

Лекція 6.

Статистичні методи опису фізичних властивостей макроскопічних тіл.

Розподіл Гіббса (канонічний розподіл Гіббса).

Детальний опис процесів у макроскопічних тілах, до складу яких входить велика кількість частинок (в металах, наприклад, в одному кубічному сантиметрі є порядку 10^{22} електронів провідності), є, практично, нерозв'язною задачею. Проте саме для таких великих систем можна застосовувати статистичні методи, оскільки їх точність зростає зі збільшенням кількості частинок. Набір значень координат та імпульсів усіх частинок $q_1, q_2, q_3, \dots, q_s, p_1, p_2, p_3, \dots, p_s$ (q_i та p_i координата та імпульс i -ої частинки, S - загальна кількість частинок) в якійсь момент часу t повністю описує стан системи. $6s$ -вимірний простір, в якому задані координати та імпульси всіх частинок називається фазовим простором. Розглянемо невелику частину цього простору, об'єм якої позначимо $\Delta\Gamma$, де

$$\Delta\Gamma = \prod_i \Delta q_i \Delta p_i \equiv \Delta q \Delta p, \quad (1)$$

де $\Delta q = \prod_i \Delta q_i$, $\Delta p = \prod_i \Delta p_i$. Якою є ймовірність знайти систему саме в цьому елементі фазового простору? Якщо спостерігати за системою протягом часу T , який можна необмежено збільшувати, то відношення часу перебування системи Δt в інтервалі $\Delta\Gamma$ до T і визначає згадану ймовірність. Отже величина

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} \quad (2)$$

і є ймовірністю знайти систему в об'ємі $\Delta\Gamma$ в довільний момент часу. Якщо перейти до нескінченно малого об'єму фазового простору $d\Gamma = dqdp$, то замість w можна ввести ймовірність значень координат та імпульсів в нескінченно малих інтервалах q_i, p_i та $q_i + dq_i, p_i + dp_i$, що дорівнює

$$dw = \rho(q, p) dqdp. \quad (3)$$

Тут однією буквою q позначено сукупність координат усіх частинок, а p - сукупність імпульсів усіх частинок. Функція $\rho(q, p)$ є "густиною" розподілу ймовірності у фазовому просторі. Її ще називають функцією розподілу. Оскільки $\rho(q, p)$ є ймовірністю, то сума всіх значень ймовірності повинна дорівнювати одиниці

$$\int \rho(q, p) dqdp = 1, \quad (4)$$

що означає умову нормування $\rho(q, p)$.

Далі розглянемо дві підсистеми (1,2), з яких є складається вся система. Нехай $dq^{(1)} dp^{(1)}$ і $dq^{(2)} dp^{(2)}$ - елементи об'ємів їх фазових просторів. Коли підсистеми досить великі, то їх можна вважати статистично незалежними, оскільки взаємодія між ними здійснюється лише через приповерхневі області. Розглядаючи сукупність двох підсистем як одну, запишемо для неї ймовірність знаходження в елементі фазового об'єму

$$dqdp = dq^{(1)} dp^{(1)} dq^{(2)} dp^{(2)}. \quad (5)$$

Очевидно, вона дорівнює

$$\rho dqdp = \rho^{(1)} dq^{(1)} dp^{(1)} \rho^{(2)} dq^{(2)} dp^{(2)}. \quad (6)$$

З виразів (5),(6) одержуємо рівність

$$\rho = \rho^{(1)} \rho^{(2)}, \quad (7)$$

де ρ - функція розподілу системи, утвореної з двох підсистем. Беручи логарифм від обох частин (7), одержимо

$$\ln \rho = \ln \rho^{(1)} + \ln \rho^{(2)}. \quad (8)$$

Отже, логарифм функції розподілу є адитивною величиною.

Зміна з часом функції розподілу підсистеми відбувається внаслідок руху частинок, які входять до її складу. Отже, еволюція $\rho^{(1,2)}$ описується законами механіки. В рівноважному стані функція розподілу, а отже, і її логарифм не змінюються з часом. Це означає, що обидві ці величини є інтегралами руху. Тоді приходимо до висновку, що логарифм рівноважного статистичного розподілу є не лише адитивною функцією, але ще й повинен бути адитивним інтегралом руху.

