

1 Вводная лекция

1.1 О предмете статистической физики

Статистическая физика занимается изучением систем с очень большим числом частиц (степеней свободы). Слово *очень* здесь означает действительно безумно большие числа. Так, например, в стакане воды содержится примерно 10^{25} молекул. В 1 см^3 воздуха при комнатной температуре молекул меньше, примерно 10^{20} , но все равно это *очень* много! Числа же типа $10^6 - 10^9$ в статистической физике считаются малыми.

Хотя в принципе движение частиц описывается дифференциальными уравнениями, следующими из законов механики, решить их для большого числа частиц практически невозможно. Про аналитическое решение можно забыть сразу (задача трех тел уже не решается аналитически!), а при вычислениях на суперкомпьютерах возникают две проблемы: во-первых, начальные данные никогда не известны точно, а во-вторых, в процессе вычислений будут неизбежно накапливаться ошибки, из-за чего достоверно предсказать эволюцию сколь-нибудь сложной системы на практике можно только на очень малых интервалах времени (ситуация такая же, как с прогнозом погоды).

Между тем, сама сложность систем статистической физики, которая делает неприменимыми к ним методы механики, открывает возможность для другого подхода, *основанного на отказе от детального (микроскопического) описания состояния системы*. В самом деле, детальное знание координат и импульсов 10^{20} молекул, даже если бы оно было возможно, все равно абсолютно бесполезно для описания свойств макроскопических тел. Вместо этого предлагается перейти к *вероятностному (статистическому) описанию*, имеющему дело со средними значениями величин и отклонениями от этих средних значений (флуктуациями). При этом если число частиц (степеней свободы) N в системе *очень* велико, в силу вступают закономерности, вызванные именно большими значениями N , и позволяющие делать достоверные предсказания для практически интересных величин.

Системы, к которым приложимы методы статистической физики, могут быть самыми разнообразными. Это могут быть газы, жидкости, твердые тела, кристаллы, или, точнее, их модели – как непрерывные, так и дискретные (на решетке) и описываемые законами как классической, так и квантовой механики. Важно лишь наличие очень большого числа степеней свободы.

1.2 Основной принцип

Основа статистической физики – следующий принцип равенства априорных вероятностей, по своей фундаментальности стоящий в одном ряду с принципами наименьшего действия, относительности и эквивалентности:

- *Изолированная система в равновесии может с равной вероятностью находиться в любом из доступных состояний.*

Здесь почти каждое слово нуждается в толковании.

Изолированная система – система, не взаимодействующая с другими системами, и, в частности, не обменивающаяся энергией с другими системами.

Состояние – точка в фазовом пространстве (для систем классической механики), определенная конфигурация для систем на решетке с дискретными степенями свободы, стационарное квантовое состояние (для систем квантовой механики).

Доступное состояние – любое разрешенное законами механики состояние, в котором система может находиться без противоречия с данными о ее макросостоянии.

Вероятность – смысл этого понятия несколько отличен от его математического смысла в теории вероятностей и будет уточнен далее. Интуитивно вероятность характеризует частоту обнаружения системы в данном состоянии в серии наблюдений.

Равновесие – говорят, что система находится в состоянии (термодинамического) равновесия, если вероятности обнаружить ее в любом доступном состоянии не зависят от времени.

Принцип равенства априорных вероятностей по сути аналогичен постулату, что при бросании симметричной монеты орел и решка выпадут примерно одинаковое количество раз, и может быть подтвержден или опровергнут только сравнением с опытом.

В несколько более точной формулировке этот принцип называется *микрканоническим распределением*. Его роль с одной стороны абсолютно фундаментальна, а с другой – вспомогательна, поскольку область его практического применения весьма узка (на практике изолированных систем не бывает). Практически основной принцип является базой для вывода некоторого его следствия, называемого *каноническим распределением*, которое используется в статистической физике на каждом шагу и о котором речь пойдет позже.

1.3 Понятия теории вероятностей в статистической физике

Для статистического описания результатов большого числа идентичных опытов используются методы теории вероятностей. Вместо детального указания состояния, в котором находится система, и прослеживания его эволюции во времени, вводится набор вероятностей, отвечающих каждому состоянию или функция распределения вероятностей.

