

A.3 The canonical ensemble

[Schroeder, chương 6]

[Đọc NNK, mục 4.1; B&B, mục 4.6]

Tập hợp vi chính tắc mô tả những hệ có năng lượng E cố định. Từ đó ta suy ra nhiệt độ cân bằng T . Tuy nhiên, thường thì đây không phải là cách tốt nhất để xét một hệ. Chẳng hạn, một ly nước nằm trên bàn có năng lượng trung bình xác định. Nhưng năng lượng thăng giáng thường xuyên vì nó tương tác với môi trường. Đối với những hệ như vậy, thường thì sẽ phù hợp hơn nếu xem chúng nằm ở nhiệt độ cố định T , từ đó ta suy ra năng lượng trung bình.

Để mô hình hóa điều này, ta sẽ xét một hệ – gọi là S – tiếp xúc với một hệ thứ hai là một *bể nhiệt* lớn – gọi là R . *Bể nhiệt* này được cho ở nhiệt độ cân bằng T nào đó. Thuật ngữ “*bể nhiệt*” nghĩa là năng lượng của S là không đáng kể so với của R . Đặc biệt, S có thể thoải mái hấp thụ năng lượng từ *bể nhiệt* hay cho *bể nhiệt* năng lượng mà không làm thay đổi nhiệt độ T xung quanh.

Các mức năng lượng của S phân bố thế nào trong trường hợp này? Ta kí hiệu các trạng thái của S là $|n\rangle$, mỗi trạng thái có năng lượng E_n . Số trạng thái vi mô của các hệ S và R kết hợp được cho bởi tổng theo tất cả các trạng thái của S ,

$$\Omega(E_{total}) = \sum_n \Omega_R(E_{total} - E_n) \equiv \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{total} - E_n)}{k_B}\right)$$

Tôi nhấn mạnh lại rằng tổng theo tất cả các trạng thái của S , thay vì theo các mức năng lượng của S . Việc R là một *bể nhiệt* nghĩa là $E_n \ll E_{total}$. Điều này cho phép khai triển chuỗi Taylor hàm entropy, chỉ giữ lại hai số hạng đầu,

$$\Omega(E_{total}) \approx \sum_n \exp\left(\frac{S_R(E_{total})}{k_B} - \frac{\partial S_R}{\partial E_{total}} \frac{E_n}{k_B}\right)$$

BL: Sử dụng $f(x) = f(0) + xf'(0)$ hay $f(a-x) = f(a) - xf'(a)$

Nhưng ta biết rằng $\frac{\partial S_R}{\partial E_{total}} = \frac{1}{T}$, nên ta có

$$\Omega(E_{total}) = e^{S_R(E_{total})/k_B} \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Bây giờ ta áp dụng giả thiết cơ bản của cơ học thống kê – rằng mọi trạng thái năng lượng đạt được đều có xác suất bằng nhau – cho hệ kết hợp với *bể nhiệt*. Điều này nghĩa là mỗi một trạng thái trong $\Omega(E_{total})$ trạng thái ở trên có xác suất như nhau. Số trạng thái của hệ + *bể nhiệt* để hệ nằm trong $|n\rangle$ là $e^{S_R/k_B} e^{-E_n/k_B T}$. Nên xác suất để hệ nằm trong trạng thái $|n\rangle$ là tỉ số của số trạng thái này và tổng số trạng thái,

$$p(n) = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (1.19)$$

Đây là *phân bố Boltzmann*, cũng được gọi là *tập hợp vi chính tắc*. Lưu ý rằng các chi tiết của *bể nhiệt* bị bỏ qua. Ta không cần biết $S_R(E)$ cho *bể nhiệt*; mọi ảnh hưởng còn lại của nó là nhiệt độ T .

Hàm mũ giảm nhanh về không trong phân bố Boltzmann nghĩa là không thể có bất cứ trạng thái nào có $E_n \gg k_B T$ bị chiếm. Tuy nhiên, tất cả các trạng thái có năng lượng $E_n \leq k_B T$ có cơ hội bị chiếm kha khá. Lưu ý rằng khi $T \rightarrow 0$, phân bố Boltzmann bắt

hệ nằm ở trạng thái cơ bản (tức là trạng thái có năng lượng thấp nhất); tất cả trạng thái năng lượng cao có xác suất bằng không ở nhiệt độ không.

