Статистические системы

$\mathbf{A} = a$

$\boldsymbol{B} = b$

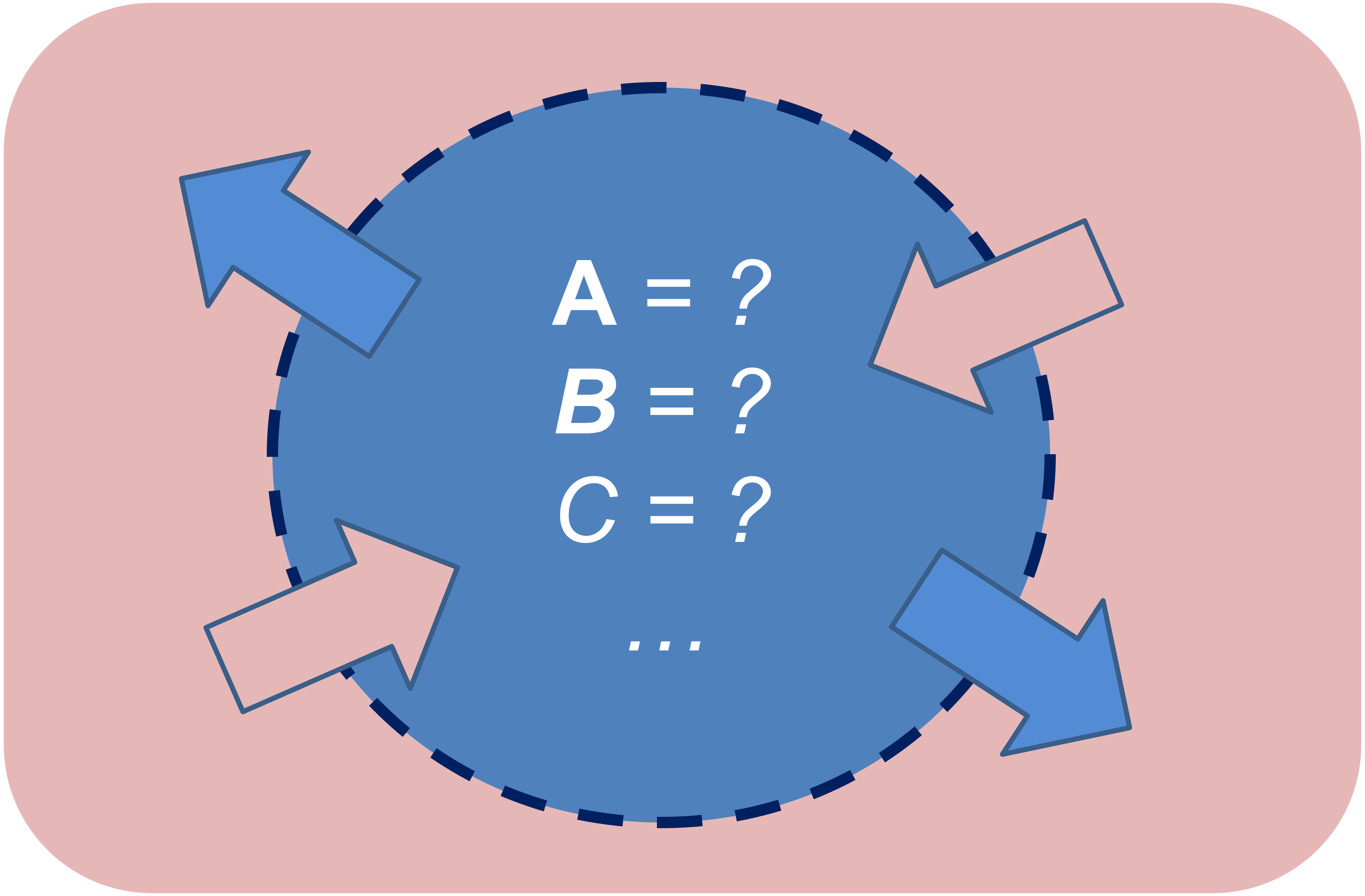
$\boldsymbol{C} = c$

…

Все характеристики системы известны и постоянны во времени

Для получения полного описания достаточно средств квантовой механики

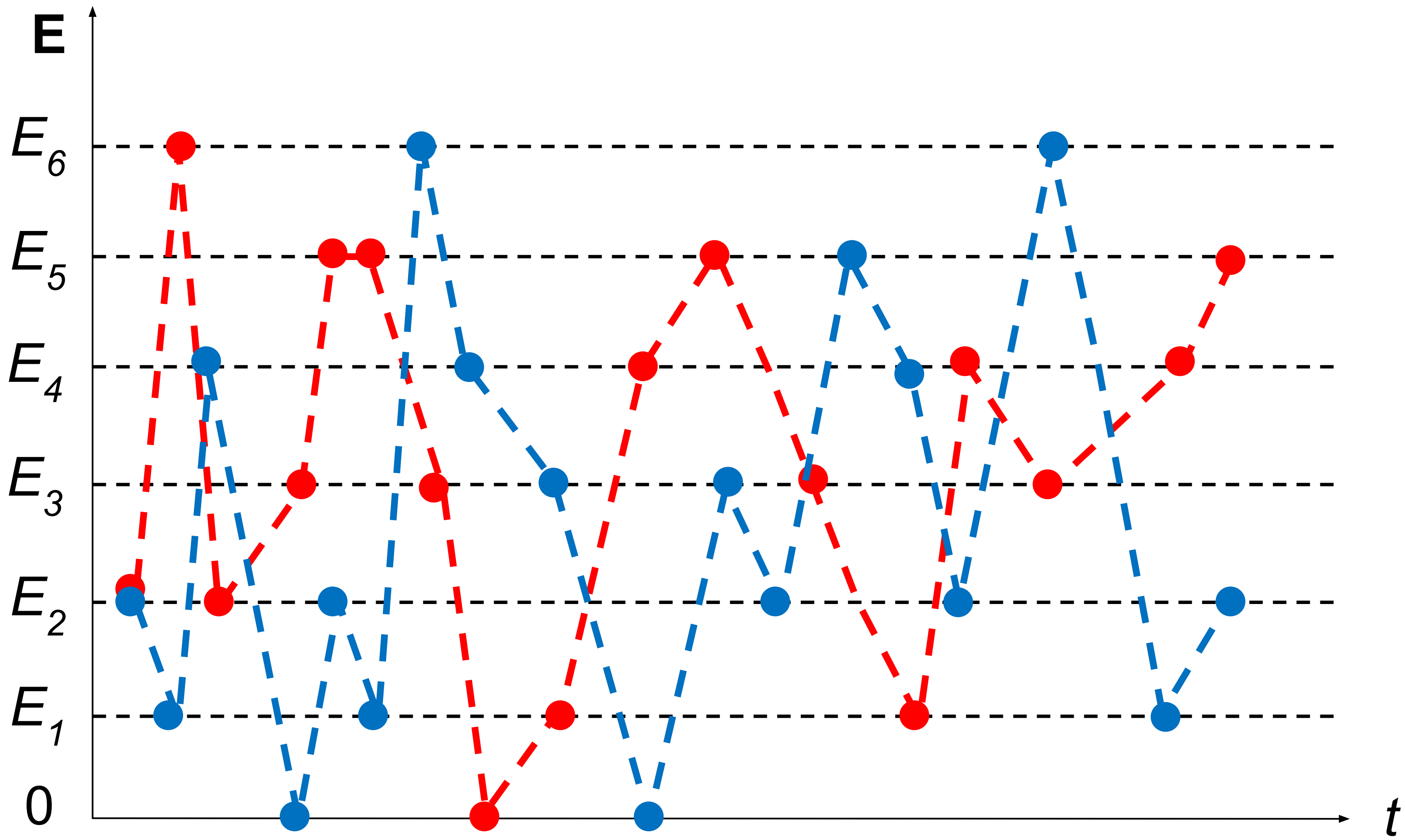
Изолированная система в стационарном состоянии



Система в контакте с окружающей средой

(характеристики системы могут изменяться непредсказуемым и неконтролируемым образом)

Флуктуации значений наблюдаемых



Чему равно значение энергии частицы, способной взаимодействовать с окружающей средой?

$$E = ???$$

Такой вопрос является некорректным в рамках обычной механики, поскольку на него невозможно дать определенный ответ типа: $E = E_i$.

Необходимо изменение методологии механики:

МИКРО-наблюдаемые $\Rightarrow$ **МАКРО-наблюдаемые**

СИСТЕМЫ

ДИНАМИЧЕСКИЕ

КЛАССИЧЕСКАЯ и КВАНТОВАЯ механика

СТАТИСТИЧЕСКИЕ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ механика

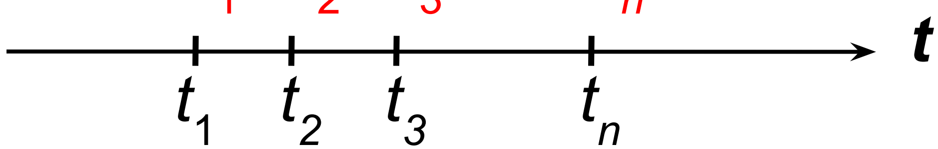
МИКРО-наблюдаемые

МАКРО-наблюдаемые

МАКРО-наблюдаемые

Серия измерений:

$$\mathbf{A} = A_1, A_2, A_3, \ldots, A_n$$



МИКРО-наблюдаемые
(точечные значения)

Усреднение по времени:

$$\bar{\mathbf{A}}_t = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + \ldots + A_n}{\Delta t} = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + \ldots + A_n}{n}$$

МАКРО-наблюдаемая
(среднее по времени)

При $\Delta t \to \infty$
или $n \to \infty$

$$\bar{\mathbf{A}}_t \to \mathbf{const}$$

Основная идея статистической механики заключается в переходе от МГНОВЕННЫХ значений результатов измерения к СРЕДНИМ ПО ВРЕМЕНИ:

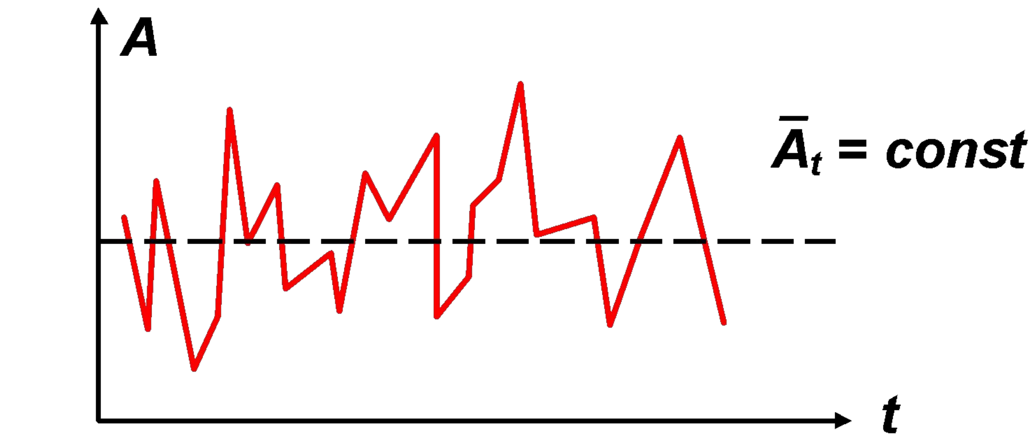
$$A_i \rightarrow \square A_t \qquad B_i \rightarrow \square B_t \qquad C_i \rightarrow \square C_t$$

Вся логическая схема механицизма (состояния и уравнения состояния) сохраняется:

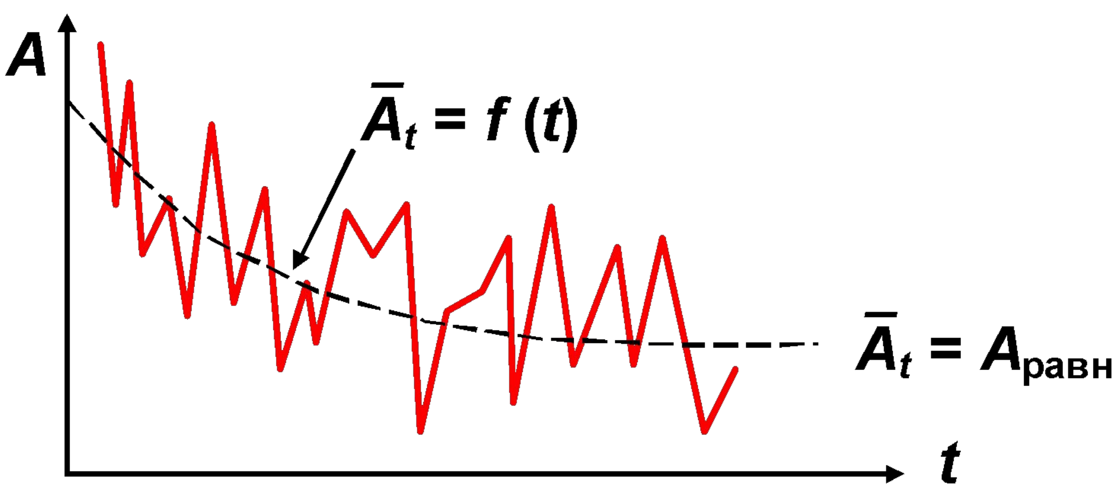
$$\Phi_{\text{микро}} = \begin{pmatrix} A_i \\ B_j \\ C_k \\ \dots \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \square A_t \\ \square B_t \\ \square C_t \\ \dots \end{pmatrix} = \Phi_{\text{макро}}$$

$$A_i = f(B_i, C_i, \dots) \longrightarrow \square A_t = f(\square B_t, \square C_t, \dots)$$

Статистические системы и время



РАВНОВЕСНЫЕ
макросостояния
(долгоживущие)



РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
макросостояния
(короткоживущие)

