
Часть 4

- **Больцмановская статистика.**
- **Канонический ансамбль. Распределение Гиббса.**
- **Функции распределения.**
- **Свободная энергия в распределении Гиббса.**
- **Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса. Распределение Гиббса с переменным числом частиц.**
- **Распределение вероятностей для осциллятора.**
- **Плотность состояний**
- **Распределение Максвелла.**
- **Большое каноническое распределение.**

Системы и подсистемы

До сих пор мы следовали двум подходам:

- Статистическое рассмотрение изолированных систем:

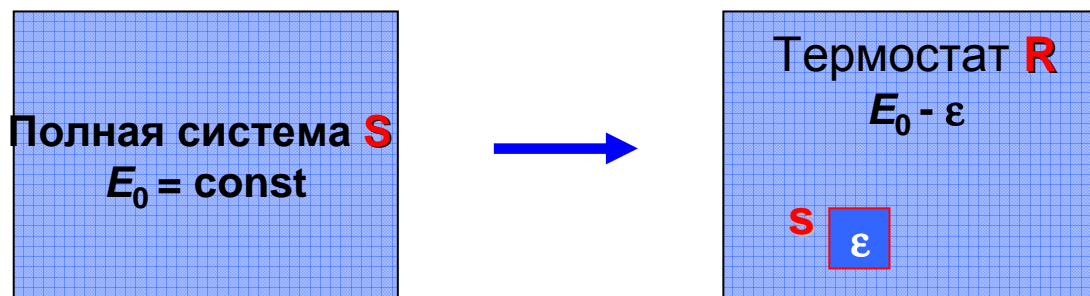
Множественность состояния \Rightarrow энтропия \Rightarrow 2^{ой} закон термодинамики.

- Термодинамическое рассмотрение систем в контакте с термостатом \Rightarrow принцип минимума свободной энергии. При этом неочевидна связь между **G** и способом подсчета микросостояний.



Задача: Построить схему статистического описания системы в контакте с термостатом

Предположим что каждая система статистического ансамбля состоит из большого числа подсистем в тепловом контакте друг с другом и обменивающимися энергией.



Полная замкнутая система **S** = термостат **R** + подсистема **s**

Микроканонический ансамбль

Напомним: статистический ансамблем называется набор всевозможных состояний данной системы. **Альтернативное определение:** набор большого числа копий рассматриваемой системы.

Макроскопическая изолированная система, состоящая из большого числа частиц с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия в котором статистический ансамбль полностью характеризуется числом частиц N , объемом V и энергией E . Такой ансамбль называется **микроканоническим**, макроскопическое состояние фиксировано, но микроскопические состояния ансамбля могут быть любыми и статистические флуктуации энергии ΔE разрешены в пределах от $(E - \Delta E)$ до $(E + \Delta E)$

Физическая проблема: Полностью изолированных систем не существует.

Техническая проблема: Сложно вычислить фазовый объем или все допустимые микросостояния системы.

Канонический ансамбль Гиббса

Определение: каноническим ансамблем называется набор большого числа копий рассматриваемой системы обменивающихся энергией с окружающей средой (термостатом), находясь с ней в тепловом равновесии и характеризующихся числом частиц N и объемом V



Полная система S имеет постоянную энергию E и принадлежит микроканоническому ансамблю. Фундаментальное предположение заключается в постулате ***равновероятности всех допустимых состояний изолированной системы*** S включающей как подсистему s так и все остальные подсистемы R , играющие роль термостата.

Вопрос: что можно сказать о подсистеме s ? Какова вероятность обнаружить ее в одном из допустимых состояний если она находится в тепловом контакте с термостатом имеющим постоянную температуру T ?

Отдельная молекула может быть рассмотрена как подсистема если межмолекулярные взаимодействия слабы и можно определить энергию подсистемы (идеальный газ).

Замечание: атом твердого тела не может рассматриваться как подсистема

Микроканонический ансамбль и эргодическая гипотеза

Эргодическая гипотеза: находящаяся в равновесном состоянии изолированная система за большой промежуток времени пройдет через все возможные микроскопические состояния с одной и той же вероятностью: **все допустимые микросостояния равновероятны.**

Среднее по ансамблю равно среднему по времени:

$$\langle f \rangle = \frac{\int d^{3N}q d^{3N}p f(q, p) \rho(q, p; t)}{\int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p; t)} \quad \langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(t)$$

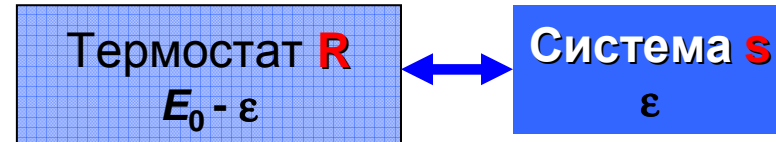
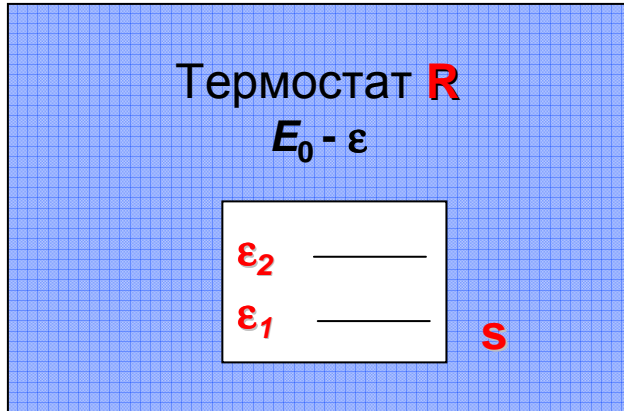
Вероятность реализации какого-то микросостояния из микроканонического ансамбля
= 1 / (число всех возможных состояний)

Вероятность обнаружить систему в каком-то определенном **макросостоянии** определяется **множественностью** Ω - число соответствующих ему микросостояний.

Вероятность какого-то макросостояния
= (Ω макросостояния) / (число всех возможных микросостояний)

Допущение: система изолирована. Если же она обменивается энергией с термостатом, то для того чтобы установить соответствие между траекторией системы в пространстве состояний и каноническим ансамблем, необходимо определить **относительную вероятность** нахождения системы в состояниях с различной **энергией**.

Системы в контакте с термостатом



Система и термостат находятся в тепловом равновесии. Взаимодействие между ними слабое и мы полагаем что спектр уровней энергии такой же как и в случае изолированной системы.

Пример: двухуровневая система в тепловом контакте с термостатом.

Вопрос: какая вероятность $P(\varepsilon_k)$ того, что при условии теплового равновесия система **S** находится в определенном квантовом состоянии k с энергией ε_k ? Слабость взаимодействия между **R** и **S** означает что их энергии аддитивны и полная энергия изолированной системы $\mathbf{S} = \mathbf{R} + \mathbf{s}$ сохраняется:

$$E_0 = E_R + E_S = \text{const}$$

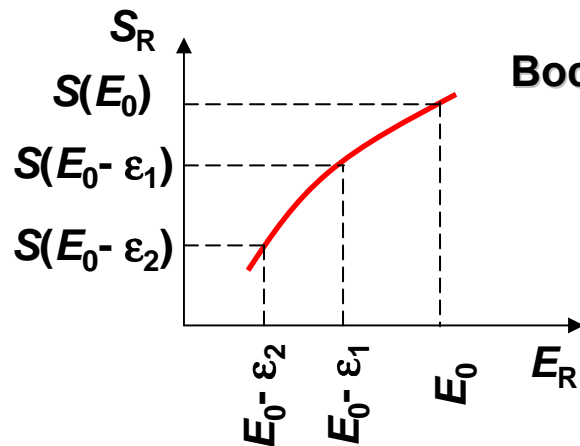
Все допустимые микросостояния комбинированной **изолированной** системы $\mathbf{S} = \mathbf{R} + \mathbf{s}$ равновероятны. Выбор одного конкретного микросостояния системы k означает что $\Omega_S=1$ и энтропия $\mathbf{S} = k_B \ln \Omega_S = 0$. Следовательно, вероятность того что система находится в состоянии k пропорциональна числу состояний. Полная множественность состояний объединенной системы определяется как:

$$\Omega(\varepsilon_k, E_0 - \varepsilon_k) = \Omega_S(\varepsilon_k) \times \Omega_R(E_0 - \varepsilon_k) = 1 \times \Omega_R(E_0 - \varepsilon_k) = \Omega_R(E_0 - \varepsilon_k)$$

Напомним: $S = k_B \ln \Omega_S$ или $\Omega_S = \exp(S/k_B)$ – Мы определяем энтропию канонического ансамбля со средней энергией $\langle E \rangle$ равной энтропии микроканонического ансамбля с такой же энергией

Отношение вероятности того, что система находится в квантовом состоянии 1 с энергией ε_1 к вероятности того, что система находится в состоянии 2 с энергией ε_2 есть:

$$\frac{P_S(\varepsilon_1)}{P_S(\varepsilon_2)} = \frac{\Omega_R(E_0 - \varepsilon_1)}{\Omega_R(E_0 - \varepsilon_2)} = \frac{\exp[S_R(E_0 - \varepsilon_1)/k_B]}{\exp[S_R(E_0 - \varepsilon_2)/k_B]} = \exp\left[\frac{S_R(E_0 - \varepsilon_1) - S_R(E_0 - \varepsilon_2)}{k_B}\right] = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{k_B}\right)$$



Воспользуемся тем, что система **S** много меньше **R** ($E_S = \varepsilon_k \ll E_R$).