A.3.1 The partition function

Vì ta sẽ dùng nhiều đại lượng, nên cần đưa ra kí hiệu mới. Đầu tiên, thừa số nghịch đảo của nhiệt độ được kí hiệu rộng rãi,

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (1.20)$$

Và thừa số chuẩn hóa nằm ở mẫu của xác suất được viết,

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (1.21)$$

Khi dùng kí hiệu này, xác suất để hệ được thấy trong trạng thái $|n\rangle$ là

$$p(n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \quad (1.22)$$

Khá ấn tượng, hóa ra đại lượng quan trọng nhất trong cơ học thống kê là Z . Mặc dù đây được giới thiệu là thừa số chuẩn hóa vô thưởng vô phạt, thực ra nó chứa mọi thông tin mà ta cần về hệ. Ta có thể xem Z , được định nghĩa trong (1.21) là hàm của nhiệt độ (nghịch đảo) β . Khi xem như vậy, Z được gọi là *tổng thống kê* (partition function, Zustandssumme).

Ta sẽ thấy ngay nhiều tính chất của Z . Nhưng ta sẽ bắt đầu bằng một đặc điểm khá cơ bản nhưng quan trọng: đối với những hệ độc lập, Z nhân nhau. Điều này dễ chứng minh. Giả sử ta có hai hệ không tương tác với nhau. Năng lượng của hệ kết hợp khi đó là tổng các năng lượng riêng lẻ. Tổng thống kê cho hệ kết hợp là

$$Z = \sum_{n,m} e^{-\beta(E_n^{(1)} + E_m^{(2)})} = \sum_n e^{-\beta E_n^{(1)}} \sum_m e^{-\beta E_m^{(2)}} = Z_1 Z_2 \quad (1.23)$$

[Đọc thêm Feynman, Statistical Mechanics]

Hãy xem thông tin nào được chứa trong tổng thống kê. Ta sẽ bắt đầu bằng năng lượng. Trong tập hợp vi chính tắc, năng lượng cố định. Trong tập hợp chính tắc, điều này không còn đúng. Tuy nhiên ta có thể tính dễ dàng năng lượng trung bình,

$$\langle E \rangle = \sum_n p(n) E_n = \sum_n \frac{E_n e^{-\beta E_n}}{Z}$$

Nhưng cái này có thể được biểu diễn rất đẹp theo tổng thống kê bằng

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.25)$$

Ta có thể xét sự trải rộng năng lượng quanh trị trung bình – nói cách khác, thăng giáng trong phân bố xác suất. Như thường, sự trải rộng được biểu diễn bằng phương sai,

$$\Delta E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Cái này cũng có thể được viết rất gọn theo tổng thống kê,

$$\Delta E^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \quad (1.26)$$

CM:

$$\langle E^2 \rangle = \sum_n p(n) E_n^2 = \frac{1}{Z} \sum_n \underbrace{E_n^2 e^{-\beta E_n}}_{\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}} = \frac{Z''}{Z}$$

$$\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{Z''}{Z} - \frac{Z'^2}{Z^2} = \left(\frac{Z'}{Z} \right)' = ((\ln Z)')' = (\ln Z)''$$

Có một biểu thức khác cho các thăng giáng và cung cấp thêm hiểu biết. Nhớ lại định nghĩa nhiệt dung (1.9) trong tập hợp vi chính tắc. Trong tập hợp chính tắc, năng lượng không cố định, định nghĩa tương ứng là

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V$$

Khi đó, vì $\beta = 1/k_B T$, sự trải rộng năng lượng trong (1.26) có thể được biểu diễn theo nhiệt dung là

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V \quad (1.27)$$

Có **hai điểm quan trọng** ẩn trong phương trình nhỏ này. Đầu tiên là phương trình liên hệ hai đại lượng khá khác nhau. Ở vế trái, ΔE mô tả thăng giáng xác suất của năng lượng của hệ. Ở vế phải, nhiệt dung C_V mô tả khả năng hấp thụ năng lượng của hệ. Nếu C_V lớn, thì hệ có thể lấy vào nhiều năng lượng mà không tăng nhiệt độ nhiều. Pt (1.27) cho ta biết rằng thăng giáng của hệ liên quan đến khả năng hệ tiêu tán, hay hấp thụ, năng lượng. Đây là ví dụ đầu tiên của kết quả tổng quát hơn được gọi là *định lý thăng giáng-tiêu tán*.