Модель статистического ансамбля

Основная задача СМ

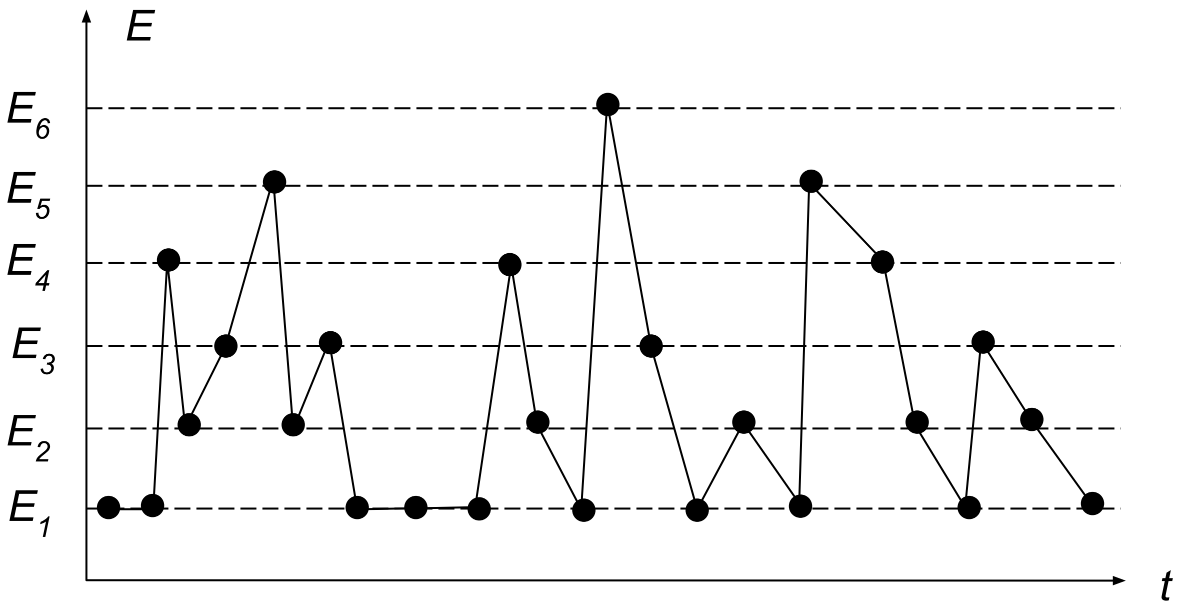
установление значений макронаблюдаемых

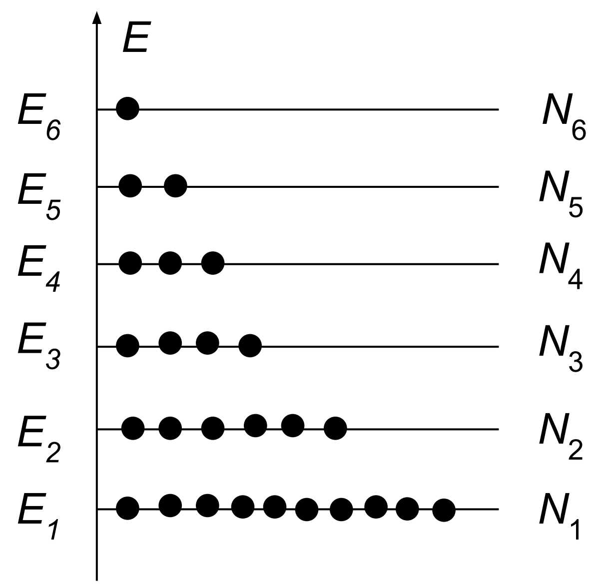
Длинные серии измерений с последующим усреднением по большому временному интервалу

Использование модели статистического ансамбля (вычисление «средних по ансамблю»)

ЭКСПЕРИМЕНТ

ТЕОРИЯ





Относительные частоты

$$\mathbf{v}_i = N_i / \sum N_i$$

Вероятности

$$\mathbf{v}_i \rightarrow P_i \quad (\text{при} \;\; t \rightarrow \infty)$$

Статистический ансамбль $\Longleftrightarrow$ $\left\{ \begin{matrix} A_1, A_2, \ldots, A_n \\ P_1, P_2, \ldots, P_n \end{matrix} \right\}$

$(A_1, A_2, \ldots, A_n)$ — спектр

$(P_1, P_2, \ldots, P_n)$ — функция распределения

Вычисление среднего значения

$$\square A_a = P_1 \cdot A_1 + P_2 \cdot A_2 + \ldots + P_n \cdot A_n = \sum P_i \cdot A_i$$

Среднее по ансамблю

$$\boxed{\square A_t = \square A_a}$$

«Эргодические» системы

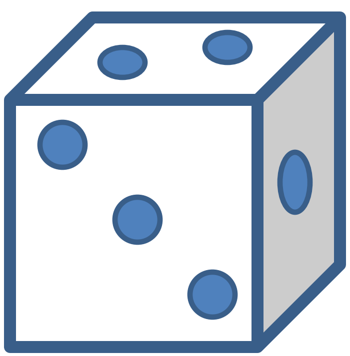
Определение спектра

$(A_1, A_2, \dots, A_n) \longleftarrow$ **квантовая механика**

Определение вероятностей

$(P_1, P_2, \dots, P_n) \longleftarrow$ **априорные модели**

Постулат: игральная кость симметрична и, следовательно, все вероятности одинаковы



$$\begin{Bmatrix} A_1, A_2, \dots, A_n \\ P_1, P_2, \dots, P_n \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6 \\ ^1/_6 & ^1/_6 & ^1/_6 & ^1/_6 & ^1/_6 & ^1/_6 \end{Bmatrix}$$

□$A_a = (^1/_6)\,(1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = 3{,}5$

Априорные модели функций распределения

МИКРОКАНОНИЧЕСКИЙ ансамбль (**МКА**)

(энергия) $E = \text{const};$ **(число частиц)** $N = \text{const}$

КАНОНИЧЕСКИЙ ансамбль (**КА**)

$$E \neq \text{const}; \quad N = \text{const}$$

БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ ансамбль (**БКА**)

$$E \neq \text{const}; \quad N \neq \text{const}$$

Микроканонический ансамбль

$$\left.\begin{array}{ll}\textbf{Энергия} & E = \text{const} \\ \textbf{Число частиц} & N = \text{const}\end{array}\right\} \longleftarrow \text{«изолированные» системы}$$

Функция распределения МКА

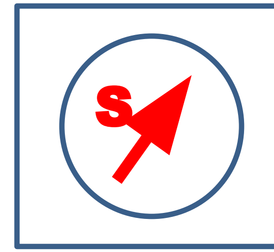
$$P_1 = P_2 = \ldots = P_n = 1/\Omega$$

где Ω — число допустимых состояний

Пример № 1: **«игральная кость»**

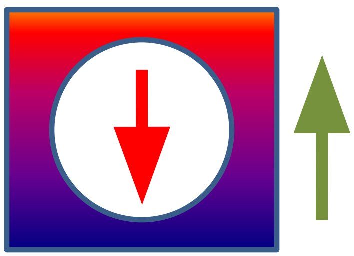
$$\left\{\begin{array}{l} A_1, A_2, \ldots, A_n \\ P_1, P_2, \ldots, P_n \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{cccccc} 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6 \\ {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 & {}^1/_6 \end{array}\right\}$$

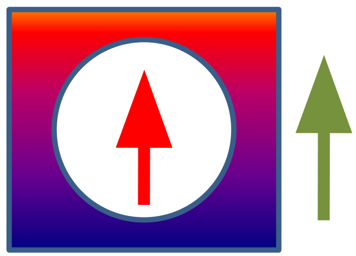
Пример № 2: «электрон в ящике»



S_z = ?

Измерение проекции вектора спина S_z





$$\begin{Bmatrix} S_{z1} & S_{z2} \\ P_1 & P_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -□/2, & +□/2 \\ {}^1/_2 & {}^1/_2 \end{Bmatrix}$$

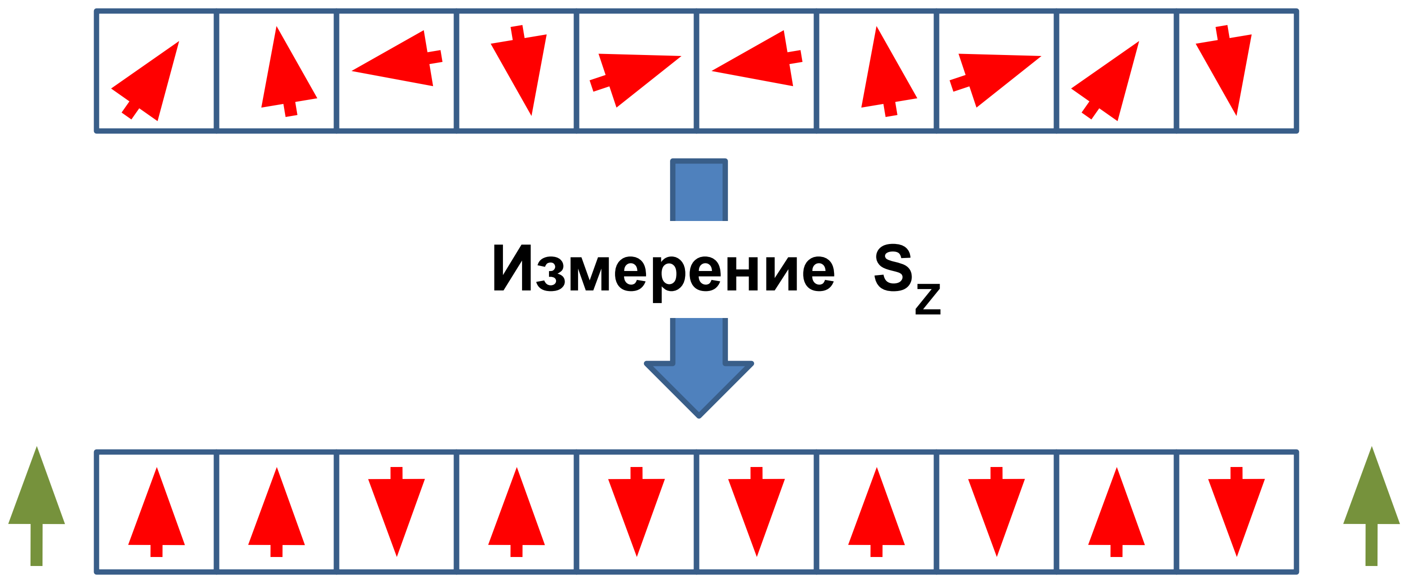
S_z = – □/2

S_z = +□/2

$$\bar{S}_z = ({}^1/_2)[\,+□/2\,] + ({}^1/_2)[\,-□/2\,] = 0$$

Многочастичные системы

Пример № 3: «10 электронов в ящике»



$$\mathbf{S_Z} = (S_Z)_1 + (S_Z)_2 + \ldots + (S_Z)_{10}$$

Глобальная наблюдаемая

Локальные (одночастичные) наблюдаемые

Глобальные и локальные наблюдаемые

Локальная проекция

$$(S_z)_i / \hbar \;=\; \{\, -1/2 \quad +1/2 \,\}$$

$$P \;=\; \{\, 1/2 \quad 1/2 \,\}$$

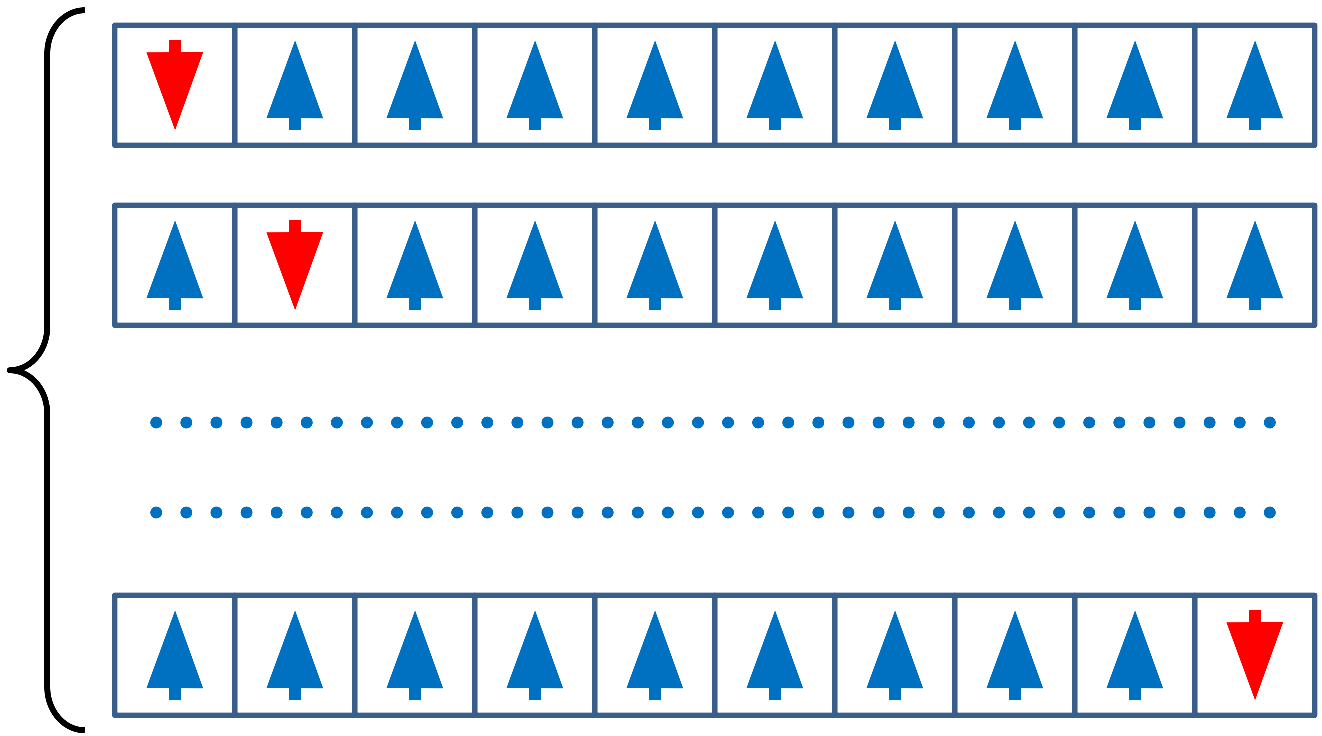
Глобальная проекция $S_z / \hbar$

$$\{\, -5 \quad -4 \quad -3 \quad -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2 \quad +3 \quad +4 \quad +5 \,\}$$

$$\{\, P_1 \quad P_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad P_{11} \,\}$$

Вычисление глобальных вероятностей

$s_z = +4$□



Число способов реализации глобального состояния

$$\Omega(s_z = +4\square) = 10$$

$$C_n^k = \frac{n!}{k! \cdot (n-k)!} = \frac{n(n-1)(n-2)\ \dots\ (n-k+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot k}$$

$S_z/$	+5	+4	+3	+2	+1	0	–1	–2	–3	–4	–5
Ω_i	1	10	45	120	210	256	210	120	45	10	1

Число ЛОКАЛЬНЫХ состояний (различимых «изнутри»)

$$\Omega = \sum \Omega_i = 1024$$

Все локальные состояния РАВНОВЕРОЯТНЫ

$$P_{i\ \text{лок.}} = 1/1024$$

Глобальные вероятности: $P_{i\ \text{глоб.}} = \Omega_i / 1024$

Числа доступных состояний (Ω_i) для реальных систем чрезвычайно велики.