Пусть мы наблюдаем за системой A в течение большого времени T , а Δt – та часть полного времени, в течение которого система находилась в состоянии a , тогда вероятность $p(a)$ определяется как $p(a) = \Delta t/T$. Эту величину можно рассматривать как вероятность того, что при наблюдении в некоторый произвольный момент

времени мы обнаружим систему в состоянии a . А именно, пусть мы проводили наблюдения M раз, и пусть в $n(a)$ случаях система оказалась в состоянии a , тогда при $M \rightarrow \infty$ $p(a) = n(a)/M$ (если предел существует).

С теоретической точки зрения иметь дело с временным усреднением неудобно. Вместо временного усреднения для одной системы Больцман и Гиббс предложили рассматривать усреднение по большому количеству эквивалентных систем (усреднение по ансамблю). Это чисто умозрительная, но исключительно удобная конструкция. В этом подходе рассматривается не одна система A , а *ансамбль*, состоящий из большого числа \mathcal{N} систем, идентичных A . Каждая система ансамбля является точной копией системы A , находящейся в одном из доступных состояний. Обозначим определенный результат опыта индексом a и предположим, что из \mathcal{N} систем, образующих ансамбль, $n(a)$ дали такой результат. Тогда $p(a) = n(a)/\mathcal{N}$ (при $\mathcal{N} \rightarrow \infty$).

Из определения сразу следует условие нормировки

$$\sum_a p(a) = 1$$

которое означает, что вероятность того, что система находится хоть в каком-то состоянии, равна 1.

Пусть имеется некоторая величина u , принимающая значения $u(a)$ в состоянии a . Ее среднее значение (математическое ожидание):

$$\langle u \rangle = \sum_a p(a)u(a)$$

Дисперсия:

$$D(u) = \langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - (\langle u \rangle)^2$$

Стандартное отклонение, называемое еще среднеквадратичным отклонением – квадратный корень из дисперсии:

$$\Delta u = \sqrt{D(u)} = \sqrt{\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle}$$

служит количественной мерой типичного отклонения от среднего значения.

Если состояния нумеруются непрерывным индексом a , вводят плотность вероятности: вероятность того, что a находится между a и $a + da$ равна $P(a)da$, тогда вероятность того, что значение a лежит между a_1 и a_2 есть $\int_{a_1}^{a_2} P(a)da$; нормировка $\int P(a)da = 1$, среднее значение $\langle u \rangle = \int u(a)P(a)da$.

Пусть имеется набор статистически независимых случайных величин $u^{(j)}$, тогда $\langle u^{(j)}u^{(i)} \rangle = \langle u^{(j)} \rangle \langle u^{(i)} \rangle$ (при $i \neq j$). Для величины $U = \sum_j u^{(j)}$ имеем:

$$\langle U \rangle = \sum_j \langle u^{(j)} \rangle, \quad D(U) = (\Delta U)^2 = \sum_j (\Delta(u^{(j)}))^2$$

В частности, если имеется N идентичных статистически независимых величин,

$$\langle U \rangle = N \langle u \rangle, \quad \Delta U = \sqrt{N} \Delta u$$

где u – любая из $u^{(j)}$.

Пример: биномиальное распределение. Рассмотрим N независимых случайных величин $w^{(i)}$, каждая из которых может принимать значение 1 с вероятностью p и значение 0 с вероятностью $q = 1 - p$. Тогда вероятность $P(N, n)$ того, что $W = \sum_{i=1}^N w^{(i)}$ окажется равным n , дается биномиальным распределением

$$P(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

для которого $\langle W \rangle = Np$, $\Delta W = \sqrt{Npq}$. Таким распределением описывается, например, результат N бросаний несимметричной монеты (как и много других вещей).

1.4 Энтропия и температура

При переходе к статистическому описанию возникают новые характеристики системы, лишенные смысла при детерминистском подходе. Основные из них – это энтропия и температура.

1.4.1 Условие теплового равновесия

Рассмотрим две системы, A_1 и A_2 , которые находятся в тепловом контакте друг с другом, т.е. могут обмениваться энергией, но не частицами. Составная система $A_0 = A_1 \cup A_2$ изолирована. Полная энергия $E_0 = E_1 + E_2$ постоянна. Будем предполагать, что взаимодействие между системами достаточно слабо, так чтобы имело смысл говорить о системах по отдельности. Каково распределение энергии между системами в состоянии равновесия? Наиболее вероятное распределение энергий – это такое распределение, при котором составная система имеет максимальное количество доступных состояний.

