

## Лекция III

### 1. Микроканоническое распределение.

Рассмотрим замкнутую макроскопическую систему, занимающую объем  $V$  и содержащую  $N$  частиц. Как это следует из рис. III.1, любая макроскопическая система является замкнутой, поскольку ее энергия  $E$  практически не флуктуирует, т.е. определена точно. При заданных  $E, V$  и  $N$  можно в принципе вычислить статистический вес  $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma(E, V, N)$  - число микроскопических состояний, совместных с данным макроскопическим. Основное априорное предположение заключается в том, что ни одно из микроскопических состояний не является выделенным и все они равновероятны. Поэтому для вероятности того, что система находится в  $i$ -ом микроскопическом состоянии, справедливо равенство

$$w_i = w_0 = \frac{1}{\Delta\Gamma(E, V, N)}, \quad (\text{III.1.1})$$

которое следует из условия нормировки

$$\sum_{i=1}^{\Delta\Gamma} w_i = w_0 \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma} 1 = w_0 \Delta\Gamma(E, V, N) = 1$$

Распределение (III.1.1), зависящее в соответствии с теоремой Лиувилля только от интеграла энергии, называется микроканоническим.

## 2. Энтропия.

Рассмотрим две независимые системы как одну объединенную систему. Ясно, что каждое микросостояние одной из них комбинирует с каждым состоянием другой. Таким образом

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_I \cdot \Delta\Gamma_{II}, \quad (\text{III.2.1})$$

т.е. статистический вес системы является мультипликативной функцией. Как обычно в таком случае удобно иметь дело с аддитивными функциями. Поэтому определим энтропию системы  $\sigma$  равенством

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma(E, V, N) \quad (\text{III.2.2})$$

Энтропию (III.2.2) иногда называют планковской. Итак,

энтропия системы – это натуральный логарифм числа микроскопических состояний данной макросистемы

Так как статистический вес  $\Delta\Gamma \geq 1$ , то  $\sigma \geq 0$ , т.е. энтропия неотрицательна.

### 3. Температура.

Опять рассмотрим две макроскопические системы, но находящиеся теперь в тепловом контакте, т.е. системы с заданным числом частиц  $N_1$  и  $N_2$ , занимающие объемы  $V_1$  и  $V_2$ , соответственно, но могущие обмениваться энергией. При этом полная энергия этих систем  $E = E_1 + E_2$  сохраняется, так что

$$\Delta\Gamma(E) = \sum_{\substack{E_1, E_2, \\ E = E_1 + E_2}} \Delta\Gamma_I(E_1) \cdot \Delta\Gamma_{II}(E_2) = \sum_{E_1} \Delta\Gamma_I(E_1) \cdot \Delta\Gamma_{II}(E - E_1),$$

где  $\Delta\Gamma(E) = \Delta\Gamma(E, V, N)$  и  $\Delta\Gamma_{I,II}(E_{1,2}) = \Delta\Gamma_{I,II}(E_{1,2}, V_{1,2}, N_{1,2})$  - числа микросостояний объединенной системы и ее подсистем I и II.

Для макроскопических систем статистический вес является очень резкой функцией энергии. Поэтому при некотором значении  $E_1$  одно из слагаемых в последней сумме достигает максимума, причем этот максимум очень резкий. Это слагаемое дает основной вклад в  $\Delta\Gamma$ , что соответствует наиболее вероятному распределению, т.е. равновесному состоянию. Максимум  $\Delta\Gamma$  определяется равенством

$$\frac{d}{dE_1} \ln[\Delta\Gamma_I(E_1) \cdot \Delta\Gamma_{II}(E - E_1)] = \frac{d}{dE_1} \sigma_I(E_1) - \frac{d}{dE_2} \sigma_{II}(E_2) = 0$$

Таким образом, величина

$$\frac{1}{\Theta} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E}(E, N, V) \right)_{N, V} \quad (\text{III.3.1})$$

постоянна по всей системе, находящейся в термодинамическом равновесии, и это соотношение определяет температуру  $\Theta$  в энергетических единицах.

Равенства (III.2.2) и (III.3.1) определяют термодинамические величины – энтропию и температуру – в чисто механических терминах. В этой связи необходимо сделать некоторые уточнения и замечания.

