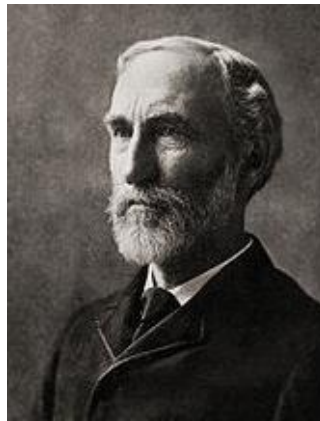


# КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Основные положения

**Объект** — идеальный газ микрочастиц, подчиняющихся классической механике и описываемых *уравнениями Гамильтона*. Эти уравнения являются законами динамики, записанными через *гамильтониан* — полную энергию, выраженную через координаты и импульсы частиц. Выбор этих переменных вызван тем, что микрочастицы подчиняются законам квантовой физики. Неопределенности координат и импульсов частицы связаны соотношением Гейзенберга  $\delta x \delta p \geq h$ , что существенно используется при статистическом описании даже в рамках классической физики. Учитывается также тождественность микрочастиц.

**Задача** — найти статистические распределения хаотически движущихся частиц газа по координатам, импульсам, энергии. Используется метод Гиббса, разработанный в 1902 г.



Джозайя Уиллард Гиббс  
(1839–1903)

**Основные понятия:** *микросостояние газа, макросостояние газа, фазовое пространство, функция распределения по фазовому пространству.*

**Микросостояние системы частиц** — совокупность координат и импульсов всех частиц газа, зафиксированных в один момент времени. Микросостояние отображается точкой  $X$  в *фазовом пространстве*. С течением времени микросостояние изменяется и точка перемещается по фазовому пространству.

**Функция распределения плотности вероятности  $w(X)$**  — вероятность обнаружения микросостояния газа в единице объема фазового пространства около точки  $X$ . Функция  $w(X)$  зависит от макросостояния газа.

**Статистический интеграл  $Z$**  – нормировочная постоянная функции распределения.

**Макросостояние** – состояние газа как единого целого. Описывается *термодинамическими величинами* – температурой  $T$ , давлением  $P$ , внутренней энергией  $U$ , свободной энергией  $F$  и др. Одно макросостояние реализуется множеством разных микросостояний, образующих *фазовый ансамбль*. Термодинамическая величина, характеризующая макросостояние, получается усреднением по фазовому ансамблю с использованием функции распределения, и выражается через статистический интеграл  $Z$ .

## ФАЗОВОЕ ПРОСТРАНСТВО СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ

**Микросостояние всех частиц газа** отображается точкой фазового пространства

$$X \equiv (q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, p_2, \dots, p_n),$$

где  $q_k$  и  $p_k$  – обобщенные координата и импульс частицы системы;  $n$  – число степеней свободы системы. Число  $n$  равно числу проекций координат всех частиц и пропорционально числу частиц. Число проекций импульсов равно числу проекций координат, поэтому число независимых координат фазового пространства равно  $2n$ . Для каждой системы используется свое фазовое пространство.

Координата частицы и ее импульс с течением времени изменяются согласно *уравнениям Гамильтона*

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad (2.1, a)$$

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (2.1, b)$$



Уильям Гамильтон (1805–1865)

**Гамильтониан** – полная энергия системы в виде суммы кинетических и потенциальных энергий всех частиц, выраженная через координаты и импульсы частиц

$$H(X) = \sum_{k=1}^n E_{\text{kin}}(p_k) + E_{\text{pot}}(q_1, q_2, \dots, q_n).$$

Для нерелятивистской частицы  $k$  массой  $m_k$  кинетическая энергия

$$E_{\text{kin}}(p_k) = \frac{p_k^2}{2m_k}.$$

Для консервативной системы полная энергия сохраняется

$$H(X) = E$$

и микросостояния находятся на гиперповерхности фазового пространства. Для идеального газа отсутствует взаимодействие между частицами и  $E_{\text{pot}}(q_1, q_2, \dots, q_n)$  описывает взаимодействие частиц с внешним полем.

**Уравнения Гамильтона для одномерного движения частицы.** Используем гамильтониан

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + E_{\text{pot}}(x).$$

Из уравнения Гамильтона (2.1,а)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

с учетом определения скорости

$$\frac{dx}{dt} \equiv v$$

получаем известное соотношение между импульсом и скоростью

$$v = \frac{p}{m}.$$

Уравнение Гамильтона (2.1,б)

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

является вторым законом Ньютона

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dx} = F.$$

Следовательно, *уравнения Гамильтона являются унифицированной формой записи известных уравнений механики на основе гамильтониана.*

## Число степеней свободы

**Число степеней свободы системы  $n$**  равно сумме степеней свободы составляющих независимых частиц. Если есть  $N$  одинаковых частиц и у каждой  $f$  степеней свободы, то

$$n = Nf.$$

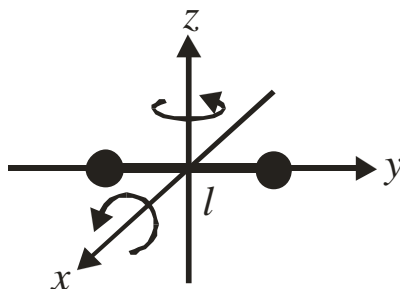
**Число степеней свободы частицы  $f$  есть число независимых координат, определяющих ее положение в пространстве.** Изменение координаты означает движение, тогда  $f$  – **число независимых видов движения.**

**Атом**, рассматриваемый как материальная точка, имеет в трехмерном пространстве декартовы координаты  $(x, y, z)$  и  $f = 3$ . Изменение координат дает три независимых поступательных движения вдоль взаимно перпендикулярных осей. Вращательное движение не изменяет координат.

**Двухатомная молекула.** Два атома имеют 6 координат. Если между атомами жесткая связь длиной  $l$ , тогда координаты связаны теоремой Пифагора – уравнением

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2.$$

Независимыми являются  $f = 3 \cdot 2 - 1 = 5$  координат. Их изменение дает 3 поступательных и 2 вращательных движения вокруг осей  $x$  и  $z$ . Вращение вокруг оси  $y$  не изменяет координаты атомов и не связано с затратой энергии.



Если связь между атомами упругая, то атомы колеблются относительно друг друга, и добавляются 2 степени свободы, связанные с кинетической и потенциальной энергиями колебаний, в результате  $f = 5 + 2 = 7$ .

**$N$ -атомная молекула  $N \geq 3$ .** Атомы имеют  $3N$  координат, часть из них зависит друг от друга благодаря связям между атомами. В число степеней свободы молекулы дают вклады:

независимые поступательные движения молекулы вдоль декартовых осей  $x, y, z$ ;

независимые вращения вокруг трех декартовых осей.  
 В результате для жестких связей  $f = 3 + 3 = 6$ .  
 Остальные координаты блокированы связями между атомами, число блокированных связей  $(3N - 6)$ .

Если все связи упругие, то на каждую приходится по две степени свободы, в результате

$$f = 6 + (3N - 6) \cdot 2 = 6(N - 1).$$

Например, для  $N = 3$  получаем  $f = 12$ .

### «Вымерзание» степеней свободы

Молекула состоит из атомов, атом содержит ядро и электроны оболочки, ядро состоит из нуклонов и мезонов, нуклоны и мезоны – из кварков и глюонов. Эти структурные элементы обладают **внутренними степенями свободы**. Если энергия связи  $\varepsilon_I$  структурных элементов микрочастицы велика по сравнению с тепловой энергией  $\varepsilon_I \gg kT$ , то при комнатной температуре **внутренние степени свободы не активизируются и не проявляются – «вымерзают»**.

При понижении температуры газа, состоящего из молекул, «вымерзают» колебательные движения молекул, вызванные упругими связями, и для многоатомной молекулы с  $N \geq 3$  в трехмерном пространстве  $f = 6$ .

При дальнейшем понижении температуры «вымерзают» вращательные движения и  $f = 3$ .

При  $T \rightarrow 0$  «вымерзают» и поступательные движения, теплоемкость стремится к нулю согласно **третьему началу термодинамики**, поэтому  $f \rightarrow 0$ .

### Размерность фазового пространства

Если число степеней свободы частицы  $f$ , то для  $N$  независимых частиц число степеней свободы

$$n = fN,$$

тогда с учетом координат и импульсов **размерность фазового пространства газа**

$$2fN.$$

### Число микросостояний в элементе объема

Элемент объема фазового пространства равен

$$dV_{2n} = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n = d^{fN} q d^{fN} p.$$

При  $N=1$ ,  $f=1$ ,  $n \equiv fN=1$  находим единицу измерения

$$[V_2] = [p][x] = \text{кг} \cdot \text{м}^2/\text{с} = \text{Дж} \cdot \text{с} = [h],$$

где  $h$  – **постоянная Планка**. Микрочастицы – молекулы, атомы, электроны подчиняются законам квантовой механики. Микрочастицы одной природы тождественны друг другу. Теорема о частотной полосе для сопряженных переменных в преобразовании Фурье  $\delta x \delta k \geq 1/4\pi$  дает в квантовой механике **соотношение неопределенностей Гейзенберга**

$$\delta V_2 \equiv \delta x \delta p \geq h,$$

связывающее неопределенности координаты и импульса частицы. Это ограничивает снизу фазовый объем, занимаемый микросостоянием одномерного движения  $f=1$  одной частицы  $N=1$  с  $n=fN=1$ . Тогда в  $2fN$ -мерном фазовом пространстве **минимальный объем микросостояния**  $h^{fN}$ . В результате в элементе фазового объема  $d^{fN} q d^{fN} p$  находится **число физически различных микросостояний**

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!}, \quad (2.2)$$

что является безразмерным элементом фазового объема. Множитель  $N!$  учитывает **тождественность микрочастиц** – их взаимная перестановка дает  $N!$  физически одинаковых состояний, которые должны учитываться однократно.

Число микросостояний, которое может быть в конечном объеме  $V_X$  фазового пространства, получаем интегрированием (2.2)

$$\Delta X = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_X} d^{fN} q d^{fN} p. \quad (2.2,a)$$

Для конкретного макросостояния не все микросостояния реализуются с одинаковой вероятностью. Степень их реализации описывает функция распределения.

При отсутствии внешнего поля координаты и импульсы частиц не связаны между собой и интегрирования в (2.2,a) разделяются

$$\Delta X = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_V d^{fN} q \int_{V_p} d^{fN} p = \frac{V^N}{h^{fN} N!} \int_{V_p} d^{fN} p, \quad (2.2,b)$$

где  $V$  – объем координатного пространства, то есть объем сосуда с газом;  
 $V_p$  – объем импульсного пространства, доступный для частиц газа.

### Импульсная часть фазового пространства

Для идеального свободного газа потенциальная энергия  $E_{\text{пот}} = 0$ ,  
 полная энергия  $E$  изолированной системы постоянна и равна  
 кинетической энергии

$$E = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2), \quad n = fN.$$

Получаем уравнение сферы

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2}{2mE} = 1.$$

Следовательно, *микросостояния идеального газа с полной энергией  $E$  при отсутствии внешнего поля находятся в импульсном пространстве на сфере радиусом  $\sqrt{2mE}$* . Необходимо найти объем такого пространства с размерностью  $n \gg 1$ .

### Объем и площадь $n$ -мерной сферы

На основании размерности для объема  $n$ -мерной сферы радиусом  $r$ ,  
 для объема шарового слоя толщиной  $dr$  и для площади сферы получаем

$$V_n = c_n r^n,$$

$$dV_n = c_n n r^{n-1} dr,$$

$$S_n = \frac{dV_n}{dr} = c_n n r^{n-1}.$$

Найдем постоянную  $c_n$ , вычислив сходящийся интеграл по всему пространству

$$I_n = \int e^{-r^2} dV_n$$

в декартовых и сферических координатах.

В декартовых координатах

$$dV_n = dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

$$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2,$$

интегралы расцепляются



$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \int \dots \int e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2} dx_1 \right)^n = \pi^{n/2},$$

где использован **интеграл Пуассона** (доказывается в курсе ММФ)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}.$$

В сферических координатах

$$dV_n = c_n n r^{n-1} dr,$$

тогда

$$I_n = \int e^{-r^2} dV_n = n c_n \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{1}{2} n c_n \tilde{A}\left(\frac{n}{2}\right),$$

где использовано

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{n-1} dr = \frac{1}{2} \tilde{A}\left(\frac{n}{2}\right).$$

**Гамма-функция** вычисляется по формулам

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad n=0,1,2,\dots,$$

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z),$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi},$$

$$\Gamma(N) \cong \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad \text{при } N \gg 1.$$

Сравниваем результаты в декартовых и сферических координатах

$$I_n = \pi^{n/2}, \quad I_n = \frac{1}{2} n c_n \tilde{A}\left(\frac{n}{2}\right),$$

находим

$$c_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \Gamma(n/2)}.$$

Получаем объем  $n$ -мерного шара, шарового слоя и площадь сферы

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} r^n, \quad (\text{П.2.1})$$

$$dV_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} r^{n-1} dr. \quad (\text{П.2.2})$$

$$S_n = \frac{dV_n}{dr} = \frac{2\pi^{n/2}}{\tilde{A}(n/2)} r^{n-1}. \quad (\text{П.2.3})$$

В частности при  $n=3$  с учетом  $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$  находим известные соотношения

$$V_3 = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad dV_3 = 4\pi r^2 dr, \quad S_3 = 4\pi r^2.$$

Эллипсоид с полуосями  $A_i$  удовлетворяет уравнению

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{A_i^2} = 1.$$

Сравниваем с уравнением сферы

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{A^2} = 1,$$

обобщаем (П.2.1)

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} r^n,$$

находим объем  $n$ -мерного эллипсоида

$$V_n^{\mathcal{E}} = \frac{2\pi^{n/2}}{n \Gamma(n/2)} (A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \cdot A_n). \quad (\text{П.2.1a})$$

## Фазовая траектория

С течением времени система изменяет свое микросостояние за счет движения частиц, и точка  $X$  перемещается по фазовой траектории согласно уравнениям Гамильтона (2.1)

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

## Фазовый ансамбль

Макросостояние системы характеризуется макроскопическими термодинамическими величинами: числом частиц  $N$ , температурой  $T$ , объемом  $V$ , давлением  $P$ , внутренней энергией  $U$ , свободной энергией  $F$ , энтропией  $S$  и другими. Одному макросостоянию соответствует множество различных микросостояний, меняющих свое положение в фазовом пространстве с течением времени. Все они находятся в пределах некоторой области фазового пространства, границы которой зависят от макрохарактеристик. Фазовые траектории микросостояний не выходят за пределы указанной области. По истечении некоторого времени микросостояние возвращается в свое начальное положение со сколь угодно высокой точностью. ***Фазовый ансамбль есть множество микросостояний с одинаковыми макрохарактеристиками, все такие микросостояния относятся к одному макросостоянию.***

## Распределение микросостояний фазового ансамбля

Точка  $X$  фазового пространства описывает микросостояние системы. Степень реализации системой допустимого состояния может быть различной и описывается вероятностью. Для бесконечно малого безразмерного объема

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!}$$

около точки  $X$  вводим вероятность реализации микросостояния  $dW(X)$ . Вероятность реализации в единичном объеме около точки  $X$  называется ***функцией распределения***, или ***плотностью вероятности***

$$w(X) = \frac{dW(X)}{dX}. \quad (2.3)$$

Вероятность нахождения системы в интервале  $dX$

$$dW(X) = w(X) dX \quad (2.3,a)$$

удовлетворяет условию нормировки

$$\int dW(X) = \int w(X) dX = 1, \quad (2.4)$$

где интегрирование ведется по всему фазовому пространству.

Макроскопической характеристикой является среднее по фазовому ансамблю величины  $F(X)$ , зависящей от точки  $X$  фазового пространства

$$\bar{F} = \int F(X) w(X) dX. \quad (2.4,a)$$

Задача статистической физики состоит в том, чтобы для фиксированного макросостояния системы найти функцию распределения микросостояний по фазовому пространству  $w(X)$  и вычислить макрохарактеристики системы.

**Эргодическая гипотеза** утверждает, что *среднее по фазовому ансамблю равно среднему по времени*. Если приготовить множество одинаковых систем в одном и том же макроскопическом состоянии и найти среднее по их микросостояниям в один момент времени, то результат совпадает с усреднением по микросостояниям, которые принимает одна системы с течением времени. Следовательно, усреднение по фазовому ансамблю и по фазовой траектории дают одинаковый результат.

Плотность вероятности  $w(X)$  пропорциональна числу реализующихся микросостояний в единице объема фазового пространства, то есть *плотности микросостояний*. Установим общие свойства  $w(X)$ , используя уравнения Гамильтона. Результат называется теоремой Лиувилля.

## ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

Равновесный газ описывается постоянными термодинамическими параметрами и стационарным, то есть не зависящим от времени, гамильтонианом  $H(X)$ . Макросостояние реализуется фазовым ансамблем микросостояний. Это множество точек с течением времени движется по фазовому пространству. Закон их перемещения описывает теорема Лиувилля – *при движении точек фазового ансамбля плотность микросостояний  $w(X)$  вдоль траектории остается постоянной и зависит от гамильтониана*

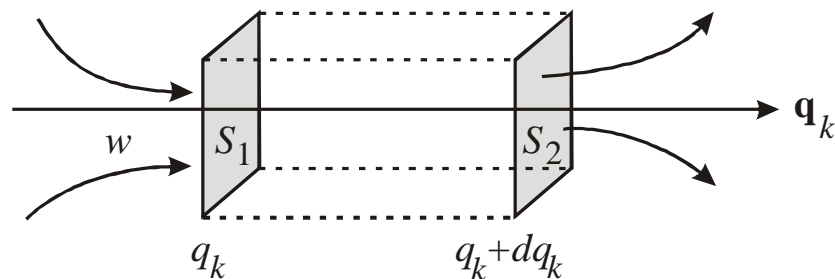
$$\frac{dw(X,t)}{dt} = 0, \quad w(X) = w[H(X)]. \quad (2.5)$$

Аналогично течет несжимаемая жидкость, сохраняя свою плотность. Теорему доказал французский математик Лиувилль в 1838 г. Теорема используется для получения явного вида функции распределения состояний по фазовому пространству.