Đặc điểm còn lại lấy được từ (1.27) là độ lớn của thăng giáng khi số hạt N trong hệ tăng. Thông thường $E \sim N$ và $C_V \sim N$, điều này nghĩa là độ lớn tương đối của thang thăng giáng là

$$\frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.28)$$

Giới hạn $N \rightarrow \infty$ được gọi là *giới hạn nhiệt động*. Năng lượng trở thành ngày càng gần trị trung bình $\langle E \rangle$ và có thể được xem gần như cố định. Nhưng đây là điểm xuất phát cho tập hợp vi chính tắc. Trong giới hạn nhiệt động, tập hợp vi chính tắc và chính tắc trùng nhau.

Tất cả các ví dụ mà ta sẽ bàn trong môn này sẽ có số hạt N rất lớn và ta có thể tự xem là an toàn trong giới hạn nhiệt động. Vì lý do này, ngay cả trong tập hợp chính tắc, ta sẽ thường viết E cho năng lượng trung bình thay vì viết $\langle E \rangle$.

Ví dụ: Ôn lại Hệ hai trạng thái

Ta có thể dẫn lại các kết quả trước cho hệ hai trạng thái dùng tập hợp chính tắc. Cách này đơn giản hơn chút. Đối với một hạt có hai mức năng lượng, 0 và ϵ , tổng thống kê được cho bởi

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 + e^{-\beta \epsilon} = 2e^{-\beta \epsilon / 2} \cosh(\beta \epsilon / 2)$$

Ta muốn tổng thống kê cho N hạt như vậy. Nhưng ta thấy trong (1.23) rằng nếu ta có những hệ độc lập, thì ta chỉ cần nhân các tổng thống kê với nhau. Do đó ta có

$$Z = 2^N e^{-N\beta \epsilon / 2} \cosh^N(\beta \epsilon / 2)$$

Từ đó ta dễ dàng tính năng lượng trung bình

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{N\epsilon}{2} (1 - \tanh(\beta\epsilon/2))$$

Một chút biến đổi sẽ cho thấy rằng đây cũng là biểu thức mà ta thu được trong tập hợp vi chính tắc (1.13). Ta có thể tiếp tục tính nhiệt dung và thu lại kết quả (1.14).

CM:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln 2^N + \underbrace{\ln e^{-\frac{N\beta\epsilon}{2}}}_{-\frac{N\beta\epsilon}{2}} + \underbrace{\ln \cosh^N \frac{\beta\epsilon}{2}}_{N \ln \cosh(\frac{\beta\epsilon}{2})} \right] = \frac{N\epsilon}{2} - \frac{N\epsilon}{2} \frac{\sinh(\frac{\beta\epsilon}{2})}{\cosh(\frac{\beta\epsilon}{2})} \\ &= \frac{N\epsilon}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{\beta\epsilon}{2}\right) \right] \\ \langle E \rangle &= \frac{N\epsilon}{2} \left[1 - \frac{e^{\frac{\beta\epsilon}{2}} - e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}}}{e^{\frac{\beta\epsilon}{2}} + e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}}} \right] = \frac{N\epsilon}{2} \frac{2e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}}}{e^{\frac{\beta\epsilon}{2}} + e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}}} = \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1} \end{aligned}$$

So sánh với năng lượng của hệ vi chính tắc

$$E(T) = \frac{\epsilon N}{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} + 1}$$

Hai kết quả hoàn toàn giống nhau.

Lưu ý rằng, không giống trong tập hợp vi chính tắc, ta không cần phải giải bất cứ bài toán tổ hợp nào để đếm các trạng thái. Tổng thống kê đã làm hết việc đó cho ta. Dĩ nhiên, với hệ hai trạng thái đơn giản này, việc đếm trạng thái không khó nhưng trong những ví dụ sau này, ở đó việc đếm trở nên khó hơn, tổng thống kê sẽ là công cụ vô giá để cứu chúng ta.

