5 Большой канонический ансамбль

Обобщим схему, которая привела к каноническому распределению Гиббса, на случай системы S, обменивающейся с внешним миром W не только энергией, но и веществом: т. е. число частиц N нашей системы теперь – переменная величина. Какова вероятность нахождения системы S в квантовом состоянии m с энергией E_{mN} и числом частиц N?

5.1 Большая статистическая сумма

Рассуждая так же как и в предыдущей лекции, в силу принципа равных априорных вероятностей напишем

$$P_{mN} = \frac{\Omega_W(E_U - E_{mN}, N_U - N)}{\Omega_U(E_U, N_U)} \tag{1}$$

и

$$\ln P_{mN} = \ln \Omega_W(E_U - E_{mN}, N_U - N) - \ln \Omega_U(E_U, N_U). \tag{2}$$

В силу $E_{mN} \ll E_U$, $N \ll N_U$ в разложении $\ln \Omega_W$ можно ограничиться слагаемыми $\sim (E_U - E_W) = E_{mN}$ и $\sim (N_U - N_W) = N$:

$$\ln \Omega_W(E_W, N_W) = \ln \Omega_W(E_U, N_U) + \frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E}(-E_{mN}) - \frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial N} N. \tag{3}$$

Обозначим:

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E}\right)_{E=E_U,\, N=N_U}, \ \gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial N}\right)_{E=E_U,\, N=N_U} \tag{4}$$

и подставим (3) в (2) и затем в (1). Окончательно искомое распределение вероятностей запишем в виде

$$P_{mN} = \frac{\exp(-\beta E_{mN} + \gamma N)}{\tilde{Z}}, \tag{5}$$

где $\tilde{Z}$ – большая статистическая сумма:

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m} \exp(-\beta E_{mN} + \gamma N). \tag{6}$$

Величина $\tilde{Z}$ является функцией параметров β, γ и V – $\tilde{Z} = \tilde{Z}(\beta, \gamma, V)$ и играет такую же важную роль, что и Z_N в каноническом ансамбле.

В произвольном (недиагональном) представлении матрица плотности может быть записана в виде

$$\hat{\varrho} = \frac{\exp(-\beta \hat{H} + \gamma \hat{N})}{\tilde{Z}}, \quad \text{где} \quad \tilde{Z} = Tr \exp(-\beta \hat{H} + \gamma \hat{N}).$$

В квазиклассическом приближении $P_{mN} \to \varrho dX/(2\pi\hbar)^{\alpha N}$, где

$$\varrho = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{\alpha N}} \frac{\exp(-\beta H(X) + \gamma N)}{\tilde{Z}} \; -$$

статистическая функция распределения большого канонического ансамбля, а

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \exp(-\beta H(X) + \gamma N) \frac{dX}{(2\pi\hbar)^{\alpha N}} \; -$$

соответствующая большая статсумма; ее можно записать еще и в таком виде:

$$\tilde{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \tag{7}$$

где $z = \exp(\gamma)$ – активность системы, а Z_N – каноническая статсумма.

Из (7) видно, что большую статистическую сумму $\tilde{Z}$ можно рассматривать как производящую функцию по отношению к канонической статсумме Z_N, т. е.

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{\partial^N \tilde{Z}}{\partial z^N} \right)_{z=0}.$$

Если $\tilde{Z}$ является регулярной функцией в комплексной плоскости z, то в силу интегральной формулы Коши для производной

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint\limits_C \frac{\tilde{Z}}{z^{N+1}} dz,$$

где замкнутый контур C охватывает точку $z = 0$.

5.2 Вычисление термодинамических величин

Выясним прежде всего смысл параметров β и γ, введенных соотношениями (4). Для β имеем то же определение, что и в случае канонического ансамбля, т.е. $\beta = 1/kT$. Определение же γ наводит на мысль о связи этой величины с химическим потенциалом, поскольку параметр характеризует, в некотором смысле, интенсивность обмена частицами нашей системы с внешним миром (относительную скорость изменения статистического веса Ω_W с изменением N).

