УДК 531.19

ОБ АДИАБАТИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

С. Н. Андреев, А. А. Самохин

Исследуется статистическая механика адиабатического процесса в случае малых систем. На примере гармонического осциллятора, ограниченного раздвигающимися жесткими стенками, показано, в частности, что адиабатическая функция распределения может существенно отличаться от квазиравновесной канонической.

В статистической физике для описания систем, обменивающихся энергией с термостатом, и изолированных систем используются канонический и микроканонический ансамбли с функциями распределения $f_c(p,r)$ и $f_m(p,r)$:

$$f_c(p,r) = A \cdot \exp\left(-H(p,r)/\Theta\right), \tag{1}$$

$$f_m(p,r) = B \cdot \delta(E - H(p,r)), \tag{2}$$

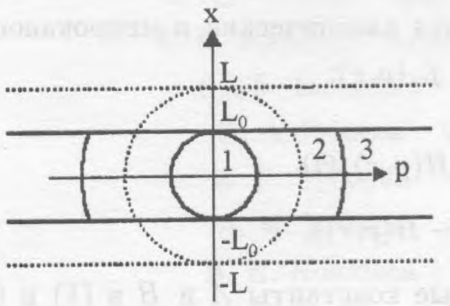
где H – гамильтониан системы. Нормировочные константы A и B в (1) и (2) определяются из условия равенства единице интеграла от функции распределения по всей области изменения импульса p и координаты r, а температура Θ и энергия E являются параметрами соответствующих распределений.

В ходе адиабатического процесса система является теплоизолированной, что характерно для микроканонического ансамбля, но её поведение, тем не менее, часто описывается квазиравновесной температурой $\Theta(t)$, поскольку начальное состояние такой системы обычно характеризуется канонической функцией распределения (1) с температурой $\Theta_0 = \Theta(0)$.

Однако функция распределения в адиабатическом процессе, вообще говоря, не сохраняет свой канонический вид, т.е. (1) с $\Theta(t)$ не является точным решением уравнения Лиувилля с адиабатически медленно меняющимся гамильтонианом. Это обстоятельство уже отмечалось ранее в работах [1 – 4] и тем самым обращалось внимание на существование адиабатического ансамбля, который не сводится к другим известным ансамблям.

В термодинамическом пределе ансамбли дают, как известно, одинаковые выражения для средних значений термодинамических величин. В то же время флуктуации этих величин различны в разных ансамблях. Кроме того, дополнительные различия между ансамблями могут проявляться также в случае малых систем, для которых приближение термодинамического предела оказывается неприменимым. Свойства различных статистических ансамблей, в том числе и для малых систем, активно изучаются в последние годы с точки зрения как фундаментальных концепций, так и приложений в методах математического моделирования [5 – 14].

В настоящей работе на примере простейшей системы (одномерного гармонического осциллятора, ограниченного жесткими стенками) проводится построение конкретного адиабатического ансамбля, а также исследуются различия между каноническим, микроканоническим и адиабатическим ансамблями в этом случае.



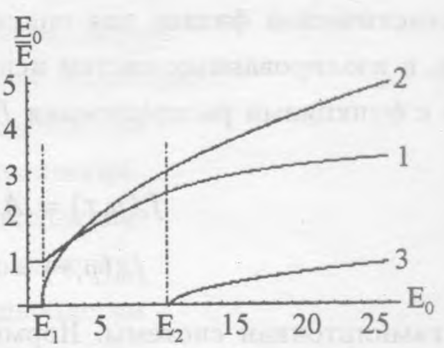


Рис. 1. *Фазовый портрет ограниченного осциллятора.*

Рис. 2. *Отношение E_0/E (кривая 1), y_0 (кривая 2) и y (кривая 3) при $\beta = 2$ в зависимости от E_0.*

В работах [1 – 4] было показано, что каноническая функция распределения сохраняет свой вид в адиабатическом процессе, если теплоемкость $c_v = \frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\Theta}$ системы при этом не изменяется. Поэтому для построения адиабатического ансамбля, отличного от канонического, необходимо выбрать такую систему, теплоемкость которой изменялась бы в ходе адиабатического процесса.

Одной из простейших систем подобного типа является одномерный осциллятор с гамильтонианом $H(p,x) = p^2/2m + m\omega^2x^2/2$, ограниченный жесткими стенками на интервале $[-L; L]$ (см.рис. 1). В высокотемпературном пределе, когда параметр $\mu = 2\Theta/m\omega^2 L^2$ или энергия E достаточно велики, теплоемкость такой системы стремится к теплоемкости свободной частицы c_{v1}(в одномерном случае $c_{v1} = 1/2$), а в низкотемпературном пределе – к теплоемкости свободного осциллятора $c_{v2} = 2c_{v1}$.