Будем считать, что системы обладают дискретными уровнями энергии. Пусть $\Omega_i(E)$ – число доступных состояний i -й системы, обладающей энергией E (если уровни распределены квазинепрерывно, т.е. расстояние между ними мало, можно говорить о числе доступных состояний с энергией в малом интервале от E до $E + \delta E$). Из основного принципа следует, что изолированная система A_0 может с равной вероятностью находиться в любом из своих доступных состояний. Их полное число равно

$$\Omega_0(E_0) = \sum_E \Omega_1(E) \Omega_2(E_0 - E)$$

и поскольку все они равновероятны, вероятность того, что система A_1 имеет энергию E , есть

$$p(E) = \frac{\Omega_1(E) \Omega_2(E_0 - E)}{\Omega_0(E_0)}$$

(фактически речь должна идти о плотности вероятности). Для “обычных” систем $\Omega_i(E)$ являются чрезвычайно быстро растущими функциями энергии, поэтому при увеличении E первый множитель очень быстро растет, а второй очень быстро

уменьшается, так что вероятность проходит через очень резкий максимум при некотором значении $E = E_1$. Возьмем \log от обеих частей равенства:

$$\log p(E) = \log \Omega_1(E) + \log \Omega_2(E_0 - E) + \text{const}$$

Положение максимума найдется из условия

$$\frac{\partial \log p(E)}{\partial E} = \frac{\partial \log \Omega_1(E)}{\partial E} + \frac{\partial \log \Omega_2(E_0 - E)}{\partial E} = 0$$

откуда

$$\left. \frac{\partial \log \Omega_1(E)}{\partial E} \right|_{E=E_1} = \left. \frac{\partial \log \Omega_2(E)}{\partial E} \right|_{E=E_2} \quad (1)$$

Это равенство определяет те значения энергий двух систем в тепловом контакте, которые осуществляются с наибольшей вероятностью. Средняя энергия системы A_1 по определению равна

$$\langle E(A_1) \rangle = \frac{1}{\Omega_0(E_0)} \sum_E E \Omega_1(E) \Omega_2(E_0 - E)$$

В системах с большим числом степеней свободы среднее значение равно наиболее вероятному с очень хорошей точностью: $\langle E(A_1) \rangle \approx E_1$.

1.4.2 Определение и свойства энтропии и температуры

Входящие в приведенные выше формулы величины настолько важны, что получили специальные названия.

Логарифм числа доступных состояний – это *энтропия*

$$S(E) = k_B \log \Omega(E)$$

где введенная по историческим причинам константа k_B (постоянная Больцмана) равна $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/гр. В естественных единицах, в которых $k_B = 1$, и которыми мы будем пользоваться, энтропия безразмерна. Энтропия – мера неточности нашего знания о состоянии системы.

Производная $\partial S(E)/\partial E$ – это *обратная абсолютная температура*

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E}$$

так что уравнение (1) выражает собой равенство температур двух тел при тепловом контакте в состоянии равновесия. Для большинства “обычных” систем с N степенями свободы $\Omega(E) \propto E^{\alpha N}$ с некоторым положительным α порядка 1, откуда $S(E) \propto \alpha N \log E$, $\beta \propto \alpha N/E > 0$, $\partial \beta / \partial E \propto -\alpha N/E^2 < 0$. Видим, что абсолютная температура (далее просто температура) положительна и растет с увеличением энергии тела, что находится в согласии с интуитивными представлениями и школьным курсом физики. К такому же выводу можно прийти, расписав условие того, что экстремум $p(E)$ является именно максимумом.

Можно показать также, что при установлении теплового контакта двух тел с разной температурой система, имевшая большую температуру, теряет энергию, а имевшая меньшую температуру – приобретает. Иными словами, энергия переходит от тел с большей температурой к телам с меньшей температурой, что тоже находится в согласии с обыденными представлениями.

Утверждение о том, что энтропия не может убывать, имеет следующий простой смысл. Рассмотрим те же две системы A_1 и A_2 перед установлением теплового контакта между ними. Пусть они имели энергии $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$. Так как системы независимы, $\Omega_0 = \Omega_1\Omega_2$, и полная энтропия есть сумма

$$S^{(0)} = \log \Omega_1(E_1^{(0)}) + \log \Omega_2(E_2^{(0)})$$

После установления теплового равновесия системы приобретут энергии E_1 и E_2 , соответствующие найденному выше наиболее вероятному распределению – такому, для которого $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ максимально. При этом, в частности,

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \geq \Omega_1(E_1^{(0)})\Omega_2(E_2^{(0)})$$

Поскольку $\log x$ возрастает с увеличением x , это как раз и означает, что энтропия после установления контакта $S = \log \Omega_1(E_1) + \log \Omega_2(E_2)$ во всяком случае не меньше, чем начальная, т.е. $S \geq S^{(0)}$. Интуитивно стремление энтропии к возрастанию кажется совершенно естественным – до установления теплового контакта в объединенной системе было два ограничения (энергия каждой системы была постоянна), а после – одно (постоянство полной энергии). Снятие одного ограничения может привести только к увеличению числа доступных состояний.