Рассмотрим две подсистемы – S_1 и S_2 – нашей системы, находящиеся в состоянии равновесия друг с другом и с термостатом–резервуаром W. В силу статистической независимости $P_{mN} = P^{S_1}_{m_1N_1} \cdot P^{S_2}_{m_2N_2}$. Пренебрегая энергией взаимодействия подсистем S_1 и S_2, имеем: $E_{mN} = E_{m_1N_1} + E_{m_2N_2}$, где $N = N_1 + N_2$. Подставляя эти соотношения в (5), получим

$$\frac{1}{\tilde{Z}} \exp(-\beta E_{mN} + \gamma N) = \frac{1}{\tilde{Z}^{S_1}} \exp(-\beta_1 E_{m_1N_1} + \gamma_1 N_1) \cdot \frac{1}{\tilde{Z}^{S_2}} \exp(-\beta_2 E_{m_2N_2} + \gamma_2 N_2).$$

Отсюда $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ и $\tilde{Z} = \tilde{Z}^{S_1} \cdot \tilde{Z}^{S_2}$, т. е. γ как и β является интенсивным параметром, а $\ln \tilde{Z}$ – аддитивной величиной:

$$\ln \tilde{Z} = \ln \tilde{Z}^{S_1} + \ln \tilde{Z}^{S_2}.$$

Покажем, что $-1/\beta \ln \tilde{Z}$ представляет большой потенциал системы, а $\gamma = \beta\mu$. Так как

$$S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m P_{mN} \ln P_{mN} = -k \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m P_{mN}(-\beta E_{mN} + \gamma N - \ln \tilde{Z}) =$$

$$= -k\gamma\langle N\rangle + k\beta\langle E\rangle + k \ln \tilde{Z},$$

то

$$-\frac{1}{\beta} \ln \tilde{Z} = \langle E\rangle - \frac{1}{k\beta} S - \frac{\gamma}{\beta}\langle N\rangle, \tag{8}$$

где

$$\langle E\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m E_{mN} P_{mN} \quad \text{– средняя энергия системы;}$$

$$\langle N\rangle = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m NP_{mN}$$ – среднее число частиц в системе.

По основному постулату статистической физики $U \equiv \langle E\rangle$ и (число молей$\times N_A$) $\equiv \langle N\rangle$ или $\langle N\rangle/V \equiv n$ – плотность числа частиц. Первые два слагаемые в (8) дают свободную энергию: $\langle E\rangle - S/k\beta = U - TS = F$, если $\beta = 1/kT$, т. е. (8) представляет выражение для большого термодинамического потенциала $J = F - \mu\langle N\rangle$, где $J = -\ln\tilde{Z}/\beta$ и $\gamma = \mu/kT$.

Убедимся, что $d(-\frac{1}{\beta}\ln\tilde{Z})$ является дифференциалом большого потенциала, рассматривая $\tilde{Z} = \tilde{Z}(z,\beta,V) = \sum\limits_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta,V)$:

$$d(-\frac{1}{\beta}\ln\tilde{Z}) = -\frac{1}{\beta}d\ln\tilde{Z} + \frac{1}{\beta^2}\ln\tilde{Z}d\beta, \qquad (9)$$

$$d\ln\tilde{Z} = \frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial z}dz + \frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial\beta}d\beta + \frac{\partial\ln\tilde{Z}}{\partial V}dV = \frac{\sum\limits_N Nz^{N-1}Z_N}{\sum\limits_N z^N Z_N}dz +$$

$$+\frac{\sum\limits_N\sum\limits_m(-E_{mN}z^N\exp(-\beta E_{mN})}{\sum\limits_N z^N Z_N}d\beta + \beta\frac{\sum\limits_N\sum\limits_m z^N\exp(-\beta E_{mN})(-\partial E_{mN}/\partial V)}{\sum\limits_N z^N Z_N}dV =$$

$$= \sum_N\sum_m NP_{mN}\frac{dz}{z} - \sum_N\sum_m E_{mN}P_{mN}d\beta + \beta\sum_N\sum_m(-\partial E_{mN}/\partial V)P_{mN}dV =$$

$$= \langle N\rangle\frac{dz}{z} - \langle E\rangle d\beta + \beta PdV. \qquad (10)$$

Здесь

$$P = \langle -\frac{\partial E}{\partial V}\rangle \equiv \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m(-\partial E_{mN}/\partial V)P_{mN}$$ – давление системы.

Подставив (10) и (8) в (9), получим:

$$d(-\ln\tilde{Z}/\beta) = -\langle N\rangle d\ln z/\beta + \langle E\rangle d\beta/\beta - PdV + (-\langle E\rangle/\beta + S/k\beta^2 + \gamma\langle N\rangle/\beta)d\beta =$$

$$= (-\langle N\rangle d\ln z/\beta - PdV + Sd\beta/k\beta^2 + \gamma\langle N\rangle/\beta)d\beta.$$

Так как $d\ln z = d(\beta\mu) = \beta d\mu + \mu d\beta$ и $d\beta = -k\beta^2 dT$, то

$$d(-\ln \tilde{Z}/\beta) = -\langle N\rangle d\mu - PdV - SdT. \qquad (11)$$

Справа в (11) – известное из термодинамики выражение для дифференциала большого потенциала $J = J(T, V, \mu)$, поэтому, действительно,

$$J = -kT\ln\tilde{Z}.$$

5.3 Метод наиболее вероятного распределения

Большое каноническое распределение (так же, как и каноническое) можно построить, используя более явно понятие ансамбля и предположение о том, что равновесному состоянию системы отвечает наиболее вероятная конфигурация ансамбля или максимум числа способов распределения полной энергии ансамбля $\tilde{E} = \text{const}$ и полного числа частиц $\tilde{N} = \text{const}$ среди копий нашей системы. Последние можно разбить на группы по ν_{mN} систем в каждой, где двойной индекс означает, что экземпляр (копия) нашей системы находится в состоянии с энергией E_{mN} и числом N.