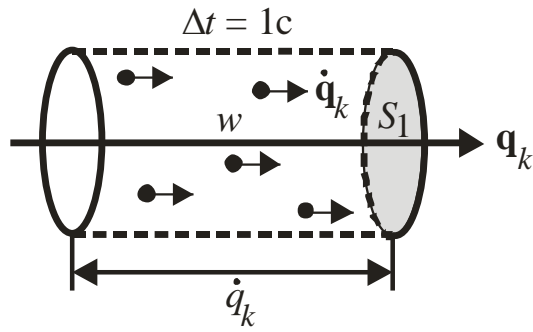
Жозеф Лиувилль  
(1809–1882)

Рассмотрим бесконечно малый объем фазового пространства в форме цилиндра с осью вдоль одной из обобщенных координат  $q_k$ . Основания цилиндра  $S_1 = S_2 = S$  перпендикулярны оси, длина образующей  $dq_k$ . Микросостояния с плотностью  $w(X, t)$  входят в объем и выходят из него.



Для нахождения числа вошедших за 1с через сечение  $S_1$  микросостояний представим их в виде точек. Число точек в единице объема равно  $w$ . Если все точки двигаются со скоростью  $\frac{dq_k}{dt} \equiv \dot{q}_k$ , то за 1с через сечение  $S_1$  пройдут состояния, которые в начальный момент заполняли цилиндр с образующей, равной скорости. Умножаем объем цилиндра на плотность состояний, получаем число вошедших состояний

$$w \dot{q}_k S_1.$$

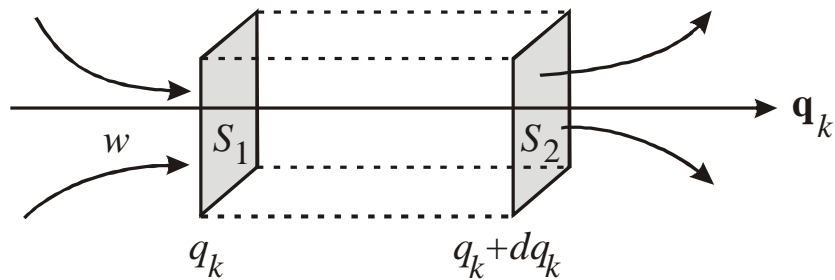


От точки к точке на оси  $q_k$  меняется плотность микросостояний  $w(X, t)$  и их скорость, тогда число состояний, выходящих через сечение  $S_2$  равно

$$\left[ w \dot{q}_k + \frac{\partial(w \dot{q}_k)}{\partial q_k} dq_k \right] S_2,$$

где для  $w \dot{q}_k \equiv f(x)$  использовано

$$f(x + dx) = f(x) + df(x) = f(x) + \frac{df}{dx} dx.$$



Если плотность  $w(X, t)$  изменяется с течением времени, тогда в объеме появляются и исчезают состояния. За 1с в объеме  $S dq_k$  появляется число состояний

$$S dq_k \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Каждое состояние описывает реальную систему, поэтому выполняется **уравнение баланса**

$$\begin{aligned} & \text{«число появившихся состояний»} = \\ & = \text{«число вошедших состояний»} - \text{«число вышедших состояний»}: \end{aligned}$$

$$S dq_k \frac{\partial w}{\partial t} = w \dot{q}_k S - \left[ w \dot{q}_k + \frac{\partial(w \dot{q}_k)}{\partial q_k} dq_k \right] S.$$

Сокращаем подобные

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial(w\dot{q}_k)}{\partial q_k} = 0.$$

Результат обобщаем на случай изменения всех  $fN$  координат и  $fN$  импульсов

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left[ \frac{\partial(w\dot{q}_k)}{\partial q_k} + \frac{\partial(w\dot{p}_k)}{\partial p_k} \right] = 0.$$

Раскрываем круглые скобки

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_k \left( \dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) + w \sum_k \left( \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = 0.$$

Последняя скобка равна нулю согласно уравнениям Гамильтона (2.1)

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Получаем **уравнение Лиувилля**

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left( \dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) = 0 \quad (2.5,a)$$

Используем выражение для **полной производной**

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left( \dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) \equiv \frac{dw}{dt},$$

получаем **теорему Лиувилля**

$$\frac{dw(X,t)}{dt} = 0. \quad (2.5,b)$$

**Полная производная по времени от плотности микросостояний равна нулю. Следовательно, плотность микросостояний фазового ансамбля не изменяется при его движении.**

### Пример

Для одномерного движения свободной частицы запишем уравнение Лиувилля и найдем его решение. Сравним результат с решением уравнений Гамильтона.

Уравнение Лиувилля (2.5a)

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \sum_{k=1}^{fN} \left( \dot{q}_k \frac{\partial w}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial w}{\partial p_k} \right) = 0$$

для одномерного движения частицы с  $fN = 1$  имеет вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial w}{\partial x} + \dot{p} \frac{\partial w}{\partial p} = 0. \quad (\text{П.2.2})$$

Для получения  $\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$  и  $\dot{p} \equiv \frac{dp}{dt}$  используем гамильтониан свободной частицы

$$H(x, p) = p^2 / 2m.$$

Из уравнений Гамильтона (2.1)

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

находим

$$\dot{p} = 0, \quad \dot{x} = \frac{p}{m}.$$

Задаем начальные условия  $x(0) = x_0$ ,  $p(0) = p_0$ . Решаем дифференциальные уравнения и получаем известные формулы равномерного движения

$$p = p_0, \quad x = x_0 + \frac{p_0}{m}t, \quad t \geq 0. \quad (\text{П.2.3})$$

В (П.2.2)

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial w}{\partial x} + \dot{p} \frac{\partial w}{\partial p} = 0$$

подставляем (П.2.3) и получаем уравнение Лиувилля для плотности вероятности  $w(x, p, t)$  обнаружения частицы в момент  $t$  с координатой и импульсом в единичном интервале около значения  $(x, p)$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{p_0}{m} \frac{\partial w}{\partial x} = 0.$$

Уравнению удовлетворяет

$$w(x, p, t) = w_0(x_0, p_0) \delta(p - p_0) \delta\left(x - x_0 - \frac{p_0}{m}t\right),$$

где  $w_0(x_0, p_0)$  – распределение плотности вероятности обнаружения частицы в начальный момент времени.

Плотность вероятности  $w(x, p, t)$  определяет траекторию и закон движения частицы в фазовом пространстве, как и уравнения Гамильтона.



Если при  $t=0$  для частицы заданы не начальные условия, а их распределение в фазовом пространстве  $w_0(x_0, p_0)$ , то динамика частицы описывается не уравнениями Гамильтона, а эволюционным уравнением Лиувилля (2.5а).

### Следствия теоремы Лиувилля

А. Согласно теореме  $\frac{dw(X,t)}{dt} = 0$ , следовательно

$$w(X, t) = \text{const}.$$

Число микросостояний в единице объема сохраняется при перемещении микросостояний по фазовому пространству. Каждое микросостояние описывает реальный объект, и число микросостояний не изменяется. Тогда **фазовый объем элемента ансамбля не изменяется с течением времени**

$$dX = dX^0,$$

изменяется лишь форма объема. Аналогично ведет себя объем несжимаемой жидкости. Учитываем

$$dX = |J| dX^0,$$

где  $J$  – якобиан преобразования между начальными  $X^0$  и текущими  $X$  координатами, получаем

$$|J| \equiv \begin{vmatrix} \partial q_1 / \partial q_1^0 & \partial q_1 / \partial q_2^0 & \dots & \partial q_1 / \partial p_n^0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial p_n / \partial q_1^0 & \partial p_n / \partial q_2^0 & \dots & \partial p_n / \partial p_n^0 \end{vmatrix} = 1. \quad (2.6)$$

**Модуль якобиана, связывающего начальные и текущие фазовые координаты, равен единице.** Результат используется при проверке выполнения теоремы Лиувилля для конкретной системы.

При одномерном движении частицы в фазовой плоскости  $(x, p_x)$  из (2.6) получаем

$$\begin{vmatrix} \partial x / \partial x^0 & \partial x / \partial p_x^0 \\ \partial p_x / \partial x^0 & \partial p_x / \partial p_x^0 \end{vmatrix} = 1. \quad (2.6a)$$

Б. Для стационарной системы функция распределения является макрохарактеристикой. Согласно теореме Лиувилля она не изменяется с течением времени, поэтому может зависеть только от интегралов движения. Если система как целое неподвижна и не вращается, то

**функция распределения зависит от полной энергии, то есть от гамильтониана**

$$w(X) = w[H(X)]. \quad (2.66)$$

**В.** Для равновесной изолированной системы

$$H(X) = E = \text{const}.$$

**Система с равной вероятностью обнаруживается в любом из доступных микросостояний.**

**Г.** Теорема не выполняется для диссипативных систем, т. е. при наличии трения и неупругих соударений. Диссипативная сила, действующая на тело со стороны среды, направлена против скорости движения тела относительно среды. Уравнения Гамильтона в виде (2.1) в этом случае не применимы.

### **Пример. Идеальный газ двухатомных молекул**

Между атомами молекулы действует упругая связь, атомы совершают колебания. Такая система называется **осциллятором**. Молекулы независимы друг от друга. Полагаем, что поступательное, вращательное и колебательное движения молекулы происходят независимо, и между ними нет обмена энергией. Для колебательного движения молекулы найдем фазовую траекторию микросостояния и проверим выполнение теоремы Лиувилля.

Для получения фазовой траектории изолированной системы записываем ее гамильтониан и приравняем его постоянной энергии.

**1.** Линейное колебание молекулы происходит с частотой  $\omega$  и постоянной энергией  $E$ . Гамильтониан приравняем полной энергии

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = E.$$

В фазовом пространстве  $(x, p)$  микросостояние с  $E = \text{const}$  движется по гиперповерхности с постоянной энергией. Это дает уравнение фазовой траектории микросостояния

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/m\omega^2} = 1.$$

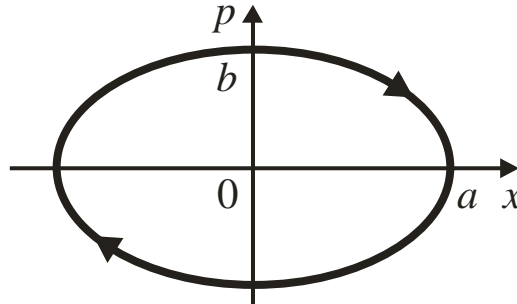
Уравнение является эллипсом, сравниваем с канонической формой

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1,$$

находим полуоси

$$a = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}, \quad b = \sqrt{2mE},$$

показанные на рисунке. Множество микросостояний движется по одной и той же фазовой траектории. Микросостояния отличаются между собой начальной фазой.



2. Находим число микросостояний, вычисляя безразмерный объем фазового пространства, ограниченного фазовой траекторией. Используем (2.2a)

$$\Delta X_N = \frac{1}{h^{fN} N!} \int d^{fN} q d^{fN} p.$$

Для рассматриваемого случая  $f=1$ ,  $N=1$ , интеграл равен площади эллипса

$$\pi ab = \frac{2E}{\omega},$$

тогда число микросостояний

$$n = \Delta X_1 = \frac{1}{h} \pi ab = \frac{2\pi E}{h\omega} = \frac{E}{\hbar\omega}, \quad (\text{П.2.4})$$

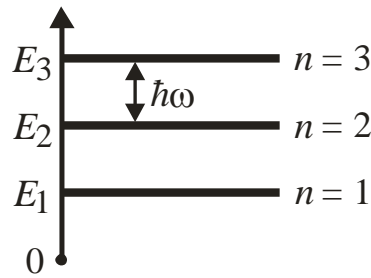
где  $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ . Поскольку  $n$  – целое число, то **энергия осциллятора квантуется, то есть может принимать только дискретный набор значений**

$$E_n = \hbar\omega n, \quad (\text{П.2.4a})$$

где  $\hbar\omega$  – **квант энергии**. Число микросостояний равно числу квантов энергии осциллятора  $\Delta X_1 = n = 1, 2, \dots$

На рисунке показан **спектр энергии гармонического осциллятора**. Горизонтальная линия – **уровень энергии** показывает возможное состояние осциллятора. Величина  $E_1 = \hbar\omega$  равна энергии кванта, или

интервалу *эквидистантного спектра*. На уровне  $E_n$  осциллятор имеет  $n$  квантов энергии.



3. Проверим выполнение теоремы Лиувилля, вычислив якобиан

$$|J| = \begin{vmatrix} \partial x / \partial x_0 & \partial x / \partial p_0 \\ \partial p / \partial x_0 & \partial p / \partial p_0 \end{vmatrix}.$$

Необходимые функции

$$x = x(t; x_0, p_0), \quad p = p(t; x_0, p_0)$$

получим из уравнений Гамильтона (2.1)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}.$$

Используем гамильтониан осциллятора

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2},$$

получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \text{ — связь скорости с импульсом,}$$

$$\frac{dp}{dt} = -m\omega^2 x = -\kappa x \text{ — 2-й закон Ньютона } \frac{dp}{dt} = F,$$

где  $\kappa = m\omega^2$  — коэффициент жесткости упругой силы  $F$ , тогда

$$\omega = \sqrt{\kappa/m}.$$

Для решения системы двух уравнений дифференцируем первое уравнение

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{m} \frac{dp}{dt},$$

подставляем второе и получаем **уравнение гармонических колебаний**

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x.$$

Общее решение

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t,$$

тогда

$$p(t) = m \frac{dx}{dt} = A \omega m \cos \omega t - B \omega m \sin \omega t.$$

Для нахождения параметров  $A$  и  $B$  накладываем начальные условия при  $t = 0$

$$x(0) = B \equiv x_0,$$

$$p(0) = A \omega m \equiv p_0,$$

получаем

$$A = \frac{p_0}{\omega m}, \quad B = x_0.$$

В результате закон изменения координат микросостояния с течением времени

$$x = \frac{p_0}{\omega m} \sin \omega t + x_0 \cos \omega t,$$

$$p = -x_0 \omega m \sin \omega t + p_0 \cos \omega t.$$

Следовательно, *микросостояния перемещаются по эллипсу по часовой стрелке с круговой частотой  $\omega$ .*

**4.** Вычисляем якобиан

$$|J| = \begin{vmatrix} \partial x / \partial x_0 & \partial x / \partial p_0 \\ \partial p / \partial x_0 & \partial p / \partial p_0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \omega t & \frac{1}{\omega m} \sin \omega t \\ -\omega m \sin \omega t & \cos \omega t \end{vmatrix} = 1.$$

Теорема Лиувилля выполняется.

Получим функцию распределения микросостояний для изолированной системы.

## МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

### Основные понятия и определения

**Объект** — изолированный равновесный идеальный газ из  $N$  частиц в объеме  $V$  с полной энергией  $E$ .

**Изолированная система** — через границу системы не переходят частицы и энергия.

**Равновесная система** стационарна, ее макрохарактеристики не зависят от времени.

**Идеальный газ** – частицы независимы друг от друга, имеют малые размеры, не взаимодействуют на расстоянии. Связь между энергией газа и его микросостоянием описывает функция Гамильтона  $H(X)$ .

Для состояний микроканонического распределения

$$N, V, E = \text{const}.$$

### Распределение микросостояний по фазовому пространству

Система изолирована, энергия сохраняется

$$H(X) = E.$$

В результате **фазовый ансамбль находится в фазовом пространстве на гиперповерхности постоянной энергии**, все ее точки равноправны. Вне гиперповерхности микросостояния отсутствуют. Следовательно, **вероятность обнаружения системы в единице объема фазового пространства около точки  $X$ , или функция микроканонического распределения является дельта-функцией**

$$w(X) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \delta[H(X) - E]. \quad (2.7)$$

Вероятности реализации микросостояний одинакова во всех точках гиперповерхности. Условие нормировки (2.4)

$$\int w(X) dX = 1,$$

где

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!},$$

дает нормировочную постоянную

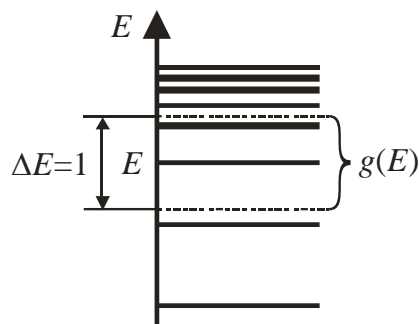
$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] dX. \quad (2.8)$$

Функцию  $\Omega(E, V, N)$  выразим через энергетическую плотность состояний.

### Энергетическая плотность состояний $g_N(E, V)$

**Определение плотности состояний.** Набор возможных значений энергии системы называется **энергетическим спектром**. Газ в ограниченном объеме имеет дискретный спектр, зависящий от

соотношения между энергией и импульсом частицы и от величины объема. Чем больше объем, тем меньше расстояние между уровнями. На рисунке показан пример энергетического спектра газа. При макроскопическом объеме газа расстояние между уровнями мало и спектр квазинепрерывный. Спектр не зависит от температуры и от внутренней энергии газа. Эти величины влияют на степень заполненности уровней, а не на их наличие. Для характеристики спектра используется **энергетическая плотность уровней**  $g(E)$  – **число уровней в единичном интервале энергии около значения  $E$** . В классической физике уровень энергии соответствует микросостоянию, тогда  $g(E)$  – **энергетическая плотность микросостояний**.