Поэтому для удобства вычислений пользуются их логарифмами (натуральными):

$$\mathbf{\Omega}_i \rightarrow \ln \mathbf{\Omega}_i = \boldsymbol{\sigma}_i$$

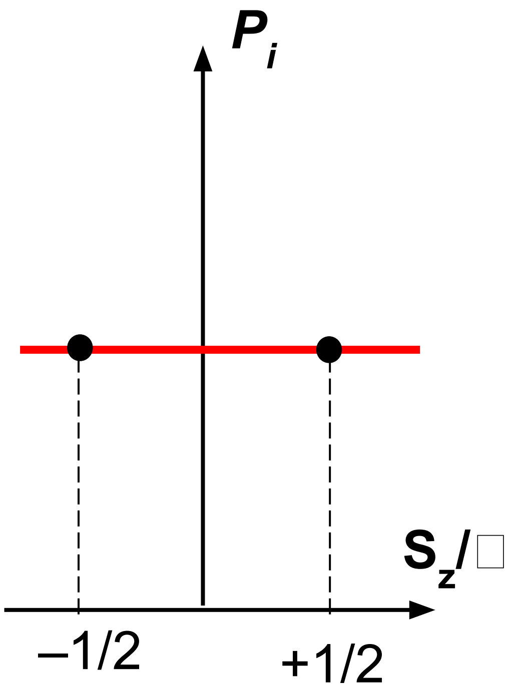
$\boldsymbol{\sigma}_i$ — ***статистическая энтропия*** *i*-го глобального состояния

$$S_i = k \cdot \ln \mathbf{\Omega}_i = k \cdot \boldsymbol{\sigma}_i$$

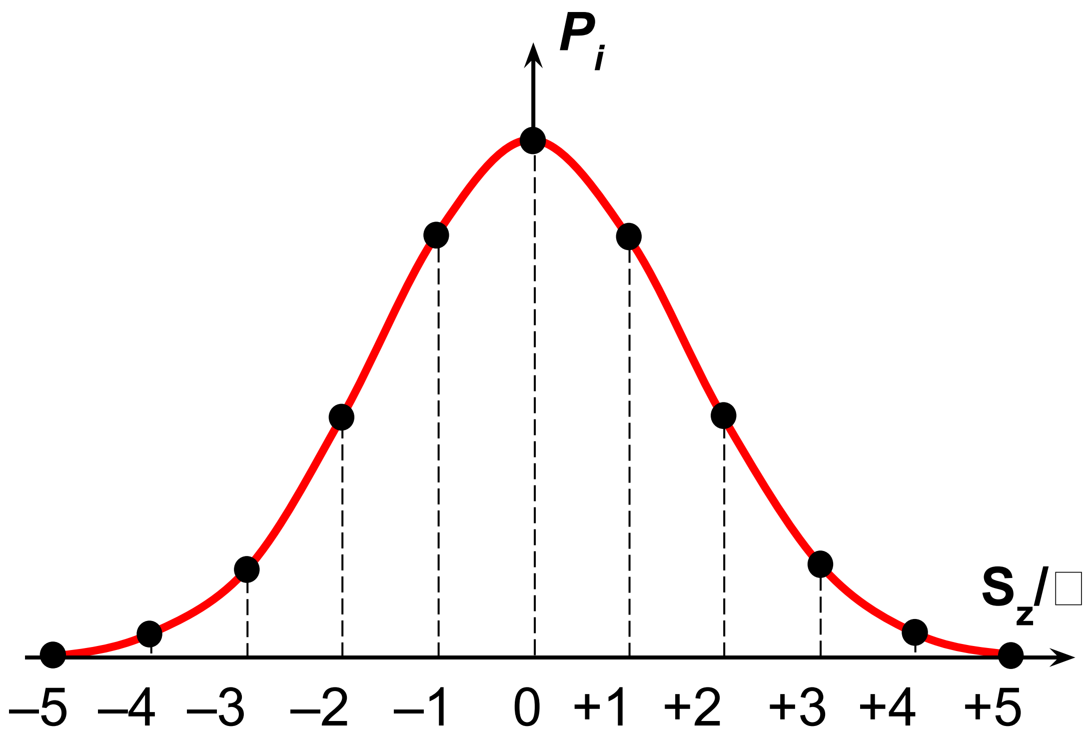
S_i — ***термодинамическая энтропия,***

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/моль · К — ***постоянная Больцмана***

Влияние числа частиц в системе

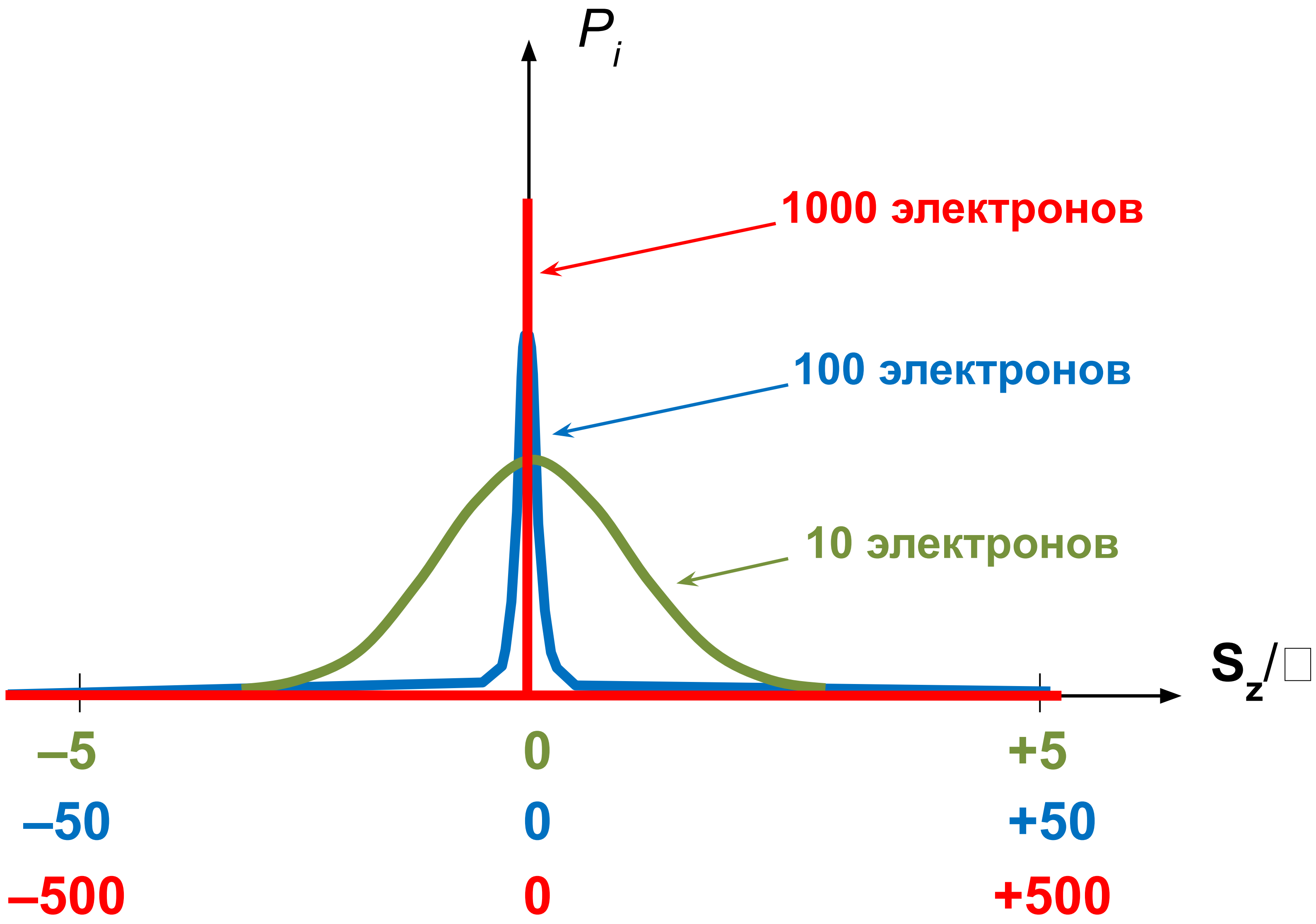


1-электронная система



10-электронная система

Влияние числа частиц в системе



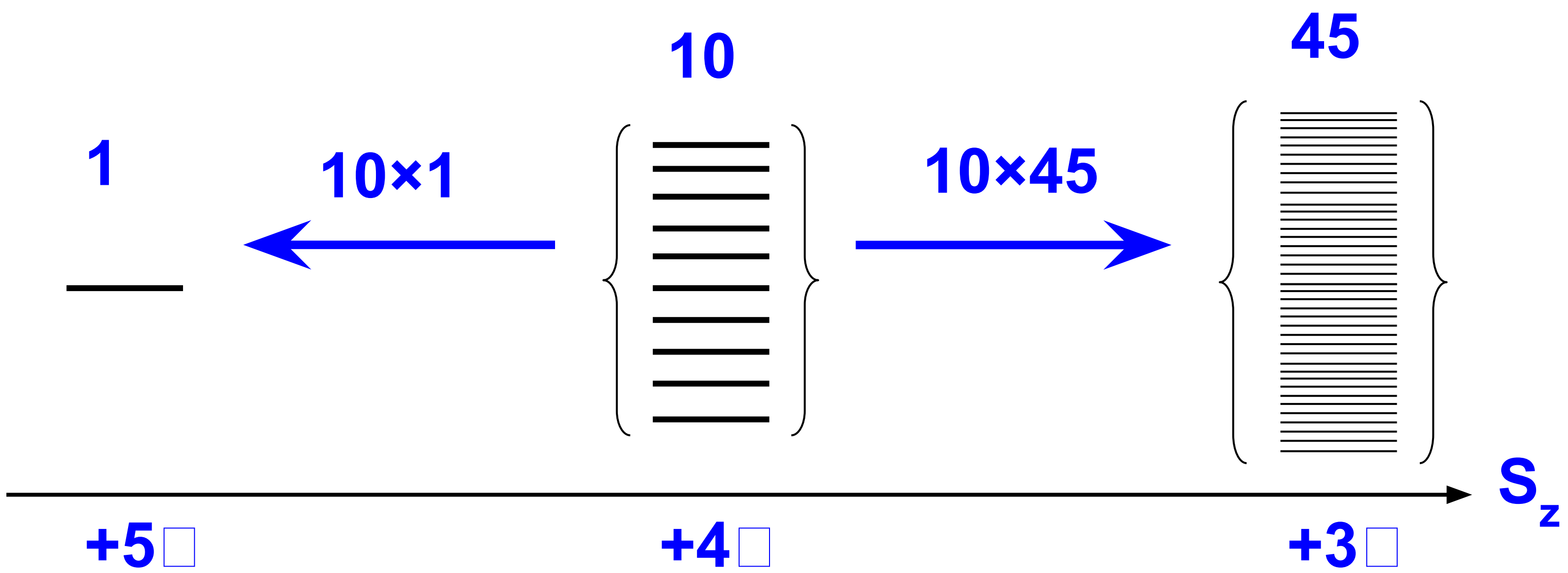
При $N \to \infty$ статистическое поведение исчезает (становится незаметным), несмотря на то, что система находится в контакте с окружающей средой.

Макронаблюдаемые фактически перестают быть усредненными величинами — в любой конечной последовательности измерений мы будет получать всегда один и тот же результат:

$$\square \boldsymbol{S}_z = \{A, A, A, \ldots\}$$

Статистическая механика $\Rightarrow$ **Равновесная термодинамика**

Релаксация неравновесных систем



Направление эволюции изолированной неравновесной системы определяется возрастанием числа Ω или энтропии

$N \rightarrow \infty$

Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики

а) **Все самопроизвольные процессы в <u>изолированных</u> системах сопровождаются возрастанием энтропии; процессы с уменьшением энтропии могут протекать только вынужденно, за счет внешней работы.**

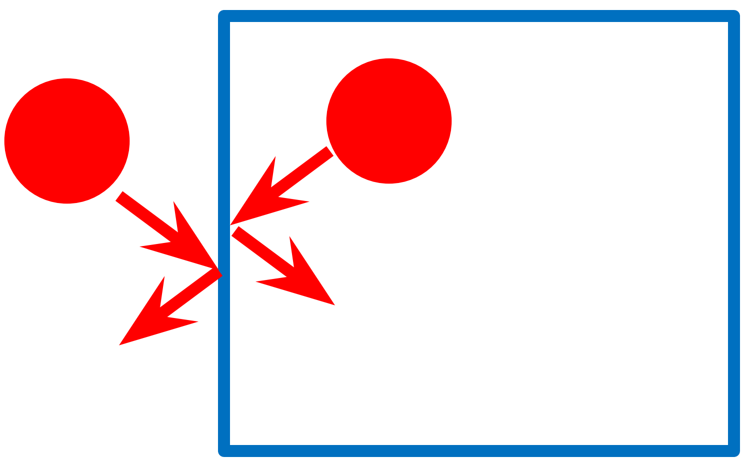
б) **Все самопроизвольные процессы в изолированных системах заканчиваются при достижении равновесия — состояния с максимальной энтропией.**

(в малых статистических системах этот закон имеет только характер *тенденции*, его нарушения будут встречаться тем чаще, чем меньше количество частиц имеющихся в системе)

Канонический ансамбль

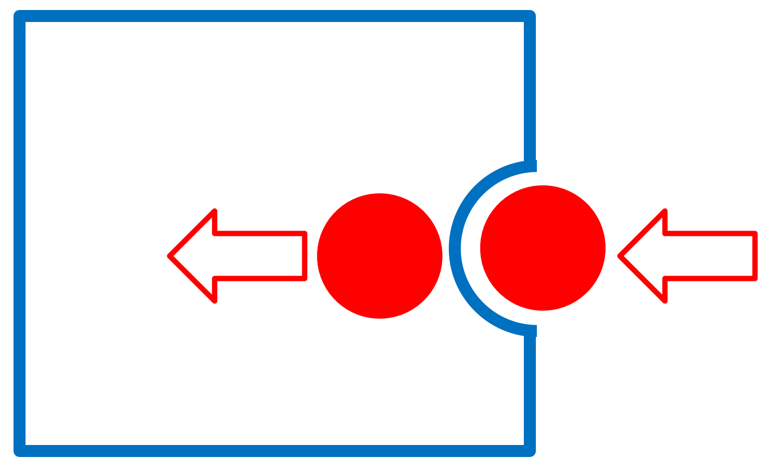
$$\left.\begin{array}{ll}\textbf{Энергия} & E \neq \mathrm{const} \\ \textbf{Число частиц} & N = \mathrm{const}\end{array}\right\} \longleftarrow \text{«термостатированные» системы}$$