При адиабатически медленном раздвижении стенок, ограничивающих колебания осциллятора, скорость v частицы у стенки меняется на $dv = dv_1 + dv_2$: за счет упругого соударения со стенкой – на величину $dv_1 = -2udt/\tau$ ($u = dL/dt$ – скорость раздвижения стенки, $\omega\tau = 2\arcsin L/\sqrt{L^2 + (v^2/\omega^2)}$ – безразмерное время пролета частицы от стенки до стенки) и за счет взаимодействия с потенциальным центром – на $dv_2 = -\omega^2 L dL/v$:

$$dv = -\frac{\omega dL}{\arcsin(L/\sqrt{L^2 + (v^2/\omega^2)})} - \omega^2 \frac{LdL}{v}. \tag{3}$$

После перехода к переменной $y = v/\omega L$ получаем из (3) уравнение

$$\frac{dL}{L} = -\int \frac{dy}{y + 1/y + K(y)}, \quad K(y) = \frac{1}{\mathrm{arcctg}(y)}, \tag{4}$$

которое имеет аналитическое решение

$$G(L, y) = L^2(y + (1 + y^2)\mathrm{arcctg}(y)) = \mathrm{const}. \tag{5}$$

В рассматриваемом адиабатическом процессе траектории осциллятора естественным образом разбиваются на три группы в зависимости от начальной энергии E_0. При $E_0 \leq E_1 = m\omega^2 L_0^2/2$ осцилляторы не взаимодействуют со стенкой уже в начальном положении (на рис. 1 этому соответствует область 1 фазового пространства). Если энергия достаточно велика $E_0 > E_2 > E_1$, то взаимодействие со стенкой сохранится и в конечном состоянии (область 3 на рис. 1); в противном случае осциллятор отцепится от стенки в точке L^* до достижения ею конечного положения L (область 2 на рис. 1). Поскольку $E = m\omega^2 L^2(1 + y^2)/2$, то при $E_0 > E_2$ значение y находится из соотношения $G(y_0, L_0) = G(y, L)$. Если $E_1 < E_0 < E_2$, то величина y обращается в ноль в точке $L^*(y_0) < L$, определяемой из условия $G(0, L^*) = G(y_0, L_0)$. Если $E_0 = E_2$, то $L^* = L$. При дальнейшем увеличении L значение y для данной траектории принимается равным нулю, а энергия сохраняет свое достигнутое в точке L^* значение $E = m\omega L^{*2}/2$. Зная соотношение между y и y_0 при заданных L и L_0, можно найти, как соотносятся энергии E и E_0:

$$E_0 = E\left(\frac{L_0}{L}\right)^2 \left(\frac{1 + y_0^2}{1 + y^2}\right). \tag{6}$$

Изменение E_0/E, y_0 и y в зависимости от величины E_0, нормированной на $m\omega^2 L_0^2/2$, при $\beta = L/L_0 = 2$ показано на рис. 2, где точки E_1 и E_2 обозначают указанные границы трех областей фазовых траекторий.

Соотношение (5), выраженное через энергию осциллятора, принимает следующий вид:

$$\frac{E}{\omega}[\arcsin D + D\sqrt{1 - D^2}] = I = \text{const}, \qquad D = \frac{\sqrt{m}\omega L}{\sqrt{2E}}. \tag{7}$$

Это выражение совпадает с адиабатическим инвариантом $I = \int pdx$ для ограниченного осциллятора и является обобщением известного соотношения $E/\omega = \text{const}$ для свободного осциллятора, которое обычно рассматривается в адиабатическом процессе, когда происходит медленное изменение частоты осциллятора (в недавней работе [18] термодинамический аналог инварианта E/ω использовался для оценки изменения температуры при адиабатическом нагружении твердых тел). Формула $E/\omega = \text{const}$ получается из (7) при $D = 1$, когда все выражение в квадратных скобках обращается в единицу. При $D \leq 1$ значение этой скобки принимается также равным единице. В противоположном пределе больших значений E, получаем из (7) другое известное выражение $EL^2 \sim (vL)^2 = \text{const}$, соответствующее изменению энергии свободной частицы, движение которой ограничено медленно раздвигающимися стенками.