З механіки відомо, що існують лише декілька таких інтегралів руху: енергія, імпульс та момент імпульсу. Якщо система нерухома, її імпульс та момент імпульсу дорівнюють нулю. Отже

$$\ln \rho = \alpha - \beta E, \quad \rho = e^{\alpha - \beta E}, \quad (9)$$

де α і β - постійні коефіцієнти. Константа α визначається з умови нормування (4)

$$e^{\alpha} = \left(\int e^{-\beta E} dqdp \right)^{-1}. \quad (10)$$

Покажемо, що постійна α дорівнює відношенню вільної енергії F до температури T . З цією метою знайдемо середнє значення енергії E . Воно дорівнює

$$\bar{E} = \int \rho E dqdp = e^{\alpha} \int e^{-\beta E} E dqdp = e^{\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\alpha} = \frac{\partial \alpha}{\partial \beta}. \quad (11)$$

З іншого боку, енергія виражається через вільну енергію (див. (9.16)):

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}_{|V,N}. \quad (12)$$

Нагадаємо, що у виразі (12), одержаному на основі термодинамічного підходу, енергія E означає її середнє значення. З порівняння виразів (11) та (12) можна зробити висновок, що

$$\beta = \frac{1}{T}, \alpha = \frac{F}{T}. \quad (13)$$

Отже, густина розподілу дорівнює

$$\rho = e^{(F-E)/T}. \quad (14)$$

Розподіл (14) називається розподілом Гіббса або канонічним розподілом. Він характеризує статистичні властивості макроскопічної системи, яка є малою частиною якоїсь замкнутої системи. Одержання виразу (14) базувалось на класичній механіці. Квантовомеханічний вираз для густини розподілу можна одержати з (14) формальною заміною енергії на оператор Гамільтона.

Розподіл Гіббса із змінною кількістю частинок (великий канонічний розподіл).

Формула (14) стосується систем із заданою кількістю частинок. Якщо ж кількість частинок може змінюватись (як і енергія E) і є адитивною величиною, то параметром розподілу буде вже не вільна енергія, а великий термодинамічний потенціал Ω . Аргументація є подібною тій, що використана при одержанні виразів (13). Відмінність лише та, що в густині розподілу поряд з енергією з'явиться ще й кількість частинок N . Тоді функція ρ набуває вигляду

$$\rho \equiv \rho(E_N, N) = e^{\alpha + (\mu N - E_N)\beta}, \quad (15)$$

де E_N - енергія системи, в якій є N частинок. Постійна α знаходиться з умови нормування ρ , подібно до (10):

$$e^\alpha = \left(\sum_N \int e^{(\mu N - E_N)\beta} dqdp \right)^{-1}. \quad (16)$$

Використовуючи явний вигляд ρ (формула (15)), знайдемо

$$\mu \bar{N} - \bar{E} = \sum_N \int \rho (\mu N - E_N) dqdp = e^\alpha \frac{\partial e^{-\alpha}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}. \quad (17)$$

З іншого боку, термодинамічний вираз для величини $\mu \bar{N} - \bar{E}$ дорівнює:

$$\mu \bar{N} - \bar{E} = \mu \bar{N} - \bar{F} + \bar{F} - \bar{E} = -\Omega - ST. \quad (18)$$

Враховуючи, що $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}_{|V,\mu}$, одержимо з (18)

$$\mu\bar{N} - \bar{E} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Omega}{T}. \quad (19)$$

Порівнюючи вирази (17) і (19), приходимо до висновку, що вони ідентичні, коли

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad \alpha = \frac{\Omega}{T}. \quad (20)$$

Отже, розподіл Гіббса із змінною кількістю частинок має вигляд

$$\rho = \exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - E_N}{T} \right\}. \quad (21)$$

Його ще називають великим канонічним розподілом. Легко помітити, що коли знехтувати флуктуаціями N , то $\Omega + \mu\bar{N} = F$ і розподіл (21) переходить в канонічний (14).