В рассматриваемом случае объем и число частиц фиксированы: $dV_R = dN_R = 0$

$$dS_R = \frac{1}{T_R} (dE_R + P dV_R - \mu dN_R)$$

0

$$S_R(E) \approx S_R(E_0) + \left[\frac{\partial S_R}{\partial E_R}(E_0) \right]_{V,N} (E - E_0)$$

$$S_R(E_0 - \varepsilon_i) \approx S_R(E_0) - \varepsilon_i \left[\frac{dS_R}{dE_R}(E_0) \right]_{V,N}$$

$$\Delta S_R = \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}(E_0) \right)_{V,N} \varepsilon_2 - \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}(E_0) \right)_{V,N} \varepsilon_1 = \left[\left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}(E_0) \right)_{V,N} = \frac{1}{T_R} \right] = -\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T_R}$$

Распределение Больцмана

$$\frac{P_S(\varepsilon_1)}{P_S(\varepsilon_2)} = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k_B T}\right) \quad T - \text{характеристика } \textit{термостата}$$

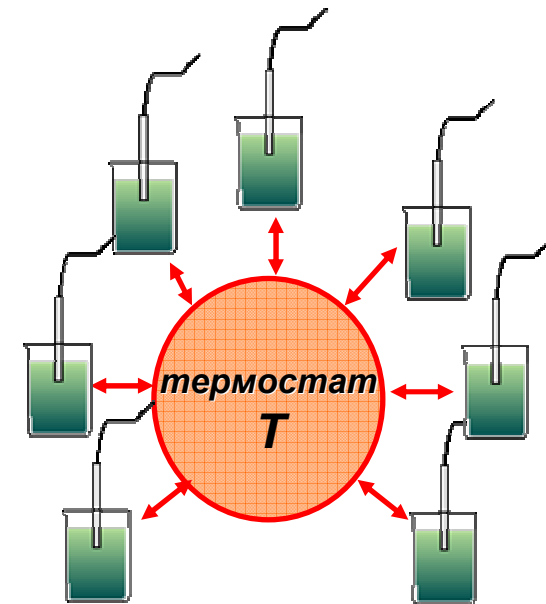
$$\frac{P_S(\varepsilon_1)}{P_S(\varepsilon_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)}$$

Вероятность обнаружить систему в состоянии k с энергией ε_k определяется множителем Больцмана: $\exp(-\varepsilon_k/k_B T)$: система проходит каждое микросостояние с частотой пропорциональной $\exp(-\varepsilon_k/k_B T)$

Соответствующее распределение вероятности называется **каноническим**. Ансамбль тождественных систем описываемых распределением Больцмана и находящихся в контакте с одним и тем же термостатом называется **каноническим ансамблем**

Замечание: С макроскопической точки зрения, система пытается минимизировать свою свободную энергию.

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$



Одно из наиболее важных уравнений в статфизике

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{k_B}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k_B T}\right) \quad \bullet \text{Результат зависит только от разности энергий } \Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_k$$

• Величина $\Delta\varepsilon/k_B T$ находится в экспоненте. Например, если $\varepsilon_i = k_B T$ and $\varepsilon_k = 10k_B T$ то $(\varepsilon_i - \varepsilon_k) / k_B T = -9$, то есть

$$\frac{P(\varepsilon_i)}{P(\varepsilon_j)} = e^9 \approx 8000$$

Наинизший уровень энергии квантовой системы ε_0 (например молекулы) называется «**основным состоянием**». Если мы измеряем энергии всех состояний относительно ε_0 и n_0 - число молекул в основном состоянии, то число молекул с энергией $\varepsilon > \varepsilon_0$ есть

$$\frac{n(\varepsilon)}{n_0} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Пример: При очень высоких температурах (например, в ранней Вселенной), протон и нейтрон представляют два состояния одной и той же частицы - нуклеона. Масса нейтрона больше массы протона на $\Delta m = 2.3 \cdot 10^{-30}$ kg, то есть его энергия больше на Δmc^2 . Каково отношение числа протонов к числу нейтронов при $T=10^{11}$ K?

$$\frac{P(n)}{P(p)} = \frac{\exp\left(-\frac{m_n c^2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{m_p c^2}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta mc^2}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{2.3 \cdot 10^{-30} \text{ kg} \times (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2}{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \times 10^{11} \text{ K}}\right) = 0.86$$

Функция распределения

Для того, чтобы определить не отношение вероятностей а абсолютное значение вероятности обнаружения системы в состоянии k с энергией ε_k , необходимо найти нормировочный множитель $1/Z$:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

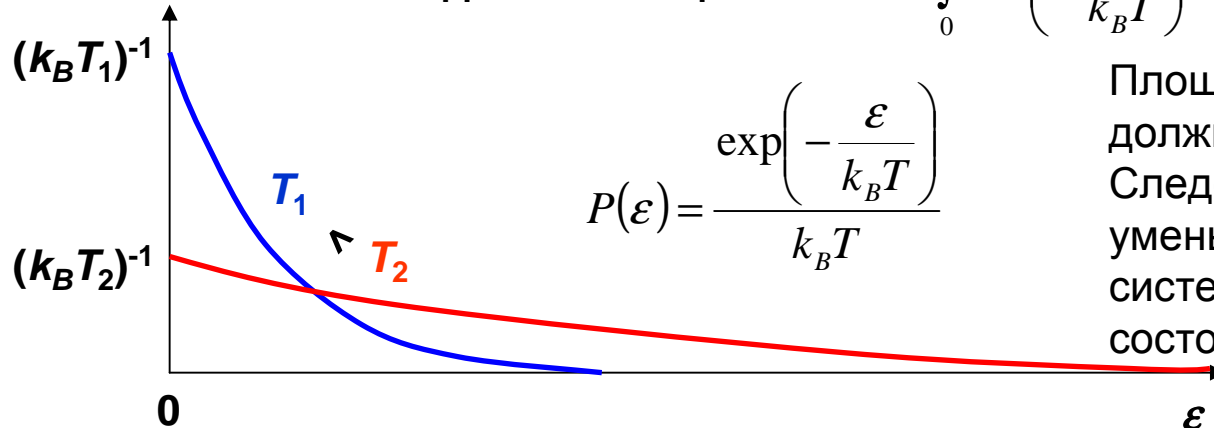
Величина Z , называется **функцией распределения (статистической суммой)**, ее можно найти из условия нормировки: полная вероятность найти систему в одном из квантовых состояний равна 1:

$$1 = \sum_i P(\varepsilon_i) = \sum_i \frac{1}{Z} \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad \text{или} \quad Z(T, V, N) = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (\text{die } Z\text{ustandsumme})$$

Знание функции распределения Z полностью определяет вероятностные свойства рассматриваемой системы

Пример: непрерывный спектр состояний свободной частицы.

$$Z(T) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = k_B T \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = k_B T$$



Площадь под обоими кривыми должна быть одной и той же (=1). Следовательно, с ростом T , $1/Z$ уменьшается и Z растет. При $T = 0$ система находится в основном состоянии ($\varepsilon=0$) с вероятностью =1.

Свойства статистической суммы

- Статистическая сумма определяет связь между макроскопическими термодинамическими характеристиками и микроскопическим описанием
- Статистическая сумма - это сумма множителей Больцмана $\exp(-\epsilon_k/k_B T)$ определяющих распределение частиц по состояниям
- Предположим что основное состояние имеет нулевую энергию:
 $\epsilon_0=0$
- Статистическая сумма может быть записана как

$$Z = \sum_{n=1}^N e^{-\epsilon_n/k_B T} = 1 + e^{-\epsilon_2/k_B T} + e^{-\epsilon_3/k_B T} + e^{-\epsilon_3/k_B T} \dots + e^{-\epsilon_N/k_B T}$$

- Статистическая сумма определяет число состояний эффективно доступных для системы при данной температуре

Средние значения в каноническом ансамбле

Если квантовая система в ансамбле распределена по состояниям в соответствии с заданной функцией распределения $P(\varepsilon_i)$, то среднее значение некоторой величины $x(\varepsilon_i)$ определяется как:

$$\bar{x} = \langle x(\varepsilon_i) \rangle = \sum_i x_i(\varepsilon_i) P(\varepsilon_i)$$

В частности, для канонического ансамбля: $\langle x(\varepsilon_i) \rangle = \frac{1}{Z(T, V, N)} \sum_i x_i(\varepsilon_i) \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$

Следовательно, средняя энергия системы в каноническом ансамбле есть:

$$\langle E \rangle = \sum_i \varepsilon_i P(\varepsilon_i) = \sum_i \varepsilon_i \frac{1}{Z} \exp(-\beta \varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

Замечание: средние величины аддитивны, средняя полная энергия E_{tot} набора N тождественных систем есть:

$$E_{tot} = N \langle E \rangle$$

↓
средняя энергия системы в каноническом ансамбле может быть записана как

$$\sum_i \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \left[\frac{1}{k_B T} \equiv \beta \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\varepsilon_i \beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$

Статистическая сумма

- Если нам известны объем, температура и спектр энергии системы, мы можем вычислить статистическую сумму Z .
- Если нам известны температура и статистическая сумма Z , то мы можем вычислить все термодинамические характеристики.
- Статистическая сумма невзаимодействующих систем аддитивна:

$$Z = \sum_{n,m} e^{-\beta(\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_m^{(2)})} = \sum_{n,m} e^{-\beta\varepsilon_n^{(1)}} e^{-\beta\varepsilon_m^{(2)}} = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n^{(1)}} \sum_m e^{-\beta\varepsilon_m^{(2)}} = Z_1 Z_2$$

В каноническом ансамбле энергия состояния не фиксирована, средняя энергия есть

$$\langle E \rangle = \sum_k P(\varepsilon_k) \varepsilon_k = \sum_k \frac{\varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$$

Флуктуации энергии:

$$\Delta E^2 = | \langle (E - \langle E \rangle) \rangle |^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial\beta}$$

Поскольку $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $\longrightarrow \Delta E^2 = C k_B T^2$

Флуктуации энергии (ΔE) связаны со способностью системы ее поглощать (C) \rightarrow флуктуационно-диссипативная теорема

Статистическая сумма двухуровневой системы

Статистическая сумма

$$Z = \exp\left(-\frac{0}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = 1 + e^{-\beta\varepsilon} = 2e^{-\beta\varepsilon/2} \cosh\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)$$

Средняя энергия системы (одна частица с двумя уровнями энергии):

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z(T)} \left[0 \times \exp\left(-\frac{0}{k_B T}\right) + \varepsilon \times \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] = \frac{\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} = \frac{\varepsilon}{2} \left(1 - \tanh \frac{\beta\varepsilon}{2} \right)$$