Найдем связь между энергетической плотностью и распределением микросостояний по фазовому пространству.

**Выражение для плотности состояний.** Микросостояния с энергией  $H(X) = E$  находятся в фазовом пространстве на замкнутой гиперповерхности. Число микросостояний внутри гиперповерхности равно безразмерному объему фазового пространства

$$\Delta X_N(E, V) = \int_{H(X) \leq E} dX = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{H(X) \leq E} d^{fN} q d^{fN} p. \quad (2.9)$$

При увеличении энергии на  $dE$  гиперповерхность сдвигается, объем фазового пространства внутри нее возрастает, число микросостояний увеличивается на

$$d\Delta X_N = g_N(E, V) dE. \quad (2.10)$$

В результате **энергетическая плотность состояний системы равна увеличению фазового объема при возрастании энергии на единицу**

$$g_N(E, V) = \left( \frac{\partial \Delta X_N(E, V)}{\partial E} \right)_{V, N}. \quad (2.11)$$

Приведенные соотношения применимы также к одной частице. Значок  $\Delta$ , использованный в (2.9) – (2.11), может далее упускаться для упрощения записей.

### Пример. Плотность состояний осциллятора

Найдем энергетическую плотность состояний гармонического осциллятора с частотой  $\omega$ . Используем результат (П.2.4) для числа микросостояний с энергией  $\varepsilon$

$$\Delta X_1 = \frac{\varepsilon}{\hbar\omega}.$$

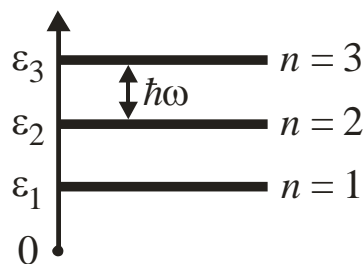
Из (2.11) при  $N=1$  получаем *плотность спектра состояний частицы*

$$g_1 = \frac{\partial \Delta X_1}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\hbar\omega}.$$

*Энергетическая плотность колебательных состояний обратно пропорциональна частоте, не зависит от объема и энергии.* Результат согласуется со спектром осциллятора (П.2.4а)

$$\varepsilon_n = \hbar\omega n,$$

где  $\varepsilon_1 = \hbar\omega$  – интервал эквидистантного спектра. Число уровней в единичном интервале энергии равно  $g_1 = \frac{1}{\varepsilon_1} = \frac{1}{\hbar\omega}$ .



### Нормировочная постоянная микроканонического распределения

В выражение для нормировочной постоянной (2.8)

$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] dX$$

подставляем (2.10)

$$dX = g_N(E, V) dE,$$

получаем

$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] g_N(E, V) dE.$$



Фильтрующее свойство дельта-функции снимает интеграл и дает

$$\Omega(E, V, N) = g_N(E, V). \quad (2.11a)$$

Следовательно, *нормировочная постоянная микроканонического распределения равна энергетической плотности состояний газа.*

### Микроканоническое распределение

Из (2.7)

$$w(X) = \frac{1}{\Omega} \delta[H(X) - E]$$

с учетом (2.11a) получаем *плотность вероятности обнаружения микросостояний газа около точки  $X$  фазового пространства*

$$w(X) = \frac{1}{g_N(E, V)} \delta[H(X) - E]. \quad (2.11b)$$

Получим далее:

число микросостояний  $\Delta X_N(E)$  газа с фиксированной энергией  $E$ ;  
число микросостояний  $\Delta X_1(\varepsilon)$  частицы с фиксированной энергией  $\varepsilon$ ;  
энергетическую плотность состояний  $g_N$  газа из  $N$  частиц;  
энергетическую плотность состояний отдельной частицы  $g_1$ .

### Число микросостояний газа

Для газа из  $N$  частиц, находящихся в бесконечно малом элементе объема фазового пространства  $d^{fN} q d^{fN} p$ , число микросостояний равно безразмерному объему (2.2)

$$dX = \frac{d^{fN} q d^{fN} p}{h^{fN} N!}.$$

Число микросостояний в конечном объеме  $V_X$  фазового пространства получаем интегрированием

$$\Delta X_N = \int_{V_X} dX = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_X} d^{fN} q d^{fN} p.$$

Микросостояния с фиксированной энергией  $E$  находятся на гиперповерхности  $H(X) = E$ , где  $H(X)$  – гамильтониан системы. Число состояний внутри гиперповерхности

$$\Delta X_N(E) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{H(X) \leq E} d^{fN} q d^{fN} p. \quad (2.12)$$

При отсутствии внешнего силового воздействия координаты и импульсы частиц не зависят друг от друга, тогда интегралы по координатам и по импульсам разделяются

$$\Delta X_N(V_f, V_p) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{V_f} d^{fN} q \int_{V_p} d^{fN} p = \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} V_{p,N}, \quad (2.13)$$

где

$$\int_{V_f} d^f q = V_f - \text{объем сосуда, в котором находится газ;}$$

$$\int_{V_f} d^{fN} q = \left( \int_{V_f} d^f q \right)^N = V_f^N;$$

$$\int_{V_p} d^{fN} p = V_{p,N} - \text{объем импульсного пространства, доступный для } N$$

частиц газа.

Для идеального изолированного классического газа с потенциальной энергией  $U = \text{const}$  и массами частиц  $m$ , не зависящими от направления, полная и кинетическая энергии постоянны и связаны с импульсами **дисперсионным соотношением**

$$E - U = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2).$$

В импульсном пространстве получаем уравнение сферы

$$\frac{p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2}{2m(E - U)} = 1.$$

**Микросостояния идеального газа с полной энергией  $E$  и потенциальной энергией  $U = \text{const}$  находятся в импульсном пространстве на сфере радиусом  $p = \sqrt{2m(E - U)}$ . Импульсное пространство имеет размерность  $n = fN$ . Для  $fN$ -мерного шара радиусом  $p$  объем**

$$V_{p,N} = \frac{2\pi^{fN/2}}{fN \tilde{A}(fN/2)} p^{fN}.$$

Для газа из  $N$  частиц в объеме  $V_f$  с полной энергией  $E \geq U$  из (2.13)

$$\Delta X_N(V_f, V_p) = \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} V_{p,N}$$

получаем допустимое число микросостояний

$$\Delta X_N(E, V_f) = \frac{2}{fN \Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} [2\pi m(E - U)]^{fN/2}. \quad (2.14)$$

Не все микросостояния реализуются системой с одинаковой вероятностью, это зависит от ее макросостояния.

### Число микросостояний частицы

Для частицы обобщенные координаты  $q$  и импульсы  $p$ , входящие в выражения для кинетической энергии и потенциальной энергии, связаны с полной энергией  $\varepsilon$  **дисперсионным соотношением**

$$\varepsilon(q, p) = \varepsilon_{kin}(p) + u(q).$$

Микросостояния с фиксированной энергией  $\varepsilon$  находятся в  $2f$ -мерном фазовом пространстве на гиперповерхности  $\varepsilon = \varepsilon(p, q)$ . Число состояний внутри гиперповерхности получаем из (2.12)

$$\Delta X_N(E) = \frac{1}{h^{fN} N!} \int_{H(X) \leq E} d^{fN} q d^{fN} p$$

при  $N = 1$  в виде

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p,q)} d^f q d^f p. \quad (2.15)$$

Рассмотрим частные случаи функции  $\varepsilon(p, q)$ .

### Степенная зависимость энергии от импульса

$$\varepsilon = s p^t + u(q),$$

где  $s$  и  $t$  – вещественные числа;  $p$  – модуль импульса. Фиксируем энергию  $\varepsilon$  и координаты  $q$ , тогда в  $f$ -мерном импульсном пространстве получаем сферу радиусом

$$p(q) = \{[\varepsilon - u(q)] / s\}^{1/t}.$$

В (2.15)

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p,q)} d^f q d^f p$$

интеграл по импульсам равен объему  $f$ -мерного шара

$$V_f(\varepsilon, q) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{\Delta}(f/2)} \{[\varepsilon - u(q)] / s\}^{f/t}.$$

Далее результат интегрируем по координатам области, ограниченной поверхностью  $u(q) = \varepsilon$ , и из

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{u(q) \leq \varepsilon} V_f(\varepsilon, q) d^f q$$

получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{f/t} d^f q. \quad (2.16)$$

**Отсутствие внешних сил** означает, что энергия частицы, находящейся в объеме сосуда  $V_f$ , не зависит от координат, а зависит от импульса

$$\varepsilon = \varepsilon(p), \quad u(q) = u = \text{const},$$

тогда в (2.15)

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{1}{h^f} \int_{\varepsilon(p), V_f} d^f q d^f p$$

интегрирования по координатам и импульсам разделяются. Получаем число состояний частицы с энергией  $\varepsilon$

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} V_{p,f}(\varepsilon), \quad (2.17)$$

где  $V_{p,f}(\varepsilon)$  – объем импульсного пространства, ограниченный гиперповерхностью  $\varepsilon = \varepsilon(p)$ .

Для частицы с законом дисперсии

$$\varepsilon = s p^t + u,$$

где  $s$ ,  $t$  и  $u$  – вещественные числа, модуль импульса  $p = [(\varepsilon - u) / s]^{1/t}$ . Используем объем шара

$$V_{p,f}(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{A}(f/2)} [(\varepsilon - u) / s]^{f/t},$$

и из (2.17) при  $\varepsilon \geq u$  получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{A}(f/2)} \frac{V_f}{h^f} [(\varepsilon - u) / s]^{f/t}. \quad (2.18)$$

В частности, для классической частицы с энергией  $\varepsilon = p^2 / 2m + u$  в сосуде с размерностью  $f$  получаем число микросостояний:

$$f = 1: \quad \Delta X_1(\varepsilon, L) = \frac{2L}{h} [2m(\varepsilon - u)]^{1/2} = \frac{L}{h} 2p; \quad (2.18a)$$

$$f = 2: \quad \Delta X_1(\varepsilon, S) = \frac{2\pi S}{h^2} m(\varepsilon - u) = \frac{S}{h^2} \pi p^2; \quad (2.18б)$$

$$f = 3: \quad \Delta X_1(\varepsilon, V) = \frac{4\pi V}{3h^3} [2m(\varepsilon - u)]^{3/2} = \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p^3, \quad (2.18в)$$

где  $V_1 = L$ ,  $V_2 = S$ ,  $V_3 = V$  – длина, площадь и объем, занятые одномерным, двумерным и трехмерным газом, соответственно. В (2.18a) множитель 2 учитывает два направления импульса одномерного движения.

### **Энергетическая плотность состояний газа**

Для газа с числом частиц  $N$  в объеме  $V_f$  с энергией  $H(X) = E$  микросостояния находятся в фазовом пространстве на замкнутой гиперповерхности. Число микросостояний внутри гиперповерхности  $\Delta X_N(E, V_f)$ . При увеличении энергии на  $dE$  гиперповерхность сдвигается, объем фазового пространства внутри нее возрастает, число микросостояний увеличивается на

$$d\Delta X_N = g_N(E, V_f) dE. \quad (2.19)$$

**Энергетическая плотность спектра состояний равна увеличению числа микросостояний при возрастании энергии на единицу**

$$g_N(E, V_f) = \frac{\partial \Delta X_N(E, V_f)}{\partial E}. \quad (2.20)$$

Для закона дисперсии  $E - U = (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_f^2) / 2m$ , где  $U = \text{const}$ , из (2.14)

$$\Delta X_N(E, V_f) = \frac{2}{f^N \Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} [2\pi m(E - U)]^{fN/2} \quad (2.20a)$$

и (2.20) при  $E \geq U$  получаем плотность состояний

$$g_N(E, V_f) = \frac{1}{\Gamma(fN/2)} \frac{V_f^N}{h^{fN} N!} \frac{[2\pi m(E - U)]^{fN/2}}{E - U}. \quad (2.21)$$

### Энергетическая плотность состояний частицы

Полученные соотношения для идеального газа применимы к одной частице, поскольку в идеальном газе частицы независимы друг от друга. Плотность состояний частицы равна числу состояний в единичном интервале энергии около значения  $\varepsilon$

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{\partial X_1(\varepsilon, V_f)}{\partial \varepsilon}. \quad (2.22)$$

Для закона дисперсии

$$\varepsilon = s p^t + u(q)$$

из (2.16)

$$\Delta X_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{f/t} d^f q$$

находим

$$g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \Gamma(f/2) h^f s^{f/t}} \int_{u(q) \leq \varepsilon} [\varepsilon - u(q)]^{-1+f/t} d^f q. \quad (2.23)$$

В частности, для

$$\varepsilon = p^2 / 2m + u(\mathbf{r})$$

из (2.23) получаем

$$f=1: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2}{h} (2m)^{1/2} \int_{u(x) \leq \varepsilon} \frac{dx}{\sqrt{\varepsilon - u(x)}}, \quad (2.24a)$$

$$f=2: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^2} m S(\varepsilon), \quad (2.24b)$$

$$f=3: \quad g_1(\varepsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_{u(\mathbf{r}) \leq \varepsilon} \sqrt{\varepsilon - u(\mathbf{r})} d^3 r, \quad (2.24b)$$

где  $S(\varepsilon)$  – площадь, ограниченная кривой  $u(\mathbf{r}) = \varepsilon$ . В (2.24а) для  $f=1$  множитель 2 учитывает два направления импульса.

Если нет внешних сил, то энергия частицы не зависит от координат

$$\varepsilon = \varepsilon(p),$$

тогда из (2.17)

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} V_{p,f}(\varepsilon)$$

и (2.22) следует

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{V_f}{h^f} \frac{dV_{p,f}(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \quad (2.25)$$

Для дисперсии

$$\varepsilon = s p^t + u,$$

где  $s$ ,  $t$  и  $u$  – вещественные числа, из (2.18)

$$\Delta X_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{f \tilde{A}(f/2)} \frac{V_f}{h^f} [(\varepsilon - u)/s]^{f/t}$$

при  $\varepsilon \geq u$  находим

$$g_1(\varepsilon, V_f) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \tilde{A}(f/2)} \frac{V_f}{h^f s^{f/t}} (\varepsilon - u)^{-1+f/t}. \quad (2.26)$$

В частности, для

$$\varepsilon = p^2 / 2m + u$$

из (2.26) получаем:

$$f=1: \quad g_1(\varepsilon, L) = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - u}} = \frac{2L}{h\nu}, \quad (2.27a)$$

$$f=2: \quad g_1(S) = \frac{2\pi}{h^2} S m, \quad (2.27б)$$

$$f=3: \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi}{h^3} V (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon - u} = \frac{4\pi V}{h^3} m^2 \nu, \quad (2.27в)$$

где  $\nu = \sqrt{2(\varepsilon - u)/m}$  – скорость частицы. В двухмерной системе плотность состояний не зависит от энергии, поэтому спектр частицы эквидистантный.

Выразим термодинамические характеристики макросостояния – внутреннюю энергию  $U$ , давление  $P$  и энтропию  $S$  через статистические

характеристики микросостояний – гамильтониан  $H(X)$ , занимаемый объем фазового пространства  $\Delta X_N(E,V)$  и энергетическую плотность состояний  $g_N(E,V)$ .

### Характеристики макросостояния

Статистическая величина описывает микросостояние системы, например вероятность появления микросостояния, вероятность определенной энергии или координаты частиц. Характеристиками макросостояния являются термодинамические величины и средние значения статистических величин, усредненных по микросостояниям фазового ансамбля. В общем случае термодинамическая величина зависит от текущего состояния системы и от пути перехода в это состояние.

**Термодинамический потенциал** зависит от состояния системы и не зависит от пути перехода в текущее состояние. Термодинамические потенциалы отличаются наборами своих аргументов, например, внутренняя энергия  $U(S,V,N)$ ; свободная энергия  $F(T,V,N)$ . Потенциалами не являются работа  $A$  и теплота  $Q$ . Термодинамические потенциалы использовал Гиббс в 1874 г., термин ввел Пьер Дюгем в 1886 г.

**Условие термодинамического равновесия.** В термодинамике доказывается, что если система приходит к равновесию в результате некоторого процесса, то *в равновесном состоянии экстремален тот термодинамический потенциал, аргументы которого не изменяются в ходе процесса.*

**Свойства потенциальной функции  $\Phi(\mathbf{r})$ :**

1. Интеграл функции между начальным состоянием  $A$  и конечным  $B$  не зависит от формы пути

$$\int_A^B d\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) \Big|_A^B = \Phi(B) - \Phi(A).$$

2. При  $B = A$  интеграл равен нулю. Следовательно, изменение потенциала при переходе системы из некоторого состояния по замкнутому пути в исходное состояние равно нулю.

3. Элементарное изменение потенциала является **полным дифференциалом аргументов**. Переход между бесконечно близкими значениями аргумента совершаем, проходя последовательно по участкам, параллельным осям системы координат, тогда

$$d\Phi(x, y, z) = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)_{x,y} dz.$$



Для потенциала  $\Phi$  элементарное изменение обозначается знаком  $d\hat{O}$ , для не потенциала –  $\delta\hat{O}$ . Рассмотрим ряд функций состояния.

**Внутренняя энергия**  $U = U(V, S, N)$ . Полной энергией микросостояния системы в точке  $X$  является гамильтониан  $H(X)$ . Он складывается из кинетической и потенциальной энергий всех частиц системы и зависит от микросостояния газа. ***Внутренняя энергия является полной энергией системы, усредненной по фазовому ансамблю***

$$U \equiv \overline{H(X)}, \quad (2.31)$$

и выраженной через объем, число частиц и энтропию системы. Внутренняя энергия является функцией состояния, ее полный дифференциал

$$dU(V, S, N) = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, S} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} dN. \quad (2.32)$$

Из первого начала термодинамики

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2.33)$$

из определений энтропии

$$\delta Q = T dS$$

и работы

$$\delta A = P dV$$

для равновесного, обратимого процесса при  $N = \text{const}$  находим

$$dU = T dS - P dV. \quad (2.34)$$

Давление  $P$  равно средней силе, действующей со стороны газа на единицу площади стенки сосуда. Сравниваем (2.34) с (2.32) и получаем

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, S} = - \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial V} \right)_N, \quad (2.35)$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}. \quad (2.36)$$

В состоянии равновесия внутренняя энергия минимальна.