Ma trận mật độ cho tập hợp chính tắc

Trong cơ học thống kê, các xác suất nội tại của thế giới lượng tử được kết hợp với các xác suất bắt nguồn từ sự không biết về trạng thái nền tảng. Cách đúng để mô tả điều này là theo ma trận mật độ, $\hat{\rho}$. Tập hợp chính tắc thực sự là lựa chọn ma trận mật độ,

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (1.24)$$

CM: [Shankar]

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n p(n) |n\rangle \langle n| = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} |n\rangle \langle n| = \sum_n \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} |n\rangle \langle n| = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \underbrace{\sum_n |n\rangle \langle n|}_1 \\ &= \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \blacksquare \end{aligned}$$

Nếu ta thực hiện phép đo được mô tả bằng toán tử \hat{O} , thì xác suất mà ta thấy trong trạng thái riêng $|\phi\rangle$ được cho bởi

$$p(\phi) = \langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle$$

Đối với các trạng thái riêng năng lượng, xác suất này trùng với kết quả trước đó (1.22).

CM:

$$p(n) = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \langle n | \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} | n \rangle = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

Mở rộng cho trạng thái $|\phi\rangle$ bất kì, xác suất để hệ nằm trong trạng thái này là

$$p(\phi) = \langle \phi | \hat{\rho} | \phi \rangle \blacksquare$$

Ta sẽ không dùng ngôn ngữ ma trận mật độ trong môn này, nhưng nó là một cách đẹp và rõ ràng về mặt khái niệm để mô tả những kết quả chính thức hơn.

CM:

$$\begin{aligned} \langle \bar{O} \rangle &= \sum_n p(n) \langle n | \hat{O} | n \rangle = \sum_{n,m} p(n) \langle n | \hat{O} (|m\rangle \langle m|) | n \rangle = \sum_{n,m} p(n) \langle m | n \rangle \langle n | \hat{O} | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \underbrace{\sum_n p(n) | n \rangle \langle n |}_{\hat{\rho}} \hat{O} | m \rangle = \sum_m \langle m | \hat{\rho} \hat{O} | m \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{O}) \\ &= \text{Tr} \left(\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \hat{O} \right) \blacksquare \end{aligned}$$

A.3.2 Entropy

Hãy nhớ rằng trong tập hợp vi chính tắc, entropy đếm (ln của) số trạng thái có năng lượng cố định. Ta muốn định nghĩa đại lượng tương tự trong tập hợp chính tắc ở đó ta có một phân bố xác suất trên các trạng thái có năng lượng khác nhau. Làm sao bây giờ? Chiến lược sẽ là quay trở lại tập hợp vi chính tắc, bây giờ áp dụng cho kết hợp hệ + bể nhiệt.

Thật ra ta sẽ dùng một mẹo nhỏ. Giả sử ta có không chỉ một bản copy của hệ S , mà là số lượng lớn, W , bản copy giống nhau. Mỗi hệ sống trong một trạng thái cụ thể $|n\rangle$. Nếu W đủ lớn, thì số hệ nằm trong trạng thái $|n\rangle$ phải là $p(n)W$. Ta thấy rằng mẹo lấy W bản copy đã phiên dịch các xác suất thành tình huống thực. Để xác định entropy ta có thể xem toàn bộ W hệ như nằm trong tập hợp vi chính tắc mà ta có thể áp dụng định nghĩa entropy quen thuộc của Boltzmann (1.2). Ta chỉ phải chỉ ra có bao nhiêu cách để đặt $p(n)W$ vào trạng thái $|n\rangle$ cho mỗi $|n\rangle$. Đây là bài toán tổ hợp đơn giản: câu trả lời là

$$\Omega = \frac{W!}{\prod_n (p(n)W)!}$$

Và entropy khi đó bằng

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B W \sum_n p(n) \ln p(n) \quad (1.29)$$

ở đó ta đã dùng công thức Stirling để đơn giản các hàm log của giai thừa.