Використовуючи функцію розподілу (21), можна знайти середнє значення \bar{N} . Воно дорівнює

$$\bar{N} = \sum_N \int e^{(\Omega + \mu N - E_N)/T} N dq dp = e^{\Omega/T} \frac{\partial}{\partial(\mu/T)} e^{-\Omega/T} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (22)$$

тобто

$$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (23)$$

Це такий же вираз, як і одержаний в термодинамічному підході. Проте, коли відомий гамільтоніан (енергія), то знайшовши статистичну суму в (16), можна одержати явну залежність \bar{N} від параметрів системи.

Далі, використовуючи розподіл (21), знайдемо середньоквадратичні флуктуації кількості частинок:

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 \equiv \overline{\delta N^2}. \quad (24)$$

Оскільки \bar{N} відоме, то для обчислення (24) досить знайти $\overline{N^2}$. Так же, як і при обчисленні (22), одержимо

$$\overline{N^2} = e^{\Omega/T} \frac{\partial^2}{\partial(\mu/T)^2} e^{-\Omega/T} = e^{\Omega/T} \frac{\partial}{\partial(\mu/T)} (\bar{N} e^{-\Omega/T}) = T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} + \bar{N}^2. \quad (25)$$

Отже

$$\overline{\delta N^2} = T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}. \quad (26)$$

Флуктуації кількості частинок є малими у випадку макроскопічних систем. Переконайтесь у цьому можна, врахувавши, що згідно (26), $\overline{\delta N^2} \sim \bar{N}$, і тоді відношення

$$\frac{\overline{\delta N^2}}{\bar{N}^2} \sim \frac{1}{\bar{N}} \quad (27)$$

є малим для систем з великою кількістю частинок ($\bar{N} \rightarrow \infty$). Таку ж аргументацію можна навести стосовно флуктуацій енергії. Їх відносна величина також зменшується до нуля у великих системах. Саме ця властивість макроскопічних систем лежить в основі термодинамічної теорії.

Великий термодинамічний потенціал в моделі решіткового газу.

Розглянемо модель решіткового газу, згідно якої частинки можуть знаходитись лише в певних точках періодичної структури. Таку модель часто застосовують для опису стану та міграції окремих атомів на кристалічній поверхні. На рис. 1 схематично показано одновимірний потенціал. Якщо глибина мінімумів (E_a) значно більша енергії теплового руху атомів ($k_B T$), то останні знаходяться в цих мінімумах і лише зрідка

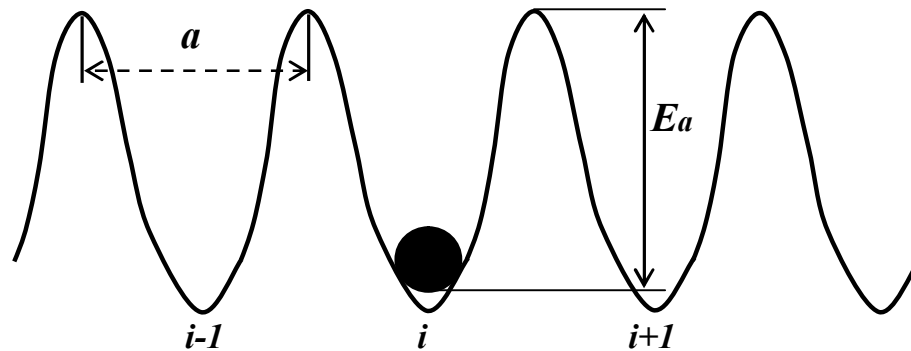


Рис. 1. Схематично показано частинку (чорний кружок), що перебуває в періодичному потенціальному полі.