**Энтропия**  $S = S(U, V, N)$  – от греч.  $\epsilon\nu\tau\rho\acute{\epsilon}\lambda\omega$  – «обращать», мера необратимости преобразования энергии. Для равновесного обратимого процесса увеличение энтропии пропорционально количеству полученного тепла и определяется

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}, \quad (2.36a)$$

где использовано первое начало термодинамики. Понятие энтропии ввел Клаузиус в 1865 г.



Рудольф Клаузиус (1822–1888)

Энтропия является функцией состояния и выражается через внутреннюю энергию, объем и число частиц,

$$dS(U, V, N) = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} dN. \quad (2.37)$$

Сравнивая с (2.36a)

$$dS = \frac{dU + PdV}{T},$$

получаем

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad (2.37a)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{P}{T}. \quad (2.37b)$$

В состоянии равновесия энтропия максимальна.

**Свободная энергия**  $F = F(V, T, N)$  является функцией состояния и выражается через объем, число частиц и температуру, тогда

$$dF(V, T, N) = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} dN. \quad (2.38)$$

В термодинамике определяется в виде

$$F \equiv U - TS. \quad (2.39)$$

Дифференцируем

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

подставляем (2.34)

$$dU = T dS - P dV ,$$

получаем

$$dF = -P dV - S dT . \quad (2.40)$$

Сравниваем с (2.38) при  $N = \text{const}$ , и находим

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T , \quad (2.41)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V . \quad (2.42)$$

В состоянии равновесия свободная энергия минимальна.

Для установления физического смысла свободной энергии рассмотрим изотермический процесс. Из (2.40)

$$dF = -P dV - S dT$$

при  $T = \text{const}$  с учетом  $\delta A = P dV$  получаем

$$-(dF)_T = \delta A .$$

**Свободная энергия является частью внутренней энергии, которая при изотермическом процессе переходит в работу.** Из (2.39)

$$F = U - ST$$

следует  $F|_{T \rightarrow 0} = U$  – свободная энергия равна внутренней энергии при  $T \rightarrow 0$ .

**Связанная энергия** равна разности между внутренней и свободной энергиями

$$U - F = ST .$$

**Связанная энергия это часть внутренней энергии, которая при изотермическом процессе не может быть превращена в работу и выделяется в виде теплоты.** Понятия свободной и связанной энергий ввел Гельмгольц в 1847 г.



Герман Гельмгольц (1821–1894)

Выразим термодинамические макрохарактеристики газа через статистические величины, описывающие микросостояния.

### Вариация числа микросостояний при изменении объема

Для изолированного газа энергия сохраняется,

$$H(X) = E.$$

Уравнение описывает в фазовом пространстве гиперповерхность  $X_N(E, V)$  с фиксированными значениями  $E, V, N$ . Формулу (2.10)

$$d\Delta X_N = g_N(E, V) dE$$

интегрируем и находим число микросостояний внутри рассматриваемой гиперповерхности

$$\Delta X_N(E, V) = \int_0^E g_N(E', V) dE'. \quad (2.43)$$

Используя микроканоническое распределение (2.8) и (2.11a)

$$g_N(E, V) = \Omega(E, V, N),$$

$$\Omega(E, V, N) = \int \delta[H(X) - E] dX,$$

получаем энергетическую плотность микросостояний

$$g_N(E, V) = \int_{X_N(E, V)} \delta[H(X) - E] dX.$$

Результат подставляем в (2.43)

$$\Delta X_N(E, V) = \int_0^E dE' \int_{X_N(E', V)} \delta[H(X) - E'] dX.$$

Переставляем порядок интегрирований

$$\Delta X_N(E, V) = \int_{(X)} dX \int_0^E \delta[H(X) - E'] dE'.$$

Число микросостояний  $\Delta X_N(E, V)$  внутри гиперповерхности варьируем по объему при постоянной энергии. От объема зависит гамильтониан, тогда

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{\partial H}{\partial V} \frac{\partial}{\partial H},$$

$$\left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E \frac{\partial}{\partial H} \delta(H - E') dE'.$$

В аргумент  $\delta$ -функции входят симметрично  $H$  и  $E'$ , заменяем

$$\frac{\partial}{\partial H} \rightarrow -\frac{\partial}{\partial E'},$$

получаем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E &= - \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E \frac{\partial}{\partial E'} \delta(H - E') dE' = - \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} dX \int_0^E d \delta(H - E') = \\ &= - \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} \delta[H(X) - E] dX. \end{aligned}$$

При вычислении внутреннего интеграла учтено

$$\int_a^b df(x) = f(b) - f(a),$$

на нижнем пределе  $\delta(H - 0) = 0$ , поскольку  $H \neq 0$ .

Используем микроканоническое распределение (2.11б) в виде

$$\delta[H(X) - E] = g_N(E, V) w(X),$$

тогда

$$\left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = -g_N(E, V) \int_{(X)} \frac{\partial H}{\partial V} w(X) dX.$$

Используем определение среднего для распределения  $w(X)$

$$\int_{(X)} f(X) w(X) dX \equiv \bar{f}.$$

Получаем *изменение числа микросостояний с постоянной энергией при увеличении объема газа на единицу*

$$\left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = -g_N(E, V) \overline{\frac{\partial H}{\partial V}}. \quad (2.44)$$

### Статистический смысл давления

*Давление  $P$*  равно средней силе, действующей со стороны газа на единицу площади стенки сосуда. Выразим давление через статистические характеристики микросостояний.

Из (2.35)

$$P = - \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial V} \right)_N$$

и (2.44)

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial V}} = - \frac{1}{g_N(E, V)} \left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E$$

выражаем давление через характеристики микросостояний

$$P = \frac{1}{g} \frac{\partial \Delta X}{\partial V}, \quad (2.64)$$

где  $g = g_N(E, V)$ ;  $\Delta X = \Delta X_N(E, V)$ .

Для газа с законом дисперсии  $E = p^2 / 2m$  используем число микросостояний (2.20а)

$$\Delta X = \frac{2}{fN \Gamma(fN/2)} \frac{V^N}{h^{fN} N!} (2\pi m E)^{fN/2},$$

находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta X}{\partial V} &= \frac{N}{V} \Delta X, \\ g &= \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = \frac{fN}{2E} \Delta X. \end{aligned} \quad (2.64a)$$

Из (2.64) получаем

$$P = \frac{2}{f} \frac{E}{V}. \quad (2.65)$$

***Давление газа пропорционально кинетической энергии единицы объема и обратно пропорционально числу степеней свободы частицы.***

### **Температура, энтропия и статистические характеристики**

Число микросостояний системы  $\Delta X_N(E, V)$  является потенциальной функцией с полным дифференциалом

$$d[\Delta X(E, V)] = \left( \frac{\partial \Delta X}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E dV = g(dE + P dV),$$
$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} (dE + P dV), \quad (2.66)$$

где учтено (2.20) и (2.64)

$$\left( \frac{\partial \Delta X}{\partial E} \right)_V = g, \quad \left( \frac{\partial \Delta X}{\partial V} \right)_E = P g.$$

Используем первое начало термодинамики для обратимого равновесного процесса

$$dE + P dV = T dS.$$

Из (2.66) находим соотношение между статистическими  $\Delta X, g$  и термодинамическими  $S, T$  характеристиками системы

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} T dS. \quad (2.67)$$

Разделим зависимости в (2.67).

### **Статистический смысл температуры**

Теплоизолированные подсистемы 1 и 2 показаны на рисунке. Рассмотрим процесс приведения их в тепловой контакт и перехода к термодинамическому равновесию.

При выдвижении теплоизолирующего слоя перегородки  $a-b$  тепло перетекает между подсистемами. Энергия всей системы сохраняется

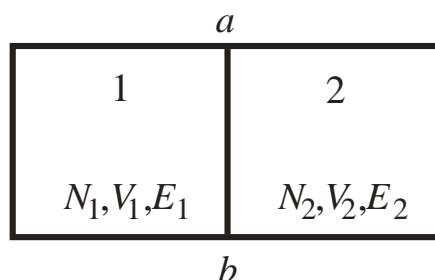
$$E_1 + E_2 = E = \text{const},$$

вариации энергий связаны

$$\delta E_2 = -\delta E_1.$$

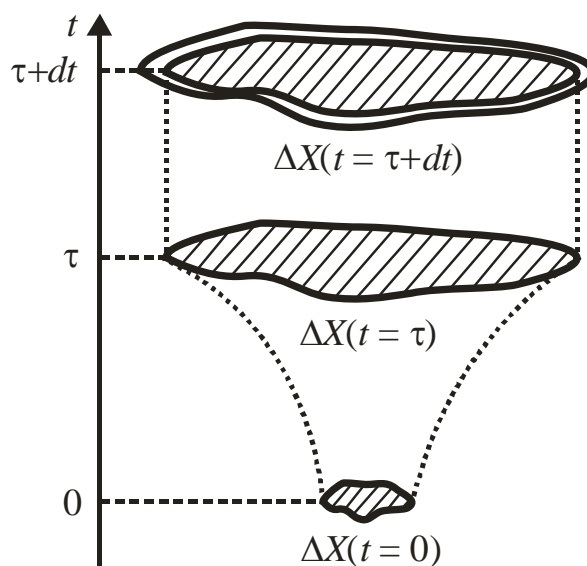
Число микросостояний всей системы равно произведению числа микросостояний составляющих независимых подсистем

$$\Delta X(E, E_1) = \Delta X_1(E_1) \Delta X_2(E - E_1).$$



Теплоизолированные подсистемы 1 и 2

**Термодинамическое равновесие** определяется как наиболее вероятное состояние, в котором система находится бóльшую часть времени, совершая кратковременные флуктуации. Микросостояние в своем движении по фазовому пространству перемещается в пределах области фазового ансамбля. Максимальному времени соответствует максимальное число микросостояний, через которые проходит система. Поэтому ***фазовый ансамбль равновесного состояния содержит максимальное число микросостояний и занимает максимальный фазовый объем.*** Неравновесная система, предоставленная самой себе, самопроизвольно переходит в равновесное состояние по истечении времени релаксации  $\tau$ . Число микросостояний ее фазового ансамбля  $\Delta X$  изменяется с течением времени, как показано на рисунке. Двойной контур в момент  $\tau + dt$  показывает наличие флуктуаций, совершаемых системой в равновесном состоянии.



Изменение фазового ансамбля при переходе системы в равновесное состояние за время релаксации  $\tau$



Накладываем условие экстремума на число микросостояний системы в равновесном состоянии

$$\delta(\Delta X) = 0.$$

Варьируем

$$\Delta X = \Delta X_1(E_1) \Delta X_2(E_2)$$

по переменной  $E_1$

$$\frac{d(\Delta X)}{dE_1} \delta E_1 = \frac{d(\Delta X_1)}{dE_1} \delta E_1 \Delta X_2 + \Delta X_1 \frac{d(\Delta X_2)}{dE_2} \frac{\delta E_2}{\delta E_1} \delta E_1 = 0.$$

С учетом

$$\frac{d(\Delta X_i)}{dE_i} = g_i \quad \delta E_2 = -\delta E_1,$$

находим

$$\frac{\Delta X_1}{g_1} = \frac{\Delta X_2}{g_2}.$$

Аналогично ведет себя температура согласно **общему началу термодинамики** – **при тепловом равновесии температура выравнивается во всех подсистемах**. Сопоставляем величины и для равновесной системы получаем

$$\Delta X = g kT, \quad (2.68)$$

где с учетом размерностей  $kT$  – **тепловая энергия**. При рассмотрении конкретных систем и сравнении результатов с формулами термодинамики далее показано, что  $k$  – постоянная Больцмана. Согласно (2.68) число микросостояний равно произведению энергетической плотности состояний на тепловую энергию. Следовательно, **микросостояния фазового ансамбля создаются тепловой энергией**.

Для классического газа из  $N$  частиц с энергией  $E$ , с законом дисперсии  $E = p^2 / 2m$ , с  $f$  степенями свободы частицы подстановка (2.64а)

$$g = \frac{fN}{2E} \Delta X$$

в (2.68) дает выражение энергии газа и средней энергии частицы через температуру

$$E = \frac{f}{2} kTN, \quad \bar{\varepsilon} \equiv \frac{E}{N} = \frac{f}{2} kT. \quad (2.69)$$

В результате установлен статистический смысл температуры, отсчитываемой по шкале Кельвина – **температура пропорциональна средней кинетической энергии частицы**.

В (2.65)

$$P = \frac{2}{f} \frac{E}{V}$$

подставляем (2.69) и получаем известное в термодинамике уравнение идеального газа

$$P = \frac{N}{V} kT = nkT,$$

где  $n \equiv N/V$  – концентрация частиц;  $k$  – постоянная Больцмана. Тем самым установлен смысл постоянной  $k$  в (2.68).

### Статистический смысл энтропии

Из (2.67) и (2.68)

$$d(\ln \Delta X) = \frac{g}{\Delta X} T dS, \quad g kT = \Delta X$$

находим

$$k d(\ln \Delta X) = dS, \quad (2.70)$$

\Интегрируем

$$k \int d(\ln \Delta X) = k \ln \Delta X = \int dS = S + c.$$

Выбираем  $c = 0$ , поскольку система в одном микросостоянии  $\Delta X = 1$  имеет нулевую энтропию в соответствии с **третьим началом термодинамики**. В результате

$$S = k \ln \Delta X, \quad (2.71)$$

Получен статистический смысл энтропии – **энтропия пропорциональна логарифму числа микросостояний фазового ансамбля**. Из (2.68) и (2.71) получаем

$$S = k \ln(g kT). \quad (2.71a)$$

Фазовый объем системы, состоящей из независимых подсистем 1 и 2, равен произведению объемов, которые они занимают:

$$\Delta X = \Delta X_1 \Delta X_2.$$

Из (2.71) получаем аддитивность энтропии

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.72)$$

– **энтропия системы равна сумме энтропий независимых подсистем**.

Из (2.20) и (2.70)

$$g = \frac{\partial \Delta X}{\partial E}, \quad d(\ln \Delta X) = \frac{1}{k} dS$$

находим

$$\frac{g}{\Delta X} = \frac{1}{\Delta X} \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Delta X}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E}.$$

Используем (2.68)

$$\Delta X = g k T,$$

получаем

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (2.73)$$

Из приведенных соотношений следует:

1. Согласно (2.71)

$$S = k \ln \Delta X$$

выполняется

$$\Delta X = e^{S/k}, \quad (2.74)$$

**число микросостояний фазового ансамбля системы увеличивается экспоненциально с ростом энтропии.**

2. Чем больше возможных микросостояний, реализующих макросостояние, тем меньше информации о системе. Увеличение энтропии означает уменьшение информации о системе и увеличение ее хаотичности. Чем более упорядочена система, тем меньше ее энтропия. **Для контроля и управления системой необходимо снижать ее энтропию.**

3. Согласно (2.73) **чем ниже температура, тем быстрее уменьшается энтропия с понижением энергии системы.** Для уменьшения энтропии следует снижать температуру и использовать переходы с малой энергией. Согласно **теореме Нернста**, или **третьему началу термодинамики**, при  $T \rightarrow 0$  у любой системы  $S \rightarrow 0$  и она занимает лишь одно микросостояние.

4. Для замкнутого обратимого процесса выполняется **равенство Клаузиуса**

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

или **второе начало термодинамики**. Следовательно, **энтропия является функцией состояния.**

## ПРИМЕР 1

Атом массой  $m$  с гамильтонианом  $H_1 = p^2/2m$  и энергией  $\varepsilon$  находится в трехмерном изолированном объеме  $V$ , где все точки и

направления равноправны. Найти макрохарактеристики фазового ансамбля. Рассмотреть газ из  $N$  атомов.

Система изолирована, тогда

$$H_1 = \varepsilon, \quad \varepsilon = p^2 / 2m.$$

Фазовый ансамбль микросостояний частицы находится в импульсном пространстве на трехмерной сфере радиусом

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}.$$

Микросостояния отличаются направлениями вектора импульса и положениями в объеме  $V$ . Число микросостояний системы при отсутствии внешнего поля выражает (2.2б)

$$\Delta X_N = \frac{V^N}{h^{fN} N!} \int_{(V_p)} d^{fN} p.$$

При  $f = 3$ ,  $N = 1$  получаем

$$\Delta X_1(\varepsilon, V) = \frac{V}{h^3} \int_{p(\varepsilon)} d^3 p.$$

Используем объем шара

$$\int_{p(\varepsilon)} d^3 p = \frac{4}{3} \pi p^3 = \frac{4}{3} \pi (2m\varepsilon)^{3/2},$$

находим число микросостояний

$$\Delta X_1 = \frac{4}{3} \frac{\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}. \quad (\text{П.2.4})$$

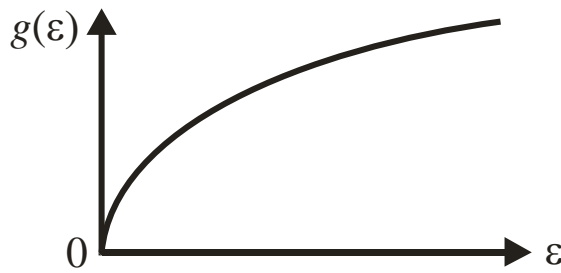
Энергетическая плотность состояний частицы (2.22)

$$g_1 = \left( \frac{\partial \Delta X_1}{\partial \varepsilon} \right)_V$$

равна

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{3}{2} \frac{\Delta X_1}{\varepsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (\text{П.2.5})$$

**Плотность состояний классической частицы пропорциональна объему  $V$ , доступному для частицы, и корню квадратному из энергии.**



Энергетическая плотность состояний частицы

Из (2.68)

$$\Delta X_1 = g_1(E, V) kT$$

и (П.2.4), (П.2.5)

$$\Delta X_1 = \frac{4}{3} \frac{\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{\Delta X_1}{\varepsilon}$$

находим тепловую энергию

$$kT = \frac{\Delta X_1}{g_1} = \frac{2}{3} \varepsilon. \quad (\text{П.2.6})$$

Следовательно, средняя энергия атома, пропорциональная тепловой энергии

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT.$$

При нормальной температуре

$$\varepsilon(T = 0^\circ \text{C}) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \approx \frac{1}{30} \text{ эВ}.$$

Из (2.64), (П.2.5)

$$P_1 = \frac{1}{g_1} \frac{\partial \Delta X_1}{\partial V}, \quad g_1(\varepsilon, V) = \frac{3}{2} \frac{\Delta X_1}{\varepsilon}$$

и (П.2.4)

$$\Delta X_1 = \frac{4}{3} \frac{\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad \frac{\partial \Delta X_1}{\partial V} = \frac{\Delta X_1}{V}$$

находим давление, создаваемой фазовым ансамблем, соответствующим одной частице:

$$P_1 = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{V} = \frac{1}{V} kT,$$

где учтено (П.2.6)  $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$ . Получено уравнение идеального газа из одной частицы  $P_1 V = kT$ .