#### 4. Замечания.

1) Утверждение, что для замкнутой системы энергию  $E$  можно определить точно, является идеализацией. Действительно, согласно соотношению неопределенностей “энергия-время”, погрешность в определении энергии  $\Delta E$  связана с полным временем наблюдения  $t$ :

$$\Delta E \geq \hbar / t, \quad (\text{III.4.1})$$

т.е. всегда конечна.

В классической механике соотношение (III.4.1) формально неприменимо ( $\hbar \rightarrow 0$ ), однако в этом случае неопределенность  $\Delta E$  связана с флуктуацией энергии вследствие взаимодействия системы с окружающими телами. Поэтому понятие “статистический вес” требует уточнения, так как число микросостояний, совместных с данным макроскопическим, будет зависеть также и от интервала энергий  $\Delta E$  :

$$\Delta \Gamma = \Delta \Gamma(E, V, N; \Delta E) \quad (\text{III.4.2})$$

Поскольку величина  $\Delta E$  произвольна, то определение энтропии (III.2.2) и температуры (III.3.1) теряют, казалось бы, всякий смысл. Однако, для рассматриваемых нами макроскопических тел это не так. Пояснить это проще всего в квазиклассическом приближении. В этом случае одному квантовому состоянию отвечает фазовый объем, равный  $h = 2\pi\hbar$ . Тогда, например, для идеального одноатомного газа

$$\Delta \Gamma(E, \Delta E) = \frac{1}{N!} \int_{E-\Delta E \leq H \leq E} d\Gamma, \quad d\Gamma = \prod_{i=1}^s \frac{dp_i dq_i}{2\pi\hbar}, \quad H = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m}, \quad s = 3N \quad (\text{III.4.3})$$

и, если число степеней свободы  $s \gg 1$ , статистический вес практически не зависит от  $\Delta E$ .

Действительно, покажем, что

объем многомерной фигуры сосредоточен вблизи ее поверхности (Ш.4.4)

Вычислим для этого объем шарового слоя между сферами радиусов  $R - \Delta R$  и  $R$  при условии  $\Delta R \ll R$ .

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_s(1) \left[ R^s - (R - \Delta R)^s \right] = V_s(1) R^s \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta R}{R} \right)^s \right] = V_s(1) R^s \left[ 1 - \exp \left\{ s \ln \left( 1 - \frac{\Delta R}{R} \right) \right\} \right] = \\ &= V_s(1) R^s \left[ 1 - \exp \left\{ -s \frac{\Delta R}{R} \right\} \right] \rightarrow V_s(1) R^s, \text{ если } s \frac{\Delta R}{R} \gg 1\end{aligned}$$

Проиллюстрируем этот вывод на простом примере. Рассмотрим полуметровый арбуз с толщиной корки в 1 см. В трехмерном пространстве

$$\Delta V_3 / V_3 = 1 - \exp \{ 3 \ln (1 - 1/25) \} \approx 0.12 = 12\%$$

в 25-мерном пространстве имеем

$$\Delta V_{25} / V_{25} = 1 - \exp \{ 25 \ln (1 - 1/25) \} \approx 0.64 = 64\%,$$

в 100 – мерном пространстве

$$\Delta V_{100} / V_{100} = 1 - \exp \{ 100 \ln (1 - 1/25) \} \approx 0.98 = 98\%,$$

поэтому с точки зрения “поглощения” арбузов мы живем в одном из лучших миров.

Для идеального одноатомного газа

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\sqrt{6N}}, \quad \Delta V_{3N} / V_{3N} = 1 - \exp\{-\sqrt{3N/2}\},$$

т.е. статистический вес с экспоненциальной точностью не зависит от флуктуации  $\Delta E$ .

Вычисление (III.4.3) дает

$$\Delta \Gamma(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{(2mE)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{V^N}{N!} \quad (\text{III.4.5})$$

Множитель  $1/N!$  учитывает тождественность атомов, т.е. тот факт, что при перестановке частиц микроскопическое состояние системы не изменяется. Он был введен Гиббсом еще до открытия квантовой механики.

Следует отметить, что утверждение (III.4.4) является “физическим” утверждением, т.е. по словам В.И. Арнольда туманно сформулированным и, вообще говоря, неправильным утверждением. В рассматриваемом случае нарушаться для игольчатых фигур. Однако в физических задачах оно выполняется, и воспоминание об интервале  $\Delta E$  остается только в обозначении статистического веса  $\Delta \Gamma$ .