Мы уже отмечали, что для невзаимодействующих друг с другом систем энтропия тривиальным образом аддитивна. Верно ли это для систем в тепловом контакте? Вообще говоря, нет, поскольку полная энтропия равна при этом

$$S = \log \left(\sum_E \Omega_1(E)\Omega_2(E_0 - E) \right)$$

что не равно $\log [\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)]$, как было бы при аддитивности энтропии, поскольку сумма положительных слагаемых не может быть равна одному своему члену. Но если речь идет о системах с числом степеней свободы $N \sim 10^{20}$, логарифм всей суммы практически можно считать равным логарифму максимального члена. В самом деле, характерные величины для $\Omega(E)$ – это e^N , и тогда замена суммы на величину в $\sqrt{N} \sim 10^{10}$ раз меньшую, почти никак не скажется на значении логарифма такой суммы. Поэтому энтропию можно считать аддитивной и для систем, находящихся в тепловом контакте.

1.4.3 Об определении энтропии для систем классической механики

Как определить энтропию для систем классической механики, у которых состояния “нумеруются” не дискретными, а непрерывными индексами, и возможные значения энергии тоже непрерывны? Прежде всего надо модифицировать на этот случай принцип равных априорных вероятностей, сказав, что функция распределения в фазовом пространстве (т.е. плотность вероятности найти систему в той или иной его

точке) равна ненулевой константе в доступной области фазового пространства и 0 в недоступной. Пусть \mathbf{p} , \mathbf{q} – набор всех импульсов и координат частиц в системе, а $E(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ – энергия системы как функция от них. Тогда функцию распределения изолированной системы, обладающей энергией E_0 , можно формально записать в виде

$$P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C\delta(E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - E_0)$$

где постоянная C определяется из условия нормировки $\int P(\mathbf{p}, \mathbf{q})d\mathbf{p}d\mathbf{q} = 1$. На практике работать с такой функцией распределения неудобно, и ее заменяют математически менее строго определенной, но физически более осмысленной, “размазывая” δ -функцию по тонкому слою около гиперповерхности постоянной энергии. А именно, говорят, что энергия системы может находиться в узком интервале от $E_0 - \delta E$ до E_0 (что вполне осмысленно, поскольку на практике энергия не может быть фиксирована точно). Этим выделяется некоторая область $\Sigma(E)$ в фазовом пространстве, и функцию распределения кладется равной константе в этой области и 0 вне ее. Это и есть так называемое микроканоническое распределение. Недостаток такого определения – произвольность величины δE . На примере мы увидим, что если фазовое пространство очень многомерно, от выбора δE практически ничего не зависит.

Аналог числа доступных состояний в этой ситуации – это объем области $\Sigma(E)$,

$$\Omega(E) = \text{Vol}(\Sigma(E)) = \int_{\Sigma(E)} d\mathbf{p}d\mathbf{q}$$

а энтропию естественно определить как логарифм этого объема:

$$S(E) = \log \Omega(E) = \log \text{Vol}(\Sigma(E))$$

Однако, теперь $\Omega(E)$ – величина размерная, и брать от нее логарифм не очень-то хорошо. Правильнее было бы ввести некую константу h размерности действия и прежде чем брать логарифм, обезразмерить объем, поделив его на h^N , где N – число степеней свободы. Таким образом, энтропия в классической механике определяется только с точностью до произвольной константы. Эта константа фиксируется предельным переходом из квантовой механики, где обезразмеривающая постоянная $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж-сек (“квант действия” или объем “элементарной ячейки” фазового пространства) возникает естественным образом и называется постоянной Планка. При таком определении $\Omega(E)$ совпадает с числом квантовых состояний в данном объеме фазового пространства.