Энтропию находим из (2.71) и (П.2.4)

$$S_1 = k \ln \Delta X_1, \quad \Delta X_1 = \frac{4}{3} \frac{\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2},$$

получаем

$$S_1 = k \ln \left[ \frac{4}{3} \frac{\pi V}{h^3} (2m\varepsilon)^{3/2} \right] = k \ln(V\varepsilon^{3/2}) + c,$$

где  $c = k \ln \left[ \frac{4}{3} \frac{\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \right]$ . *Для понижения энтропии нужно уменьшать объем сосуда и энергию частицы.*

**Частный случай – азот N<sub>2</sub>.** Масса атома

$$m = 46,4 \times 10^{-27} \text{ кг.}$$

При

$$V = 1 \text{ л, } T = 0^\circ \text{ C,}$$

получаем

$$\varepsilon = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ,}$$

$$g_1 \cong 0,5 \times 10^{50} \text{ 1/эВ.}$$

На интервале энергии  $\Delta\varepsilon = 1 \text{ эВ}$  находятся  $10^{50}$  уровней, следовательно, *классический газ имеет квазинепрерывный спектр энергии.*

Для  $N$  одинаковых частиц идеального газа полная энергия складывается из энергий отдельных частиц

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2,$$

где  $p_i$  – проекция импульса одной из частиц на декартову ось. В  $3N$ -мерном импульсном пространстве получаем уравнение сферы радиусом  $P = \sqrt{2mE}$ . Объем шара вычисляем по формуле (П.2.1)

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} P^n, \quad n = 3N.$$

Получаем

$$\Delta X_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} V_{3N} = \frac{V^N}{h^3} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N \Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2},$$

$$g_N = \left( \frac{\partial \Delta X_N}{\partial E} \right)_V = \frac{3}{2} N \frac{\Delta X_N}{E},$$

тогда

$$\frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{2}{3} \frac{E}{N},$$

$$\frac{\partial \Delta X_N}{\partial V} = \frac{N}{V} \Delta X_N.$$

Из (2.68)  $\Delta X = g kT$  находим

$$kT = \frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{2}{3} \frac{E}{N} = \frac{2}{3} \bar{\epsilon}$$

– *температура пропорциональна средней энергии частицы.*

Давление

$$P = \frac{1}{g_N} \frac{\partial \Delta X_N}{\partial V} = \frac{N}{V} \frac{\Delta X_N}{g_N} = \frac{N}{V} kT$$

удовлетворяет уравнению идеального газа

$$PV = NkT.$$

## ПРИМЕР 2

Идеальный газ имеет полную энергию  $E$  и состоит из  $N$  независимых молекул. Молекула имеет массу  $m$  и является **одномерным гармоническим осциллятором**, колеблющимся с частотой  $\omega$ . Поступательные и вращательные движения молекул не учитываем. Найдем энергетическую плотность состояний и температуру газа.

Гамильтониан газа складывается из энергий  $N$  осцилляторов

$$H(X) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N [p_i^2 + (m\omega x_i)^2].$$

Для изолированного газа выполняется  $H(X) = E$ , получаем уравнение эллипсоида в  $2N$ -мерном пространстве

$$\sum_{i=1}^N \left[ \frac{p_i^2}{2mE} + \frac{(m\omega x_i)^2}{2mE} \right] = 1.$$

Следовательно, микросостояния газа с энергией  $E$  находятся в фазовом пространстве на поверхности эллипсоида с параметрами:

$$N \text{ полуосей } a = \sqrt{2mE},$$

$$N \text{ полуосей } b = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2E}{m}},$$

$$ab = 2E / \omega.$$

Объем эллипсоида находим из (П.2.1а)

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n \tilde{A}(n/2)} (A_1 \cdot A_2 \cdot \dots \cdot A_n), \quad n = 2N,$$

получаем

$$V_{2N}^{(E)} = \frac{2\pi^N}{2N \tilde{A}(N)} a^N b^N = \frac{1}{N!} (\pi ab)^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi E}{\omega} \right)^N.$$

**Число микросостояний**

$$\Delta X(E) \equiv \frac{V_{2N}^{(E)}}{h^N N!} = \frac{1}{(N!)^2} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N = \frac{1}{(N!)^2} \left( \frac{E}{\varepsilon_1} \right)^N,$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ;  $\varepsilon_1 = \hbar\omega$  – квант энергии осциллятора.

**Энергетическая плотность состояний**

$$g_N \equiv \frac{\partial \Delta X}{\partial E} = N \frac{\Delta X}{E} = \frac{N}{(N!)^2 \varepsilon_1^N} E^{N-1},$$

тогда

$$\frac{\Delta X}{g_N} = \frac{E}{N}.$$

Из (2.14)

$$\Delta X = g_N kT$$

находим

$$E = NkT, \quad kT = \frac{E}{N}.$$

**Средняя энергия одномерного гармонического осциллятора**

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{E}{N} = kT.$$



## КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

**Объект** – равновесный идеальный газ из  $N$  частиц, находящихся в объеме  $V$  в термостате с температурой  $T$ , выполняется

$$N, V, T = \text{const}.$$

Газ обменивается энергией с термостатом через стенки сосуда. Полная энергия газа флуктуирует, микросостояния имеют разброс по энергии и по координатам фазового пространства.

**Каноническое распределение** дает вероятность обнаружения микросостояния объекта в элементе объема фазового пространства, а также вероятность определенной энергии у микросостояния.

### Распределение микросостояний по фазовому пространству.

Газ разделим мысленно на две подсистемы 1 и 2. У идеального газа подсистемы независимы друг от друга, потенциальная энергия их взаимодействия равна нулю, тогда гамильтонианы системы и подсистем связаны соотношением

$$H(X) = H_1(X_1) + H_2(X_2).$$

Распределения микросостояний по фазовому пространству описываются плотностью вероятностей и выражаются через гамильтонианы согласно теореме Лиувилля

$$w_1(X_1) = \varphi_1[H_1(X_1)],$$

$$w_2(X_2) = \varphi_2[H_2(X_2)],$$

$$w(X_1, X_2) = \varphi[H_1(X_1) + H_2(X_2)].$$

Для функций  $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$  используем теорему об умножении вероятностей независимых событий

$$w(X_1, X_2) = w_1(X_1) w_2(X_2),$$

получаем

$$\varphi(H_1 + H_2) = \varphi_1(H_1) \varphi_2(H_2).$$

Уравнение логарифмируем

$$\ln \varphi(H_1 + H_2) = \ln \varphi_1(H_1) + \ln \varphi_2(H_2),$$

берем дифференциал

$$\frac{\varphi'(H_1 + H_2)}{\varphi(H_1 + H_2)} d(H_1 + H_2) = \frac{\varphi'_1(H_1)}{\varphi_1(H_1)} dH_1 + \frac{\varphi'_2(H_2)}{\varphi_2(H_2)} dH_2,$$

где  $\varphi'_i \equiv d\varphi_i/dH_i$ . Поскольку  $dH_1$  и  $dH_2$  величины независимые, то

$$d(H_1 + H_2) = dH_1 + dH_2.$$

Равенство выполняется тождественно, если

$$\frac{\varphi'(H_1 + H_2)}{\varphi(H_1 + H_2)} = \frac{\varphi'_1(H_1)}{\varphi_1(H_1)} = \frac{\varphi'_2(H_2)}{\varphi_2(H_2)} = \text{const} \equiv -\frac{1}{kT}.$$

Правая сторона равенства является константой, поскольку приравненные функции зависят от разных аргументов. Величина  $kT$  имеет размерность энергии. Далее показано, что  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Следовательно,  $\varphi_i = \varphi$  – универсальная функция гамильтониана, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = -\frac{1}{kT} dH.$$

Интегрируем

$$\varphi(H) = c e^{-H/kT}. \quad (2.74a)$$

Нормировочную постоянную полагаем  $c = e^{F/kT}$ . Далее показано, что  $F$  – **свободная энергия системы**. Получаем **вероятность обнаружения микросостояния системы в единице объема фазового пространства около точки  $X$** , или **плотность вероятности канонического распределения**

$$w(X) = e^{\frac{F - H(X)}{kT}}. \quad (2.75)$$

**Вероятность обнаружения микросостояния в объеме  $dX$  фазового пространства около точки  $X$**

$$dW(X) = w(X) dX = e^{\frac{F - H(X)}{kT}} dX. \quad (2.76)$$

**Статистический интеграл системы.** В (2.74a) полагаем нормировочную постоянную  $c = Z^{-1}$ , получаем **каноническое распределение**

$$w(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT},$$

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX. \quad (2.77)$$

Нормировка вероятности

$$\int dW(X) = 1$$

дает **статистический интеграл системы**

$$Z(V, T) = \int e^{-H(X)/kT} dX. \quad (2.78)$$

Сравниваем (2.75) и (2.77), находим

$$e^{F/kT} = Z^{-1}.$$

Логарифмируем и получаем **соотношение между свободной энергией и статистическим интегралом**

$$F = -kT \ln Z. \quad (2.79)$$

Статистический интеграл в (2.78) вычисляется путем интегрирования по микросостояниям фазового пространства. Согласно (2.79) он является макрохарактеристикой состояния системы, через  $Z$  выражаются термодинамические величины. **Статистический интеграл связывает характеристики статистической физики и термодинамики.**

Выразим статистический интеграл газа через статистический интеграл частицы этого газа.

**Статистический интеграл частицы.** В идеальном газе частицы независимы друг от друга. Для газа из  $N$  тождественных частиц

$$H(X) = \sum_{n=1}^N H_1(X_n), \quad dX = \frac{1}{N!} \prod_{n=1}^N dX_n,$$

где  $H_1(X_n)$  и  $dX_n$  – гамильтониан и число микросостояний частицы  $n$ . С учетом свойства экспоненты  $e^{a+b} = e^a e^b$  интеграл (2.78)

$$Z(V, T) = \int e^{-H(X)/kT} dX$$

распадается на произведение  $N$  одинаковых интегралов. Получаем соотношение между статистическими интегралами газа и частицы

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \cong \left( \frac{e Z_1}{N} \right)^N, \quad (2.80)$$

при  $N \gg 1$  использована формула Стирлинга

$$N! \cong (N/e)^N.$$

**Статистический интеграл частицы**

$$Z_1(V, T) = \int e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1, \quad (2.81)$$

где

$$dX_1 = \frac{1}{h^f} d^f q d^f p.$$

Выражение (2.81) означает выделение одной независимой частицы из всего газа, при этом остальные частицы рассматриваются как термостат.

Частица совершает независимые движения: поступательное, вращательное, колебательное и внутренние. Гамильтониан является суммой гамильтонианов отдельных движений

$$H_1 = H_{1, \text{пост}} + H_{1, \text{вращ}} + H_{1, \text{колеб}} + H_{1, \text{внутр}}.$$

Из (2.81) находим

$$Z_1 = Z_{1, \text{пост}} Z_{1, \text{вращ}} Z_{1, \text{колеб}} Z_{1, \text{внутр}}. \quad (2.82)$$

Для газа из  $N$  частиц

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$

Для поступательного движения далее получено (П.3.2)

$$Z_{1, \text{пост}}(V, T) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (2.83)$$

Для вращения и колебания двухатомной молекулы с моментом инерции  $J$  и частотой собственного колебания  $\omega$  далее найдено (П.3.8) – (П.3.10)

$$Z_{1, \text{вращ}}(T) = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = \frac{JkT}{\hbar^2}, \quad (2.84)$$

$$Z_{1, \text{колеб}}(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}. \quad (2.85)$$

**Распределение микросостояний частицы по фазовому пространству.** Выделяем одну частицу газа, рассматривая остальные как термостат. Из (2.77)

$$w(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT},$$

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX$$

получаем плотность вероятности и вероятность обнаружения микросостояния частицы в фазовом пространстве

$$w_1(X) = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X)/kT},$$

$$dW_1(X) = w_1(X) dX = \frac{1}{Z_1} e^{-H_1(X)/kT} dX. \quad (2.86)$$

**Физический смысл  $T$ .** Докажем, что параметр  $T$  в каноническом распределении является температурой. Используем *общее начало термодинамики – если температура систем одинаковая, то приведение систем в тепловой контакт не изменяет их макросостояний*. До контакта систем  $i=1, 2$  их функции распределения (2.75)

$$w(X_i) = \exp \left[ \frac{F_i - H_i(X_i)}{kT_i} \right].$$

В момент контакта в силу независимости систем общее распределение по теореме умножения вероятностей равно

$$w_{t=0}(X_1, X_2) = w(X_1) w(X_2) =$$

$$= \exp \left( \frac{F_1}{kT_1} + \frac{F_2}{kT_2} \right) \exp \left[ - \left( \frac{H_1(X_1)}{kT_1} + \frac{H_2(X_2)}{kT_2} \right) \right].$$

С течением времени, гораздо меньшем времени теплообмена с окружением, системы перемешиваются за счет броуновского движения. Гамильтонианы изменяются, их сумма сохраняется  $H_1(X_1) + H_2(X_2) = H(X_1, X_2)$ . Если температуры систем были одинаковыми, то распределение, определяющее их макросостояния, не может меняться согласно общему началу термодинамики. Для рассматриваемой функции это выполняется при  $T_1 = T_2 \equiv T$ . Следовательно,  $T$  – температура.

### Распределение микросостояний по энергии

**Распределение состояний газа по энергии.** Элемент объема фазового пространства газа выражаем через энергетическую плотность состояний и интервал энергии

$$dX = g_N(E) dE.$$

В каноническом распределении (2.76) и (2.77)

$$dW(X) = w(X) dX = e^{\frac{F-H(X)}{kT}} dX = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX$$

заменяем гамильтониан  $H$  на энергию  $E$ . Для газа с температурой  $T$  получаем **вероятность обнаружения микросостояний с энергией в интервале**  $(E, E + dE)$

$$dW(E) = e^{(F-E)/kT} g_N(E) dE = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} g_N(E) dE. \quad (2.87)$$

Нормировка вероятности

$$\int dW(E) = 1$$

дает статистический интеграл газа

$$Z(T, N) = \int_0^{\infty} e^{-E/kT} g_N(E) dE. \quad (2.88)$$

Для макроскопической системы относительная флуктуация энергии обратно пропорциональна корню квадратному числу частиц согласно (П.1.2)

$$\frac{\delta E}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}},$$

тогда функция распределения состояний газа по энергии

$$w(E) \equiv \frac{dW(E)}{dE} = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} g_N(E)$$

имеет резкий максимум при среднем значении энергии. В результате каноническое распределение по энергии совпадает с микроканоническим распределением, имеющим вид дельта-функции.

**Распределение состояний частицы по энергии.** Выделяем в газе частицу, остальные частицы рассматриваем как термостат. В (2.87) полагаем  $N \rightarrow 1$ ,  $E \rightarrow \varepsilon$  и получаем

$$dW_1(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{N} = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.89)$$

где

$dW_1(\varepsilon)$  – вероятность обнаружения частицы с энергией в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ ;

$dN(\varepsilon)$  – число частиц с энергией в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ ;

$N$  – число частиц газа;

$g_1(\varepsilon)$  – энергетическая плотность состояний частицы.

Применяем (2.88)

$$Z(T, N) = \int_0^{\infty} e^{-E/kT} g_N(E) dE$$

к частице

$$Z_1(T) = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.90)$$

Следовательно, *статистический интеграл частицы связан с ее энергетической плотностью состояний преобразованием Лапласа*. В частности, для степенной зависимости  $g_1(\varepsilon) = a \varepsilon^b$  вычисляем интеграл и находим

$$Z_1(T) = a (kT)^{1+b} \Gamma(1+b). \quad (2.91a)$$

### Макрохарактеристики и статистический интеграл

Термодинамические характеристики газа – свободную энергию, внутреннюю энергию, давление и энтропию выразим через статистический интеграл. Покажем, что введенная величина  $F$  является свободной энергией.