“перестрибують” на сусідні вільні місця (вузли просторової решітки). Для простоти знехтуємо взаємодією атомів між собою, проте вважатимемо, що в одному мінімумі може знаходитись не більше однієї частинки. Стан системи задається набором чисел заповнення мінімумів n_i , де число n_i дорівнює одиниці для заповненого мінімуму і нулеві для незаповненого. Вважаємо, що кількість атомів на поверхні (N_a) менша, ніж кількість мінімумів (N) і тому вони не утворюють заповненого шару. Якщо розглядати систему, яка є лише невеликою частиною всієї поверхні, то повна кількість частинок у підсистемі є змінною величиною. Її функція розподілу задається виразом (21), де значення N потрібно замінити на $N_a = \sum_i n_i$. Повна енергія системи

дорівнює $E = -\sum_{i=1}^N E_a n_i$. З врахуванням цих позначень функція розподілу дорівнює

$$\rho\{n_i\} = \exp\left([\Omega + (\mu + E_a)\sum_i n_i]/T\right). \quad (28)$$

Знаючи явний вигляд $\rho\{n_i\}$, можна знайти взаємозалежність між величинами $\Omega, \mu, \bar{N}_a, T, S, E_a$. Для спрощення запису введемо позначення: $\alpha = (\mu + E_a)/T$. Тоді вираз (28) перепишеться у простішому вигляді:

$$\rho\{n_i\} = e^{\Omega/T} \prod_i e^{\alpha n_i} \quad (29)$$

Статистична сума, яку ще називають великою статистичною сумою (the grand partition function), дорівнює

$$\Sigma = \prod_i \sum_{\{n_i\}} e^{\alpha n_i} = (1 + e^\alpha)^N \quad (30)$$

Оскільки $\sum_{\{n_i\}} \rho\{n_i\} = 1$, то великий термодинамічний потенціал дорівнює

$$\Omega = -T \ln \Sigma = -TN \ln(1 + e^\alpha) \quad (31)$$

Використовуючи співвідношення (23), знаходимо

$$n \equiv (\bar{N}_a / N) = \frac{1}{e^{-(\mu + E_a)/T} + 1} \quad (32)$$

Як бачимо, середня кількість частинок на одному вузлі (n) має такий же вигляд, як і у випадку одночастинкової функції розподілу невзаємодіючих електронів (розподілу Фермі-Дірака). Ця властивість таких, здавалося б, зовсім різних систем, зумовлена спільним для них правилом заборони для двох частинок знаходитись в одному стані.

Зауважимо, що з виразу (32) можна легко знайти явну залежність μ від n :

$$\mu(n) = -E_a + T \ln \frac{n}{1 - n} \quad (33)$$

Ентропія системи знаходиться після взяття похідної $S = -(\partial\Omega / \partial T)_\mu$ і дорівнює

$$S(n) = -N[n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)] \quad (34)$$

Одержання виразу (34) значно спрощується, якщо використати тотожність

$$\frac{\mu + E_a}{T} = \ln n - \ln(1 - n), \quad (35)$$

яку легко одержати з (32).

Заповнені і незаповнені мінімуми (тобто, частинки та вакансії) дають адитивний внесок у значення S . Можна пересвідчитись, що ентропія максимальна у точці $n = 1/2$ ($S(1/2) = N \ln 2$) і зменшується до нуля, коли

$n \rightarrow 1, 0$. Такий же висновок можна зробити, врахувавши симетрію задачі, оскільки за відсутності взаємодії частинок їх статистичні властивості такі ж, як і вакансій.

**Перехід від впорядкованого до неупорядкованого стану поверхні.
Модель “тверде тіло на твердому тілі” (solid on solid model).**

При теоретичному описі властивостей твердих тіл їх поверхні часто вважають ідеальними, тобто такими, що мають періодичну просторову структуру. Проте при скінченних температурах така структура не може довго існувати. З часом над ідеальною поверхнею з’являються атоми, які виходять з верхнього (поверхневого) шару. Такі атоми можна вважати дефектами структури поверхні. Подібними дефектами є й місця, залишені, переміщеними атомами. Якщо температура невисока, то середня кількість таких дефектів задається умовами рівноваги: кількість переходів атомів з поверхні дорівнює кількості зворотних переходів. Проте рівноважний стан може порушитись, якщо збільшувати температуру системи. Окремі дефекти можуть об’єднуватись у кластери і формувати нові шари, подібні початковому. Такий процес може стати довготривалим. Поверхня розрихлюється та втрачає періодичність, місце її знаходження стає невизначеним (див. рис. 1). У цьому випадку можна говорити про фазовий перехід поверхні до неупорядкованого стану (disordered state). Температура T_c , при якій відбувається перехід від впорядкованого до неупорядкованого