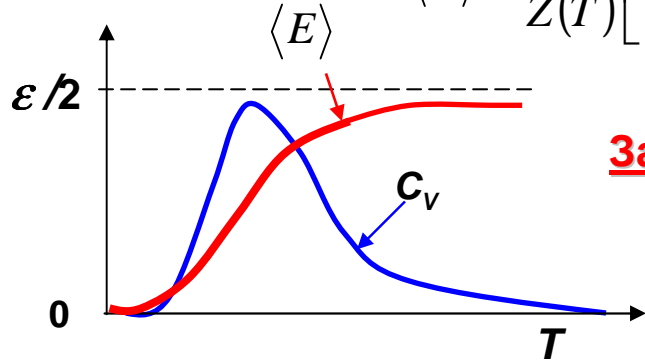
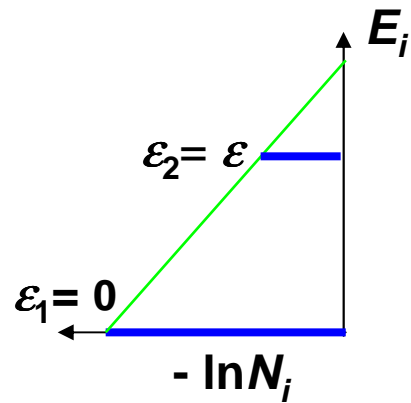
Задача: проверить что этот результат следует из $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

Теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\varepsilon}{1 + \exp(\varepsilon/k_B T)} \right] = \frac{k_B (\varepsilon/k_B T)^2 \exp(\varepsilon/k_B T)}{[1 + \exp(\varepsilon/k_B T)]^2}$$

C_V максимально при $T \sim \varepsilon/k_B$, при $T \rightarrow 0$ теплоемкость C_V экспоненциально быстро стремится к нулю.

Замечание: результат совпадает с теплоемкостью двухуровневой системы вычисленной в микроканоническом ансамбле.



Энтропия в каноническом ансамбле

Напомним: энтропия в микроканоническом ансамбле определена как логарифм числа состояний с фиксированной энергией: $S = k_B \ln \Omega$

Рассмотрим N тождественных систем, число систем в данном состоянии k есть $N P(k)$, при этом весь набор N систем подчиняется определению энтропии $S = k_B \ln \Omega$

Число способов поместить $N P(k)$ систем в состоянии k для данного k :

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_k P(k) N!}$$

Формула Стирлинга: $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B N \sum_k P(k) \ln P(k)$$

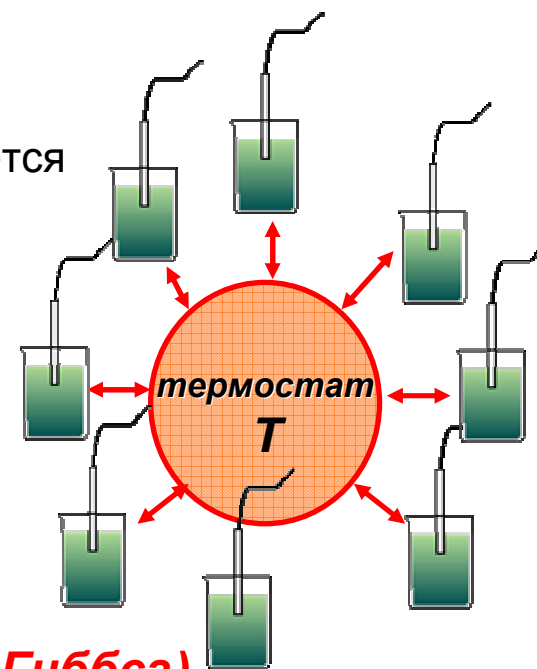
Поскольку энтропия аддитивна, для одной системы (**энтропия Гиббса**)

$$S = -k_B \sum_k P(k) \ln P(k)$$

В каноническом ансамбле $P(k) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_k}$ и

$$S = \frac{k_B \beta}{Z} \sum_k \epsilon_k e^{-\beta \epsilon_k} + k_B \ln Z = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

Основное состояние не так важно при конечной температуре! Энтропия может выиграть!



Статистическая сумма и свободная энергия Гельмгольца

Найдем связь между F и Z :

$$\langle E \rangle = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \left(\frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \right) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-F}{k_B T} \right)$$

Сравним это выражение с формулой для средней энергии:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$$



$$Z = \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) = \exp(-\beta F)$$

$$F = -k_B T \ln Z$$

Это уравнение связывает микроскопическое описание задаваемое статистической суммой Z и макроскопическое описание, задаваемое свободной энергией F :

В каноническом ансамбле наиболее вероятно состояние минимизирующее свободную энергию системы.

Знание $Z=Z(T, V, N)$ позволяет найти все термодинамические величины:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V, N}$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T, N}$$

$$\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T, V}$$

Микроканонический ансамбль \Leftrightarrow Канонический ансамбль

Описание как микроканонического так и канонического ансамблей связано с подсчетом числа возможных микросостояний:

микроканонический ансамбль

Для изолированной системы множественность Ω определяет число возможных микросостояний, при этом $E, V, N - \text{const}$

При постоянной энергии E , средняя температура T определена с точностью до флуктуаций

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \quad \text{- вероятность найти систему в одном из состояний}$$

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega$$

- в равновесии S достигает максимума

Смысл Z для канонического ансамбля тот же что и множественности Ω для микроканонического ансамбля. Уравнение $F = -k_B T \ln Z$ устанавливает фундаментальную связь между термодинамикой и статфизикой при заданных величинах T, V и N , равно как $S = k_B \ln \Omega$ устанавливает эту же связь при заданных E, V и N .

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad \frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$$

канонический ансамбль

Для системы в контакте с термостатом функция распределения Z определяет число возможных микросостояний, при этом $T, V, N - \text{const}$

При постоянной температуре T , средняя энергия E определена с точностью до флуктуаций

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}} \quad \text{- вероятность найти систему в одном из состояний}$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z$$

- в равновесии F достигает минимума

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

Канонический ансамбль: классическая и квантовая функции распределения

Напомним: в классическом случае рассматривается движение системы в фазовом пространстве размерности $6N$ с элементом объема $d\Gamma \equiv (d^{3N}q d^{3N}p)$. Ее эволюция описывается уравнением Лиувилля, энергия не квантуется и элемент объема сохраняется.

$$Z \equiv \int e^{-E(p,q)/k_B T} d\Gamma$$

$$Z \equiv \sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}$$

классическая функция распределения

квантовая функция распределения

среднее значение произвольной физической величины $f(p,q)$ по каноническому ансамблю в случае непрерывного спектра энергии определяется как

$$\langle f \rangle = \frac{\int e^{-E(p,q)/kT} f(p,q) d\Gamma}{\int e^{-E(p,q)/kT} d\Gamma}$$

От классической к квантовой функции распределения

Классическая функция распределения
одиночной частицы:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3p d^3q e^{-\beta H(p,q)}$$

??? $\rightarrow h = 2\pi\hbar = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Квантовомеханическая функция распределения
одиночной частицы:

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle$$

Воспользуемся вставкой единицы:

$$1 = \int dq |q\rangle \langle q|, \quad 1 = \int dp |p\rangle \langle p|, \quad \langle q' | q \rangle = \delta(q' - q)$$

$$Z_1 = \sum_n \langle n | \int dq |q\rangle \langle q| e^{-\beta \hat{H}} \int dq' |q'\rangle \langle q'| n \rangle = \int dq dq' \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q' \rangle \sum_n \langle q' | n \rangle \langle n | q \rangle$$

Поскольку $\sum_n |n\rangle \langle n| = I_n$, $Z_1 = \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q \rangle = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}$

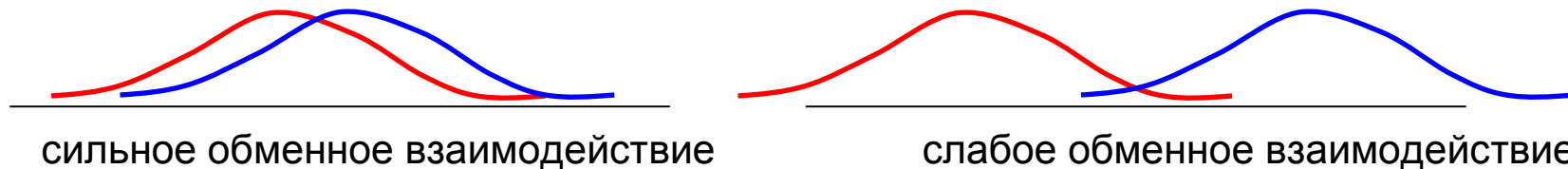
Оператор Гамильтона $H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}) \Rightarrow e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\frac{\beta \hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta V(\hat{q})} + O(\hbar)$

Классический предел:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int dq e^{-\beta V(q)} \langle q | e^{-\beta \hat{p}^2 / 2m} | q \rangle = \int dq dp dp' e^{-\beta V(q)} \langle q | p \rangle \langle p | e^{-\beta \hat{p}^2 / 2m} | p' \rangle \langle p' | q \rangle \\ &= \left[\langle q | p \rangle = \frac{e^{ipq/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right] = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq dp e^{-\beta H(p,q)} \end{aligned}$$

Статистика Больцмана : классический предел

Допущение: несмотря на то что мы рассматриваем дискретные уровни энергии, наш анализ является *классическим*, поскольку мы пренебрегаем взаимодействием между частицами. В *квантовой механике* всегда имеется обменное взаимодействие, связанное с неразличимостью частиц находящихся в одном и том же квантовом состоянии и пространственным перекрытием их волновых функций :



длина волны де Бройля $\lambda \leftrightarrow (N)^{1/3}$ среднее расстояние между частицами

$$\lambda = \frac{h}{p} \sim \frac{h}{\sqrt{k_B T m}} \quad (\text{для молекулы } N_2 \text{ при } T \sim 300^\circ \text{ } \lambda \sim 10^{-11} \text{ м})$$

$$\frac{h(N)^{1/3}}{\sqrt{k_B T m}} \ll 1$$

Статистика
Больцмана
применима

Отклонения от статистики Больцмана наблюдаются при большой плотности частиц (нейтронные звезды) или если частицы очень легкие (электроны в металлах, фотоны), или же если они находятся при низких температурах (жидкий гелий)

Вырожденный спектр энергии

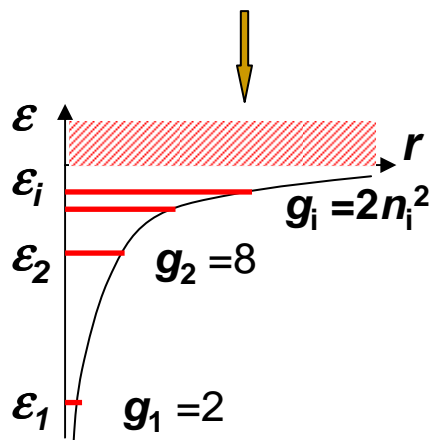
Энергетический уровень называется **вырожденным** если ему соответствуют несколько квантовых состояний системы с различными квантовыми числами. Вероятность обнаружить систему в одном из этих состояний одна и та же для **всех** вырожденных состояний, следовательно, полная вероятность обнаружить систему в состоянии с энергией ε_i есть $P(\varepsilon_i) = g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ где g_i – степень вырождения.

