СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Задачи и упражнения 3

1. Рассмотрим систему с конечным числом состояний дискретного спектра. При этом статистический вес $\Omega(E)$ макроскопического состояния с фиксированной энергией E, определяется как число микроскопических квантовых состояний $|n\rangle$ являющихся собственными состояниями оператора Гамильтона с собственным значением E. В этом случае вероятность обнаружить систему в одном из квантовых состояний определяется как $P_n = 1/\Omega(E)$.

   Для статистического ансамбля можно определить энтропию как

   $$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n = -k_B \langle \ln P_n \rangle \,,$$

   где P_n - вероятность реализации квантового состояния $|n\rangle$. Используя это определение показать что при отклонении от равновесия энтропия всегда возрастает со временем. Воспользоваться тем, что вероятность перехода из состояния $|n\rangle$ в состояние $|m\rangle$ в единицу времени определяется матричным элементом V_{nm}, причем $|V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$.

2. Система Шоттки. Рассмотрим N независимых частиц каждая из которых может находится только на одном из двух разрешенных уровней с энергией $-\varepsilon_0$ и ε_0 соответственно. Найти статистический вес макроскопического состояния с энергией $E = M\varepsilon_0$, где $M = -N, \ldots N$, определить зависимость энергии системы и ее теплоемкости от температуры.

3. Одномерный квантовый осциллятор. Энергия квантовомеханического осциллятора определяется как

   $$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots$$

   где энергия нулевых колебаний равна $\frac{1}{2}h\omega$. Рассмотрим систему, состоящую из N невзаимодействующих осцилляторов. Ее энергия равна

   $$E = Mh\omega + \frac{1}{2}Nh\omega$$

   где M - целое число. Найти статистический вес системы, ее энтропию и определить зависимость энергии от температуры.

Решения

1. Отклонение от равновесного состояния $|m\rangle$ связано с переходами между уровнями дискретного спектра. Согласно нестационарной теории возмущений

$$\frac{dP_m}{dt} = \sum_n \left(|V_{nm}|^2 P_n - |V_{mn}|^2 P_m\right)$$

Тогда

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_i \left(\frac{dP_i}{dt} + \ln P_i \frac{dP_i}{dt}\right) = -k_B \sum_i \ln P_i \frac{dP_i}{dt}$$

поскольку $\sum\limits_i P_i = P = 1$,

$$\sum_i \frac{dP_i}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i P_i = \frac{dP}{dt} = 0$$

Воспользовавшись симметрией по отношению к переходам $n \rightleftharpoons m$, и условием $|V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$, получим

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{mn} |V_{nm}|^2 \left(P_n - P_m\right) \ln P_n = -\frac{k_B}{2} \sum_{mn} |V_{nm}|^2 \left(P_n - P_m\right) \left(\ln P_m - \ln P_n\right)$$

Так как знак $(\ln P_m - \ln P_n)$ всегда противоположен знаку $P_n - P_m$, то каждое слагаемое в этой сумме отрицательно и $\frac{dS}{dt}$ всегда возрастает.

2. Пусть N_- и N_+ - число частиц в состоянии с энергией $-\varepsilon_0$ и ε_0 соответственно. Тогда энергия системы равна

$$E = M\varepsilon_0 = -N_-\varepsilon_0 + N_+\varepsilon_0; \qquad M = N_+ - N_-$$

Так как полное число частиц $N = N_+ + N_-$, то

$$N_- = \frac{N - M}{2}; \qquad N_+ = \frac{N + M}{2}$$

Существует $\frac{N!}{N_-!N_+!}$ способов выбора N_- частиц в состоянии с энергией $-\varepsilon_0$ из их общего числа N. Каждому способу соответствует свое микроскопическое состояние с энергией E, то есть статистический вес макроскопического состояния с энергией $E = M\varepsilon_0$ определяется как

$$\Omega_M = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N - M)\right]! \left[\frac{1}{2}(N + M)\right]!}$$

При этом энтропия системы равна

$$
\begin{aligned}
S(E) =&k_B \ln \Omega_M = k_B \left\{ \ln N! - \ln \left[\frac{1}{2}(N-M) \right]! - \ln \left[\frac{1}{2}(N+M) \right]! \right\} \approx \\
& k_B \left\{ N \ln N - \frac{1}{2}(N-M) \ln \frac{1}{2}(N-M) - \frac{1}{2}(N+M) \ln \frac{1}{2}(N+M) \right\} \\
=&k_B \left\{ (N_+ + N_-) \ln N - N_- \ln N_- - N_+ \ln N_+ \right\} \\
=&-k_B \left\{ N_- \ln \frac{N_-}{N} + N_+ \ln \frac{N_+}{N} \right\}
\end{aligned}
$$

где было использована формула Стирлинга.