CM:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln W! - \sum_n \ln (p(n)W)! = W \ln W - W - \sum_n [p(n)W \ln (p(n)W) - \\ p(n)W] &= W \ln W - W - \left[W \sum_n p(n) \ln p(n) + W \ln W \underbrace{\sum_n p(n)}_1 - W \underbrace{\sum_n p(n)}_1 \right] = \\ &= -W \sum_n p(n) \ln p(n) \blacksquare \end{aligned}$$

Đây là entropy cho tất cả W bản copy của hệ. Nhưng ta cũng biết rằng entropy có tính cộng. Nên entropy cho một bản copy của hệ, có phân bố xác suất $p(n)$ trên các trạng thái là

$$S = -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) \quad (1.30)$$

Công thức đẹp đẽ này là nhờ Gibbs. Nó được tái phát minh ra một số thập kỷ sau trong ngữ cảnh của lý thuyết thông tin ở đó nó được gọi là entropy Shannon cho các hệ cổ điển hay entropy von Neumann cho các hệ lượng tử. Trong bối cảnh lượng tử, đôi khi nó được viết theo ma trận mật độ (1.24) là

$$S = -k_B \text{Tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$$

CM:

$$p(n) = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle \rightarrow \ln p(n) = \langle n | \ln \hat{\rho} | n \rangle$$

$$S = -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) = -k_B \sum_n p(n) \langle n | \ln \hat{\rho} | n \rangle = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

BL: đối với $\ln \hat{\rho}$, ta không thể khai triển $\ln x$ quanh 0 mà phải khai triển quanh 1

$$\ln x = (x - 1) - \frac{1}{2}(x - 1)^2 + \frac{1}{3}(x - 1)^3 + \dots$$

Khi ta đưa ra lần đầu entropy trong tập hợp vi chính tắc, ta xem nó là hàm của năng lượng E . Nhưng (1.30) cho cách nhìn rất khác về entropy: nó nói rằng ta nên xem S là hàm của một phân bố xác suất. Không có mâu thuẫn với tập hợp vi chính tắc vì trong trường hợp đơn giản đó, bản thân phân bố xác suất được xác định bằng cách chọn năng lượng E . Thật vậy, sẽ đơn giản khi kiểm tra rằng entropy Gibbs (1.30) trở lại entropy Boltzmann trong trường hợp đặc biệt khi $p(n) = 1/\Omega(E)$ cho mọi trạng thái $|n\rangle$ có năng lượng E .

CM:

$$S = -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) = -k_B \sum_n \frac{1}{\Omega(E)} \ln \Omega(E)^{-1} = k_B \ln \Omega(E)$$

Do $\sum_n 1 = \Omega(E)$ ■

[Xem Schroeder, P6.43, p.249]

Trong khi đó, quay trở lại tập hợp chính tắc, phân bố xác suất hoàn toàn được xác định bằng việc chọn nhiệt độ T . Điều này nghĩa là entropy là hàm của T một cách tự nhiên. Thật vậy, thay phân bố Boltzmann $p(n) = e^{-\beta E_n}/Z$ vào biểu thức (1.30), ta thấy rằng entropy trong tập hợp chính tắc được cho bởi

$$S = -\frac{k_B}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \right) = \underbrace{\frac{k_B \beta}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}}_{\frac{\langle E \rangle}{T}} + k_B \ln Z$$

Cũng giống như mọi đại lượng quan trọng khác, cái này có thể được biểu diễn rất đẹp theo tổng thống kê là

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (1.31)$$

Bình luận về tập hợp vi chính tắc và chính tắc

Tập hợp vi chính tắc và chính tắc là những phân bố xác suất khác nhau. Nghĩa là, dùng định nghĩa (1.30), chúng cho ra những entropy khác nhau. Tuy nhiên, trong giới hạn số hạt lớn, $N \rightarrow \infty$, tất cả các đại lượng vật lý – kể cả entropy – trùng nhau trong hai phân bố này. Ta đã thấy điều này khi tính phương sai năng lượng (1.28) trong tập hợp chính tắc. Hãy nhìn kỹ hơn điều này.