Изолированная

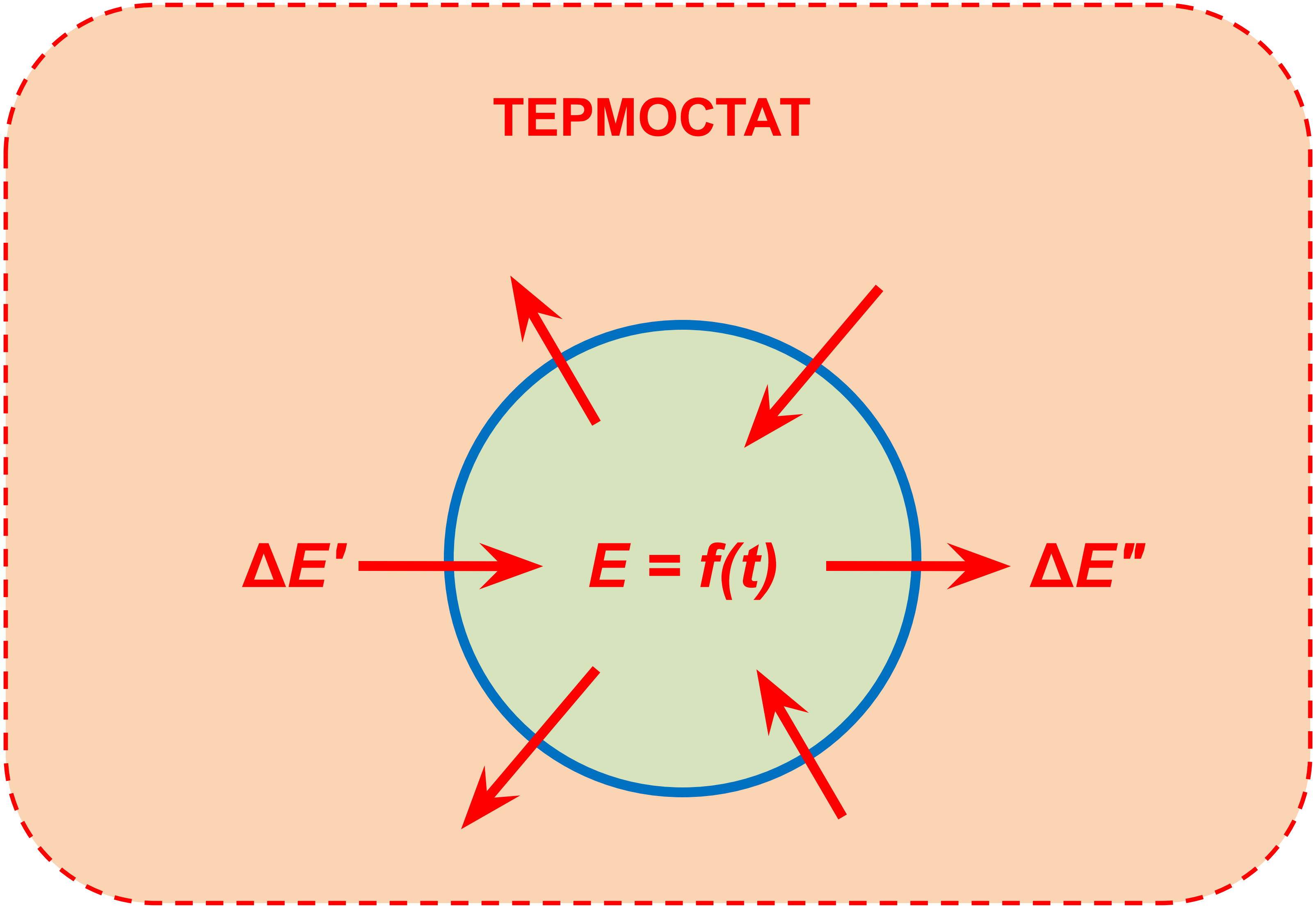


Жесткая оболочка

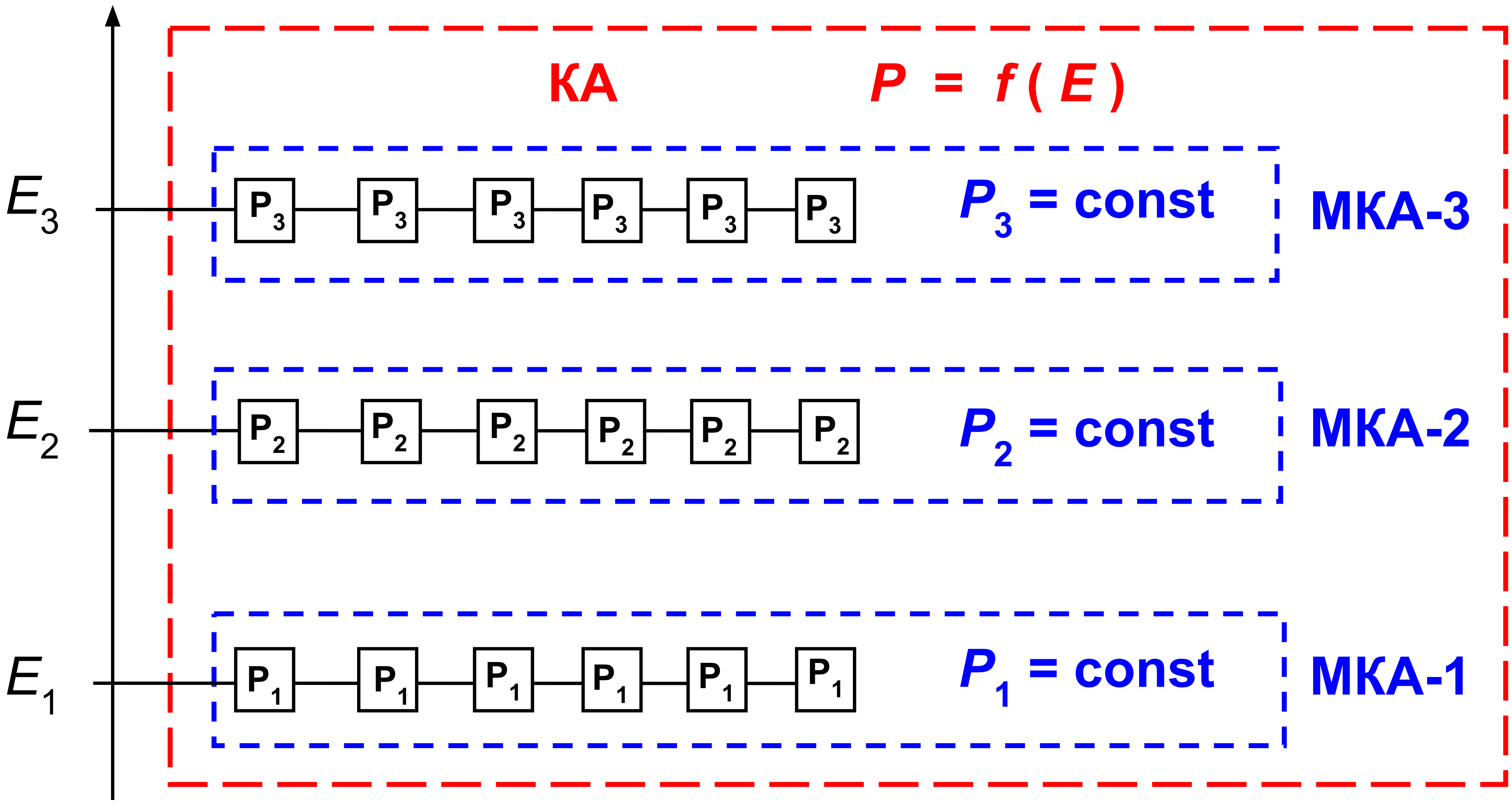
Термостатированная



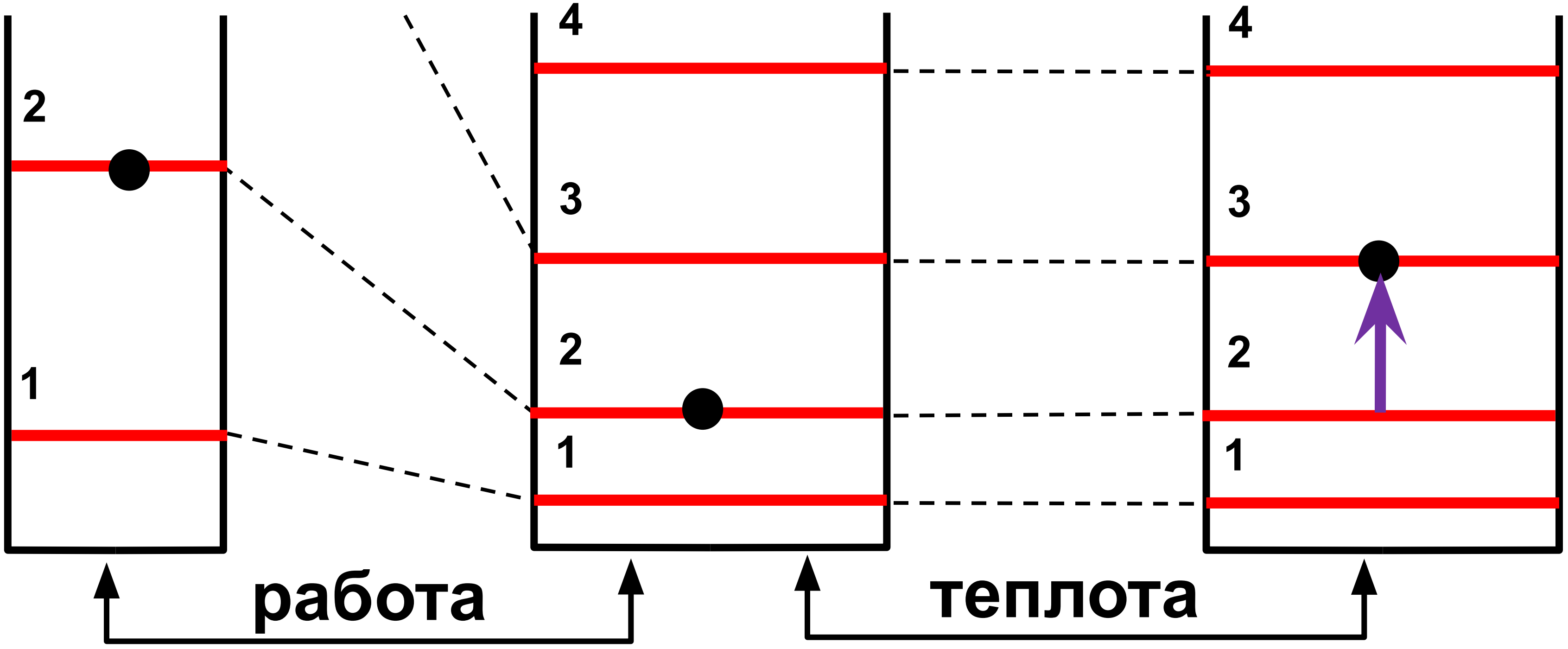
Мягкая оболочка


ТЕРМОСТАТ
ΔE'
E = f(t)
ΔE"

Функция распределения КА

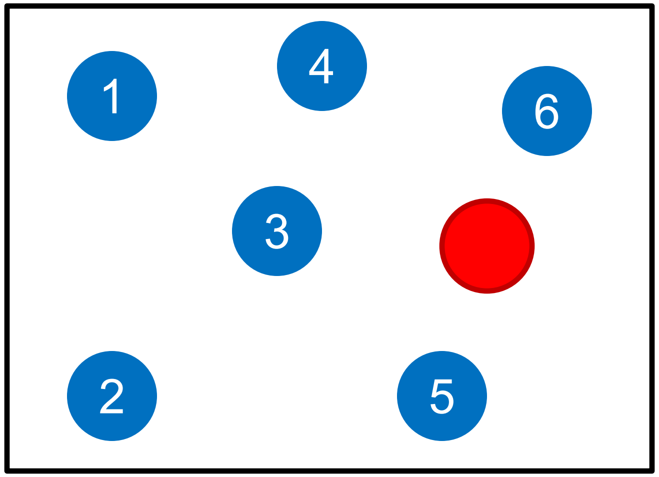


Два способа изменения энергии



Изменение энергии системы за счет работы не имеет статистического характера (не приводит к флуктуациям значений наблюдаемых) и не учитывается в СМ