Время пролёта τ в этом случае принимает простой вид $\tau = 2L/v$, второй член dv_2 правой части уравнения (3) становится пренебрежимо малым и мы получаем вместо (3) уравнение $dv_1/v_1 = -dL/L$, откуда следует уже упомянутое соотношение $v_1 L = \text{const}$.

Отметим, что такая простейшая механическая система позволяет получить некоторые соотношения термодинамики одноатомного идеального газа, поскольку в модели идеального газа взаимодействие частиц между собой отсутствует и определяющим является взаимодействие со стенкой.

В одномерном случае эта система представляет собой одну свободную частицу между стенками, в то время как в двухмерном случае это может быть либо одна частица в прямоугольном ящике, либо две частицы, двигающиеся во взаимоперпендикулярных плоскостях прямоугольного ящика, а в трехмерном случае это три частицы во взаимоперпендикулярных плоскостях кубического ящика. Заметим, что при раздвижении стенок замкнутая квадратная траектория частицы в двухмерном ящике переходит в прямоугольную, но остается при этом по-прежнему замкнутой.

Представляя температуру Θ как удвоенную кинетическую энергию частицы, приходящуюся на каждую поступательную степень свободы, и выражая среднее давление

$P = 2mv_1/2S\tau$ через импульс $2mv_1$, передаваемый частицей стенке при соударении за время τ на единицу площади $S = L^{k-1}$ ($k = 1, 2, 3$ для одно-, двух- и трехмерного случая), получим, с учетом выражения для $\tau = 2L/v$, уравнение состояния идеального газа $PV = \Theta$, где $V = L^k$ – объём системы. Подставляя далее в формулу для P соотношение $vL = \text{const}$, получаем уравнение адиабатического процесса для этой системы

$$PV^\gamma = \text{const}, \qquad \gamma = (k+2)/k, \qquad k = 1, 2, 3, \tag{8}$$

в котором показатель адиабаты γ равен соответственно 3, 2 и 5/3 в одно-, двух- и трехмерном случае, что соответствует показателям, известным из термодинамики идеального газа. Механическая интрепретация адиабатического процесса для идеального газа упоминается, например, в [19, 20] для $k < 3$, однако при изложении термодинамики в курсах общей и теоретической физики обычно никогда не рассматривается.

Свободная частица между стенками интересна еще и тем, что функциональный вид канонической и микроканонической функций распределения (1), (2) при выполнении некоторых условий остается неизменным в ходе адиабатического изменения положения стенок от L_0 до L, причем нормировочные константы $A(L,\Theta) = \sqrt{m}/2L\sqrt{2\pi\Theta} = A(L_0,\Theta_0)$ и $B(L,E) = \sqrt{2mE}/2L = (L_0/L)^2 B(L_0,E_0)$.

Из общей формулы для эволюции функции распределения

$$f(x,v) = \int \delta(x - \tilde{X}(x_0,v_0))\delta(v - \tilde{V}(x_0,v_0)) f_0(x_0,v_0)dx_0dv_0, \tag{9}$$

где f_0 – начальная функция распределения, а $\tilde{X}$ и $\tilde{V}$ описывают траекторию частицы в фазовом пространстве, следует, что в адиабатическом процессе $f_s(x,v) = F(x,t)(\partial v_0/\partial v) f_0(v_0(v)) = F(x,t)(L/L_0) f_0(vL/L_0)$, поскольку для свободной частицы $\sqrt{E}L \sim vL = \text{const}$. Если в адиабатическом процессе обеспечивается равномерность распределения по координате, например, путем адиабатического включения скорости стенок, то множитель $F(x,t) = L_0/L$ является постоянной величиной. Если же равномерность по координате нарушается, то $F(x,t)$ осциллирует во времени, однако усреднение по достаточно длинному интервалу времени $\delta t > \tau$ дает $\overline{F(x,t)} = L_0/L$. Используя последнее соотношение, получим $f_s = f_0(vL/L_0)$.

В отличие от случая свободной частицы, каноническая функция распределения ограниченного осциллятора не сохраняет свой вид при адиабатически медленном раздвижении стенок, поскольку масштабный фактор $(L/L_0)^2(1+y^2)/(1+y_0^2)$ в (6) зависит от E, т.е. зависимость $E_0(E)$ не сводится к прямой пропорциональности. В то же время микроканоническая функция распределения, как и для свободной частицы, по-прежнему остается микроканонической.