Так как

$$\tilde{N} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m \nu_{mN}\cdot N;\ \ \tilde{E} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m \nu_{mN}\cdot E_{mN};\ \ \nu = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m \nu_{mN}, \qquad (12)$$

то общее число таких различимых конфигураций равно числу разбиений полного числа экземпляров системы в ансамбле ν ($\nu \to \infty$) на группы по ν_{mN} экземпляров в каждой:

$$\tilde{\Omega} = \frac{\nu!}{\prod\limits_{m,N}\nu_{mN}!}.$$

Предполагая $\nu_{mN} \gg 1$ и используя формулу Стирлинга $\ln\nu! \simeq \nu\ln(\nu/e)$, для $\ln\tilde{\Omega}$ получим

$$\ln\tilde{\Omega} = \nu\ln(\nu/e) - \sum_{N=0}^{\infty}\sum_m \nu_{mN}\ln(\nu_{mN}/e). \qquad (13)$$

Чтобы найти наиболее вероятную конфигурацию ансамбля, нужно отыскать максимум $\ln\tilde{\Omega}$ при условиях (уравнениях связи) (12). Задача исследования на условный экстремум сводится к задаче нахождения безусловного экстремума вспомогательной функции $\Phi = \ln\tilde{\Omega} + \alpha\nu - \beta\tilde{E} + \gamma\tilde{N}$ ($\alpha,\ \beta,\ \gamma$ – неопределенные множители Лагранжа, которые должны обеспечивать обращение в нуль коэффициентов при вариациях зависимых переменных):

$$\delta\Phi = \delta\ln\tilde{\Omega} + \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{m}\left(\alpha - \beta E_{mN} + \gamma N\right)\delta\nu_{mN} = 0; \tag{14}$$

$$\delta\ln\tilde{\Omega} = \sum_{N}\sum_{m}\frac{\partial\ln\tilde{\Omega}}{\partial\nu_{mN}}\delta\nu_{mN} = -\sum_{N}\sum_{m}\ln\nu_{mN}\delta\nu_{mN}. \tag{15}$$

Подставляя (15) в (14) и приравнивая к нулю коэффициенты при $\delta\nu_{mN}$, получим набор ν_{mN}, обеспечивающий максимум $\ln\tilde{\Omega}$:

$$\nu_{mN} = \exp\left(\alpha - \beta E_{mN} + \gamma N\right)$$

Под вероятностью того, что наша система находится в (m, N)–состоянии, будем понимать относительное число таких экземпляров в ансамбле:

$$P_{mN} = \frac{\nu_{mN}}{\nu} = \frac{1}{\nu}\exp\left(\alpha - \beta E_{mN} + \gamma N\right).$$

Используя условие нормировки $\sum\limits_{m,N} P_{mN} = 1$, избавимся от α и получим большое каноническое распределение в уже известной нам форме (5):

$$P_{mN} = \frac{1}{\tilde{Z}}\exp\left(-\beta E_{mN} + \gamma N\right).$$

5.4 Теорема Нернста

Определим энтропию системы как логарифм "статистического веса" ансамбля (как изолированного объекта), отнесенный к одному экземпляру

$$S = \frac{k\ln\widetilde{\Omega}}{\nu}.$$

Подставив сюда $\ln \widetilde{\Omega}$ из (13), получим уже известное нам выражение для энтропии

$$S = -k \sum_N \sum_m \frac{\nu_{mN}}{\nu} \ln\Big(\frac{\nu_{mN}}{\nu}\Big) = -k \sum_N \sum_m P_{mN} \ln P_{mN}.$$

Если при $T \to 0$ все экземпляры переходят в основное состояние, кратность вырождения которого g, (т. е. $g\nu_0 = \nu$, а все остальные $\nu_{mN} = 0$), то $\lim\limits_{T\to 0} S = k \ln g$. Таким образом, $\lim\limits_{T\to 0} S = 0$ для $g = 1$ и $\lim\limits_{T\to 0} S = \mathrm{const}$ при $g < \infty$.