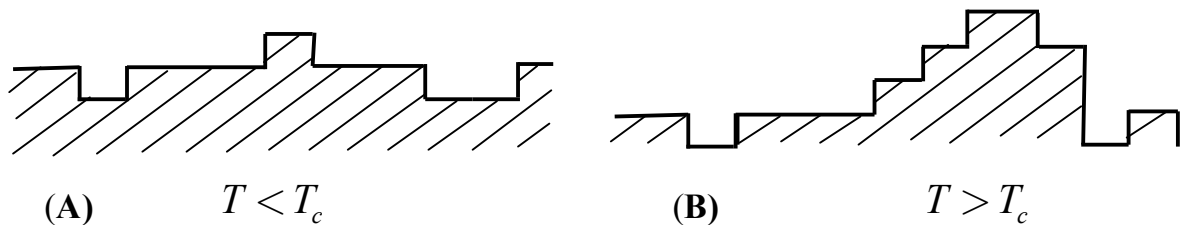


Рис. 2. Зліва (частина А) ламаною лінією схематично показано поверхню, з якої деякі атоми перемістились у верхнє положення, утворюючи дефекти. На правій частині (В) кількість дефектів більша і положення поверхні стає невизначеним.

стану, називається критичною.

Величину критичної температури можна знайти, використовуючи просту модель, яку в літературі називають “тверде тіло на твердому тілі” (solid on solid або скорочено SOS). Суть її полягає в наступному. Атоми, що перемістились нагору, взаємодіють між собою, утворюючи елементи нової поверхні, властивості яких такі ж, як і початкової поверхні. Оскільки атоми на краях кожного елемента мають менше найближчих сусідів, ніж атоми всередині елемента, то повна енергія модифікованої поверхні зростає зі

збільшенням кількості крайових атомів. В літературі використовують гамільтоніан, в якому враховано цю зміну:

$$E = J \sum_{\langle ij \rangle} |h_i - h_j|^2 . \quad (36)$$

Тут символом $\langle ij \rangle$ показано, що підсумовування відбувається лише по найближчих сусідніх вузлах у напрямку вздовж поверхні, h_i - висота i -го шару. Якщо заповнені вузли i та j належать одному шару, то $|h_i - h_j| = 0$, а коли вони знаходяться в сусідніх шарах, то $|h_i - h_j| = 1$.

На рисунку схематично зображено розташування атомів згідно моделі SOS. Кількість крайових атомів можна покласти рівною сумі довжин жирних ліній L , вимірених в одиницях періоду решітки. Отже,

$$E = JL > 0 . \quad (37)$$

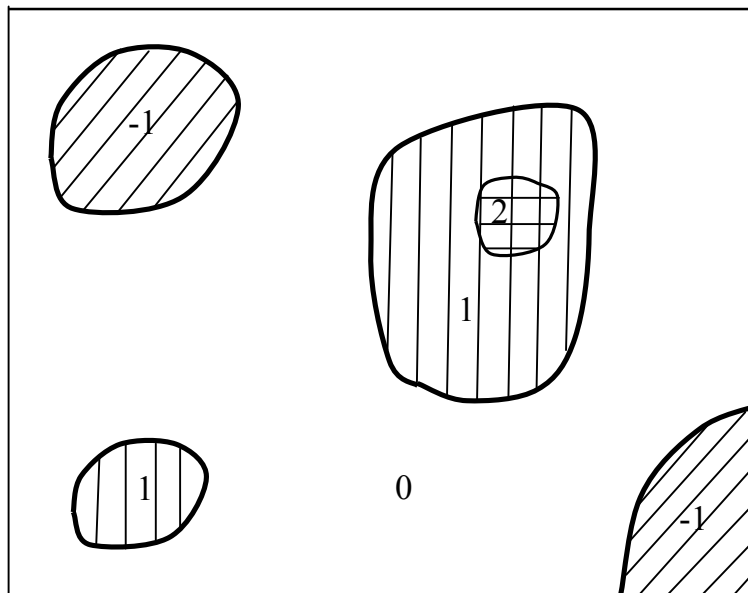


Рис. 3. Вигляд поверхні зверху. Цифрами вказано номер шару відносно початкової висоти поверхні (незаштрихований 0-ий шар). 1-й і 2-й шари знаходяться вище початкової поверхні. Шари, позначені символом -1, знаходяться нижче.