**Свободная энергия**  $F(T, V, N)$  связана со статистическим интегралом согласно (2.79)

$$F = -kT \ln Z,$$

где

$$Z = \int e^{-H(X)/kT} dX,$$

$$Z = Z_1^N / N!.$$

Получаем

$$F = -kTN \ln \left( \frac{e}{N} Z_1 \right), \quad (2.91)$$

при  $N \gg 1$  использована формула Стирлинга

$$\ln N! \cong N \ln(N/e).$$

Подстановка (2.90)

$$Z_1(T) = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon$$

в (2.91) выражает термодинамическую величину через энергетический спектр частицы

$$F = -kTN \ln \left( \frac{e}{N} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon \right), \quad (2.92)$$

где  $g_1(\varepsilon)$  – энергетическая плотность состояний частицы.

**Внутренняя энергия**  $U(S, V, N)$  определяется средним по фазовому ансамблю значением полной энергии системы

$$U \equiv \bar{H} \equiv \int H(X) dW(X).$$

Используем каноническое распределение (2.77)

$$dW(X) = \frac{1}{Z} e^{-H(X)/kT} dX$$

и статистический интеграл (2.78)

$$Z(V, T) = \int e^{-H(X)/kT} dX.$$

Находим

$$U = \frac{\int H(X) e^{-H/kT} dX}{\int e^{-H/kT} dX}.$$

Интеграл в числителе выражаем через интеграл в знаменателе путем дифференцирования по параметру  $(-1/kT)$

$$\int H(X) e^{-H/kT} dX = \frac{\partial}{\partial(-1/kT)} \int e^{-H/kT} dX = -\frac{\partial Z}{\partial(1/kT)}.$$

Учитываем

$$\frac{\partial}{\partial(1/kT)} = \frac{\partial T}{\partial(1/kT)} \frac{\partial}{\partial T} = \left[ \frac{\partial(1/kT)}{\partial T} \right]^{-1} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}.$$

Получаем выражение внутренней энергии газа через статистический интеграл газа

$$U = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (2.93)$$

Среднюю энергию частицы  $\bar{\varepsilon} \equiv \frac{U}{N}$  выразим через статистический интеграл частицы  $Z_1$ . Используем (2.80)

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!},$$



$$\ln Z = N \ln Z_1 - \ln N!,$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T},$$

и из (2.93) находим

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{U}{N} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}. \quad (2.94)$$

Выражения для энергии газа (2.93) и частицы (2.94) идентичны.

В (2.94) подставляем (2.90)

$$Z_1 = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon,$$

получаем

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.94a)$$

$$U = N \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (2.95)$$

В результате средняя энергия частицы и внутренняя энергия газа выражены через энергетический спектр частицы  $g_1(\varepsilon)$ .

Сравниваем (2.94a) с определением среднего

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon w(\varepsilon) d\varepsilon,$$

Получаем, что  $e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) \equiv w(\varepsilon)$  – вероятность для энергии частицы находится в единичном интервале около значения  $\varepsilon$ . Поскольку  $g_1(\varepsilon)$  – число уровней в единичном интервале энергии около значения  $\varepsilon$ , тогда

$$e^{-\varepsilon/kT}$$

– *вероятность заполнения частицей уровня с энергией  $\varepsilon$  при температуре  $T$ . С увеличением энергии степень заселенности уровня частицами уменьшается.*

**Уравнение Гиббса–Гельмгольца** в термодинамике связывает внутреннюю энергию  $U$  со свободной энергией  $F$ . Получим уравнение, используя связь обеих энергий со статистическим интегралом.

Выражаем статистический интеграл из (2.79)

$$\ln Z = -\frac{1}{k} \frac{F}{T},$$

подставляем в (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T},$$

находим *уравнение Гиббса–Гельмгольца в дифференциальной форме*

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.96)$$

Уравнение известно в термодинамике, следовательно, ранее введенная величина  $F$  является свободной энергией газа. В (2.96) внутренняя энергия выражена через свободную энергию. Получим обратное соотношение.

В первом равенстве (2.96) перегруппировываем сомножители

$$d \left( \frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} dT.$$

Интегрируем в пределах  $(0, T)$ , учитываем  $F/T|_{T \rightarrow 0} = 0$ , и выражаем свободную энергию через внутреннюю энергию

$$F = -T \int_0^T \frac{U(T')}{T'^2} dT'. \quad (2.97)$$

Получено *уравнение Гиббса–Гельмгольца в интегральной форме*.

Найдем выражение и статистический смысл давления и энтропии на основе канонического распределения.

**Давление.** В формулу термодинамики (2.44)

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

подставляем (2.79)

$$F = -kT \ln Z$$

и выражаем давление через статистический интеграл

$$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = nkT \frac{V}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}, \quad (2.98)$$

где  $n = N/V$  – концентрация частиц. В последнем равенстве использовано

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V},$$

При отсутствии внешнего поля энергия частицы не зависит от координат. Из (2.26) при  $\varepsilon = s p^t$  находим

$$g_1(\varepsilon, V) = \frac{2\pi^{f/2}}{t \tilde{A}(f/2)} \frac{V}{h^f s^{f/t}} \varepsilon^{-1+f/t}, \quad V_f \equiv V.$$

Из (2.90)

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} g_1(\varepsilon) d\varepsilon$$

получаем

$$\frac{\partial Z_1}{\partial V} = \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \frac{\partial g_1(\varepsilon)}{\partial V} d\varepsilon = \frac{Z_1}{V},$$

где учтено

$$\frac{\partial g_1}{\partial V} = \frac{g_1}{V}.$$

Выражение (2.98)

$$P = nkT \frac{V}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial V}$$

дает уравнение идеального газа

$$P = nkT. \quad (2.99)$$

**Энтропия.** В формулу термодинамики (2.45)

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

подставляем (2.79)

$$F = -kT \ln Z$$

и выражаем энтропию через статистический интеграл

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = k \ln Z + \frac{U}{T}, \quad (2.100)$$

где учтено (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}.$$

Для системы и ее независимых подсистем 1 и 2 выполняется

$$Z_{\text{нез.}} = Z_1 Z_2,$$

$$\ln Z_{\text{нез.}} = \ln Z_1 + \ln Z_2.$$

Получаем:  
из (2.79)

$$F = -kT \ln Z = F_1 + F_2,$$

из (2.93)

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = U_1 + U_2$$

и из (2.100)

$$S = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) = S_1 + S_2.$$

Следовательно, для статистически независимых подсистем и видов движений *свободная энергия, внутренняя энергия и энтропия являются аддитивными величинами.*

**Статистический смысл энтропии** в рамках канонического распределения. Используем внутреннюю энергию

$$U \equiv \overline{H(X)} \equiv \int H(X) w(X) dX$$

и функцию распределения (2.75)

$$w(X) = e^{\frac{F - H(X)}{kT}}$$

с условием нормировки

$$\int e^{\frac{F - H(X)}{kT}} dX = 1.$$

Результаты подставляем в формулу термодинамики (2.39) для энтропии

$$S = \frac{U - F}{T} = -k \frac{F - \overline{H(X)}}{kT} = -k \frac{\overline{F - H}}{kT}.$$

Используя усреднение  $\overline{f(X)} \equiv \int f(X) w(X) dX$  на основе канонического распределения (2.75)

$$w(X) = e^{\frac{F - H(X)}{kT}},$$

находим

$$S = -k \int \frac{F - H(X)}{kT} e^{\frac{F - H(X)}{kT}} dX.$$

Получаем **формулу Больцмана** (1872 г.)

$$S = -k \int w \ln w dX = -k \overline{\ln w(X)}. \quad (2.101)$$

**Энтропия пропорциональна среднему по фазовому ансамблю от логарифма плотности вероятности реализации микросостояний.**



Людвиг Больцман (1844–1906)

При приближении системы к состоянию равновесия уменьшается ее упорядоченность, увеличивается число микросостояний, реализующих ее макросостояние

$$\int dX = \Delta X .$$

Согласно условию нормировки вероятности

$$\int w(X) dX = \bar{w} \Delta X = 1$$

среднее значение функции распределения обратно объему фазового ансамбля

$$\bar{w} = (\Delta X)^{-1} .$$

При приближении к состоянию равновесия растет  $\Delta X$ , уменьшается  $\bar{w}$ , тогда согласно (2.101)

$$S = -k \overline{\ln w(X)}$$

энтропия увеличивается. **В равновесном состоянии число микросостояний и энтропия достигают максимума. Энтропия является мерой хаотичности состояния системы.**

С учетом

$$\bar{w} = (\Delta X)^{-1}$$

из

$$S = -k \overline{\ln w(X)}$$

находим

$$S = k \ln \Delta X . \quad (2.102)$$

**Энтропия пропорциональна логарифму числа микросостояний системы.** Этот результат (2.71) был получен в рамках микроканонического распределения.

## Принцип Ландауэра

Преобразование информации связано с затратой энергии. Найдем минимальную энергию, необходимую для стирания или получения бита информации. Эта энергия выделяется в преобразователе в виде тепла. При больших объемах преобразуемой информации отвод тепла из преобразователя является важной технической проблемой.

Рассмотрим ящик, содержащий частицу и имеющий в середине съемную перегородку, разделяющую половины ящика 1 и 2, показанные на рис. 2.12,а. Если в начальный момент частица оказалась в половине 1 ящика, то вероятности обнаружения частицы в ящиках  $w_1 = 1$ ,  $w_2 = 0$ .

**Количество информации о частице**, то есть мера уменьшения неопределенности нашего знания об объекте, равна **1 бит**.

Вынимаем перегородку, что соответствует рис. 2.12,б. В силу симметрии половин ящика по истечении времени релаксации получаем  $w_3 = w_4 = 1/2$ . Информация о положении частицы потеряна полностью и равна **0 бит**. Найдем изменение энтропии системы и минимальное количества энергии, связанной с этим процессом.

Для изолированных объемов фазовое пространство системы распадается на независимые подпространства. Энтропия аддитивна и формула Больцмана (2.101)

$$S = -k \int w \ln w dX$$

получает вид

$$S = -k \sum_i w_i \ln w_i, \quad (\text{П.3.16})$$

где  $w_i$  – вероятность обнаружения частицы в объеме с номером  $i$ .

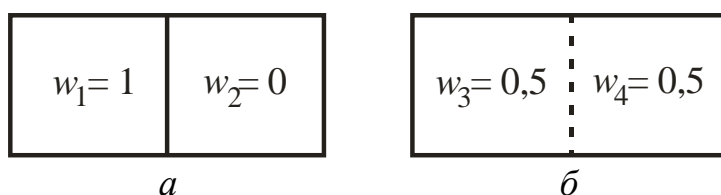


Рис. 2.12. Частица в ящике с перегородкой (а), и без нее (б)

Для состояний на рис. 2.12 а и б находим

$$S_a = -k \sum_{i=1,2} w_i \ln w_i = 0,$$

$$S_b = -k \sum_{i=3,4} w_i \ln w_i = k \ln 2.$$

При изотермическом равновесном переходе между состояниями увеличение энтропии по определению пропорционально количеству рассеянного тепла

$$\Delta S = S_{\dot{a}} - S_{\dot{a}} = k \ln 2 = \frac{\Delta Q}{T},$$

откуда

$$\Delta Q = kT \ln 2. \quad (\text{П.3.17})$$

В результате выполняется *принцип Ландауэра* (1961 г.) – *стирание бита информации приводит к рассеянию энергии  $kT \ln 2$  в окружающую среду с температурой  $T$* . При  $T = 300 \text{ К}$  получаем

$$\Delta Q \approx 0,7 kT = 0,0178 \text{ эВ}.$$

Чем больше физических элементов, связанных с преобразованием информации, тем больше энергия переключения. Реальные затраты энергии на стирание или создание бита информации в компьютерах выпуска 2007 г. с характерным размером затвора транзистора 60 нм составляют

$$\Delta Q \sim 2500 \text{ эВ} \sim 10^5 kT.$$

К 2030 г. ожидается размер затвора 3 нм и

$$\Delta Q = 0,078 \text{ эВ} \sim 3kT.$$

Другие смыслы величины

$$kT \ln 2$$

- минимальная энергия, затрачиваемая на создание бита информации;
- минимальная высота барьера, необходимая для разделения двух состояний электрона, или другого носителя информации;
- нижний предел для энергии реального процесса преобразования информации, как показано экспериментально (Nature (2012) **483**, 187).

С учетом большого количества преобразуемой компьютером информации результат (П.3.17) имеет важные технические приложения, поэтому получил собственное имя в честь Ландауэра.

До Ландауэра этот результат получил в 1949 г. фон Нейман – американский математик, установивший основные принципы работы компьютера и математические основы квантовой механики.



Рольф Ландауэр  
(1927–1999)



Джон фон Нейман  
(1903–1957)

Учет квантовых эффектов для частицы массой  $m$  в ящике размером  $l$  обобщает (П.3.17) в виде

$$\Delta Q = kT \ln 2 + \frac{\hbar^2}{8ml^2} (\ln 2)^2. \quad (\text{П.3.17a})$$

Отклонение от формулы Ландауэра при  $T = 300 \text{ К}$  существенно при размере затвора  $l < 1 \text{ нм}$ . При низкой температуре второе слагаемое существенно и при больших  $l$ .

### Статистический интеграл поступательного движения и макрохарактеристики газа

Идеальный газ из  $N$  микрочастиц находится в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Найдём статистический интеграл поступательного движения газа, внутреннюю энергию и давление.

#### 1. Статистический интеграл частицы

Используем

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X_1)/kT} dX_1,$$

$$dX_1 = \frac{1}{h^3} d^3r dp_x dp_y dp_z,$$

и гамильтониан поступательного движения материальной точки

$$H_1 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Подстановка дает

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{-1}{2mkT} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \right] dp_x dp_y dp_z \int_V d^3r =$$



$$= \frac{V}{h^3} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{1x}^2}{2mkT}\right) dp_x \right]^3.$$

Учтено, что координаты и разные проекции импульса разделены. И использовано

$$\int_V d^3r = V.$$

Последний интеграл в квадратных скобках является интегралом Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a},$$

и равен  $(2\pi mkT)^{1/2}$ . Получаем **статистический интеграл поступательного движения частицы** (2.22)

$$Z_{1,\text{пост}} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (\text{П.3.1})$$

С учетом

$$Z = Z_1^N / N!$$

находим **статистический интеграл поступательного движения газа**

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}.$$

## 2. Внутренняя энергия газа

Вычисляем (2.26)

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

Из  $Z = Z_1^N / N!$  находим

$$\ln Z = N \ln Z_1 - \ln N!,$$

тогда

$$U = kT^2 N \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{П.3.1a})$$

средняя энергия частицы

$$\bar{\varepsilon} \equiv \frac{U}{N} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{П.3.1б})$$

Для газа

$$Z_{\text{пост}} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}$$

выполняется

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} &= \frac{3}{2} \frac{N}{T}, \\ \frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial V} &= \frac{N}{V}. \end{aligned} \quad (\text{П.3.1в})$$

Тогда из (П.2.26)

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V$$

получаем

$$\begin{aligned} U &\equiv N \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} N kT, \\ \bar{\varepsilon} &= \frac{3}{2} kT. \end{aligned}$$

Результат совпадает с выражением, найденным из микроканонического распределения, а также с известной формулой термодинамики идеального газа.

### 3. Давление газа

Из (2.98)

$$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

и (П.3.1в)

$$\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial V} = \frac{N}{V}$$

находим

$$P = kT \frac{N}{V}$$

и получаем **уравнение идеального газа**  $PV = NkT$ .

## Статистический интеграл колебательного движения

В двухатомной молекуле происходят колебания атомов с частотой  $\omega$  вдоль оси молекулы. Найдем статистический интеграл колебаний при температуре  $T$ .

Молекула является линейным гармоническим осциллятором и описывается гамильтонианом

$$H_1(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Подстановка в (2.17)

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X)/kT} dX_1, \quad dX_1 = \frac{1}{h} dx dp$$

дает

$$Z_{1,\text{колеб}} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2kT} x^2\right) dx.$$

Используем интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a},$$

получаем для интегралов соответственно

$$\sqrt{2\pi mkT}, \quad \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}.$$

В результате *статистический интеграл колебательного движения молекулы из разных атомов* (2.23)

$$Z_{1,\text{колеб}}(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}. \quad (\text{П.3.5})$$

Для одинаковых атомов с учетом их тождественности используем

$$dX_1 = \frac{1}{2!h} dx dp,$$

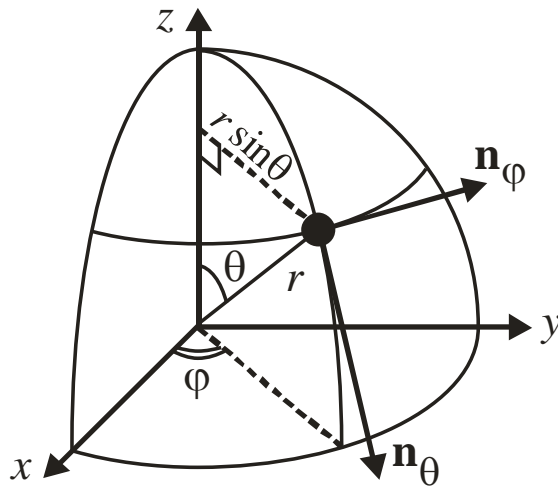
и получаем

$$Z_{1,\text{вращ}}(T) = \frac{kT}{2\hbar\omega}. \quad (\text{П.3.5a})$$

### Статистический интеграл вращательного движения

Молекула массой  $m$  состоит из двух одинаковых атомов, находящихся на расстоянии  $2r$ , и вращается вокруг центра масс. Найдём статистический интеграл вращений при температуре  $T$ .

При вращении изменяется угловое положение атомов. Используем сферические координаты с центром в точке симметрии молекулы. На рисунке черный круг – атом, второй атом в симметричной точке не показан.