В этом случае статистическая сумма есть

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

Пример: уровни энергии электрона в водородоподобном атоме: $\varepsilon(n_i) = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n_i^2}$

уровни континуума

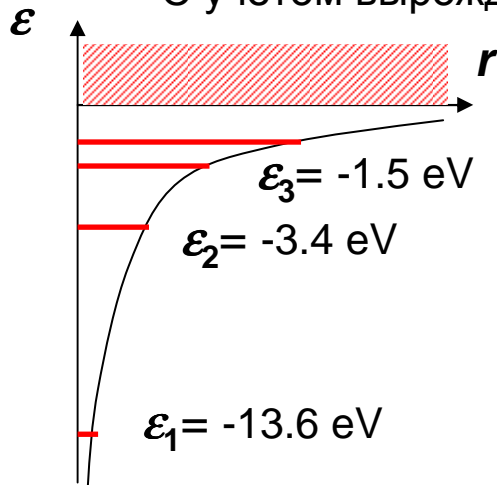


$n_i = 1, 2, 3, \dots$ – главное квантовое число. Состояния электрона помимо n_i , характеризуются еще 3 квантовыми числами: орбитальным числом $l_i = 0, 1, \dots, n_i - 1$, проекцией углового момента $m_i = -l_i, -l_i + 1, \dots, 0, l_i - 1, l_i$ и проекцией спина $s_i = \pm 1/2$. В отсутствие внешнего магнитного поля все электронные состояния с одним и тем же значением n_i вырождены. Степень вырождения в данном случае есть:

$$g_i = 2 \sum_{l=0}^{n_i-1} (2l + 1) = 2n_i \frac{1 + 2(n_i - 1) + 1}{2} = 2n_i^2$$

Статистическая сумма водородоподобного атома

Выберем энергию основного состояния $\varepsilon_1=0$, тогда $\varepsilon_2=10.2$ eV, $\varepsilon_3=12.1$ eV, etc.
С учетом вырождения функция распределения есть:



$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \sum_i 2n_i^2 \exp\left[-\frac{13.6\text{eV}(1-1/n_i^2)}{k_B T}\right]$$

Замечание: сумма по бесконечному числу дискретных уровней *расходится!*

$$Z = 2 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \exp\left(-\frac{13.6(1-1/n^2)}{k_B T}\right) > \exp\left(-\frac{13.6}{k_B T}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^2 = \infty$$

С другой стороны, при $T = 300\text{K} \approx 2.27 \cdot 10^{-2}$ eV сумма практически насыщается первым уровнем:

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\varepsilon_1/k_B T} + 4 \cdot e^{-\varepsilon_2/k_B T} + 9 \cdot e^{-\varepsilon_3/k_B T} = e^0 + 4 \cdot e^{-449} + 9 \cdot e^{-533} \dots \\ &= 1 + 4 \cdot e^{-449} + 9 \cdot e^{-533} \dots \end{aligned}$$

Напомним: при выводе функции распределения мы пренебрегли членом PdV в выражении

$$dS = \frac{1}{T}(dE + PdV)$$

Учет его дает новый множитель Больцмана = $\exp\left(-\frac{E + PV}{k_B T}\right)$

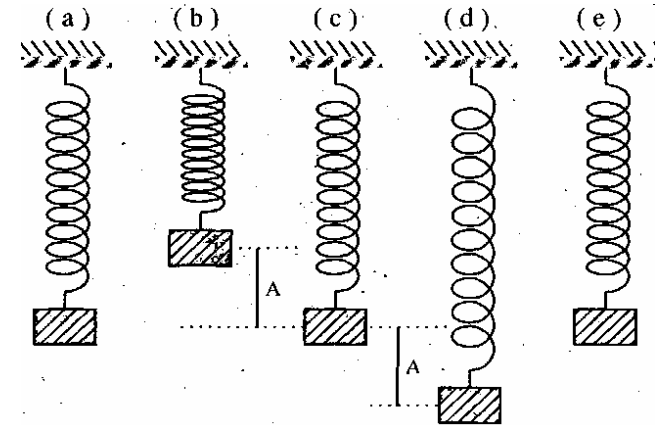
Система классических осцилляторов

Рассмотрим систему состоящую из N тождественных несвязанных **классических** одномерных гармонических осцилляторов. Гамильтониан системы есть

$$H(p_i, q_i) = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Гауссов интеграл:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$



Функция распределения одиночного гармонического осциллятора есть

$$Z_1 = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right) \right] dpdq = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} = \frac{1}{\hbar \beta \omega}$$

$$\beta = 1/k_B T; \quad \hbar = h/2\pi$$

Функция распределения системы N тождественных гармонических осцилляторов есть

$$Z_N = Z_1^N = (\beta \hbar \omega)^{-N}$$

В этом случае свободная энергия вычисляется как

$$F = -k_B T \ln Z_N = N k_B T \ln \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) = \frac{N}{\beta} \ln(\beta \hbar \omega)$$

Знание свободной энергии позволяет определить все остальные термодинамические характеристики системы классических осцилляторов :

$$F = Nk_B T \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad \mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

энтропия

давление

химический потенциал

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) + 1 \right]$$

$$P = 0$$

$$\mu = k_B \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)$$

Энергия: $E = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{k_B T} \right) = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[N \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] = Nk_B T$

Теплоемкость при постоянном объеме: $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = Nk_B$

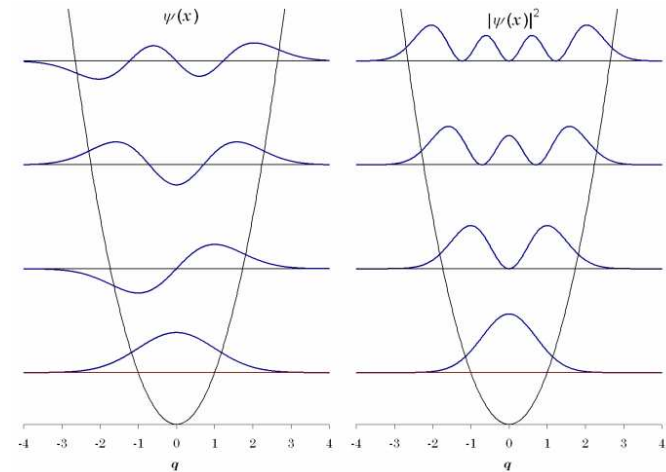
Теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (E + PV)}{\partial T} \right)_{P=0} = Nk_B$$

Система квантовых осцилляторов

Рассмотрим систему состоящую из N тождественных несвязанных **квантовомеханических** одномерных гармонических осцилляторов. Собственные значения оператора Гамильтона определяют дискретный энергетический спектр

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



Функция распределения одиночного квантовомеханического осциллятора

$$Z_1(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} =$$

$$= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2} \cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

↓ классический предел: $\hbar \rightarrow 0$
 $e^{\beta\hbar\omega/2} \sim 1 + \beta\hbar\omega/2 + \dots$

Функция распределения системы N тождественных осцилляторов

$$Z_N(\beta) = [Z_1(\beta)]^N = \left[\frac{1}{2} \cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]^N = e^{-N\beta\hbar\omega/2} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-N}$$

Свободная энергия системы квантовых осцилляторов

Свободная энергия системы N тождественных квантовых осцилляторов

$$F = -k_B T \ln Z_N = N k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) = N \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$$

классический предел: $\hbar \rightarrow 0$

$$F - F_{class} = F - \frac{N}{\beta} \ln(\beta \hbar \omega) \rightarrow N \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(\beta \hbar \omega) \right] = \frac{N \hbar \omega}{2}$$

Энтропия $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$

$$S = N k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] = N k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = 0$$

Давление

$$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

Химпотенциал

Энергия: $E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = \frac{N \hbar \omega}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) = N \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right]$

Плотность состояний

Замечание: если рассматривается диапазон спектра энергии включающий много уровней (например, если $k_B T \gg \Delta E$) или же если рассматривается непрерывный спектр, то следует перейти от суммы по уровням к **интегралу** по энергии. При этом степень вырождения g_i заменяется на **плотность состояний** $g(\varepsilon)$ – число состояний на единичный интервал энергии:

Плотность состояний можно определить как производную по энергии от числа состояний $G(\varepsilon)$ в единичном объеме с энергией меньше чем ε :

$$g(\varepsilon) \equiv \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

Число состояний в единичном объеме в интервале энергий $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$: $\longrightarrow g(\varepsilon)d\varepsilon$

Вероятность того, что одно из этих состояний занято: $\longrightarrow \frac{1}{Z} \exp(-\beta\varepsilon)$