Модель Л. Больцмана



Изолированная система

Полная энергия $E = 7\varepsilon$

Допустимые состояния термостатированной системы

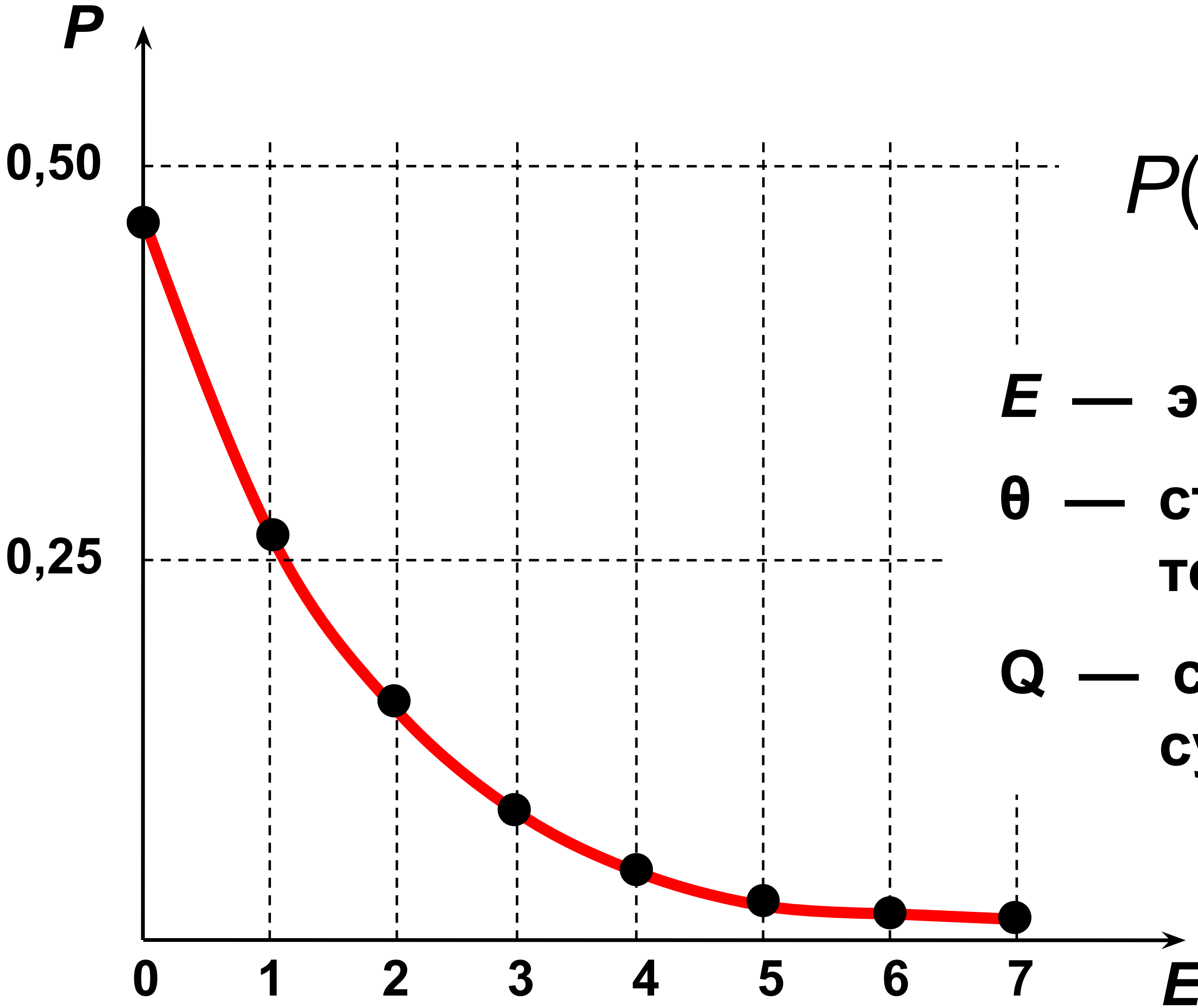
$$E = \{\, 0,\ 1\varepsilon,\ 2\varepsilon,\ 3\varepsilon,\ 4\varepsilon,\ 5\varepsilon,\ 6\varepsilon,\ 7\varepsilon \,\}$$

Каждое состояние может быть реализовано несколькими способами, которые различаются способами распределения оставшейся в термостате энергии между его частицами.

Энергия частицы, E	0	ε	2ε	3ε	4ε	5ε	6ε	7ε
Энергия термостата	7ε	6ε	5ε	4ε	3ε	2ε	1ε	0
Число способов, $\Omega(E)$	792	462	252	126	56	21	6	1

$$\mathbf{\Omega} = \sum \Omega(E) = 1716 \qquad P(E) = \Omega(E) / 1716$$

Энергия, E	0	ε	2ε	3ε	4ε	5ε	6ε	7ε
Вероятность, P	0,46	0,27	0,15	0,07	0,03	0,01	0,003	0,0006



$$P(E) = \frac{e^{-\frac{E}{\theta}}}{Q}$$

E **— энергия**

θ — статистическая температура

Q — статистическая сумма

$$\theta = kT$$

$$Q = e^{-E1/\theta} + e^{-E2/\theta} + e^{-E3/\theta} + \ldots = \sum e^{-Ei/\theta}$$

Числовые значения больцмановских факторов $e^{-Ei/\boldsymbol{\theta}}$ и статистической суммы Q зависят от калибровки шкалы энергии.

Вероятности $P_i = e^{-Ei/\boldsymbol{\theta}}/Q$ не зависят от калибровки шкалы энергии.

Вычисление средних по ансамблю

$$\square E = \sum [\, E_i \cdot e^{-Ei/\boldsymbol{\theta}} \,] / Q$$

(суммирование по состояниям)

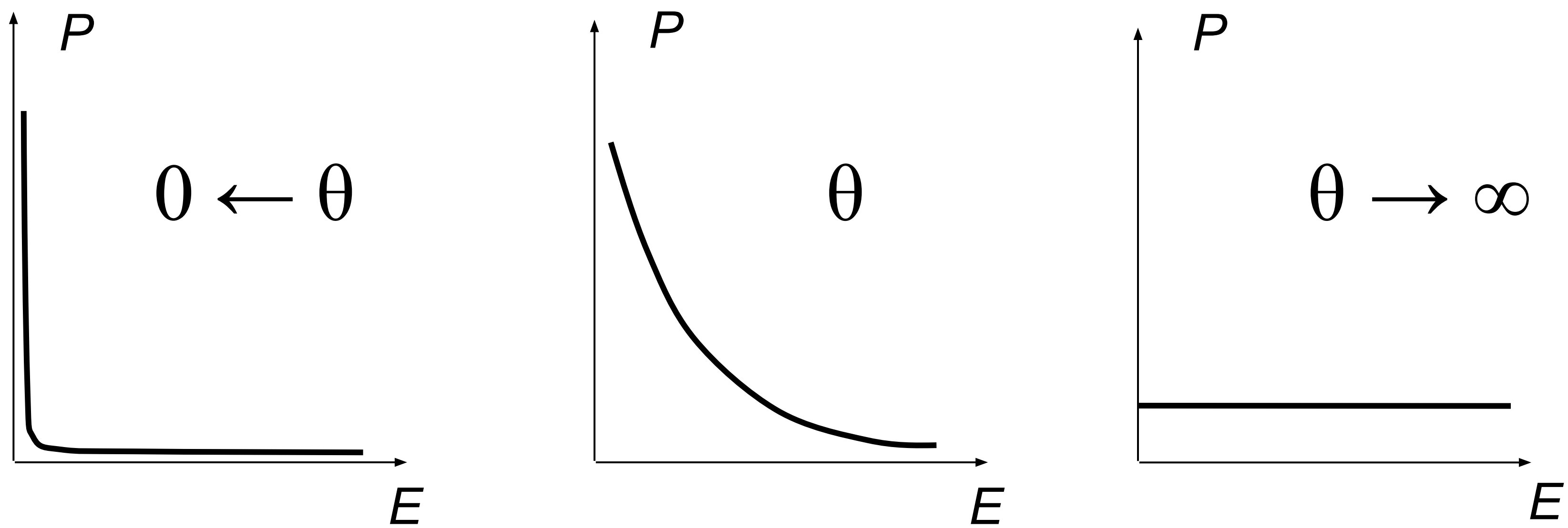
$$\square E = \sum [\, g_i \cdot E_i \cdot e^{-Ei/\boldsymbol{\theta}} \,] / Q$$

(суммирование по энергетическим уровням, g_i — статистический вес i-го уровня)

Температура

θ — это характеристика (единственная) термостата

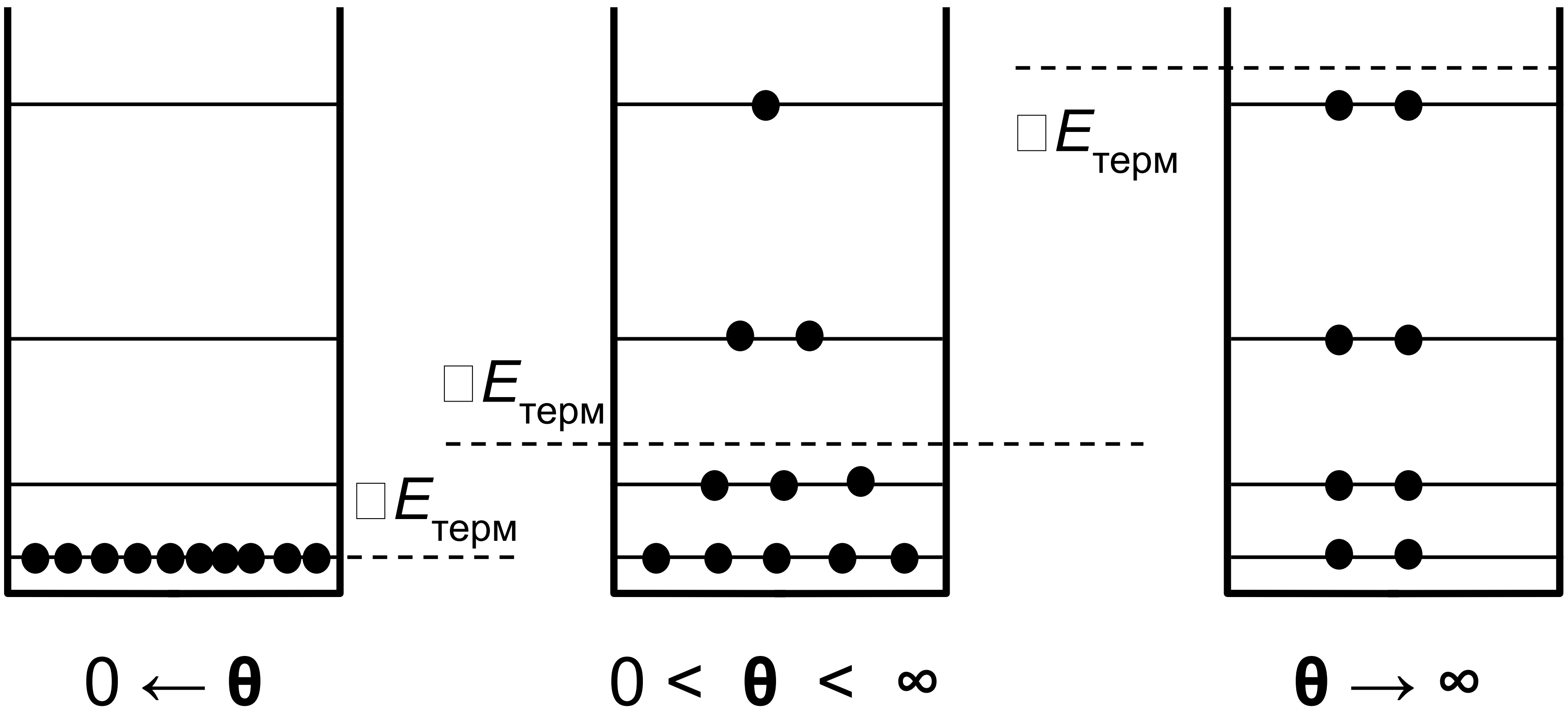
Физический смысл: $\theta \sim E_{терм} / N_{терм}$



θ

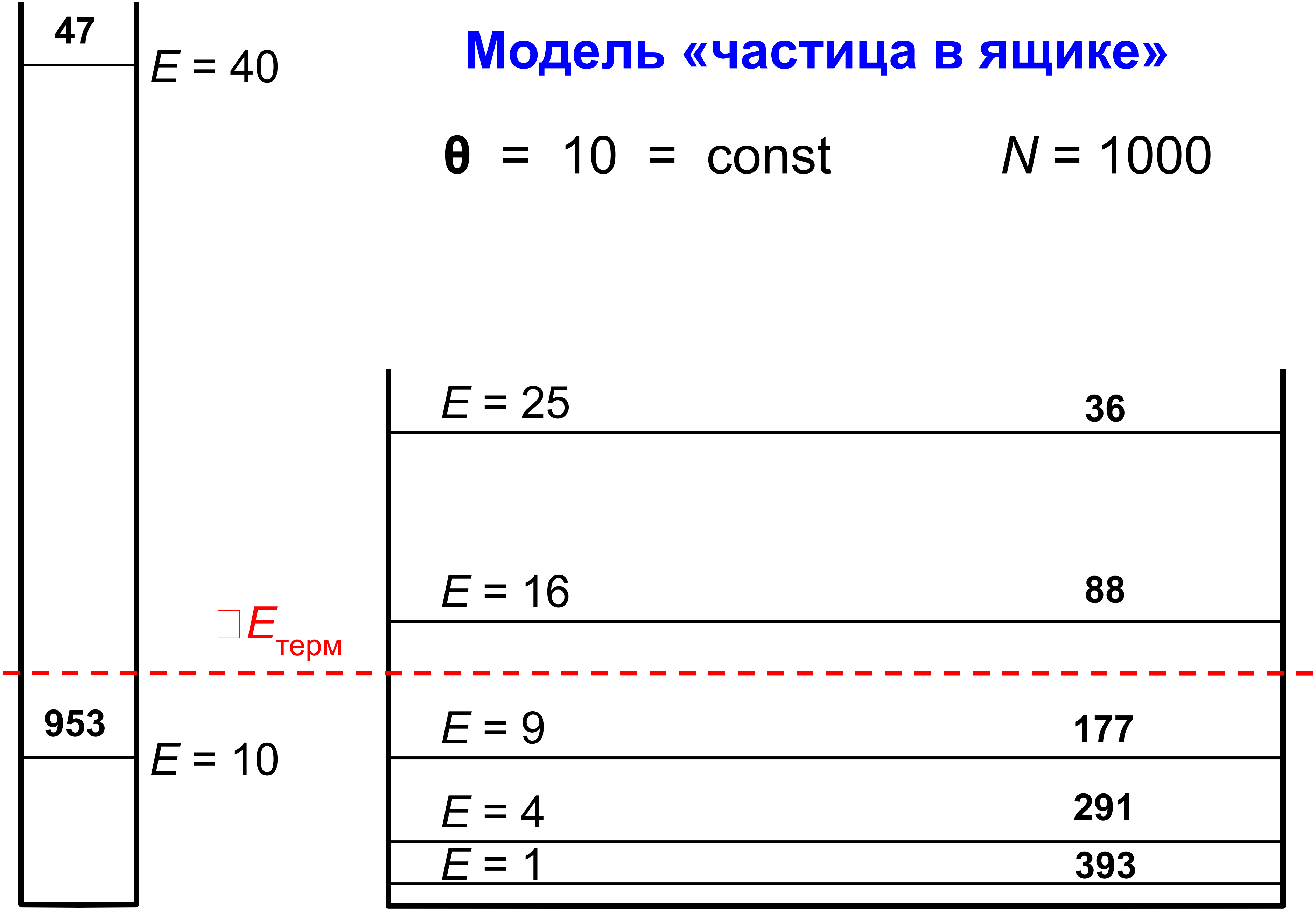
ширина функции распределения вероятности