2) Для температуры идеального одноатомного газа  $\Theta$ , согласно (III.3.1) и (III.4.5), имеем

$$\frac{1}{\Theta} = \left( \frac{\partial}{\partial E} \ln \Delta\Gamma(E, V, N) \right)_{V, N} = \frac{3N}{2} \frac{d}{dE} \ln E = \frac{3N}{2} \frac{1}{E}$$

Учитывая, что для одноатомного газа  $E = \frac{3}{2} Nk_B T$ , получаем  $\Theta = k_B T$ , что согласуется с (I.1.3). Выражая энергию через температуру и логарифмируя (III.4.5), при  $N \gg 1$  получаем

$$\sigma = N \left\{ \ln \left[ \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} + O\left(\frac{\ln N}{N}\right) \right\} \quad (\text{III.4.6})$$

Поэтому в термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty$ ,  $E/N \rightarrow \text{const}$ ,  $V/N \rightarrow \text{const}$ ) энтропия является аддитивной величиной, что было бы не так, если не учитывать фактор  $1/N!$  (парадокс Гиббса). Комбинация, возникающая в (III.4.6)

$$V_Q = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \quad (\text{III.4.7})$$

имеет размерность объема и называется “квантовым объемом”.



3) Вспоминая Людвиг Эдуарда Больцмана (1844-1906), один из крупнейших физиков XX века Арнольд Иоганнес Вильгельм Зоммерфельд (1968-1951) пишет: “На памятнике Больцману на центральном кладбище в Вене, как квинтэссенция его работ сделана надпись

$$S = k \cdot \log W$$

$S$  – это общепринятое обозначение термодинамической энтропии, определяемой вторым началом,  $k$  – так называемая постоянная Больцмана, связанная с универсальной газовой постоянной;  $W$  – вероятность рассматриваемого состояния<sup>1</sup>, число, которое Больцман научил определять чисто арифметически, посредством подсчета всех возможных состояний. Благодаря созданию этих понятий Больцман является ученым, проложившим путь

квантовой теории, что всегда с радостью признавал Макс Планк ” и в другом месте (в воспоминаниях об Альберте Эйнштейне) – “идею Больцмана о том, чтобы основывать термодинамику на статистике, энтропию – на расчете вероятностей Эйнштейн осуществил во многих применениях как “ принцип Больцмана”.

<sup>1</sup> В современной физике эта величина называется статистическим весом и в машинном обучении обозначается  $\Delta F$

В то же время в прекрасной книге Риого Кубо “Статистическая механика” можно прочесть: На центральном кладбище прекрасной Вены путешественники могут увидеть памятник Людвигу Больцману (1844-1906 гг.), на котором навсегда запечатлен его ценнейший дар человечеству, а именно формула

$$S = R \ln W .$$

Несущественное противоречие между утверждениями Планка и Кубо ( $R = kN_A$  - газовая постоянная) разрешилось следующим образом. Один из студентов факультета “Т”, слушавших эти лекции, как участник хора МИФИ очутился в Вене на юбилее МАГАТЭ. Отыскав могилу Больцмана, он подтвердил правоту Зоммерфельда, специально подчеркивая наличие точки в формуле для энтропии. По-видимому, сам Больцман никогда не писал эту формулу в явном виде. Ее дал Планк в своих лекциях по теории теплового излучения, подчеркнув, что она определяет энтропию однозначно, не оставляя неопределенности в выборе аддитивной постоянной. Поэтому безразмерная энтропия  $\sigma = S / k$  в формуле (III.2.2) по праву называется планковской энтропией.

## 5. Вывод канонического распределения Гиббса из микроканонического.

Выделим из замкнутой системы с энергией  $E_0$ , объемом  $V_0$  и числом частиц  $N_0$ , распределенной микроканонически с температурой  $T$ , ее малую подсистему, находящуюся в тепловом контакте с остальной частью, называемой в этом контексте термостатом.