Стан поверхні в умовах заданої температури визначається з умови мінімуму вільної енергії F , яка є різницею між енергією E та ентропією, помноженою на температуру:

$$F = E - TS . \quad (38)$$

Ентропія задається логарифмом кількості доступних (ефективних) станів поверхні. Очевидно, що ця величина пропорційна довжині L , тобто кількості межових атомів. Лише у цьому випадку ентропія є адитивною термодинамічною величиною. Важливо, що кожен крайовий атом може перебувати в різних станах при незмінному значенні L (як показано на рис. 4). З рисунка видно, що в середньому кількість таких станів z більша ніж одиниця, і тоді ентропію можна покласти рівною

$$S = \ln(z^L) = L \ln z . \quad (39)$$

Тут аналогом величини доступного фазового об'єму $\Delta\Gamma$ є значення z^L . Після підстановки (37) і (39) в (38) одержимо значення вільної енергії

$$F = JL - TL \ln z = L(J - T \ln z) . \quad (40)$$

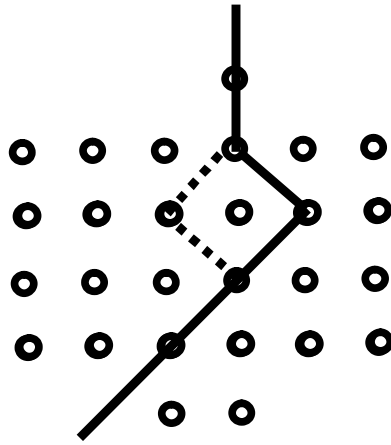


Рис. 4. Вважається, що вздовж поверхні зберігається періодичність у розташуванні атомів. Суцільна лінія, що проходить через крайові атоми, розділяє шари з різною висотою. Альтернативний шлях, показаний на рисунку пунктиром, має таку ж довжину, що і суцільна лінія.

З виразу (40) видно, що коли $J > T \ln z$, то мінімум вільної енергії реалізується, у випадку $L = 0$, тобто, коли дефекти поверхні відсутні. В протилежному випадку ($J < T \ln z$) кількість дефектів повинна бути нескінченною. Граничне значення температури T_c , яким ці дві можливі ситуації розділяються, дорівнює $J / \ln z$. Отже розупорядкування поверхні відбувається при температурі більшій, ніж T_c .

Висновки.

Показано, що існує тісний взаємозв'язок між термодинамічними величинами та рівноважними функціями розподілу в статистичній фізиці. Зокрема, вирази (14) і (21) встановлюють конкретні залежності між канонічним розподілом Гіббса та вільною енергією F , між великим канонічним розподілом Гіббса та великим термодинамічним потенціалом Ω .

Використовуючи модель невзаємодіючого решіткового газу, знайдено величину Ω . З її допомогою встановлено зв'язок між заселеністю вузлів решітки та хімічним потенціалом, знайдено ентропію системи.

Використовуючи модель неідеальної поверхні (модель SOS), показано, що існує критична температура, вище якої поверхня розупорядковується.

Література.

Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, ч.1, М.: Наука 1976, 584с.

Задачі.

1) Замінивши в моделі решіткового газу числа заповнення n_i на квазіспінові змінні s_i

$$n_i = (1 + s_i) / 2, \text{ де } s_i = \pm 1,$$

знайти функцію розподілу, виражену через нові змінні. Яким термодинамічним потенціалом описується квазіспінова система?

2) Чому хімічний потенціал рівноважного фононного (фотонного) газу дорівнює нулеві.