Модель «частица в ящике»



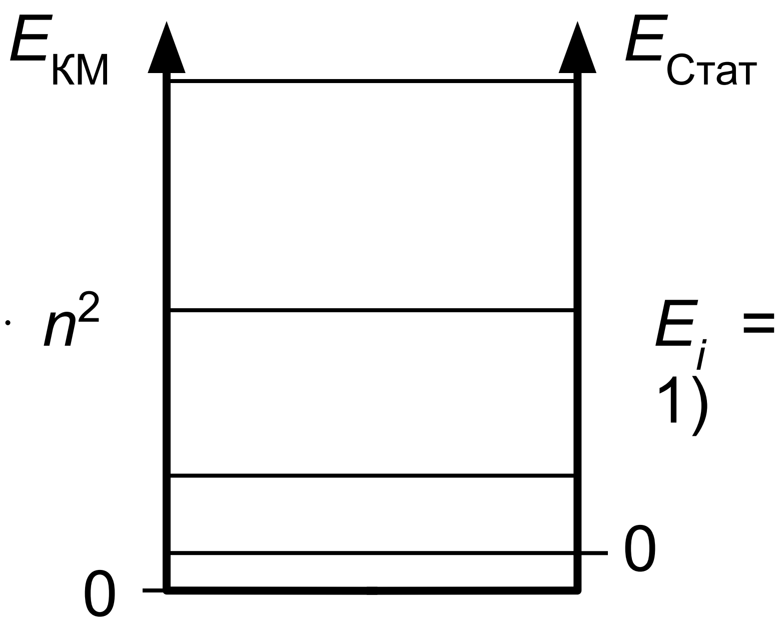
Модель «частица в ящике»

$\theta = 10 = \text{const}$ $\qquad N = 1000$



Статистическая сумма

Соглашение: **при вычислении статистических сумм следует пользоваться специальной шкалой энергии — статистической**



$E_i = R \cdot n^2$

$E_i = R \cdot (n^2 - 1)$

$R = \boldsymbol{\pi}^{\mathbf{2}}\square^{\mathbf{2}}/2mL$, n — квантовое число (номер уровня)

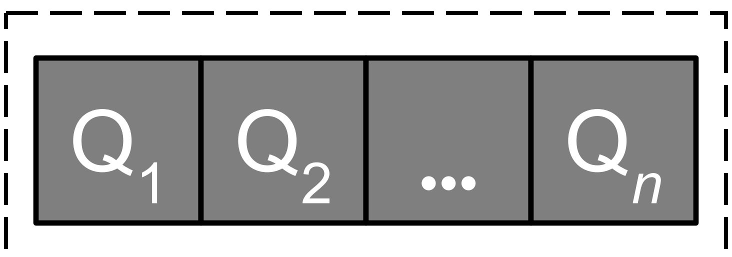
$$Q = 1 + \sum_{i=2} [\exp(-E_i / \theta)] \qquad 1 \leq Q < \infty$$

Статистическая сумма является важной характеристикой системы, показывающей меру ее «статистичности» и степень влияния термостата на ее поведение.

свободная энергия $\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{\theta} \ln \mathbf{Q}$

внутренняя энергия $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{\theta}^2 (d \ln \mathbf{Q} / d\boldsymbol{\theta})$

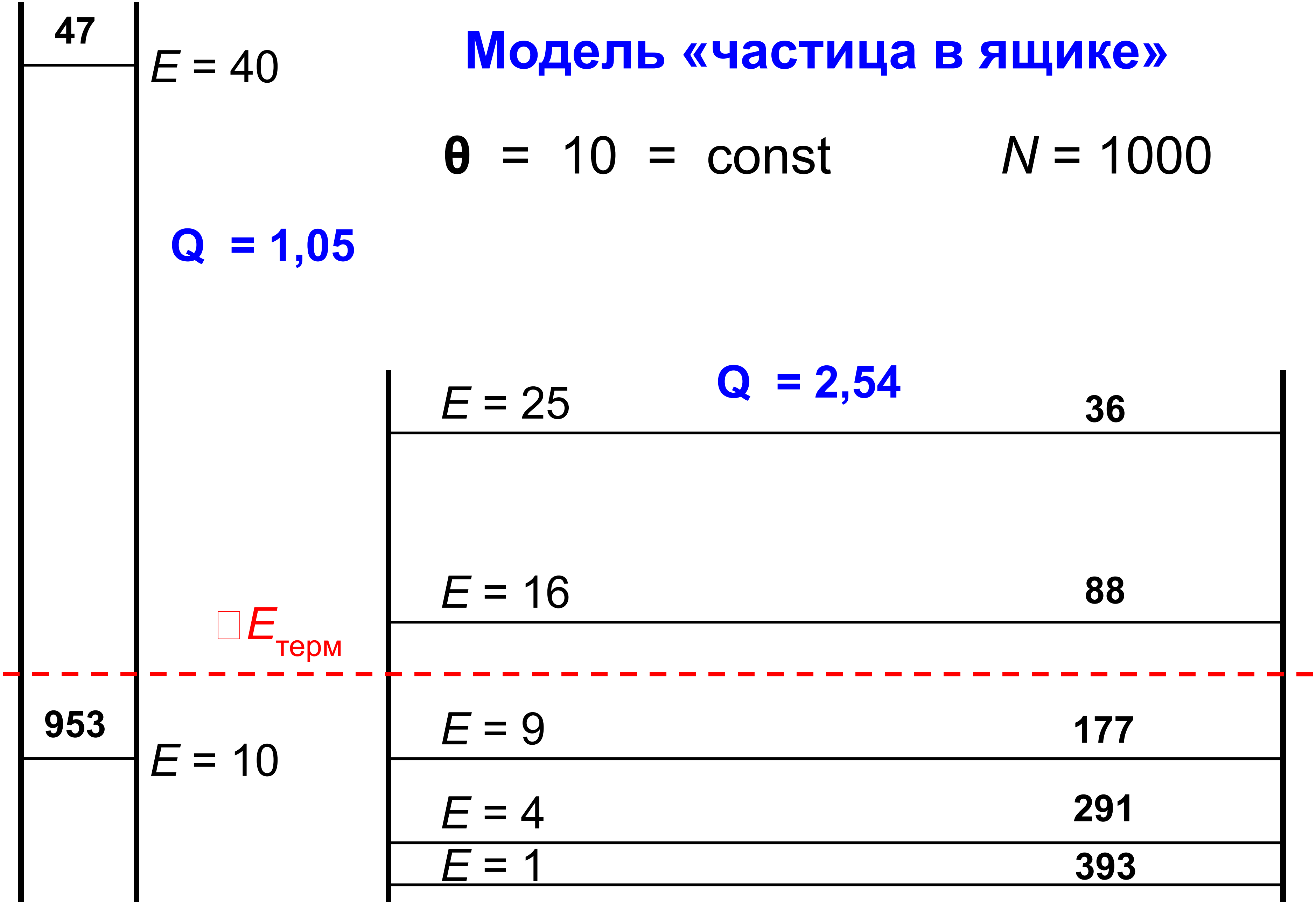
энтропия $\boldsymbol{\sigma} = d(\boldsymbol{\theta} \ln \mathbf{Q}) / d\boldsymbol{\theta}$



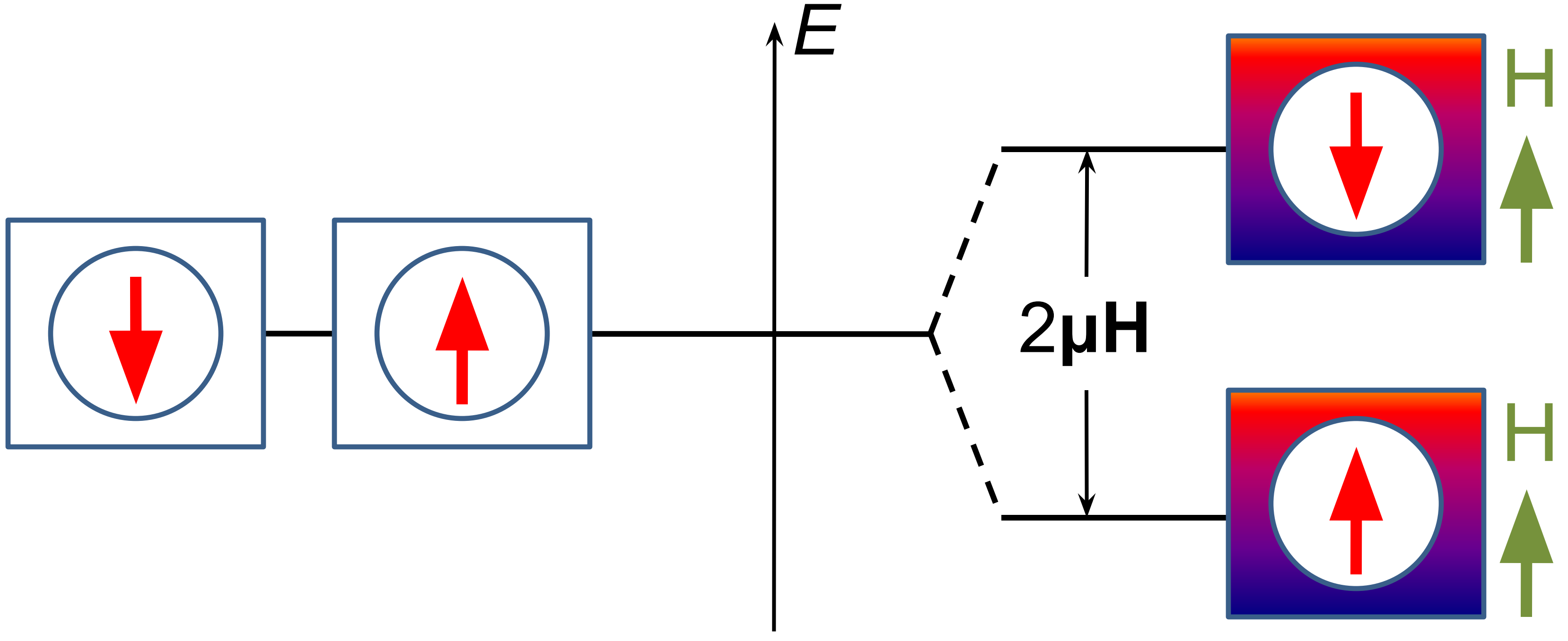
$$Q = Q_1 \cdot Q_2 \cdot \ldots \cdot Q_n$$

Модель «частица в ящике»

$\theta = 10 = \text{const}$ $N = 1000$



Пример: **«электрон в намагниченном ящике»**



Энергии

$E_1 = 0$

$E_2 = 2\mathbf{\mu H}$

Вероятности

$P_1 = 1/\mathrm{Q}$

$P_2 = \mathrm{e}^{-2\mathbf{\mu H}/kT}/\mathrm{Q}$

где $\mathrm{Q} = 1 + \mathrm{e}^{-2\mathbf{\mu H}/kT}$

Среднее значение магнитного момента

$$\square\mathbf{\mu} = (_{+}\mathbf{\mu}) \cdot P_1 + (\_\mathbf{\mu}) \cdot P_2 = \mathbf{\mu} \cdot \frac{1 - \mathrm{e}^{-2\mathbf{\mu H}/kT}}{1 + \mathrm{e}^{-2\mathbf{\mu H}/kT}}$$

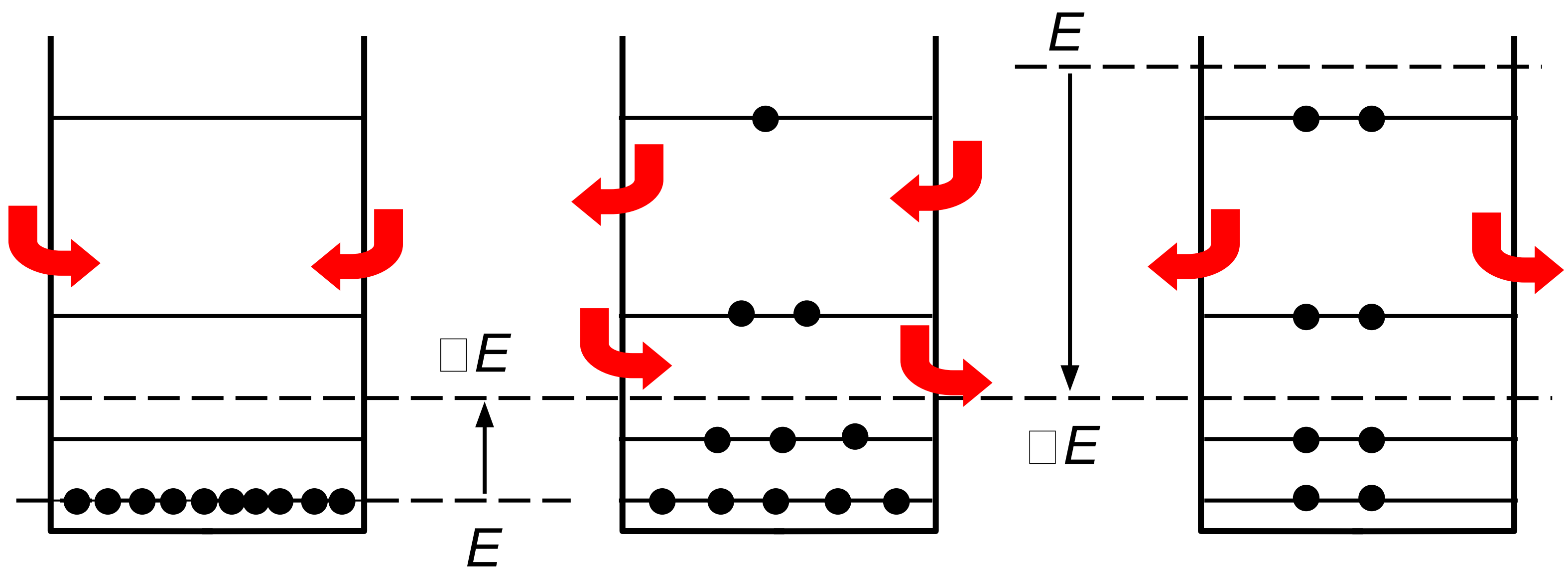
При $\mathbf{H} \to \mathbf{0}$ или $\boldsymbol{T} \to \infty$ $\quad \square\mathbf{\mu} \to \mathbf{0}$ $\quad (\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow \ldots)$