Существуют также и другие различия в свойствах этих функций распределения, которые становятся наиболее существенными для малых систем. Для свободной частицы между стенками средние величины, вычисленные по каноническому и микроканоническому распределениям, совпадают, поскольку эти распределения для данной системы имеют общий фиксируемый в них параметр $\Theta = E = mv^2/2$. Для ограниченного осциллятора, как мы увидим ниже, некоторые средние значения будут в общем случае различаться.

Каноническая и микроканоническая функции распределения для ограниченного осциллятора с гамильтонианом $H(x, v) = (mv^2 + m\omega^2x^2)/2$ на интервале $-L < x < L$ определяются формулами (1) и (2) с нормировочными константами соответственно $A = (\sqrt{m}/\sqrt{2\pi\Theta})/\int\limits_{-L}^{L}\exp(-m\omega^2x^2/2\Theta)dx$ и $B = \omega/4\arcsin(D)$ при $E > m\omega^2L^2/2$, $B = (\omega/2\pi)$ при $E < m\omega^2L^2/2$.

Средняя кинетическая энергия в каноническом ансамбле для данной системы имеет свой обычный вид $\langle T\rangle_c = \Theta/2$, а среднее значение полной энергии описывается выражением

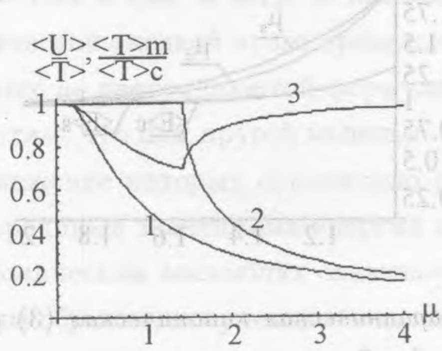
$$\langle E\rangle_c = \Theta[1 - h(\mu)], \qquad h^{-1}(\mu) = e^{1/\mu}\sqrt{\pi\mu}erf(1/\sqrt{\mu}), \tag{10}$$

где $erf(x) = 2/\sqrt{\pi}\int\limits_0^x\exp(-t^2)dt$. При $\mu \ll 1$ (низкотемпературный предел) стенки практически никак не влияют на систему, т.к. большинство осцилляторов ансамбля имеют амплитуду меньшую, чем L, и не взаимодействуют с ними. При этом выражение $h(\mu)$ в (10) становится пренебрежимо малым по сравнению с единицей, и средняя энергия $\langle E\rangle_c$ стремится к средней энергии ансамбля свободных осцилляторов $\langle E\rangle_c = \Theta$. Когда $\mu \gg 1$, большинство осцилляторов ансамбля взаимодействуют со стенками, находясь фактически вблизи положения равновесия. При этом средняя энергия ансамбля близка к средней энергии ансамбля свободных частиц $\langle E\rangle_c = \Theta/2$, поскольку $h(\mu) \to 1/2$ при $\mu \to \infty$.

В микроканоническом ансамбле кинетическая энергия флуктуирует при фиксированной полной энергии. Среднее значение кинетической энергии $\langle T\rangle_m$ в микроканоническом ансамбле имеет вид

$$\langle T\rangle_m = \frac{E}{2}\left(1 + \frac{D\sqrt{1-D^2}}{\arcsin D}\right), \qquad D = \frac{\sqrt{m}\omega L}{\sqrt{2E}}, \tag{11}$$

при $E > m\omega L^2/2$ и $\langle T\rangle_m = E/2$, если $E \leq m\omega L^2/2$.



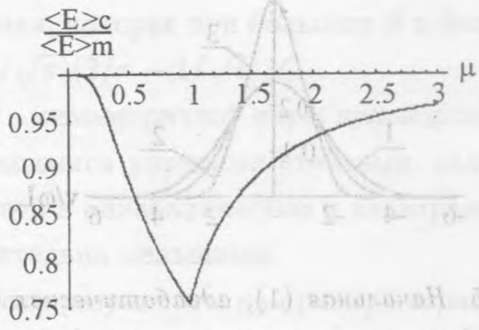
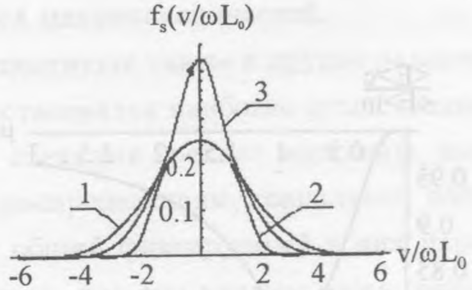