1.5 Элементарные примеры

Смысл основного принципа и введенных понятий лучше всего уяснить на примерах. Основными для нас будут два элементарных примера – система спинов и идеальный газ. В первом случае энергия может принимать только дискретные значения, во втором – только непрерывные. Первая система тяготеет к квантовой механике, а вторая к классической (в то же время первую систему в принципе можно реализовать и классическими средствами, а идеальный газ в замкнутом объеме рассмотреть методами квантовой механики), но для того, что мы собираемся проиллюстрировать данными примерами, это совершенно не важно.

1.5.1 Система спинов

Рассмотрим систему из N покоящихся не взаимодействующих частиц, каждая из которых обладает магнитным моментом μ_0 (спином), который может быть направлен либо параллельно (вверх), либо антипараллельно внешнему магнитному полю H (вниз). (С равным успехом можно говорить об электрических диполях во внешнем электрическом поле.) Энергия каждой частицы зависит от ориентации магнитного момента. Она равна $-\mu_0 H$, если момент направлен вверх и $+\mu_0 H$, если он направлен вниз. В дальнейшем, поскольку μ_0 будет входить только в этой комбинации с полем H , положим $\mu_0 = 1$.

Таким образом, если N_\uparrow спинов направлены вверх, а $N_\downarrow = N - N_\uparrow$ вниз, полная энергия равна $E = (N - 2N_\uparrow)H$. Будем считать N четным и введем величину $m = N_\uparrow - \frac{1}{2}N$ (спиновый избыток), тогда

$$E = -2mH$$

Энергия минимальна (равна $-NH$) в состоянии, когда все спины направлены вверх и максимальна (равна NH) в состоянии, когда все спины направлены вниз.

Рассмотрим сначала эту систему без внешнего поля. Полное число состояний системы равно 2^N , и все они доступны и равновероятны. Число состояний $g(N, m)$ с определенным значением m дается биномиальным коэффициентом $C_N^{N_\uparrow}$:

$$g(N, m) = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!} = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + m)! (\frac{1}{2}N - m)!}$$

При $m \ll N$ формула Стирлинга дает

$$g(N, m) \cong 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2m^2/N}$$

(здесь и далее \cong означает равенство с точностью до исчезающих поправок по $N \rightarrow \infty$). Это гауссово распределение, имеющее острый максимум ширины \sqrt{N} при $m = 0$. Вероятность того, что спиновый избыток равен m : $p(m) = 2^{-N} g(N, m)$.

Включим теперь поле и примем, что система имеет определенную энергию E (которая не может меняться, поскольку система изолирована). Отметим, что разрешенными являются не все значения E , а только конечный набор уровней энергии $2mH$ с целым $-\frac{1}{2}N \leq m \leq \frac{1}{2}N$. Однако, если N велико, а расстояние между уровнями $2H$ мало, значения энергии распределены на некотором интервале квазинепрерывно. Число доступных микросостояний системы в макросостоянии, характеризующемся энергией $E = -2mH$ равно $\Omega(E) = g(N, m)$.

Например, величина $g(N, 0)$ – это число доступных микросостояний системы в макросостоянии, характеризующемся энергией $E = 0$. Найдем энтропию:

$$S(0) = \log g(N, 0) \cong N \log 2 - \frac{1}{2} \log(\pi N/2)$$

При $N \sim 10^{23}$ второй член ~ 20 и заведомо может быть отброшен. Это значит, что при таких N все равно, считать все состояния или только доступные.

При произвольном m имеем с хорошей точностью

$$S(E) = \log \Omega(E) = \log g(N, m) \\ \cong N \log N - \left(\frac{1}{2}N - m\right) \log\left(\frac{1}{2}N - m\right) - \left(\frac{1}{2}N + m\right) \log\left(\frac{1}{2}N + m\right), \quad m = -\frac{E}{2H}$$

Температура находится дифференцированием по E :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{1}{2H} \frac{\partial S}{\partial m} = \frac{1}{2H} \log \frac{N + 2m}{N - 2m}$$

Она положительна при $0 < m < \frac{1}{2}N$ и возрастает от 0 до ∞ при движении от $m = \frac{1}{2}N$ ($E = -NH$) до $m = 0$ ($E = 0$). В этом интервале число доступных состояний тем больше, чем больше энергия, как это и бывает для “обычных” систем. Наоборот, при $-\frac{1}{2}N < m < 0$ число доступных состояний уменьшается с ростом энергии, что является аномальным поведением и отражается в том, что температура в этой области становится отрицательной. Повторное дифференцирование дает

$$\frac{\partial(1/T)}{\partial E} = -\frac{N}{H^2(N^2 - 4m^2)} < 0$$

Это означает, что температура в любом случае увеличивается с ростом энергии (за исключением скачка от ∞ до $-\infty$ при прохождении энергии через 0).