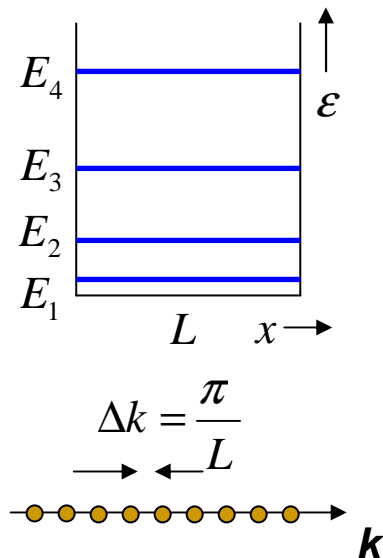
Вероятность того, что частица имеет энергию в интервале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$: $\longrightarrow P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{Z} g(\varepsilon) \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon$

Так как $\int_0^{\infty} P(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ функция распределения имеет вид

$$Z = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon$$

Плотность состояний свободной частицы в 1D

Напомним: энергетический спектр одномерной свободной частицы непрерывен: $E = p^2/2m$. Однако, если система помещена в ящик конечных макроскопических размеров L , спектр становится дискретным из-за наложенных граничных условий при $x=0, x=L$, уровни энергии разделены интервалом $\Delta E \sim 1/L^2$ и $\Delta E \rightarrow 0$ при $L \rightarrow \infty$



Для квантовой частицы в одномерном ящике стационарные решения уравнения Шредингера с точностью до нормировки представляют собой гармонические функции $\psi \sim \sin(kx)$. Условие $\psi(L) = 0$ дает $kL = \pi n$ или

**волновое
число**

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi n}{L}$$

Импульс частицы в каждом состоянии дискретен:

$$p_n = \hbar k = \frac{\hbar \pi n}{L}$$

энергетический спектр **дискретен:**

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$$

Замечание: В “ k -пространстве” уровни эквидистантны, в “ E -пространстве” $\Delta E \sim 1/L^2$.

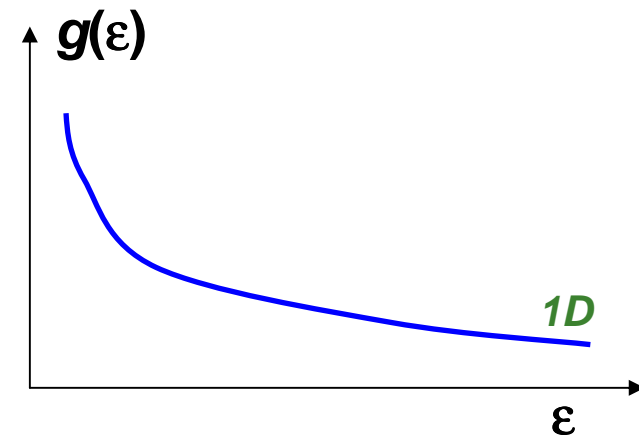
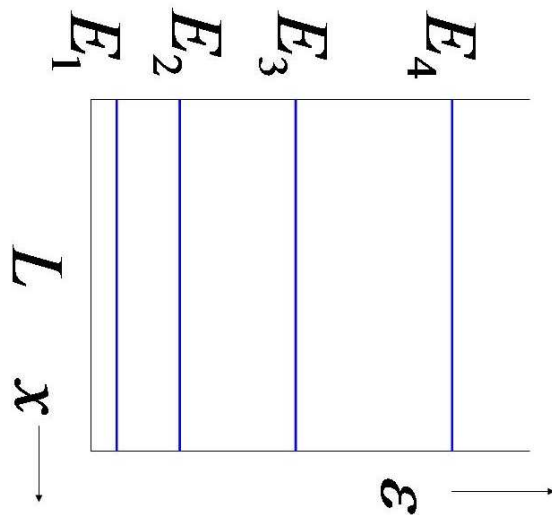
Плотность состояний свободной частицы в 1D

полное число состояний с волновым числом меньшим k : $N(k) = \frac{k}{(\pi/L)} = \frac{kL}{\pi}$

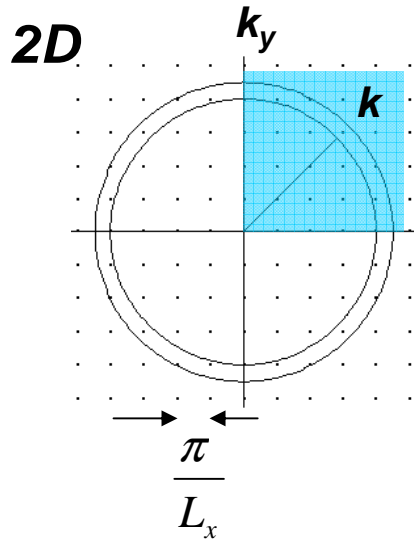
$$\Rightarrow G(k) = \frac{kL}{\pi} \quad (G(k) \text{ - число состояний}) \quad \xrightarrow{k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\varepsilon}} \quad G(\varepsilon) = \frac{L\sqrt{2m\varepsilon}}{\pi\hbar}$$

$$g^{1D}(\varepsilon) \equiv \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{L(2s+1)}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}$$

Мы учитываем добавочное спиновое вырождение состояний $(2s+1)$



Плотность состояний свободной частицы в 2D и в 3D



Рассмотрим квантовую частицу в 2D ящике

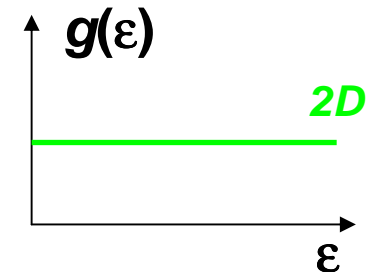
$$k_x = \frac{\pi n_x}{L_x}, \quad k_y = \frac{\pi n_y}{L_y}, \quad k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$$

$$N(k) = \frac{1}{4} \frac{\pi k^2}{\frac{\pi}{L_x} \cdot \frac{\pi}{L_y}} = \frac{k^2 \cdot A}{4\pi} \rightarrow G(k) = \frac{k^2 A}{4\pi}, \quad G(\varepsilon) = \frac{A}{4\pi} \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}$$

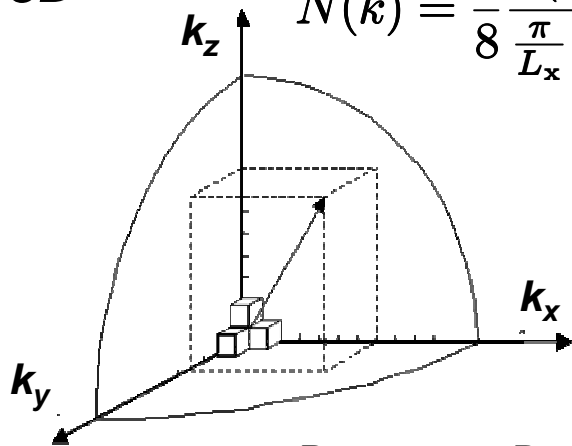
Число состояний
внутри $\frac{1}{4}$ круга
радиуса k

$$g^{2D}(\varepsilon) = \frac{mA(2s-1)}{2\pi\hbar^2}$$

Плотность состояний
в 2D не зависит от ε



3D

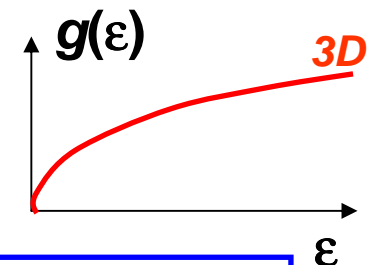


$$N(k) = \frac{1}{8} \frac{(4/3)\pi k^3}{\frac{\pi}{L_x} \cdot \frac{\pi}{L_y} \cdot \frac{\pi}{L_z}} = \frac{k^3 \cdot V}{6\pi^2} \rightarrow G(k) = \frac{k^3 V}{6\pi^2}, \quad G(\varepsilon) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$g^{3D}(\varepsilon) = \frac{V(2s+1)}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

В случае 3D электронного газа ($2s+1=2$):

$$g^{3D}(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$



Функция распределения свободной частицы в 3D

Функция распределения одной частицы (спин произволен):

$$Z_1 = V \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon = \left[g^{3D}(\varepsilon) = \frac{(2s+1) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}}{4\pi^2} \varepsilon^{1/2} \right] = \frac{V(2s+1) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon$$

Среднюю энергию частицы можно вычислить используя интегрирование по частям:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2\beta} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{принцип равнораспределения энергии})$$

Функция распределения бесспиновой частицы: $Z_1 = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon$

$$\int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \exp(-\beta\varepsilon) d\varepsilon = (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \exp(-x) dx = (k_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$Z_1 = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \equiv \frac{V}{\lambda^3};$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \rightarrow \text{тепловая длина волны де Бройля}$$

Функция распределения различных частиц

Рассмотрим систему состоящую из N невзаимодействующих частиц (идеальный газ).