Рис. 3. *Сравнение средних энергий. Кривые 1 и 2 соответствуют отношению кинетической и потенциальной энергии в каноническом и микроканоническом ансамблях соответственно, кривая 3 соответствует отношению кинетических энергий ансамблей при равных полных.*

Рис. 4. *Отношение полных энергий канонического и микроканонического ансамблей при равных кинетических.*

При равных E и $\langle E\rangle_c$ сравнение средних кинетических энергий $\langle T\rangle_c$ и $\langle T\rangle_m$ для канонического и микроканонического ансамблей в зависимости от μ показывает (рис. 3) существенное отличие в их поведении (см. также рис. 4, где показано отношение полных энергий при равных кинетических). Это отличие достигает максимума $\langle T\rangle_m/\langle T\rangle_c = 0.69$ в точке $\mu = 1.44$, где различие флуктуаций в этих ансамблях оказывается наиболее существенным (в этой точке "микроканонический" осциллятор с энергией $E = \langle E\rangle_c$ отцепляется от стенок, тогда как часть "канонических" осцилляторов с энергией, большей чем $\langle E\rangle_c$, по-прежнему взаимодействуют с ними). Однако в пределе свободной частицы ($\mu \gg 1$) и свободного осциллятора ($\mu \ll 1$) имеет место совпадение средних кинетических энергий, несмотря на различие вида функций распределения.

Как отмечалось ранее, зависимость $E_0(E)$ не является прямой пропорциональностью для ограниченного осциллятора, и поэтому адиабатическая функция распределения $f_s = f_0(E_0(E))$ не сохраняет свой первоначальный канонический вид, кроме области малых энергий $E_0 \leq m\omega^2 L_0^2/2$, где взаимодействие осциллятора со стенкой отсутствует. В этой области $f_s = f_0$. В полярных координатах $(k = \sqrt{2E/m\omega^2 L^2}, \phi)$ начальная каноническая функция распределения не зависит от величины ϕ в пределах ее изменения и имеет вид $f_0(k_0) = (1/\pi)k_0 \exp(-k^2/\mu_0)/(\mu_0 erf[1/\sqrt{\mu}_0])$, причем при $k_0 \leq 1$



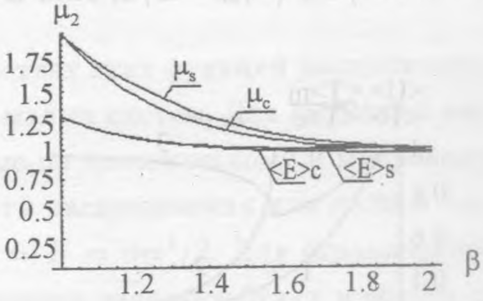


Рис. 5. *Начальная* (1), *адиабатическая* (2) *и квазиравновесная каноническая* (3) *функции распределения в зависимости от* $v/\omega L_0$ *при* $x = 0$ *и* $\beta = 2$.

Рис. 6. *Зависимость средних полных и кинетических энергий по адиабатическому* ($\langle E\rangle_s$, μ_s) *и квазиравновесному каноническому* ($\langle E\rangle_c$, μ_c) *распределениям от параметра* β *при* $\mu_0 = 2$.

$\phi_0 \in [0, 2\pi]$, а при $k_0 > 1$ $\phi_0 \in \Delta\phi_0$, где интервал $\Delta\phi_0$ определяется из условия ограниченности осциллятора. Повторяя рассуждения, проведенные для свободной частицы, получим адиабатическую функцию распределения для ограниченного осциллятора в виде $f_s(k,\phi) = F(\phi,t)(\partial k_0/\partial k) f_0(k_0(k)) = (k/k_0(k)) f_0(k_0(k))$, где $F(\phi,t) = \Delta\phi_0/\Delta\phi$ в случае сохранения равномерности по ϕ, а $\Delta\phi$ – диапазон изменения угловой переменной при данном значении L. Напомним, что $k_0(k) = k$ при $k \le 1$, а при $k = \sqrt{1+y^2} > 1$ зависимость $k_0(k)$ определяется в соответствии с (5) условиями $G(0, L^*) = G(y_0, L_0)$ и $G(y, L) = G(y_0, L_0)$ при $1 < k \le \beta$ и $k > \beta$ соответственно.