При вращении изменяются углы  $\varphi$  и  $\theta$ , атом движется по окружностям с радиусами, соответственно,  $r \sin \theta$  и  $r$ . Линейная скорость равна произведению радиуса на угловую скорость

$$\text{вдоль } \mathbf{n}_\varphi: v_\varphi = r \sin \theta \frac{d\varphi}{dt},$$

$$\text{вдоль } \mathbf{n}_\theta: v_\theta = r \frac{d\theta}{dt}.$$

Обобщенными координатами фазового пространства являются углы  $\varphi$  и  $\theta$ . Для нахождения обобщенных импульсов, соответствующих этим координатам, воспользуемся **уравнением Лагранжа**, связывающим импульс со скоростью

$$p = \frac{\partial L}{\partial (dq / dt)}.$$



Жозеф Луи Лагранж (1736–1865)

**Функция Лагранжа**

$$L\left(q, \frac{dq}{dt}\right)$$

зависит от координат и скоростей. При отсутствии потенциальной энергии функция Лагранжа равна кинетической энергии. Для двухатомной молекулы с **моментом инерции**  $J = mr^2$  относительно прямой, перпендикулярной к оси молекулы и проходящей через центр масс, находим

$$L\left(\theta, \varphi, \frac{d\varphi}{dt}, \frac{d\theta}{dt}\right) = E^{kin} = \frac{m}{2}(v_\theta^2 + v_\varphi^2) = \frac{J}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right].$$

Получаем угловые импульсы

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial(d\theta/dt)} = J \frac{d\theta}{dt},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial(d\varphi/dt)} = J \sin^2\theta \frac{d\varphi}{dt}.$$

Угловые скорости выражаем через угловые импульсы

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{J} p_\theta,$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{J \sin^2\theta} p_\varphi.$$

Результаты подставляем формулу кинетической энергии

$$E^{kin} = \frac{J}{2}\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2\right],$$

находим гамильтониан вращательного движения

$$H_{\text{вращ}}(\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi) = \frac{1}{2J} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \right).$$

Вычисляем статистический интеграл частицы (2.17)

$$Z_1 = \int e^{-H_1(X)/kT} dX_1,$$

где

$$dX_1 = \frac{1}{2! h^2} d\varphi d\theta dp_\varphi dp_\theta,$$

получает вид

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{1}{2!h^2} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{p_\phi^2}{2JkT \sin^2 \theta}\right) dp_\phi \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{p_\theta^2}{2JkT}\right) dp_\theta \int_0^{2\pi} d\phi .$$

Интегрируем вначале по  $\phi$ , затем по  $p_\theta$ ,  $p_\phi$  и по  $\theta$ . Интегралы по  $p_\theta$  и по  $p_\phi$  являются интегралами Пуассона

$$\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2/a} dx = \sqrt{\pi a} .$$

Находим

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{1}{2h^2} 2\pi (2\pi JkT)^{1/2} (2\pi JkT)^{1/2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta ,$$

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2 .$$

В результате **статистический интеграл вращательного движения молекулы**

$$Z_{1,\text{вращ}} = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2} = \frac{JkT}{\hbar^2} . \quad (\text{П.3.6})$$

### Теорема Бора – Ван-Лёвен

**Система зарядов, подчиняющаяся классической физике, не проявляет магнитных свойств.** Теорему доказал Бор в 1911 г. и независимо мисс Хендрика Йоханна Ван Лёвен в 1919 г.



Нильс Бор (1885–1962)

#### Доказательство

Используем гамильтониан системы зарядов  $e_i$ , где  $i=1,2,\dots,N$ , в электромагнитном поле

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} [\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2 + \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i),$$

где

$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$  – векторный потенциал магнитного поля в точке нахождения заряда  $e_i$ , учитывающий магнитное взаимодействие заряда;

$U(\mathbf{r}_i)$  – электрическая потенциальная энергия заряда  $e_i$ .

Вычисляем статистический интеграл системы

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} dX = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_i)}{kT}} d^3 r_i \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{[\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2mkT}} d^3 p_i.$$

В интеграле по импульсам заменяем переменную интегрирования

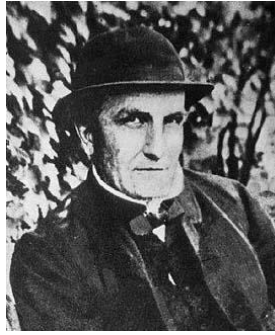
$$\mathbf{p}_i - e_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{p}'_i.$$

Благодаря бесконечным пределам статистический интеграл оказывается не зависящим от магнитного поля, следовательно, макрохарактеристики газа не зависят от магнитного поля. В результате классический газ зарядов не обладает магнитными свойствами.

Теорема не выполняется, если энергия взаимодействия  $U$  зависит от импульсов зарядов. В этом случае замена переменных сохранит магнитное поле. Теорема не применима для частиц, проявляющих квантовые свойства.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ

Равновесный газ с фиксированными  $V, N, T$  обменивается энергией с термостатом. Микросостояния газа имеют разные энергии, энергия частицы с течением времени хаотически меняется. Макросостояние не зависит от времени, средняя тепловая энергия частицы газа постоянна, зависит от температуры, от числа степеней свободы частицы и от ее гамильтониана. **Если степени свободы частицы входят в гамильтониан симметрично, то на каждую степень свободы приходится одинаковая тепловая энергия, пропорциональная температуре.** Теорему предложил Уотерстон в 1845 г., количественное выражение дал Максвелл в 1860 г. и Больцман в 1868 г. Теорема не применима для квантовых систем.



Джон Джеймс Уотерстон (1811–1883)



Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879)



Людвиг Больцман (1844–1906)

Используя гамильтониан, найдем средние значения кинетической, потенциальной и полной энергии частицы, вызванные тепловой энергией.

**Гамильтониан частицы** с  $f$  степенями свободы включает кинетическую энергию, зависящую от модуля проекций импульса, и потенциальную энергию, зависящую от проекций координаты. Считаем зависимости степенными, тогда

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} \varepsilon_{kin,i} + \sum_{j=1}^{\beta} \varepsilon_{pot,j} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t, \quad (2.103)$$

где

$\alpha \leq f$  – число активизированных степеней свободы с кинетической энергией  $\varepsilon_{kin,i}$  и с импульсами в пределах  $-\infty < p_i < \infty$ ;  $a_i > 0$ ;

$\beta \leq f$  – число активизированных степеней свободы с потенциальной энергией  $\varepsilon_{pot,j}$  и с координатами в пределах  $0 < q_j < \infty$ ;  $b_j > 0$ .



Получим средние по фазовому ансамблю значения кинетической, потенциальной и полной энергии частицы при температуре  $T$ .

**Средняя энергия частицы** равна среднему значению гамильтониана по фазовому ансамблю и выражается через статистический интеграл согласно (2.94)

$$\bar{\varepsilon} = \overline{H_1} = \sum_i \overline{\varepsilon_{kin,i}} + \sum_j \overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1. \quad (2.104)$$

В статистическом интеграле (2.81)

$$h^f Z_1 = \int \dots \int e^{-H_1/kT} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

с гамильтонианом (2.103)

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t$$

интегралы в количестве  $2f$  разделяются. Получаем произведение интегралов для каждой активизированной степени свободы

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \prod_i K_i \prod_j P_j,$$

где кинетическая и потенциальная составляющие статистического интеграла частицы равны

$$K_i \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_i |p_i|^s / kT} dp_i = 2 \int_0^{\infty} e^{-a_i p_i^s / kT} dp_i,$$

$$P_j \equiv \int_0^{\infty} e^{-b_j q_j^t / kT} dq_j. \quad (2.105)$$

Используем

$$\int_0^{\infty} e^{-dx^c} dx = \frac{1}{cd^{1/c}} \Gamma\left(\frac{1}{c}\right),$$

где  $c \neq -1/n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ , вычисляем интегралы

$$K_i = \frac{2}{s a_i^{1/s}} (kT)^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right),$$

$$P_j = \frac{1}{t b_j^{1/t}} (kT)^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right),$$

где  $s, t \neq -1/n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . С учетом

$$Z_1 = \frac{1}{h^f} \prod_i K_i \prod_j P_j,$$

$$\ln Z_1 = \sum_i \ln K_i + \sum_j \ln P_j - f \ln h,$$

из (2.104)

$$\sum_i \overline{\varepsilon_{kin,i}} + \sum_j \overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_1$$

находим

$$\sum_i \overline{\varepsilon_{kin,i}} + \sum_j \overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \left( \sum_i \frac{\partial}{\partial T} \ln K_i + \sum_j \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j \right).$$

Разделяем вклады разных видов энергии и степеней свободы

$$\overline{\varepsilon_{kin,i}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_i,$$

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j. \quad (2.106)$$

Величины

$$K_i = \frac{2}{s a_i^{1/s}} (kT)^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right),$$

$$P_j = \frac{1}{t b_j^{1/t}} (kT)^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right),$$

логарифмируем

$$\ln K_i = \frac{1}{s} \ln T + c, \quad c \equiv \ln \left[ \frac{2}{s a_i^{1/s}} k^{1/s} \Gamma\left(\frac{1}{s}\right) \right],$$

$$\ln P_j = \frac{1}{t} \ln T + d, \quad d \equiv \ln \left[ \frac{1}{t b_j^{1/t}} k^{1/t} \Gamma\left(\frac{1}{t}\right) \right],$$

дифференцируем и получаем

$$\overline{\varepsilon_{kin,i}} = a_i |p_i|^s = \frac{1}{s} kT,$$

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b_j \overline{q_j^t} = \frac{1}{t} kT.$$

Величины  $\overline{\varepsilon_{kin,i}}$  и  $\overline{\varepsilon_{pot,j}}$  не зависят от  $i$  и  $j$ , следовательно, выполняется теорема о равном распределении тепловой энергии по активизированным степеням свободы частицы. Учитываем все степени свободы

$$\overline{\varepsilon_{pot}} = \sum_{j=1}^{\beta} \overline{\varepsilon_{pot,j}} = \beta \overline{\varepsilon_{pot,j}},$$

$$\overline{\varepsilon_{kin}} = \sum_{i=1}^{\alpha} \overline{\varepsilon_{kin,i}} = \alpha \overline{\varepsilon_{kin,i}}.$$

В результате *средние значения потенциальной, кинетической и полной энергий частицы пропорциональны температуре*

$$\overline{\varepsilon_{pot}} = \frac{\beta}{t} kT,$$

$$\overline{\varepsilon_{kin}} = \frac{\alpha}{s} kT,$$

$$\overline{\varepsilon} = \left( \frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t} \right) kT. \quad (2.107)$$

Рассмотрим другой частный случай теоремы.

**Газ в ограниченном объеме.** Если координата ограничена конечным интервалом  $0 \leq q_j \leq q_{j,1}$ , то потенциальная составляющая статистического интеграла частицы (2.105) для оси  $j$  равна

$$P_j = \int_0^{q_{j,1}} e^{-b_j q_j^t / kT} dq_j.$$

Результат  $\overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT / t$  из (2.107) не применим, выражение  $\overline{\varepsilon_{kin,i}} = kT / s$  можно использовать, если  $-\infty < p_i < \infty$ .

Найдем среднюю потенциальную энергию частицы для газа в сосуде размером  $A$  по оси  $j$ , вдоль которой действует однородное потенциальное поле

$$\varepsilon_{pot,j} = b x,$$

например, электрическое или гравитационное. Верхний предел интеграла  $q_{j,1} = A > 0$ , тогда

$$P_j = \int_0^A e^{-bx/kT} dx = \frac{kT}{b} \left( 1 - e^{-bA/kT} \right).$$

Из (2.106)

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P_j$$

находим среднюю потенциальную энергию частицы при температуре  $T$

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b\bar{x} = kT - \frac{bA}{e^{bA/kT} - 1}. \quad (2.108)$$

Тепловое движение разбрасывает частицы газа равномерно по всему объему сосуда. Этому противодействует внешнее поле, действующее на частицу с силой

$$f_x = -\frac{d\varepsilon_{pot,j}}{dx} = -b,$$

направленной при  $b > 0$  в сторону уменьшения координаты  $x$ .

При низкой температуре силовое действие преобладает над тепловой энергией  $bA \gg kT$ , тогда из (2.108) получаем

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b\bar{x} = kT \ll bA. \quad (2.109)$$

Следовательно,  $\bar{x} \ll A$ , частицы под действием силы оказываются около стенки сосуда при  $x=0$ . Стенку при  $x=A$  можно считать расположенной на бесконечности и результат (2.109) совпадает с (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{pot}} = \frac{\beta}{t} kT$$

при  $\beta = t = 1$ .

С увеличением температуры тепловое движение растет и средняя координата увеличивается. При высокой температуре  $bA/kT \equiv \varepsilon \ll 1$  используем разложение

$$e^\varepsilon \cong 1 + \varepsilon + \varepsilon^2/2,$$

и из (2.108)

$$\overline{\varepsilon_{pot,j}} = b\bar{x} = kT - \frac{bA}{e^{bA/kT} - 1}$$

находим

$$b\bar{x} = bA/2 \ll kT, \quad (2.110)$$

тогда

$$\bar{x} = A/2.$$

При  $kT \gg bA$  тепловое движение преобладает над силовым полем и разбрасывает частицы с равной вероятностью по всему объему, среднее положение частицы совпадает с серединой сосуда.

## ПРИМЕРЫ

### 1. Средняя кинетическая энергия свободной частицы при температуре $T$ .

Частица трехмерного газа при температуре  $T$  движется поступательно вдоль оси  $i = x, y, z$ . Составляющая кинетической энергии

$$\varepsilon_{\text{кин},i} = \frac{1}{2m} p_i^2, \quad -\infty < p_i < \infty.$$

Сравниваем с (2.103)

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s,$$

находим

$$\alpha = 1, \quad s = 2, \quad a_i = \frac{1}{2m}.$$

Из (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT$$

получаем

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин},i}} = \frac{1}{2} kT. \quad (\text{П.4.1})$$

*Для классического равновесного газа при температуре  $T$  на каждую поступательную степень свободы частицы приходится тепловая кинетическая энергия*

$$\frac{1}{2} kT.$$

### 2. Средняя энергия линейного гармонического осциллятора при температуре $T$ .

Гамильтониан

$$H_1(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad -\infty < x, p < \infty,$$

сравниваем с (2.108)

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j |q_j|^t,$$

получаем

$$\alpha = \beta = 1, \quad s = t = 2.$$

Из (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{\beta}{t} kT, \quad \overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT, \quad \bar{\varepsilon} = \left( \frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t} \right) kT$$

находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{1}{2} kT,$$

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{1}{2} kT,$$

$$\bar{\varepsilon} = kT. \quad (\text{П.4.1a})$$

**На линейное гармоническое колебание при температуре  $T$  приходится тепловая энергия  $kT$ , которая складывается из кинетической и потенциальной энергий.**

### **Молярная теплоемкость трехмерного, двухмерного и одномерного простого тела при температуре $T$ .**

Простое вещество состоит из атомов одного химического элемента. Кристаллическая трехмерная решетка удерживает атом в узле потенциальным полем. Узел является трехмерным гармоническим осциллятором с гамильтонианом

$$H_1 = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + \frac{p_z^2}{2m_z} + ax^2 + by^2 + cz^2.$$

Сравниваем с гамильтонианом (2.103) из теоремы о распределении энергии

$$H_1 = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^t,$$

находим параметры

$$\alpha = \beta = 3, \quad s = t = 2.$$

Из (2.107) получаем среднюю тепловую энергию атома

$$\bar{\varepsilon} = \left( \frac{\alpha}{s} + \frac{\beta}{t} \right) kT = 3kT.$$

Число узлов в моле кристалла равно числу Авогадро  $N_A$ . Внутренняя энергия моля

$$U_M = \bar{\epsilon} N_A = 3kN_A T = 3RT ,$$

где  $R = kN_A$  – универсальная газовая постоянная. Молярная теплоемкость

$$(C_V)_M = \frac{dU_M}{dT} = 3R . \quad (\text{П.4.2})$$

**Простые твердые тела обладают одинаковой, не зависящей от температуры молярной теплоемкостью – закон Дюлонга и Пти (1819 г.).** Закон не применим при низкой температуре и для объектов, где существенны квантовые явления.



Пьер Дюлонг  
(1785–1838)



Алексиз Пти  
(1791–1820)

**Пленка атомарной толщины** образует двухмерную кристаллическую решетку, тогда

$$\alpha = \beta = 2, \quad s = t = 2, \quad \bar{\epsilon} = 2kT .$$

Закон Дюлонга и Пти получает вид

$$(C_V)_M = 2R .$$

**Проволока атомарной толщины** образует одномерную кристаллическую решетку, тогда

$$\alpha = \beta = 1, \quad s = t = 2, \quad \bar{\epsilon} = kT .$$

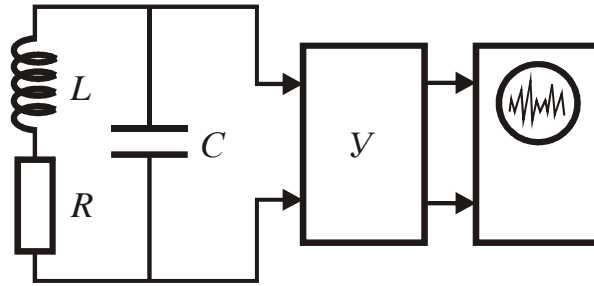
Молярная теплоемкость

$$(C_V)_M = R .$$

### **Тепловая флуктуация разности потенциалов на резисторе.**

Колебательный контур содержит резистор  $R$ , от лат. *resisto* – «сопротивляться». Внешний сигнал вызывает в контуре колебания. Напряжение с конденсатора  $C$  подается на усилитель сигналов  $U$  и далее на регистратор в виде осциллографа, как показано на рисунке. Усилитель имеет обратную связь и пропускает колебания с напряжением, превышающим некоторое пороговое значение. Оно является минимальным сигналом, который регистрирует устройство. Для устранения зашумленности полезного сигнала пороговое значение должно

превышать величину флуктуации напряжения, вызванную тепловым движением зарядов в резисторе. Найдем эту величину.