Наконец, проиллюстрируем на примере тот факт, что $\Omega_1(E)\Omega_2(E_0 - E)$ имеет резкий максимум при некотором значении E . Пусть две спиновые системы находятся в поле H , в одной системе N_1 спинов, а в другой N_2 , $N_1 + N_2 = N$, и спиновый избыток объединенной системы равен M . В данном случае энергия линейно выражается через спиновый избыток, и мы должны убедиться, что выражение $g(N_1, m)g(N_2, M - m)$ имеет резкий максимум при некотором значении $m = m_1$. Для простоты будем считать, что $m, M \ll N$, и можно пользоваться приближенной формулой

$$g(N, m) \cong 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2m^2/N}$$

Имеем:

$$\log[g(N_1, m)g(N_2, M - m)] \cong -\frac{2m^2}{N_1} - \frac{(M - m)^2}{N_2} + \text{const}$$

Приравнивая производную по m нулю, находим, что экстремум достигается в точке

$$m = m_1 = \frac{MN_1}{N_1 + N_2}$$

Обратим внимание на то, что в этой точке

$$\frac{m_1}{N_1} = \frac{m_2}{N_2} = \frac{M}{N}$$

(здесь $m_2 = M - m_1$), т.е. спиновые избытки, а, значит, и энергии, приходящие на одну частицу после установления теплового равновесия, одинаковы в обеих

системах. Вторая производная отрицательна, и, следовательно, это действительно максимум. В явном виде:

$$\frac{g(N_1, m_1 + \delta m)g(N_2, m_2 - \delta m)}{g(N_1, m_1)g(N_2, m_2)} = \exp\left(-\frac{2N(\delta m)^2}{N_1 N_2}\right)$$

При $N_1 = N_2 = 10^{22}$, $\delta m = 10^{12}$ относительное отклонение от точки максимума $\delta m/N_1 = 10^{-10}$. Для такого незначительного отклонения $2(\delta m)^2/N_1 = 200$ и в правой части имеем $e^{-400} \approx 10^{-173}$, т.е. максимум действительно очень резкий. Реально это означает, что система *никогда* не будет обнаружена в состоянии с относительным отклонением 10^{-10} . Пусть, скажем, каждый магнитный момент меняет свою ориентацию каждые 10^{-12} с. Тогда за секунду система может побывать в $10^{12} \cdot 10^{22} = 10^{34}$ состояниях. Чтобы ожидать реализации отклонения, у которого вероятность 10^{-173} , надо тем самым подождать $10^{173} \cdot 10^{-34} = 10^{139}$ с. Это много больше возраста Вселенной (10^{18} с).

1.5.2 Идеальный газ

Идеальный газ – это модельная система, состоящая из N очень маленьких (в пределе точечных) одинаковых частиц массы m_0 , находящихся в замкнутом объеме V . Считается, что частицы взаимодействуют друг с другом настолько слабо, что вкладом энергии взаимодействия в полную энергию можно пренебречь, но какое-то взаимодействие (происходящее, например, при столкновениях) все-таки надо предположить, чтобы частицы могли обмениваться друг с другом энергиями. Только при этом предположении применимо микроканоническое распределение. В противном случае, если взаимодействие убрать совсем, будет сохраняться энергия каждой частицы по отдельности, и принцип равной вероятности доступных состояний не будет справедлив.

Объем доступного фазового пространства:

$$\Omega(E) = \int_{\Sigma(E)} d\mathbf{p}d\mathbf{q} = V^N \int_{\Pi(E)} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$$

где мы для простоты используем сплошную нумерацию $3N$ компонент всех импульсов всех N частиц. Так как энергия не зависит от координат, интеграл по координатам дает N -ю степень объема V . Доступная область $\Pi(E)$ в импульсном пространстве – это узкий слой толщиной $\delta R = \frac{m_0 \delta E}{\sqrt{2m_0 E}}$ между гиперсферами радиусов $R - \delta R = \sqrt{2m_0(E - \delta E)}$ и $R = \sqrt{2m_0 E}$:

$$\Pi(E) : \left\{ p_i \mid E - \delta E \leq \frac{1}{2m_0} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq E \right\}$$