Tổng thống kê trong (1.21) là tổng theo tất cả trạng thái. Ta có thể viết lại nó như tổng theo tất cả các mức năng lượng bằng cách dùng thừa số suy biến

$$Z = \sum_{\{E_i\}} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}$$

Thừa số suy biến $\Omega(E)$ là hàm tăng nhanh của E , còn số hạng giảm Boltzmann $e^{-\beta E}$ giảm nhanh. Nhưng đối với cả hai hàm mũ tỉ lệ với N vốn lớn cỡ hàm mũ. Điều này đảm bảo rằng tổng theo các mức năng lượng bị áp đảo hoàn toàn bằng giá trị cực đại E_* , được định nghĩa bằng yêu cầu:

$$\frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E) e^{-\beta E})_{E=E_*} = 0$$

Và tổng thống kê có thể được gần đúng tốt bằng

$$Z \approx \Omega(E_*) e^{-\beta E_*}$$

(Đây là cùng kiểu lập luận ta đã dùng trong A.2.1 trong phần bàn về định luật hai). Với gần đúng này, ta có thể dùng (1.25) để chứng tỏ rằng năng lượng khả dĩ nhất E_* và năng lượng trung bình $\langle E \rangle$ trùng nhau:

$$\langle E \rangle = E_*$$

(Hoặc cách khác, nhưng ta cần dùng kết quả (1.7) dưới dạng $\frac{\partial \ln \Omega(E_*)}{\partial E_*} = \beta$ để dẫn ra cái này).

CM:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln \Omega(E_*) - \beta E_*] = E_* \quad \blacksquare$$

Tương tự, dùng (1.31), ta có thể chứng tỏ rằng entropy trong tập hợp chính tắc được cho bởi

$$S = k_B \ln \Omega(E_*)$$

CM:

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = k_B \frac{\partial}{\partial T} [T \ln \Omega(E_*) - E_*/k_B] = k_B \ln \Omega(E_*) \quad \blacksquare$$

Cực đại hóa entropy

Có một cách thống nhất để nghĩ về tập hợp vi chính tắc và chính tắc theo nguyên lý biến phân: các tập hợp khác nhau có tính chất rằng chúng cực đại hóa entropy khi chịu những ràng buộc khác nhau. Sự khác biệt duy nhất giữa chúng là các ràng buộc được áp vào.

Hãy bắt đầu bằng tập hợp vi chính tắc, trong đó ta cố định năng lượng của hệ để cho ta chỉ cho phép những xác suất khác không cho những trạng thái có năng lượng E . Ta có thể tính entropy dùng công thức Gibbs (1.30) cho bất cứ phân bố xác suất nào, bao gồm các hệ lệch khỏi cân bằng. Ta chỉ cần nhấn mạnh rằng tất cả các xác suất cộng lại

bằng một: $\sum_n p(n) = 1$. Ta có thể cực đại hóa S thỏa điều kiện này bằng cách đưa ra nhân tử Lagrange α và cực đại hóa $S + \alpha k_B (\sum_n p(n) - 1)$,

$$\frac{\partial}{\partial p(n)} \left(- \sum_n p(n) \ln p(n) + \alpha \sum_n p(n) - \alpha \right) = 0 \rightarrow p(n) = e^{\alpha-1}$$

Ta biết rằng tất cả trạng thái có năng lượng E đều có khả năng như nhau. Đây là tập hợp vi chính tắc.

Trong phần bài tập, bạn sẽ được yêu cầu chứng minh rằng tập hợp chính tắc có thể được xem tương tự: nó là phân bố xác suất cực đại hóa entropy thỏa điều kiện rằng năng lượng *trung bình* cố định.

VD: $\langle E \rangle = \sum_n E_n p(n) = \text{const}$

A.3.3 Free energy

Ta đề lại đại lượng quan trọng nhất trong tập hợp chính tắc đến cuối. Nó được gọi là năng lượng tự do,

$$F = \langle E \rangle - TS \quad (1.32)$$

Thực ra có một số đại lượng đều có tên “năng lượng tự do”, nhưng đại lượng F là cái các nhà vật lý thường dùng. Khi cần làm rõ, ta thường gọi nó là năng lượng tự do Helmholtz. Từ “tự do” ở đây không có nghĩa là “không tồn”. Năng lượng chẳng bao giờ tự do theo nghĩa đó. Mà nó nên được dịch là năng lượng “sẵn có”.