Напомним: $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega \iff F(T, V, N) = -k_B T \ln Z$

Для **микрoканонического** ансамбля: $\Omega_{total} = \Omega_1 \times \Omega_2 \times \dots \times \Omega_N$

Канонический ансамбль? Рассмотрим 2 невзаимодействующие частицы, $E_{total} = E_1 + E_2$:

$$Z_{total} = \sum \exp[-\beta(E_1(s) + E_2(s))]$$

$$\Rightarrow Z_{total} = \sum_s \exp[-\beta E_1(s)] \times \exp[-\beta E_2(s)] = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \exp[-\beta E_1(s_1)] \times \exp[-\beta E_2(s_2)] = Z_1 \times Z_2$$

сумма по состояниям составной системы

Частицы **различимы**

Функция распределения невзаимодействующих различных частиц



$$Z_{total} = Z_1 \times Z_2 \times \dots \times Z_N$$

Пример: 2 невзаимодействующих различных частицы в 2 состояниях: 0 и ϵ :

Функция распределения одной частицы:

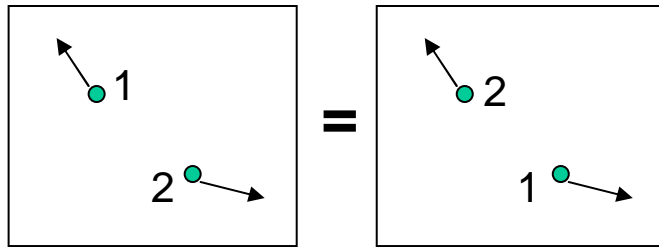
$$Z_1 = \exp\left(-\frac{0}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

Различимые состояния 2-х частичной системы: (0,0), (ϵ , ϵ), (ϵ ,0), (0, ϵ) -

$$Z_{total} = \sum_1^4 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) = 1 + 2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2\epsilon}{k_B T}\right) = \left[1 + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right]^2 = Z_1^2$$

Функция распределения неразличимых частиц

Если частицы *неразличимы* то уравнение $Z_{total} = Z_1 \times Z_2 \times \dots \times Z_N$ неверно



Рассмотрим состояния $(\varepsilon, 0)$ и $(0, \varepsilon)$ системы *классических неразличимых* частиц:

$$Z_{total} = \sum_1^3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right) \neq Z_1^2$$

Замечание: Для *квантовых неразличимых* частиц, имеется 3 микросостояния для *бозонов* $[(0, 0), (0, \varepsilon), (\varepsilon, \varepsilon)]$ и одно микросостояние для фермионов $[(0, \varepsilon)]$

В случае 2
неразличимых частиц:

$$Z_{total} \approx \frac{1}{2} \sum_{s_1} \sum_{s_2} \exp[-\beta E_1(s)] \times \exp[-\beta E_2(s)] = \frac{1}{2} Z_1 \times Z_2$$

Исключение: микросостояния в которых частицы находятся в одном и том же состоянии – плотность мала и объем фазового пространства факторизуется на произведение объемов координатного и импульсного пространств (случай идеального газа).

$$Z_{total} = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

Уравнение состояния идеального газа

Задача: вывести уравнение состояния идеального газа из принципов статистической механики. Для этого необходимо:

- Найти множественность идеального газа $\Omega(E, V, N, \dots)$
- Вычислить энтропию $S(E, V, N, \dots) = k_B \ln \Omega(E, V, N, \dots)$
- Вычислить температуру $T = \left(\frac{\partial S(E, V, N, \dots)}{\partial E} \right)^{-1}$
- Определить энергию $E = f(T, V, N, \dots)$

Альтернативный вариант: Воспользоваться функцией распределения.

$$F = -k_B T \ln Z_N,$$
$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}; \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}; \quad \mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T}.$$

Термодинамика идеального одноатомного газа

Функция распределения
идеального одноатомного газа:

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

(Формула Стирлинга)

$$\ln Z = N \left[\ln V - \ln \lambda^3 - \ln N + 1 \right] = N \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + 1 \right]$$

Свободная энергия идеального газа: $F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + 1 \right]$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = Nk_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln V = \frac{Nk_B T}{V} \quad \leftarrow \text{- уравнение состояния идеального газа}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + 1 \right) \right] = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2} + 1 \right] = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \lambda^3 = N \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{3}{2} \beta^{1/2} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

- формула Сакура-Тетроде

проверка:

$$E = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T$$

- энергетическое уравнение
состояния идеального газа

Энтропия идеального одноатомного газа (классическая и квантовая формулы)

В классической термодинамике

$$TdS = dE + PdV$$

Для идеального газа

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T; \quad PV = Nk_B T$$

$$dS = \frac{3}{2}Nk_B \frac{dE}{E} + Nk_B \frac{dV}{V}$$

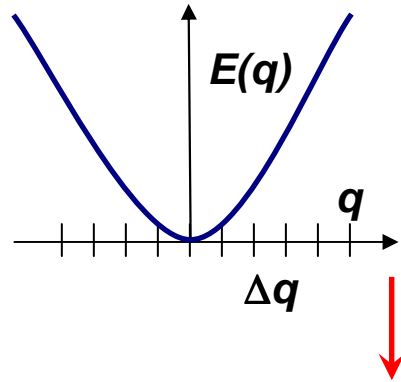
$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \xrightarrow{T_1=0, V_1=0} S = \frac{3}{2}R \ln T + R \ln V$$

Квантовая формула Сакура-Тетрде с учетом $\ln P^{-1} = \ln V - \ln R - \ln T$ для одного моля идеального газа дает:

$$S = \frac{3}{2}R \ln T + R \ln V + \frac{3}{2}R \ln m + 18,6R$$

Теорема о равнораспределении (непрерывный спектр)

Напомним: Теорема о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы: На каждую независимую квадратичную степень свободы приходится средняя тепловая энергия $\frac{1}{2} kT$



Рассмотрим одномерную систему с единственной степенью свободы: $E(q) = \omega q^2$. «Координата» q является непрерывной переменной, но удобно ее дискретизировать: $q \rightarrow \Delta q$

Функция распределения системы:

$$Z = \sum_q \exp\left[-\frac{E(q)}{k_B T}\right] = \sum_q \exp[-\beta \omega q^2]$$

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \sum_q \exp[-\beta \omega q^2] \Delta q = \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta \omega q^2] dq \quad \text{Перейдем к переменной } x = \sqrt{\beta \omega} q$$

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta \omega}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-x^2] dx = \left[\text{Гауссов интеграл } \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-x^2] dx = \sqrt{\pi} \right] = \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \omega}}$$

Средняя энергия:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\beta^{1/2} \left(-\frac{1}{2} \beta^{-3/2} \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$$

Замечание: Результат справедлив в **высокотемпературном пределе** когда расстояние между уровнями много $\Delta E \ll k_B T$.

Теорема о равнораспределении: квантовый осциллятор

Напомним: для классического осциллятора $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$; $\langle E \rangle = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = k_B T$ ✓

для квантового осциллятора $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$; $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ - уровни эквидистантны

Функция распределения системы:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\ln Z = -\frac{\beta}{2}\hbar\omega - \ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]$$

$$1 + \exp(-\beta\hbar\omega) + \exp(-2\beta\hbar\omega) + \dots$$

Средняя энергия квантового осциллятора: $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$

Высокотемпературный предел:

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \beta\hbar\omega \ll 1, \quad e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega \longrightarrow \langle E \rangle = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right] \approx \frac{1}{\beta} = k_B T \quad \checkmark$$

Низкотемпературный предел:

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \beta\hbar\omega \gg 1 \longrightarrow \langle E \rangle \approx \frac{\hbar\omega}{2} \quad \text{☹️?}$$

Основное состояние наиболее заселено

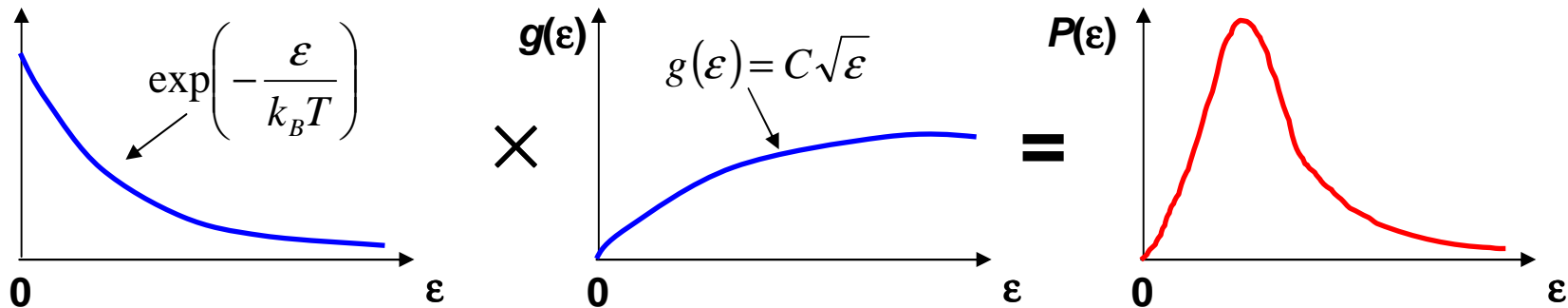
Нарушено предположение о непрерывности спектра

Распределение Максвелла по скоростям для идеального газа

Вероятность того, что молекула имеет энергию в интервале от ε до $\varepsilon+d\varepsilon$:

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{Z_1} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$$

$$Z_1 = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad g(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \longrightarrow P(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon}$$



Найдем распределение частиц по скоростям: $\varepsilon = mv^2/2$

Вероятность того, частица имеет скорость в интервале от v до $v+dv$, вне зависимости от ее направления, та же что и вероятность найти ее в интервале энергий от ε до $\varepsilon+d\varepsilon$, где $d\varepsilon = mv dv$.

$$P(v)dv = P(\varepsilon)d\varepsilon = P(\varepsilon)mv dv$$

$$P(v) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} (m\beta)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \beta mv^2 \right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

Распределение Максвелла

Замечание: Результат не зависит от постоянной Планка – формула классическая!