В декартовых координатах вид $f_s(x = 0, v)$ при $\beta = L/L_0 = 2$ и $\mu_0 = 5$ приведен на рис. 5. Там же приведена для сравнения совпадающая с адиабатической квазиравновесная каноническая функция распределения $f_c(x = 0, v)$, температура Θ которой находится из условия постоянства энтропии в адиабатическом процессе

$$S = -\langle \ln(f_c(L))\rangle_c = \text{const}. \tag{12}$$

В пределе $L \to \infty$ температура Θ стремится к $\Theta = \Theta_0 erf(1/\sqrt{\mu_0}) \exp(-h(\mu_0)) \ne 0$, в отличие от свободной частицы, для которой $\Theta L^2 = \text{const}$, т.е. $\Theta \to 0$ при $L \to \infty$.

На рис. 6 в зависимости от β представлена обезразмеренная температура (средняя кинетическая энергия) для квзиравновесного канонического ($\mu_c = 2\Theta/m\omega^2 L_0^2$) и адиабатического ($\mu_s = 4\langle T\rangle_s/m\omega^2 L_0^2$) ансамблей, а также соответствующие им полные энергии $\langle E\rangle_c$ и $\langle E\rangle_s$. Совпадающие при $\beta = 1$ параметры $\mu_c = \mu_s$ в дальнейшем при $\beta > 1$ начинают различаться. Разность $\delta\mu = \mu_s - \mu_c$ с ростом L затем уменьшается, проходя в точке $\beta = \beta_m$ через максимум $\delta\mu_m$. Если, например, начальные значения $\mu_s = \mu_c = 2$, то $\beta_m = 1.34$ и $\delta\mu_m = 0.12$. В пределе $\beta \gg 1$ величина $\delta\mu = 0.03$, что согласуется с аналитической оценкой этого предельного значения, которая при больших β и больших начальных μ_0 дается простой формулой $\delta\mu = (2/\sqrt{\pi})(2/\pi - 1/\sqrt{e})\sqrt{\mu}_0$.

Заметим, что для другой модельной системы – симметричной пары кулоновских частиц, движение которых ограничено раздвигающимися упругими стенками, различия между средними значениями энергий и температур в адиабатическом и квазиравновесном каноническом ансамблях оказываются значительно меньшими.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты на примере ограниченного осциллятора демонстрируют характерные отличия адиабатического ансамбля от квазиравновесного канонического и микроканонического ансамблей. В случае малых систем такое различие проявляется не только на уровне флуктуаций, но и для средних значений и существенно зависит от выбора конкретной системы. Подобные свойства статистических ансамблей необходимо учитывать при моделировании реальных физических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Самохин А. А. Теоретическая и математическая физика, **5**, 439 (1970).

[2] Samokhin A. A. Phys. Lett., **36A**, 372 (1971).

[3] Samokhin A. A. Physica, **58**, 26 (1972).

[4] Mashkevich S. V. and Mashkevich V. S. Phys.Rev., **E 51**, 245 (1995).

[5] Игнатов А. М. и др. УФН, **165**, 113 (1995).

[6] Zhiang Zheng et al. Phys. Rev., **E 52**, 3440 (1995).

[7] Meza–Montes L. and Ulloa S. Phys. Rev., **E 55**, R6319 (1997).

[8] Artuso R. et al. Phys. Rev., **E 55**, 6384 (1997).

[9] Casetti L. et al. Phys. Rev., **E 55**, 6566 (1997).

[10] Corti D. S. and Soto–Campos G. J. Chem. Phys., **108**, 7959 (1998).

[11] Gonzalez A. et al. J. Chem. Phys., **109**, 3637 (1998).

[12] Salian U. A. J. Chem. Phys., **108**, 6342 (1998).

[13] Heide C. Phys. Rev., **B 57**, 11862 (1998).

[14] Bannur V. M. Phys. Rev., **E 58**, 407 (1998).

[15] Balazs N. L. and Bergeman T. Phys. Rev., **A 58**, 2359 (1998).

[16] Kim S. C. J. Chem. Phys., **110**, 12265 (1999).

[17] Ray J. R. Phys. Rev., **E 59**, 4781 (1999).

[18] Г и л я р о в В. Л. и др. ФТТ, **41**, 134 (1999).

[19] С п и т ц е р Л. Физика полностью ионизованного газа. М., Мир, 1965.

[20] А р ц и м о в и ч Л. А., С а г д е е в Р. З., Физика плазмы для физиков. М., Атомиздат, 1979.

Институт общей физики РАН Поступила в редакцию 2 ноября 1999 г.