Theo kinh nghiệm, năng lượng tự do bắt lấy sự cạnh tranh giữa năng lượng và entropy xuất hiện trong hệ ở nhiệt độ không đổi. Nhúng vào một bể nhiệt, năng lượng không nhất thiết phải đắt giá hơn. Thật vậy, ta thấy trong ví dụ hai trạng thái rằng trạng thái cơ bản đóng vai trò rất ít trong vật lý ở nhiệt độ khác không. Thay vào đó, vai trò của entropy trở nên quan trọng hơn: sự tồn tại của nhiều trạng thái năng lượng cao có thể hạ gục một vài trạng thái năng lượng thấp.

Việc năng lượng tự do là đại lượng phù hợp để xét các hệ ở nhiệt độ không đổi cũng được thu nhận bằng các tính chất toán học của nó. Nhớ lại rằng, ta bắt đầu trong tập hợp vi chính tắc bằng định nghĩa entropy $S = S(E, V)$. Nếu ta đảo lại biểu thức này, khi đó ta cũng có thể xem năng lượng là hàm của entropy và thể tích: $E = E(S, V)$. Điều này được phản ánh trong định luật thứ nhất nhiệt động lực học (1.16) có dạng $dE = TdS - pdV$. Tuy nhiên, nếu ta xét sự thay đổi nhỏ của F , ta thu được

$$dF = d\langle E \rangle - d(TS) = -SdT - pdV \quad (1.33)$$

Dạng biến phân này cho ta biết rằng ta nên xem năng lượng tự do là hàm của nhiệt độ và thể tích: $F = F(T, V)$. Về mặt toán học, F là biến đổi Legendre của E .

Khi có năng lượng tự do, biến phân (1.33) cho ta biết cách lấy lại entropy,

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad (1.34)$$

Tương tự, áp suất được cho bởi

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad (1.35)$$

Năng lượng tự do là đại lượng quan trọng nhất ở nhiệt độ không đổi. Nó cũng là đại lượng liên hệ trực tiếp nhất với tổng thống kê Z :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (1.36)$$

Hệ thức này có từ (1.25) và (1.31).

CM:

Cách 1:

$$S = k_B \beta \underbrace{\sum_n E_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}}_{\langle E \rangle} + k_B \ln Z = \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln Z \rightarrow \underbrace{\langle E \rangle - TS}_F = -k_B T \ln Z \quad \blacksquare$$

Cách 2:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.25); \quad S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (1.31)$$

Dùng đồng nhất thức $\frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$, các biểu thức này cho phép ta viết lại năng lượng tự do là

$$\begin{aligned} F = \langle E \rangle - TS &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - T k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial T} (-k_B T^2) - T k_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = -k_B T \ln Z \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Mở rộng:

Phép biến đổi Legendre: $dE = TdS - pdV$

$$E(S, V) \rightarrow F(T, V) = E - TS \rightarrow G(T, p)$$

$$G = F + pV, H = E + pV$$

$$F = E - TS \rightarrow dF = -SdT - pdV$$

Enthalpy

$$H = E + pV \rightarrow dH = dE + d(pV) = TdS + Vdp \rightarrow H(S, p)$$

Năng lượng tự do Gibbs

$$\begin{aligned} G = F + pV \rightarrow dG &= dF + d(pV) = -SdT - pdV + d(pV) = -SdT + Vdp \\ &\rightarrow G(T, p) \end{aligned}$$

Thế nhiệt động: E, F, G, H

Ôn tập đạo hàm riêng:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$f(x, y) \rightarrow df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y}_{p} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x}_{q} dy = p dx + q dy$$

$$f = z \rightarrow p = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y; \quad q = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$dz = p dx + q dy \rightarrow dx = \frac{1}{p} dz - \frac{q}{p} dy \rightarrow -\frac{q}{p} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

$$-\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Lưu ý (1) :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \rightarrow x(y, z)$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} \neq \frac{1}{\frac{\partial y}{\partial z}} \text{ nhưng } \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}$$