Объем n -мерного шара радиуса R :

$$\omega_n(R) = C_n R^n, \quad C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2} - 1)!}$$

Объем приграничного слоя толщиной δR

$$\delta\omega_n = \omega_n(R) - \omega_n(R - \delta R) = C_n R^n \left[1 - \left(1 - \frac{\delta R}{R} \right)^n \right]$$

при $n \rightarrow \infty$ для сколь угодно малого фиксированного δR стремится к объему всего шара! Например, относительный объем кожуры 1000-мерного апельсина, если ее толщина составляет всего 1% от радиуса апельсина, равен

$$1 - (0,99)^{1000} \approx 1 - e^{-10} \approx 0,9999$$

т.е. многомерный апельсин почти на 100% состоит из кожуры. Поэтому интегрирование по узкому слою можно заменить интегрированием по всему шару, и толщина слоя никакой роли не играет. После взятия логарифма ошибка тем более мала. (Этот прием аналогичен замене логарифма суммы на логарифм ее максимального члена.) Итак,

$$\Omega(E) \cong V^N \omega_{3N}(\sqrt{2m_0 E})$$

Отсюда энтропия

$$S = \log \Omega = \log \left(V^N \frac{(\pi \sqrt{2m_0 E})^{3N/2}}{(3N/2)!} \right) \cong N \log \left[V \left(\frac{4\pi m_0 E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2}$$

На самом деле этот результат не вполне удовлетворителен, поскольку полученная энтропия не обладает свойством аддитивности: из-за того, что объем вошел под логарифмом, невозможно, разбив систему на две части, выразить полную энтропию как сумму энтропий этих частей. В определение классической энтропии нужно внести поправку (имеющую квантовую природу): если все N частиц одинаковы, все конфигурации, отличающиеся только перестановками частиц, надо считать за одну. Это означает, что $\Omega(E)$ надо разделить на $N!$. Учет этого множителя приводит к улучшенной формуле

$$S \cong N \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m_0 E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5N}{2}$$

Так определенная энтропия уже аддитивна, поскольку содержит только объем V/N , приходящийся на одну частицу.

Обратная температура находится отсюда дифференцированием:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{2E}$$

что можно переписать как

$$E = \frac{3}{2} NT$$

Это известное выражение для внутренней энергии идеального одноатомного газа. Оно указывает на физический смысл температуры как характеристики средней энергии, приходящейся на одну частицу. Подставив его в формулу для энтропии идеального газа, можно выразить ее как функцию температуры:

$$S \cong N \log \left[\frac{V}{N} (2\pi m_0 T)^{3/2} \right] + \frac{5N}{2}$$

(формула Сакура-Тетроде, 1912 г).

1.6 Приложение: формула Эйлера-Маклорена

В расчетах важную роль играют асимптотические формулы для различных комбинаторных величин при больших N . Для их нахождения чрезвычайно полезна общая формула Эйлера-Маклорена

$$\sum_{k=1}^N f(k) = \int_1^N f(x) dx + C + \frac{1}{2} f(N) + \frac{1}{12} f'(N) + \dots$$

В частности, применив ее к $f(x) = \log x$, получим формулу Стирлинга

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} (1 + O(N^{-1}))$$

Вот неформальный вывод формулы Эйлера-Маклорена. Функция $F(N) = \sum_{k=1}^N f(k)$ удовлетворяет разностному уравнению

$$F(x) - F(x-1) = f(x)$$

Обозначим $\partial = d/dx$ и запишем его в виде $(1 - e^{-\partial})F = f$, откуда $F = (1 - e^{-\partial})^{-1} f$ или

$$F' = \frac{\partial}{1 - e^{-\partial}} f$$

Пользуясь определением чисел Бернулли B_k

$$\frac{z}{1 - e^{-z}} = 1 + \frac{z}{2} - \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{B_k}{(2k)!} z^{2k}$$

имеем

$$F'(x) = f(x) + \frac{1}{2} f'(x) - \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{B_k}{(2k)!} f^{(2k)}(x)$$

Интегрируя, приходим к формуле Эйлера-Маклорена. Константа C этим способом не определяется.

Список литературы

- [1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики, т. 5 *Статистическая физика*.
- [2] Ч.Киттель, *Статистическая термодинамика*, М., 1977.
- [3] М.А.Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, М., 1983.