Распределение Максвелла по скоростям

$$P(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv$$

Структура этого выражения понятна: Больцмановская экспонента умножается на число состояний в интервале от v до $v+dv$. Константа может быть найдена из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} P(v)dv = 1 \quad \longrightarrow \quad C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

N частиц:

$$dN(\varepsilon) = NP(\varepsilon)d\varepsilon = N \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) d\varepsilon$$

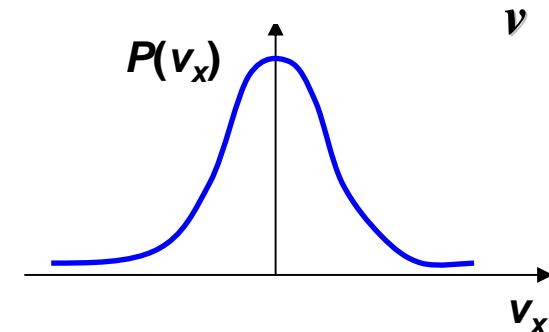
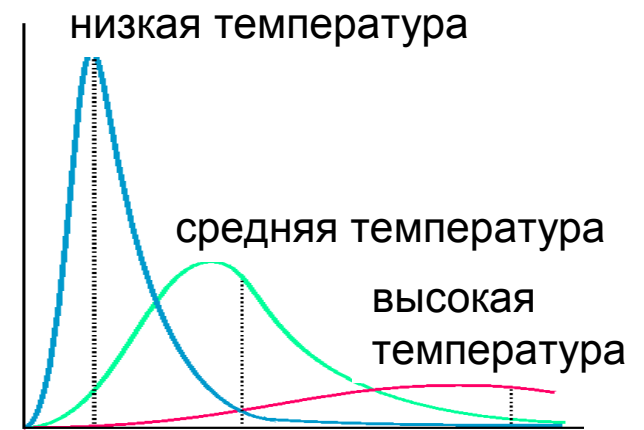
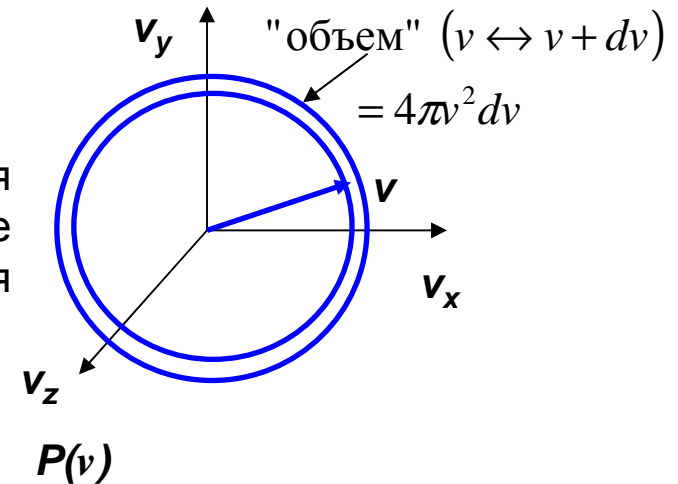
Распределение по энергии, N – полное число частиц

$$dN(v) = NP(v) dv = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

Распределение по скоростям

$$dN(v_x) = NP(v_x) dv_x = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x$$

Распределение по компонентам скоростей (v_x)



Распределение Максвелла по скоростям (1860)

- Динамика каждой молекулы идеального газа характеризуется 6 параметрами: координатами (x, y, z) и компонентами скорости (v_x, v_y, v_z) задающими 6-мерное фазовое пространство
- Энергия идеального газа не зависит от позиции молекул, т.е. она может зависеть только от скоростей.
- Функция распределения $P(\vec{v})$ определяет вероятность того, что частица имеет скорость в интервале от \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$
- **Основное предположение**: вероятность того, что какая-то компонента скорости молекулы находится в интервале от v_i до $v_i + dv_i$ не зависит от распределения вероятностей других компонент:

$$P(v_x, v_y, v_z) = P(v_x)P(v_y)P(v_z)$$

$$P(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x; \quad P(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y;$$

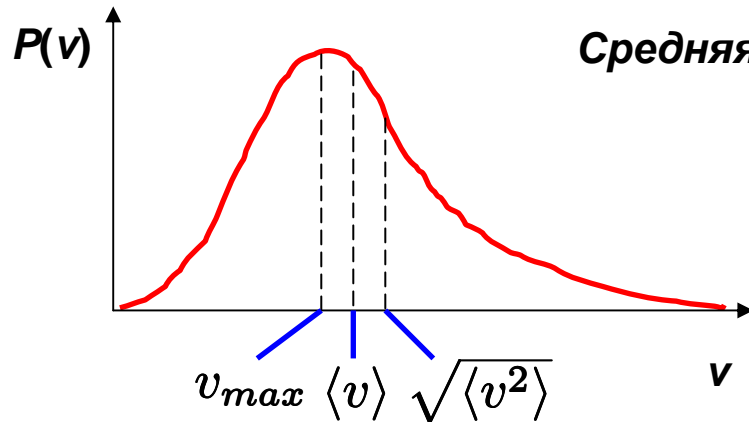
$$P(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z$$

- **Замечание**: Результат более строго обоснован Больцманом в 1896

Характерные скорости молекул

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

Поскольку распределение Максвелла не симметрично по v , средняя квадратичная скорость отличается от наиболее вероятной скорости



Средняя квадратичная скорость:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv \\ &= \int_0^{\infty} v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \end{aligned}$$

Полезный интеграл (Гауссов)

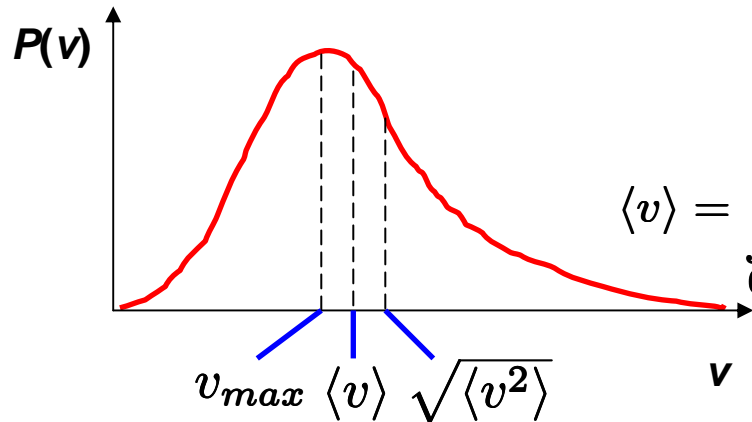
$$\int_0^{\infty} x^{2a} e^{-r^2 x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2a-1)}{2^{a+1} r^{2a+1}} \sqrt{\pi}$$

$$a = 2, \quad r^2 = \frac{m}{2k_B T}, \quad \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv = \frac{1}{2^3} \frac{3}{r^5} \sqrt{\pi} = \frac{3}{8} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} \sqrt{\pi}$$

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} \sqrt{\pi} = \frac{3k_B T}{m} \longleftrightarrow \langle E \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T$$

Характерные скорости молекул

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$



$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v P(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

Еще один полезный интеграл:

$$\int_0^{\infty} x^{2a+1} e^{-r^2 x^2} dx = \frac{a!}{2r^{2a+2}}$$

$$a = 1, r = \frac{m}{2\pi k_B T},$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{r^4} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$v_{max} : \langle v \rangle : \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.13 : 1.22$$

Замечание: $\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x P(v_x) dv_x \propto \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x = 0$

Наиболее вероятная скорость:

$$\left[\frac{dP(v)}{dv} \right]_{v=v_{max}} = 0 \rightarrow v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Средняя скорость:

Вычисление скоростей молекул

Рассмотрим смесь водорода и гелия при комнатной температуре $T=300$ К. Определить скорость молекул, при которой распределения Максвелла этих газов идентичны.

$$P(v, T, m) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

$$\left(\frac{m_1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{m_1 v^2}{2k_B T} \right) = \left(\frac{m_2}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{m_2 v^2}{2k_B T} \right)$$

$$\frac{3}{2} \ln m_1 - \frac{m_1 v^2}{2k_B T} = \frac{3}{2} \ln m_2 - \frac{m_2 v^2}{2k_B T}$$

$$\frac{3}{2} \ln \frac{m_1}{m_2} = \frac{v^2}{2k_B T} (m_1 - m_2) \quad v = \sqrt{\frac{3k_B T \ln \frac{m_1}{m_2}}{(m_1 - m_2)}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.38 \cdot 10^{-23} \times 300 \times \ln 2}{2 \times 1.7 \cdot 10^{-27}}} = 1.6 \text{ km/s}$$

Распределение Максвелла - Больцмана

- Распределение Максвелла - Больцмана определяет число молекул идеального газа в равновесном состоянии, у которых пространственные координаты находятся в интервале от \vec{r} до $\vec{r} + d\vec{r}$ и скорости находятся в интервале от \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$:

$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) d\vec{r} d\vec{v}$$

- Здесь $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ - сумма кинетической и потенциальной энергии молекулы и n_0 - плотность числа частиц при $\varepsilon_p = 0$
- Кинетическая энергия молекулы не зависит от ее координат и распределение молекул по координатам в элементе пространственного объема определяется как

$$dN_{\vec{r}} = n_0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_p}{k_B T} \right) d\vec{r}; \quad d\vec{r} = dx dy dz \equiv dV$$

-
- Распределение по импульсам в элементе фазового объема:

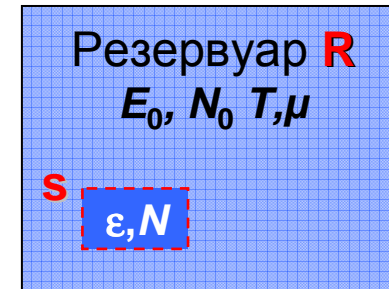
$$dN_{\vec{p}} = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp \left(-\frac{\vec{p}^2}{2m k_B T} \right) d\vec{p}; \quad d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$$

Большой канонический ансамбль

Напомним: каноническим ансамблем называется набор большого числа копий рассматриваемой системы в тепловом равновесии со средой и характеризуемых постоянным числом частиц N и объемом V

Распределение Больцмана:

$$P(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \varepsilon_i)$$



Задача: обобщить этот результат для систем обменивающихся с резервуаром как энергией так и частицами и находящихсся с ним в равновесии

Определение: большим каноническим ансамблем называется набор большого числа копий рассматриваемой системы находящихсся в равновесии с резервуаром и обменивающимися с ним энергией и частицами при постоянном химическом потенциале μ , объеме V и температуре T

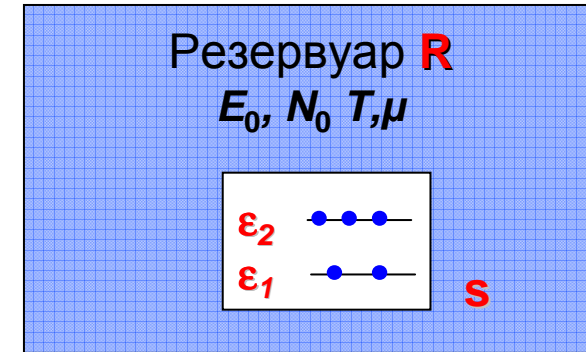
Замечание: $\mu(T, V, \langle N \rangle) = [\langle n \rangle = \frac{1}{V} \langle N \rangle] = \mu(T, \langle n \rangle)$

