$Z_N \rightarrow Z_N^{\text{кв.кл}} = \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta H(X)] dX / (2\pi\hbar)^{\alpha N} \quad (9)$$

и

$$P_m \rightarrow \varrho_N d\Gamma = \frac{1}{N! Z_N^{\text{кв.кл.}}} \exp[(-\beta H(X))] dX / (2\pi\hbar)^{\alpha N}. \quad (10)$$

Строго результаты (9), (10) могут быть получены с помощью разложения квантовой статсуммы (8) по степеням  $\hbar$  при  $\hbar \rightarrow 0$ .

## 4.3 Вычисление термодинамических величин

Мы еще ничего не сказали о параметре  $\beta$ , определение которого (3), по сути дела совпадает с выражением для обратной температуры (см.(3.6)). Рассмотрим две системы – 1 и 2, находящиеся в равновесии с большой

после установления равновесия будем считать независимыми.

$$P_{nm} = P_n P_m; \quad P_{nm} = \frac{1}{Z_N^{S_1 S_2}} \exp(-\beta E_{nm}) = \frac{1}{Z_{N_1}^{S_1}} \exp(-\beta_1 E_n) \frac{1}{Z_{N_2}^{S_2}} \exp(-\beta_2 E_m).$$

Считая  $E_{nm} = E_n + E_m$ , получим:  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$  и  $Z_N^{S_1 S_2} = Z_{N_1}^{S_1} \cdot Z_{N_2}^{S_2}$ . Первое подтверждает, что параметр  $\beta$  является температурным параметром, а последнее – что  $\ln Z_N^{S_1 S_2}$  есть аддитивная функция.

Возьмем в качестве исходного соотношения определение энтропии (3.5), в которое подставим каноническое распределение Гиббса:

$$S = -k \sum_m P_m \ln P_m = -k \sum_m P_m (-\beta E_m - \ln Z_N) = k\beta \sum_m P_m E_m + k \ln Z_N. \quad (11)$$

По основному постулату внутренняя энергия есть усредненная по ансамблю энергия системы  $U \equiv \langle E \rangle = \sum_m P_m E_m$ , и (11) переписется в виде

$$-(1/\beta) \ln Z_N = U - S/(k\beta).$$

В последнем можно узнать определение свободной энергии  $F = U - TS$ , если  $1/(k\beta) = T$  или  $\beta = 1/kT$  и

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N = -kT \ln Z_N. \quad (12)$$

То есть свободную энергию системы можем найти, вычислив статистическую сумму; вычисление же всех остальных термодинамических характеристик системы уже не представляет труда. Можно получить основное уравнение термодинамики, находя дифференциал энтропии в (11):

$$dS = Uk d\beta + k\beta dU + kd \ln Z_N. \quad (13)$$

Считая независимыми переменными  $\beta$  и  $V$ , найдем:

$$\begin{aligned} d \ln Z_N &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} d\beta + \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V} dV = \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_m (-E_m) \exp(-\beta E_m) d\beta + \frac{\beta}{Z_N} \sum_m \left( -\frac{\partial E_m}{\partial V} \right) \exp(-\beta E_m) dV = \\ &= -\langle E \rangle d\beta + \beta \left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle dV, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = \sum_m \left( -\frac{\partial E_m}{\partial V} \right) P_m -$$

средняя обобщенная (термодинамическая) сила, сопряженная объему, т. е. давление

$$P \equiv \left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle.$$

(Величину  $-\partial E_m/\partial V$  можно считать "парциальным" давлением, т. е. вкладом состояния  $m$  системы в давление.) Таким образом,

$$\frac{1}{\beta} d \ln Z_N = -\frac{1}{\beta} U d\beta + P dV.$$

Подставив последнее в (13), найдем:

$$\frac{1}{k\beta} dS = dU + P dV, \quad (15)$$

т. е. получим основное уравнение термодинамики, если  $1/\beta = kT$ .

Непосредственным вычислением можно показать, что

$$P = kT \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \quad \text{и} \quad S = \frac{\partial (kT \ln Z_N)}{\partial T},$$

что совпадает с термодинамическими определениями

$$P = -\partial F/\partial V, \quad S = -\partial F/\partial T, \quad \text{если} \quad F = -kT \ln Z_N.$$