При $\mathbf{H} \to \infty$ или $\boldsymbol{T} \to \mathbf{0}$ $\quad \square\mathbf{\mu} \to \mathbf{\mu}$ $\quad (\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \ldots)$

При $\mathbf{\mu H}/kT << 1$ $\quad \square\mathbf{\mu} = \mathbf{\chi H}$ **(закон Кюри)**

(здесь $\mathbf{\chi} = \mathbf{\mu}^2/3kT$ — **т.н. «парамагнитная восприимчивость»**)

Термическая релаксация



θ* < θ	θ* = θ	θ* > θ
поглощение недостающей энергии из термостата	средняя энергия системы постоянна	отдача избыточной энергии в термостат

Любая система, приведенная в термический контакт с термостатом, вынуждена "подстраиваться" под его температуру

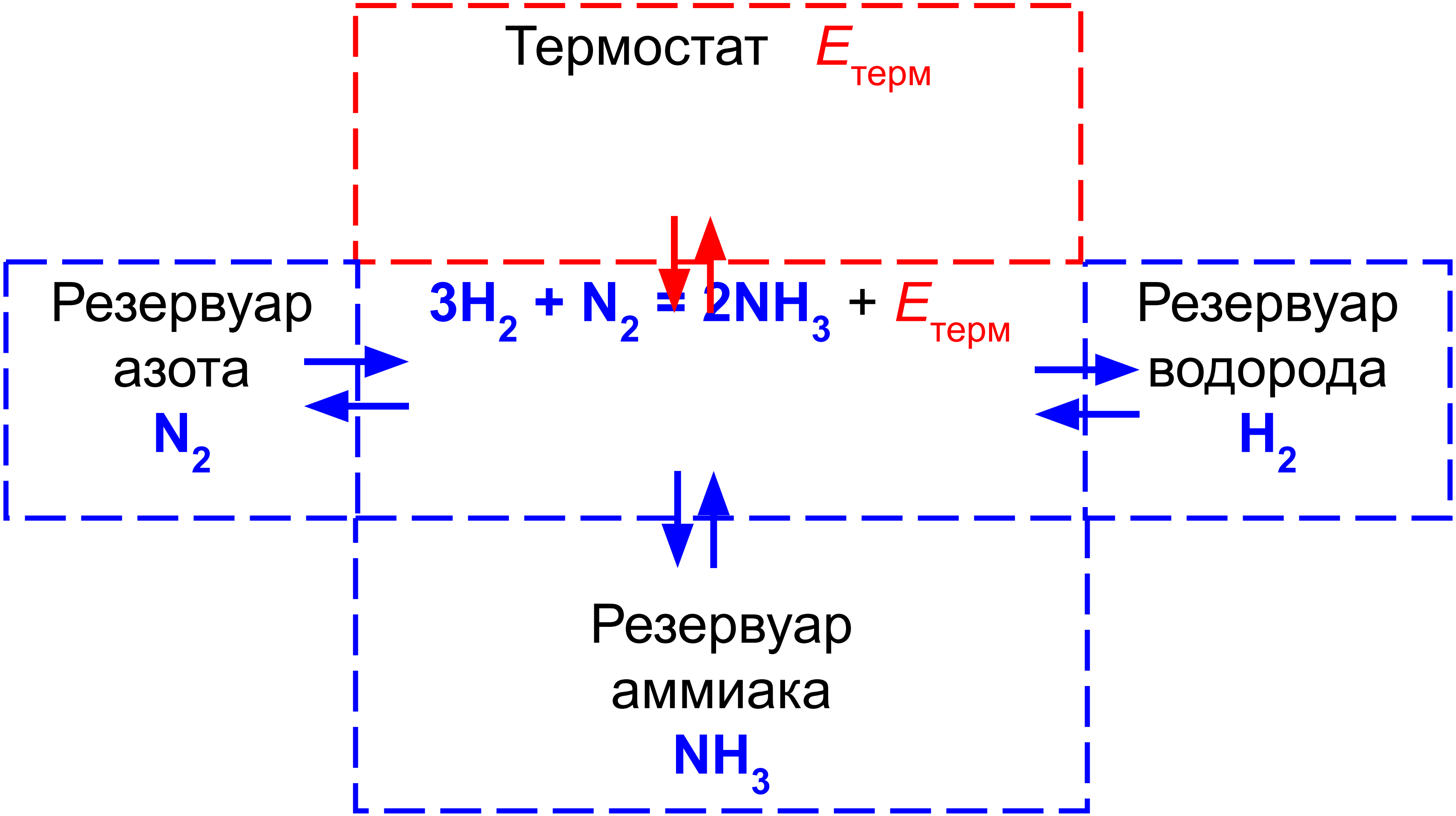
Большой канонический ансамбль (БКА)

$$\left.\begin{array}{r}\textbf{Энергия}\quad E \neq \text{const} \\ \textbf{Число частиц}\quad N \neq \text{const}\end{array}\right\} \longleftarrow \text{«открытые» системы}$$

Функция распределения БКА

$$P = f(E, N)$$

Тип системы	Окружающая среда
Изолированные (МКА)	Нет
Термостатированные (КА)	Резервуар термической энергии (термостат)
Открытые (БКА)	Резервуар термической энергии (термостат) Резервуар частиц (хемостат)



Термостат $E_{терм}$
Резервуар азота
N_2
$3H_2 + N_2 = 2NH_3 + E_{терм}$
Резервуар водорода
H_2
Резервуар аммиака
NH_3

Пример: «Намагниченный ящик в контакте с электронным газом»

$N = 0$ $E = 0$	КА № 0

$N = 1\ (\uparrow)$ $E = 0$	$N = 1\ (\downarrow)$ $E = 2\mu H$	КА № 1

$N = 2\ (\downarrow\downarrow)$ $E = 0$	$N = 2\ (\downarrow\uparrow)$ $E = 2\mu H$	$N = 2\ (\uparrow\downarrow)$ $E = 2\mu H$	$N = 2\ (\uparrow\uparrow)$ $E = 4\mu H$	КА № 2

$N = 3\ (\downarrow\downarrow\downarrow)$ $E = 0$	$N = 3\ (\downarrow\downarrow\uparrow)$ $E = 2\mu H$	$N = 3\ (\downarrow\uparrow\downarrow)$ $E = 2\mu H$	$N = 3\ (\uparrow\downarrow\downarrow)$ $E = 2\mu H$	КА № 3

……	……	……	……	

Функция распределения БКА

$$P = f(E, N_1, N_2, \ldots, N_n) =$$

$$= (1/\mathrm{Z}) \cdot \exp[-(E - \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{1}} \cdot N_1 - \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{2}} \cdot N_2 - \ldots - \boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{n}} \cdot N_n)/\boldsymbol{\theta}]$$

$\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{kT}$ — **температура термостата**

$\boldsymbol{E}$ — **энергия, захваченная из термостата**

$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{i}}$ — **химический потенциал *i*-го хемостата**

$\boldsymbol{N}_{\boldsymbol{i}}$ — **число частиц, захваченных из *i*-го хемостата**

$\boldsymbol{Z}$ — **большая статистическая сумма (интеграл)**

$$\mathbf{Z} = \sum \exp[-(E - \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{1}} \cdot N_{\mathbf{1}} - \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{2}} \cdot N_{\mathbf{2}} - \ldots - \boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{n}} \cdot N_{\boldsymbol{n}})/\boldsymbol{\theta}]$$

Химический потенциал

ТЕРМОСТАТ — резервуар ТЕРМИЧЕСКОЙ энергии (кинетической энергии движения частиц термостата)

ТЕМПЕРАТУРА — средняя термическая энергия одной частицы термостата

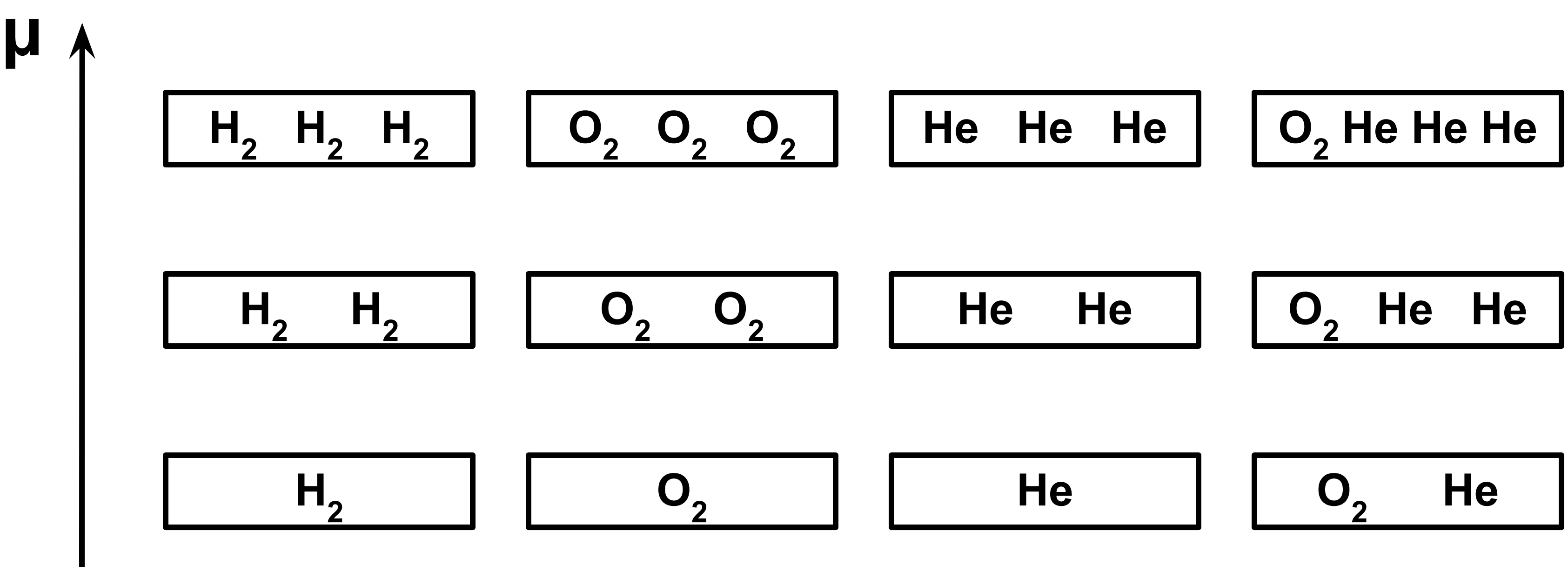
ХЕМОСТАТ — резервуар ХИМИЧЕСКОЙ энергии (потенциальной энергии частиц хемостата)

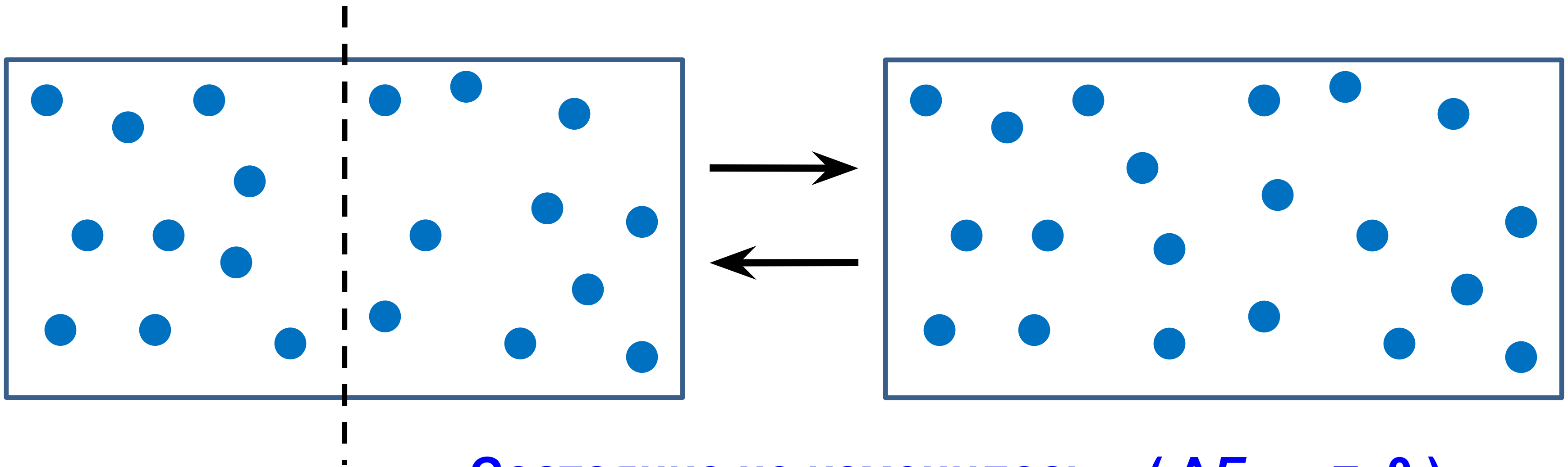
ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ — средняя химическая энергия одной частицы хемостата

Химическая энергия

Частицы одного сорта (одинаковой химической природы), вынужденные находиться в одном и том же объеме пространства, мешают друг другу

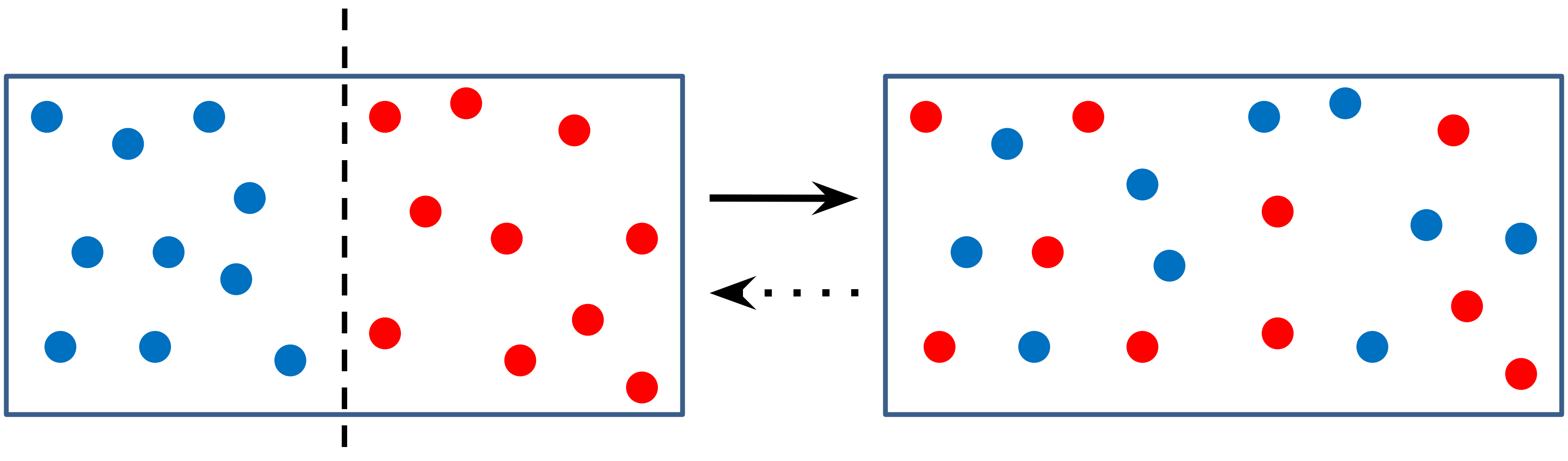
(частицы разного сорта друг друга «не замечают»)