Множитель Гиббса

Рассмотрим два микросостояния α_1 и α_2 системы характеризуемой энергетическим спектром и числом заполнения каждого уровня

Полный статистический вес

$$\Omega(\alpha_i) = \Omega_s(\alpha_i)\Omega_R(\alpha_i) = 1 \cdot \Omega_R(\alpha_i) = \Omega_R(\alpha_i)$$



Отношение вероятности того, что система находится в квантовом состоянии α_2 к вероятности того, что система находится в состоянии α_1 есть:

$$\frac{P(\alpha_2)}{P(\alpha_1)} = \frac{\Omega_R(\alpha_2)}{\Omega_R(\alpha_1)} = \frac{\exp[S_R(\alpha_2)/k_B]}{\exp[S_R(\alpha_1)/k_B]} = \exp\left[\frac{S_R(\alpha_2) - S_R(\alpha_1)}{k_B}\right]$$

Воспользуемся термодинамическим тождеством для резервуара

$$TdS_R = dE_R + P dV - \mu dN_R$$

и учтем что $\Delta E_R = -\Delta E_S$ и $\Delta N_R = -\Delta N_S$:

$$S_R(\alpha_2) - S_R(\alpha_1) = -\frac{1}{T} [E_S(\alpha_2) - E_S(\alpha_1) - \mu N_S(\alpha_2) + \mu N_S(\alpha_1)] \quad N_S = \sum_i n_i \quad E_S = \sum_i n_i \epsilon_i$$

$$\frac{P(\alpha_2)}{P(\alpha_1)} = \frac{\exp\{[\mu N_S(\alpha_2) - E_S(\alpha_2)]/k_B T\}}{\exp\{[\mu N_S(\alpha_1) - E_S(\alpha_1)]/k_B T\}}$$



множитель Гиббса

$$\exp\left\{\frac{\mu N(\alpha) - E(\alpha)}{k_B T}\right\}$$

Большое каноническое распределение Гиббса

$$\exp\left\{\frac{\mu N(\alpha) - E(\alpha)}{k_B T}\right\}$$



Множитель Гиббса пропорционален вероятности того, что система в состоянии α содержит \mathbf{N} частиц и имеет энергию \mathbf{E}

С учетом нормировки, эта вероятность есть:

$$P(\alpha) = \frac{1}{Z} \exp\left\{\frac{\mu N(\alpha) - E(\alpha)}{k_B T}\right\}$$

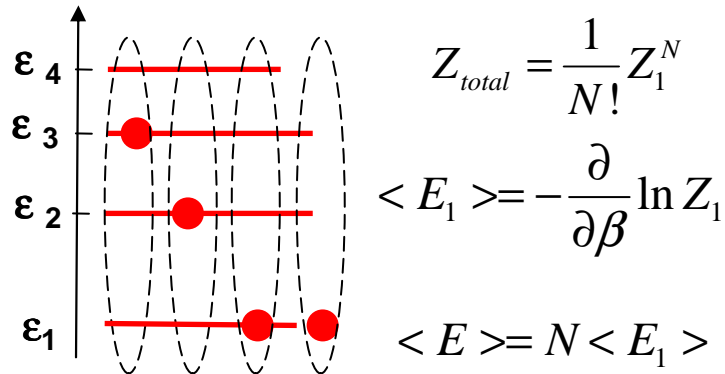
Z - функция большого канонического распределения (большая статистическая сумма):

$$Z = \sum_{\alpha} \exp\left\{\frac{\mu N(\alpha) - E(\alpha)}{k_B T}\right\}$$

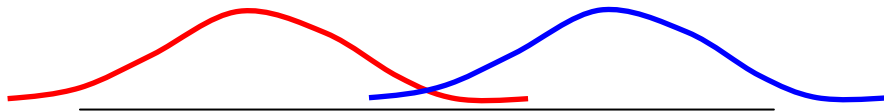
- Индекс суммирования α включает как сумму по числу частиц \mathbf{N} , так и сумму по всем микросостояниям системы с данным числом частиц (числам заполнения)
- Энергия макросостояния определена как среднее по всем микросостояниям большого канонического ансамбля: $\mathbf{E} = \langle E(\alpha) \rangle$
- Число частиц \mathbf{N} определено как среднее по числу частиц во всех микросостояниях $n = 0, 1, 2, \dots$ то есть $\mathbf{N} = \langle n(\alpha) \rangle$

От одночастичных состояний к числам заполнения

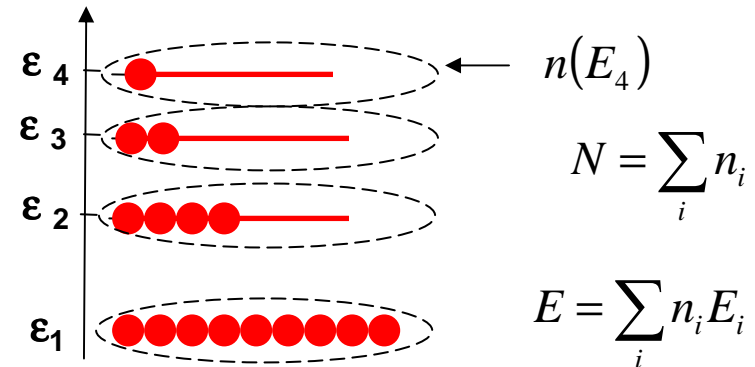
Системы с фиксированным числом частиц в контакте с резервуаром, числа заполнения $n_i \ll N$



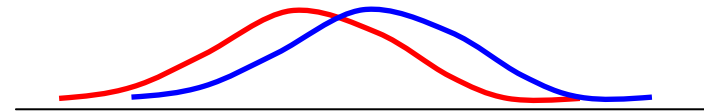
Канонический ансамбль: Энергия рассматриваемой системы флуктуирует но обмен частицами с резервуаром запрещен. Ситуация характерна для классического газа при высокой температуре, $n_i \ll N$



Системы которые могут обмениваться энергией и частицами с резервуаром, числа заполнения n_i произвольны



Большой канонический ансамбль: Если числа заполнения велики, то удобнее рассматривать как подсистему в равновесии с резервуаром не отдельную частицу, а один из квантовых уровней со всеми частицами, которые могут его заполнить. Каждый уровень обменивается с резервуаром независимо от других.



От одночастичных состояний к числам заполнения

Рассмотрим систему невзаимодействующих тождественных частиц при температуре T . Энергия частицы в состоянии i (на i -ом уровне) равна ε_i и число заполнения этого уровня равно n_i .

$$N(\alpha) = \sum_i n_i \rightarrow \text{Число частиц в состоянии } \alpha \rightarrow \{n_1, n_2, n_3, \dots\}$$

$$E(\alpha) = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \dots = \sum_i n_i\varepsilon_i \rightarrow \text{Энергия системы в состоянии } \alpha$$

Большая статистическая сумма:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\alpha} \exp\left(\frac{\mu N(\alpha) - E(\alpha)}{k_B T}\right) = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\frac{\mu \sum_i n_i - \sum_i n_i \varepsilon_i}{k_B T}\right) \\ &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp\left(-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Сумма берется по всем возможным числам заполнения для каждого уровня и по всем уровням.

Свободная энергия Ландау (большой канонический потенциал)

Напомним: для канонического ансамбля свободная энергия связана со статсуммой как $F = -k_B T \ln Z$; свободная энергия F получена из внутренней энергии преобразованием Лежандра $E \rightarrow E - TS$

Для большого канонического ансамбля по аналогии определим **большой канонический потенциал** (большая свободная энергия, Ω -потенциал, свободная энергия Ландау...) - термодинамический потенциал с естественными переменными T, V, μ

$$\Phi(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln Z$$

$$\Phi = F - \mu N \equiv E - TS - \mu N$$

Замечание: большой канонический потенциал получен преобразованием Лежандра из свободной энергии F , он связан с переходом от переменной N к переменной μ ; При постоянных T, V, μ , термодинамическая система находится в равновесии с резервуаром если потенциал Φ минимален.

$$\left. \begin{aligned} d\Phi &= dF - \mu dN - N d\mu = -S dT - P dV - N d\mu \\ d\Phi &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V, \mu} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{\mu, T} dV + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T, V} d\mu \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{\mu, V} &= -S; \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{\mu, T} &= -P; \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T, V} &= -N \end{aligned} \right\}$$

$$E = \mu N + T S - P V$$



$$\Phi = - P V$$

Подводя итоги: термодинамические характеристики большого канонического ансамбля

Внутренняя энергия	$\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, \mu}$
Энтропия	$\langle S \rangle = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, \mu}$
Число частиц	$\langle N \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{T, V}$
Давление	$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, \mu}$
Большая свободная энергия	$\Phi = F - \mu N = -PV = -k_B T \ln Z$

Распределение Больцмана и химический потенциал

В случае невзаимодействующих частиц их среднее число в данном состоянии определяется распределением Больцмана:

Напомним: Статсумма одноатомного идеального газа (с учетом вырождения по спину g):

$$Z = \frac{V^N g^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

Свободная энергия

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left[\frac{Vg}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + 1 \right]$$

Химический потенциал

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left[\frac{Vg}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{1}{\beta} \ln \frac{N}{Z_1} \Rightarrow \frac{N}{Z_1} = e^{\beta\mu}$$

Среднее число частиц в данном состоянии с энергией ε_i :

$$\langle n_i(\varepsilon) \rangle = N P(\varepsilon_i) = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}$$

В случае большого канонического распределения вероятность найти частицу в одном из микросостояний определяется множителем Гиббса:

$$P_{\{n_i\}} = \frac{1}{Z} \exp \left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T} \right); \quad Z = \sum_{\{n_i\}} \exp \left(\frac{n_i(\mu - \varepsilon_i)}{k_B T} \right); \quad \sum_{\{n_i\}} P_{\{n_i\}} = 1$$