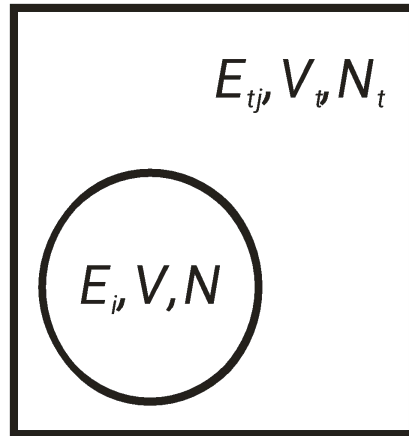


Рис. III.1

$$\begin{aligned}
 E_0 &= E_{tj} + E_i \\
 V_0 &= V_t + V \\
 N_0 &= N_t + N \\
 E_i &\ll E_0
 \end{aligned}
 \tag{III.5.1}$$

Вычислим вероятность  $w_i$  найти малую систему в  $i$ -ом состоянии с энергией  $E_i$ . По общим правилам нужно просуммировать вероятность  $w_0(E_0)$  по всем состояниям термостата, совместным с  $i$ -ым состоянием подсистемы:

$$w_i = \sum_{\substack{\text{по состояниям} \\ \text{термостата с} \\ E_t = E_0 - E_i}} w_0(E_t + E_i) = \frac{1}{\Delta\Gamma_0(E_0)} \sum_{\substack{\text{по состояниям} \\ \text{термостата с} \\ E_t = E_0 - E_i}} \cdot 1 = \frac{\Delta\Gamma_t(E_0 - E_i)}{\Delta\Gamma_0(E_0)}, \tag{III.5.2}$$

где  $\Delta\Gamma_t$  - статистический вес термостата.

Учитывая (III.2.2), имеем

$$w_i = \frac{e^{\sigma_t(E_0 - E_i)}}{e^{\sigma_t(E_0)}} \quad (\text{III.5.3})$$

В силу неравенства (III.5.1) для энтропии термостата получаем разложение

$$\sigma_t(E_0 - E_i) = \sigma_t(E_0) - E_i \frac{\partial \sigma_t(E_0)}{\partial E_0} + \frac{1}{2} E_i^2 \frac{\partial^2 \sigma_t(E_0)}{\partial E_0^2} + \dots \quad (\text{III.5.4})$$

Здесь

$$\frac{\partial \sigma_t(E_0)}{\partial E_0} = \frac{1}{\Theta}, \quad \frac{\partial^2 \sigma_t(E_0)}{\partial E_0^2} = \frac{\partial}{\partial E_0} \left( \frac{1}{\Theta} \right) = -\frac{1}{k_B T^2 C_V},$$

где  $C_V = \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{V_0, N_0}$  - теплоемкость замкнутой системы при постоянном объеме. Поэтому

разложение (III.5.4) принимает вид

$$\sigma_t(E_0 - E_i) = \sigma_t(E_0) - \frac{E_i}{k_B T} \left[ 1 + \frac{E_i}{2TC_V} \right] + \dots \quad (\text{III.5.5})$$

Поскольку  $C_V \sim E_0 / T$ , то  $E_i / TC_V \sim E_i / E_0 \ll 1$  и для вероятности  $w_i$  получаем

$$w_i = \exp \left\{ \alpha - \frac{E_i}{k_B T} \right\} = \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E_i}{k_B T} \right\} \quad (\text{III.5.6})$$

Нормировочная константа

$$Z = e^{-\alpha} = \frac{e^{\sigma_0(E_0)}}{e^{\sigma_1(E_0)}} = \sum_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{k_B T} \right\} \quad (\text{III.5.7})$$

Называется статистической суммой. Так как энергетический спектр физических систем неограничен (примером может служить идеальный одноатомный газ или ансамбль невзаимодействующих гармонических осцилляторов), то для сходимости суммы (III.5.7) требуется положительность абсолютной температуры,  $T \geq 0$ , точнее ее неотрицательность. Однако, если спектр энергии квазизамкнутой системы ограничен, то это требование отпадает и абсолютная температура  $T$  может быть отрицательной. Примером могут служить инверсные системы атомов или молекул, используемые для генерации лазерного излучения.

Таким образом, малая часть микроканонического ансамбля распределена канонически. Если она является макроскопической, то среднее значение энергии практически совпадает с наиболее вероятным, см. Рис. II.1. Поэтому, каким распределением пользоваться – вопрос удобства.