Поскольку статистическая температура определена соотношением

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial S}{\partial M}$$

получим

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2} \; \frac{k_B}{\varepsilon_0} \ln \frac{N-M}{N+M} \equiv \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \ln \frac{N_-}{N_+}$$

Заметим, что температура $T > 0$ если $M < 0$, что соответствует энергии макроскопического состояния $E < 0$. Если же $M > 0$, то энергия $E > 0$ и температура $T < 0$! В системе, находящихся в явно ненормальном состоянии с отрицательной температурой (можно считать что система более "горячая" чем при бесконечно большой температуре!) число микросостояний уменьшается с ростом энергии. Приготовить такое состояние можно в лаборатории создав инверсную заселенность уровней.

Отношение числа частиц в состоянии с энергией $-\varepsilon_0$ к числу частиц в состоянии с энергией ε_0 есть

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = e^{2\varepsilon_0/k_B T}$$

то есть вероятность обнаружить частицу в состояниях с энергией $-\varepsilon$ и ε соответственно есть

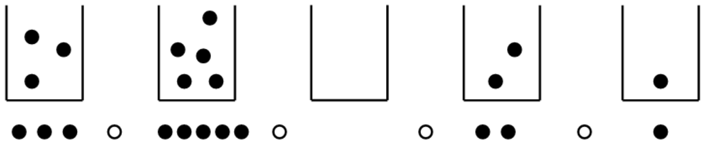
$$\frac{N_-}{N} = \frac{e^{\varepsilon_0/k_B T}}{e^{\varepsilon_0/k_B T} + e^{-\varepsilon_0/k_B T}}; \qquad \frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_0/k_B T}}{e^{\varepsilon_0/k_B T} + e^{-\varepsilon_0/k_B T}}$$

и энергия системы равна

$$E = (N_+ - N_-)\varepsilon_0 = -N\varepsilon_0 \tanh \frac{\varepsilon_0}{k_B T}$$

Теплоемкость системы Шоттки есть

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N k_B \varepsilon_0^2}{k_B^2 T^2} \; \frac{1}{\cosh\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right)}$$



3. Поскольку $E = Mh\omega + \frac{1}{2}Nh\omega$, то если мы обозначим квантовое число i-го осциллятора как n_i,

$$\sum_{i=1}^{N} n_i = n_1 + n_2 + \cdots + n_N = M$$

Статистический вес макроскопического состояния с энергией E равен числу способов распределения M объектов (например, черных шаров) по N пронумерованным ящикам. Так как ящик может быть и пустым, возможно что некоторые $n_i = 0$. Из рисунка видно, что это число равно числу перестановок среди черных шаров, расположенных в один ряд с $N-1$ белыми шарами которыми мы обозначаем перегородки. Всего имеется $M+N-1$ шаров и полное число перестановок шаров, пронумерованных в определенном порядке от 1 до $M+N-1$, равно $(M+N-1)!$. Поскольку шары неразличимы, то следует учесть что число независимых подобных распределений, равных числу перестановок шаров одного цвета есть $M!(N-1)!$, то есть статистический вес системы

$$\Omega_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

При этом энтропия системы $S = k_B \ln \Omega_M$. Формула Стирлинга при учете того, что $N \gg 1, \quad M \gg 1$, приводит к

$$S = k_B \left[(M+N)\ln(M+N) - M\ln M - N\ln N\right]$$

Температура системы осцилляторов определена как

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M}\cdot\frac{\partial M}{\partial E} = k_B \ln\left(\frac{M+N}{M}\right)\frac{\partial M}{\partial E}$$

$$= \frac{k_B}{h\omega}\ln\left(\frac{M+\frac{N}{2}+\frac{N}{2}}{M+\frac{N}{2}-\frac{N}{2}}\right) = \frac{k_B}{h\omega}\ln\left(\frac{\frac{E}{N}+\frac{h\omega}{2}}{\frac{E}{N}-\frac{h\omega}{2}}\right)$$

или экспоненцируя это выражение

$$e^{h\omega/k_BT} = \frac{E + \frac{1}{2}Nh\omega}{E - \frac{1}{2}Nh\omega}$$

что окончательно дает

$$E = N\left[\frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{e^{h\omega/k_BT} - 1}\right]$$