Состояние не изменилось $(\Delta E_{хим} = 0)$

Процесс обратим



Состояние изменилось $(\Delta E_{хим} < 0)$

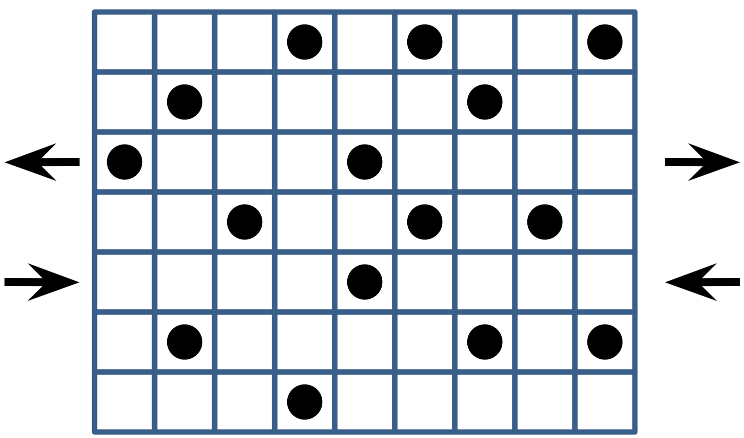
Процесс необратим

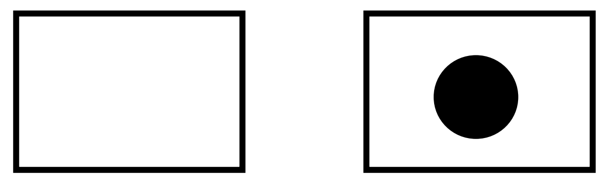
Активность

$$\boldsymbol{\lambda} = e^{\mu/\theta} \quad \text{или} \quad \mu = \theta \ln \lambda$$

$$P = (1/Z) \cdot e^{-E/\theta} \cdot \lambda_1^{N1} \cdot \lambda_2^{N2} \cdot \ldots \cdot \lambda_n^{Nn}$$

Пример: Адсорбция на поверхности твердого тела





$N = 0$ $\quad$ $N = 1$

$E = 0$ $\quad$ $E = q$

(*q* — теплота адсорбции)

η — доля занятой поверхности

$$\eta = f(T, p)$$

$$P_1 = 1 - \eta \qquad P_2 = \eta$$

Большая статистическая сумма

$$\mathrm{Z} = \exp[-(E_1 - \boldsymbol{\mu} N_1)/\boldsymbol{\theta}] + \exp[-(E_2 - \boldsymbol{\mu} N_2)/\boldsymbol{\theta}] =$$

$$= \exp[-(0 - \boldsymbol{\mu}0)/\boldsymbol{\theta}] + \exp[-(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{\mu})/\boldsymbol{\theta}] =$$

$$= 1 + \boldsymbol{\lambda} \cdot \exp(-\boldsymbol{q}/\boldsymbol{\theta})$$

Вероятности обнаружения системы в свободном (1) и занятом (2) состояниях:

$$\mathbf{P}_1 = 1/Z \quad \text{и} \quad \mathbf{P}_2 = \boldsymbol{\lambda} \cdot \exp(-\boldsymbol{q}/\boldsymbol{\theta})/Z$$

$$\mathbf{P}_2 = \frac{\boldsymbol{\lambda} \cdot \exp(-\boldsymbol{q}/\boldsymbol{\theta})}{1 + \boldsymbol{\lambda} \cdot \exp(-\boldsymbol{q}/\boldsymbol{\theta})}$$

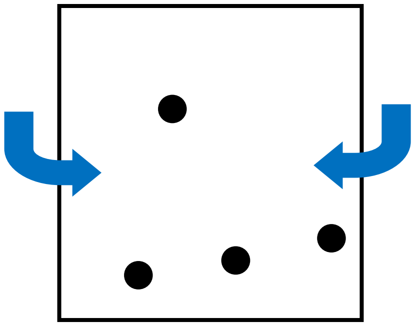
$$\boxed{\eta = \frac{pb}{1 + pb}}$$

Изотерма Лэнгмюра

где $p = \boldsymbol{\lambda}$ — давление газа,

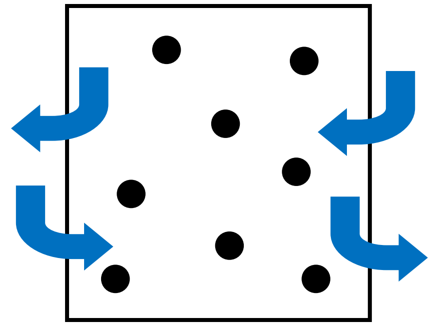
$b = \exp(-\boldsymbol{q}/\boldsymbol{\theta})$ — адсорбционный коэффициент

Диффузионное равновесие



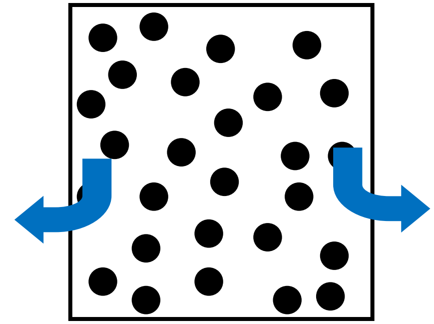
$N^* < \overline{N}$

поглощение недостающих частиц из резервуара



$N^* = \overline{N}$

количество частиц сохраняется постоянным



$N^* > \overline{N}$

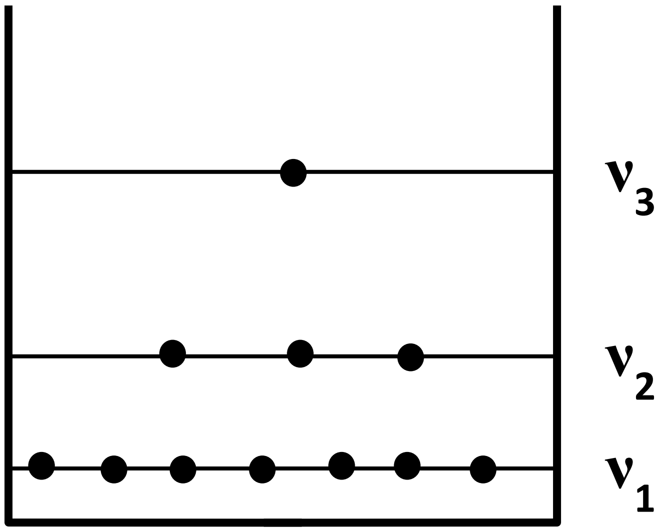
удаление лишних частиц в резервуар

Диффузионное равновесие: $\mu_{\text{системы}} = \mu_{\text{хемостата}}$

Термическое равновесие: $\theta_{\text{системы}} = \theta_{\text{термостата}}$

Квантовые статистики

Потенциальный ящик в контакте с термостатом (θ) и хемостатом (μ)



ν_i — заселенность *i*-го уровня

Статистика Больцмана-Гиббса

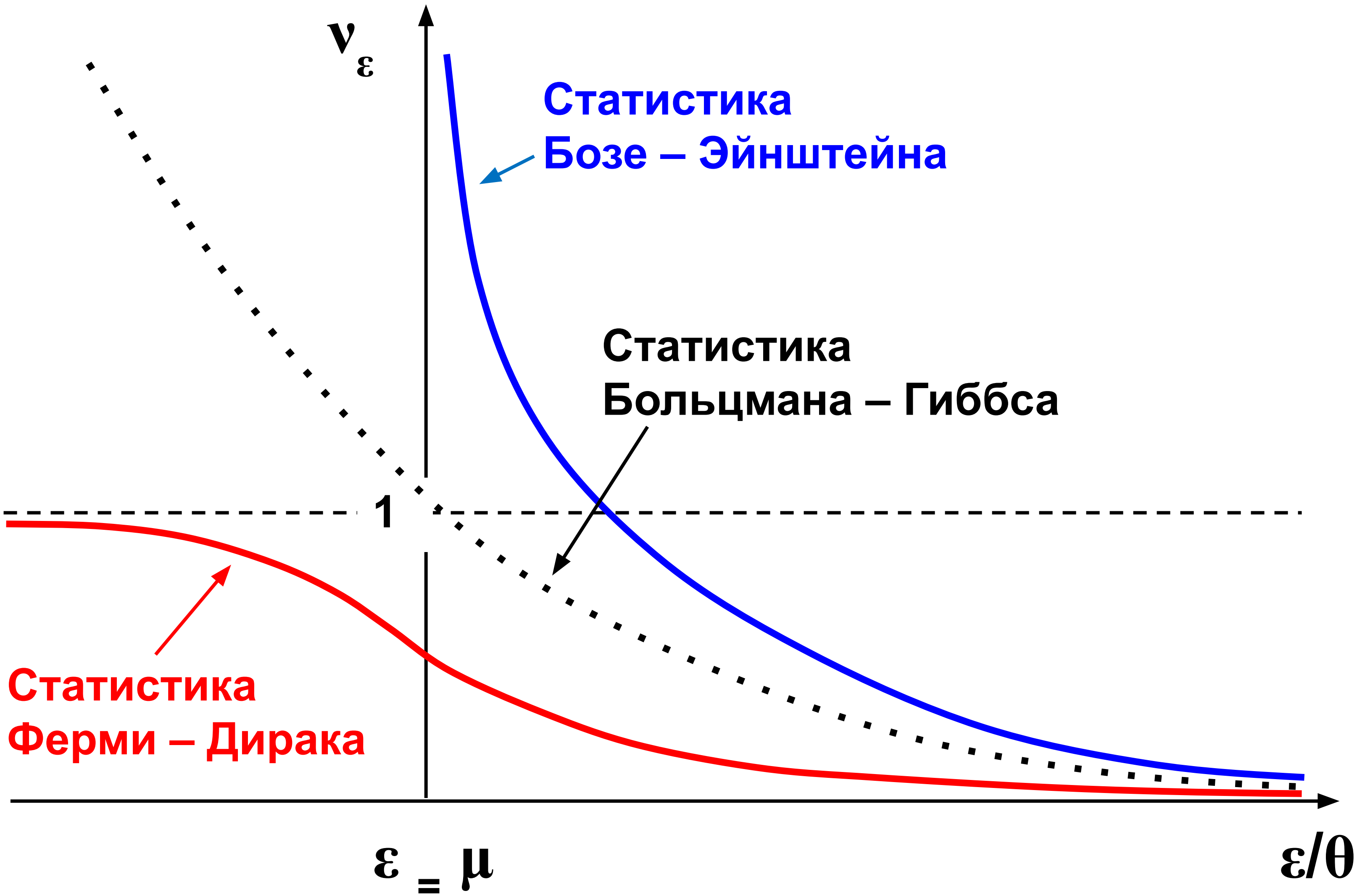
$$\nu_\varepsilon = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\theta]}$$

Статистика Ферми-Дирака

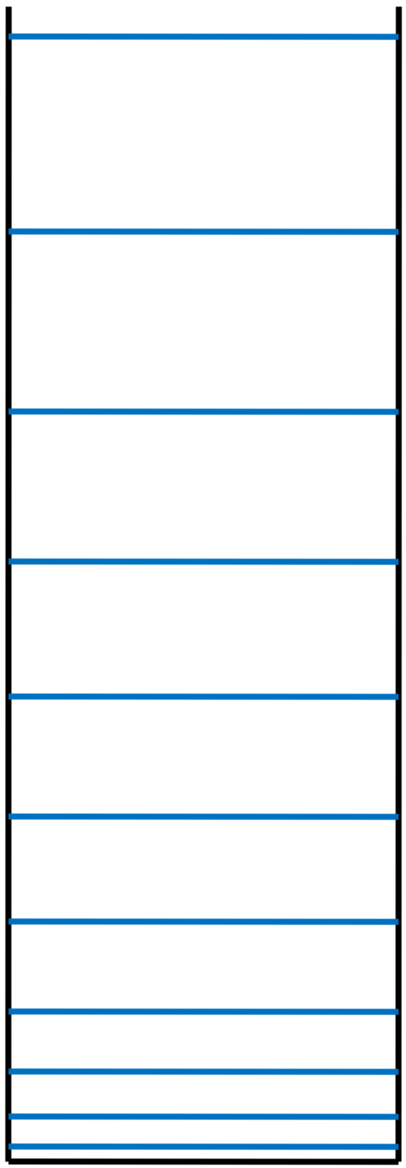
$$\nu_\varepsilon = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\theta] + 1}$$

Статистика Бозе-Эйнштейна

$$\nu_\varepsilon = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/\theta] - 1}$$



При большой термической энергии частиц различие в их поведении становится незаметным и мы можем пользоваться классической статистикой Больцмана – Гиббса



Статистика Больцмана – Гиббса
(для любых частиц)

Статистика:
Бозе – Эйнштейна (для частиц-бозонов)

Ферми-Дирака (для частиц-фермионов)

При высоких температурах практически все частицы находятся на высоких уровнях энергии, и поэтому мы на их фоне не замечаем необычного поведения той малой доли частиц, которые обладают термической энергией, близкой к нулю.

При низких температурах практически все частицы заселяют именно нижние уровни энергии, и поэтому их необычное поведение становится определяющим. Различие в поведении бозонов и фермионов становится макроскопическим (например, *сверхтекучесть* бозонных систем и др.).

Для атомов и молекул критическая температура составляет около 1-2 К

Для электронов — несколько тысяч кельвинов (статистическое поведение проявляется в плазме)