Колебательный контур  $LCR$  с усилителем  $Y$

Хаотическое движение электронов в резисторе  $R$  создает кратковременный ток, конденсатор заряжается, в контуре возникают колебания. Из определения емкости

$$C \equiv \frac{Q}{U}$$

получаем связь между среднеквадратичными значениями заряда и напряжения

$$\overline{Q^2} = C^2 \overline{U^2}.$$

**Электромеханическая аналогия** рассматривает заряд конденсатора как одномерный импульс, напряжение на конденсаторе – как скорость, емкость – как массу. Тогда энергия заряженного конденсатора является кинетической энергией

$$\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{Q^2}{2C}, \quad -\infty < Q < \infty.$$

Сравниваем с кинетической энергией, входящей в гамильтониан (2.103) теоремы

$$\sum_{i=1}^{\alpha} \varepsilon_{\text{кин},i} = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i |p_i|^s,$$

находим

$$\alpha = 1, \quad s = 2, \quad a_i = 1/2C.$$

Из теоремы (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{кин}}} = \frac{\alpha}{s} kT$$

получаем среднюю тепловую энергию колебательного контура

$$\overline{\frac{Q^2}{2C}} = \frac{1}{2} kT.$$



Находим среднее квадратичное напряжение на конденсаторе

$$\overline{U^2} = \frac{\overline{Q^2}}{C^2} = \frac{kT}{C}$$

и флуктуацию напряжения

$$\delta U \equiv \sqrt{\overline{U^2} - \bar{U}^2} = \sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{\frac{kT}{C}}.$$

**Чем выше температура и меньше емкость колебательного контура, тем больше флуктуация напряжения на конденсаторе.**

Параметры колебательного контура  $L, R, C$  выражаем через ширину частотной полосы пропускания сигнала  $\Delta\nu$  и реактивное сопротивление  $X$  контура

$$\Delta\nu = \frac{R}{2\pi L},$$

$$X = \frac{L}{RC} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \frac{1}{C}.$$

Мощность, передаваемая от контура к усилителю, достигает максимума при **согласованной нагрузке**, когда входное сопротивление потребителя, то есть усилителя  $R_1$ , равняется сопротивлению источника  $X$ . Получаем

$$\frac{1}{C} = 2\pi\Delta\nu R_1,$$

тогда

$$\overline{U^2} = \frac{kT}{C} = 2\pi\Delta\nu R_1 kT$$

и флуктуация напряжения

$$\delta U = \sqrt{\overline{U^2}} = \sqrt{2\pi kT R_1 \Delta\nu}. \quad (\text{П.4.3})$$

Для приемника с полосой пропускания  $\Delta\nu = 10 \text{ кГц}$ , с входным сопротивлением  $R_0 = 10 \text{ кОм}$  и температурой  $T = 290 \text{ К}$  получаем флуктуацию напряжения на входе усилителя  $\delta U = 1,6 \text{ мкВ}$ , что ограничивает его предельную чувствительность. **Для повышения чувствительности приемника необходимо снижать температуру резистора.**

Тепловые флуктуации напряжения на резисторе обнаружил экспериментально Джонсон в 1927 г. Он подключил резистор к входу усилителя, на выходе возникла флуктуация разности потенциалов.

Джонсон наблюдал, что в диапазоне акустических частот  $\nu = (10^2 - 10^4)$  Гц дисперсия разности потенциалов теплового шума пропорциональна сопротивлению и температуре резистора

$$D_U \sim RT.$$

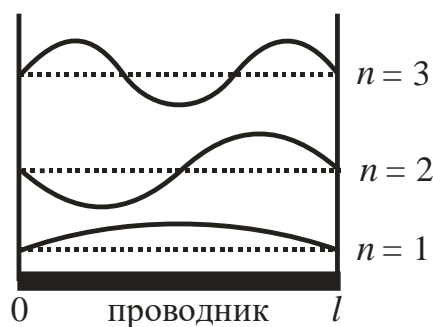
Результат согласуется с (П.4.3).



Джон Берtrand Джонсон  
(1887–1970)

### Флуктуационная ЭДС активного сопротивления.

Рассмотрим механизм возникновения электрических флуктуаций в проводнике длиной  $l$  с электронным типом электропроводности. Хаотические тепловые движения электронного газа разлагаем в ряд Фурье. Коллективные перемещения электронов вдоль проводника рассматриваем как стоячие волны смещений газа от равномерного распределения со всеми возможными длинами волн. На концах проводника электроны не выходят за его пределы и возникают узлы смещений. В результате продольные смещения газа имеют дискретный спектр и являются суммой стоячих волн  $n = 1, 2, 3, \dots$ , показанных на рисунке.



Стоячие волны смещений газа  
в проводнике

Смещения электронов создают разность потенциалов на концах проводника. Найдём флуктуацию напряжения, рассматривая волны как

линейные гармонические осцилляторы и учитывая, что при температуре  $T$  средняя тепловая энергия осциллятора равна  $kT$ .

Ищем число волн в интервале частот  $d\nu$ . Узлы на концах проводника означают, что на длине проводника  $l$  укладывается целое число полуволн  $n=1,2,\dots$ , тогда

$$n \frac{\lambda}{2} = l, \quad n = \frac{2l}{\lambda},$$

где  $\lambda$  – длина волны;  $n$  – число независимых волн в проводнике. С учетом двух проекций спина электрона получаем число волн в интервале частот  $(0, \nu)$

$$N = 2n = 2 \frac{2l}{\lambda} = \frac{4l}{V} \nu,$$

где  $\lambda = V / \nu$ ;  $V$  – скорость волны. Дифференцируем равенство и находим число волн в интервале частот  $d\nu$

$$dN = \frac{4l}{V} d\nu.$$

Каждая волна является линейным гармоническим осциллятором с тепловой энергией  $kT$ , тогда энергия  $dN$  волн

$$dE = kT dN = \frac{4lkT}{V} d\nu.$$

Время распространения волны по проводнику  $\tau = l/V$ , тепловая мощность перемещения электронов

$$dP = \frac{dE}{\tau} = 4kT d\nu$$

связана с ЭДС законом Джоуля–Ленца

$$dP = \frac{1}{R} \overline{\varepsilon_V^2} d\nu.$$

Для среднего квадрата фурье-компоненты флуктуационной ЭДС на частоте  $\nu$  получаем **формулу Найквиста**

$$\overline{\varepsilon_V^2} = 4kTR. \quad (\text{П.4.4})$$

Результат установил в 1928 г. Найквист – один из создателей теории информации.



Гарри Найквист (1889–1976)

При  $T \sim 300\text{ К}$  ЭДС слабо зависит от частоты и в спектре флуктуаций присутствуют все частоты – флуктуации имеют «белый спектр». Из (П.4.4) находим флуктуацию напряжения на концах проводника

$$\delta U = \sqrt{\varepsilon_v^2 \Delta \nu} = \sqrt{4kTR \Delta \nu}, \quad (\text{П.4.5})$$

где  $\Delta \nu$  – полоса частот, регистрируемая измерителем сигналов. Полученное выражение близко к результату (П.4.3)

$$\delta U = \sqrt{2\pi kT R_1 \Delta \nu}$$

из предыдущего примера с колебательным контуром. Формулы (П.4.3) и (П.4.5) применимы, если не существенны квантовые эффекты, то есть при относительно высокой температуре

$$kT > h\nu,$$

где  $\nu$  – максимальная частота в полосе  $\Delta \nu$ . При  $T \sim 300\text{ К}$  получаем  $\nu < 10^{13}\text{ Гц}$ . Из (П.4.5) следует, что **устройство, имеющее в своей электрической цепи диссипативный элемент – активное сопротивление, является источником теплового электрического шума. Система с чисто реактивными элементами не шумит.**

Полученные результаты являются следствием **флуктуационно-диссипационной теоремы**, которая утверждает в частности, что **если есть диссипация энергии, то существует и флуктуация энергии.**

### Средняя потенциальная энергия осциллятора

Гармонически колеблющаяся частица имеет потенциальную энергию, описываемую в общем случае полиномом второго порядка

$$u(x) = ax^2 + bx + c, \quad (\text{П.4.11})$$

где  $a > 0$ ;  $-\infty < x < \infty$  – смещение из положения равновесия. Тепловое движение вызывает смещения частицы и увеличивает ее потенциальную энергию. Найдем среднюю потенциальную энергию при температуре  $T$ .

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла (2.105)

$$P \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u(x)/kT} dx = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ax^2+bx+c)/kT} dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{a}} \exp \left[ \frac{1}{kT} \left( \frac{b^2}{4a} - c \right) \right],$$

где использовано

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-rx^2-sx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{r}} \exp \left( \frac{s^2}{4r} \right).$$

Получаем

$$\ln P = \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{kT} \left( \frac{b^2}{4a} - c \right) + \ln \sqrt{\frac{\pi k}{a}}.$$

Для средней потенциальной энергии (2.106)

$$\overline{\varepsilon_{i10}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln P$$

находим

$$\overline{\varepsilon_{i10}} = \frac{1}{2} kT + c - \frac{b^2}{4a}. \quad (\text{П.4.12})$$

При  $b = -2\sqrt{ac}$  потенциальная энергия получает сдвиг аргумента

$$u(x) = a(x - x_0)^2, \quad x_0 = \sqrt{c/a}. \quad (\text{П.4.13})$$

Положение равновесия частицы находится в точке  $x_0$ . Из (П.4.12) находим

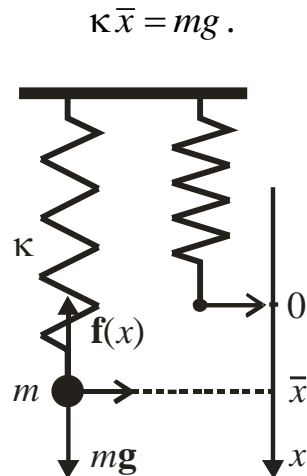
$$\overline{\varepsilon_{i10}} = kT / 2. \quad (\text{П.4.14})$$

Результат совпадает с (П.4.1а), который соответствует  $x_0 = 0$ . Следовательно, *смещение положения равновесия колеблющейся частицы под действием постоянной силы не изменяет ее среднюю тепловую потенциальную энергию.*

**Неустраняемая погрешность пружинных весов.**

Требуется найти гравитационную массу тела  $m$  и неустранимую погрешность измерения массы. Используются весы, работающие на основе упругой силы с коэффициентом жесткости  $\kappa$  при температуре  $T$ .

Для измерения массы тело подвешивается к пружине в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения  $g$ , как показано на рисунке. Пружина растягивается на величину  $\bar{x}$ . Если тело неподвижно, то сила тяжести  $mg$  и упругая сила  $f(x) = \kappa x$  уравновешены



Весы на основе упругой силы

Измеряя растяжение пружины  $\bar{x}$ , получаем гравитационную массу тела

$$m = \frac{\kappa}{g} \bar{x} = \frac{1}{C} \bar{x},$$

где **чувствительность весов как отношение изменения сигнала на выходе к изменению сигнала на входе**

$$C \equiv \frac{\delta x}{\delta m} = \frac{g}{\kappa}.$$

Чем меньше коэффициент жесткости, тем выше чувствительность весов и тем сильнее реагирует система на возмущение.

Хаотические тепловые движения молекул пружины, тела и окружающего воздуха приводят к микроколебаниям указателя весов около среднего значения  $\bar{x}$ . Невозможно снять показания прибора с точностью, меньшей средней амплитуды хаотических колебаний указателя, равной флуктуации

$$\delta x = \sqrt{x^2 - \bar{x}^2},$$

где  $\bar{x} = mg / \kappa$ .

Найдем  $\overline{x^2}$ , используя теорему о распределении энергии по степеням свободы. Система одномерная, на тело действует результирующая сила с проекцией

$$F_x = mg - \kappa x,$$

тогда потенциальная энергия

$$u(x) = -\int_0^x F_x dx = -\int_0^x (mg - \kappa x) dx = \frac{1}{2} \kappa x^2 - mg x, \quad -\infty < x < \infty.$$

Сравнение с (П.4.11)

$$u(x) = a x^2 + b x + c$$

дает

$$a = \kappa / 2, \quad b = -mg, \quad c = 0.$$

Из (П.4.12)

$$\overline{\varepsilon_{i1\delta}} = \frac{1}{2} kT + c - \frac{b^2}{4a}$$

получаем

$$\overline{u(x)} = \frac{1}{2} \kappa \overline{x^2} - mg \bar{x} = \frac{1}{2} kT - \frac{(mg)^2}{2\kappa} = \frac{1}{2} kT - \frac{1}{2} \kappa \bar{x}^2.$$

В последнем равенстве использовано  $mg = \kappa \bar{x}$ . Сравниваем второе и последнее выражения равенства после умножения на 2

$$\kappa \overline{x^2} - 2mg \bar{x} = kT - \kappa \bar{x}^2.$$

С учетом  $mg = \kappa \bar{x}$  находим

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{\kappa} + \bar{x}^2, \quad (\delta x)^2 = \frac{kT}{\kappa}.$$

В результате минимальная абсолютная погрешность измерения массы

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \delta x = \frac{\sqrt{\kappa kT}}{g} = \sqrt{\frac{kT}{gC}}.$$

**Погрешность измерения уменьшается при понижении температуры и увеличении чувствительности весов.** Используя частоту свободных колебаний системы  $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ , находим **относительную погрешность измерения**

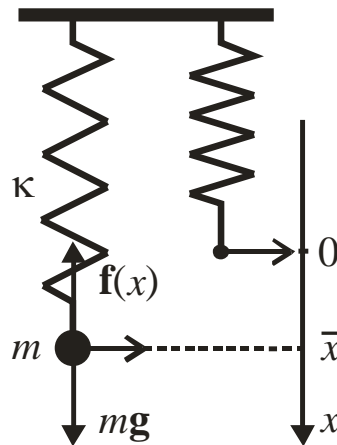
$$\frac{\delta m}{m} = \frac{\omega}{g} \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

При  $\omega = 2\pi \cdot 10^{\tilde{\text{A}}\ddot{\text{o}}}$ ,  $T = 290 \hat{\text{E}}$ ,  $m = 10^{-3} \tilde{\text{a}}$ , получаем  $\delta m / m \approx 10^{-4}$ .

## Неустраняемая погрешность пружинных весов (упрощенное описание)

Макрохарактеристика равновесной системы постоянна только в среднем. Ее микрофлуктуация вызвана хаотическими тепловыми движениями микрочастиц.

Измерительное устройство является системой, характеристики которой испытывают тепловые колебания. Невозможно измерить физическую величину с точностью, меньшей средней амплитуды хаотических колебаний указателя прибора. Оценим неустраняемую погрешность весов, работающих на основе упругой силы, используя теорему о распределении энергии по степеням свободы.



Тело искомой массы подвешено на пружине с коэффициентом жесткости  $k$  в однородном поле тяжести с ускорением свободного падения  $g$ . Если тело неподвижно и не ускоряется, то упругая сила, вызванная растяжением пружины на расстояние  $x$  по **закону Гука** равна

$$f(x) = kx,$$

и сила тяжести  $mg$  уравновешены

$$k\bar{x} = g m.$$

Измерив среднее растяжение пружины  $\bar{x}$ , получаем гравитационную массу тела

$$m = \frac{k}{g} \bar{x}.$$

Хаотические тепловые движения молекул пружины и окружающего воздуха приводят к микроколебаниям указателя весов с амплитудой  $\delta x$  и



создают погрешность измерения массы  $\delta m$ . Берем дифференциал условия равновесия сил

$$\kappa \delta x = g \delta m$$

и находим **абсолютную погрешность измерения массы**

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \delta x,$$

где  $\delta x$  – флуктуация положения стрелки весов.

Для получения  $\delta x$  используем теорему – **смещение положения равновесия колеблющейся частицы под действием постоянной силы не изменяет ее среднюю потенциальную энергию при температуре  $T$** . Тогда считаем  $\bar{x} = 0$  и получаем флуктуацию

$$\delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \sqrt{\overline{x^2}}.$$

Ищем  $\overline{x^2}$  из теоремы о распределении тепловой энергии. Потенциальную энергию упругой силы

$$U(x) = \kappa x^2 / 2, \quad -\infty < x < \infty$$

сравниваем с (2.103)

$$\varepsilon_{\hat{x}} = \sum_{j=1}^{\beta} b_j |q_j|^t,$$

находим

$$\beta = 1, \quad t = 2.$$

Из теоремы (2.107)

$$\overline{\varepsilon_{\text{пот}}} = \frac{\beta}{t} kT$$

получаем среднюю потенциальную энергию, связанную с одномерным тепловым хаотическим движением весов

$$\overline{U(x)} = \frac{1}{2} \kappa \overline{x^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Находим

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{\kappa},$$

получаем флуктуацию указателя весов

$$\delta x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{\kappa}}$$

и неустранимую погрешностью измерения массы

$$\delta m = \frac{\kappa}{g} \sqrt{\frac{kT}{\kappa}} = \frac{\sqrt{\kappa kT}}{g}.$$

**Для уменьшения погрешности весов необходимо уменьшать температуру и жесткость пружины.**

Результат применим для любых аналоговых измерительных устройств, использующих упругую силу – вольтметров, амперметров, гальванометров и других приборов.

## Центрифуга

Центрифуга – это быстро вращающийся цилиндрический сосуд, наполненный газом или жидкостью. Содержимое имеет несколько фракций, отличающихся плотностью. Под действием центробежной силы фракция с большей плотностью концентрируется ближе к стенке цилиндра, фракция с меньшей плотностью вытесняется в область около оси вращения. Центрифуга используется в ядерной физике для разделения изотопов, переведенных в газообразную форму, в биологии и медицине применяется для разделения жидких фракций, различающихся по плотности.

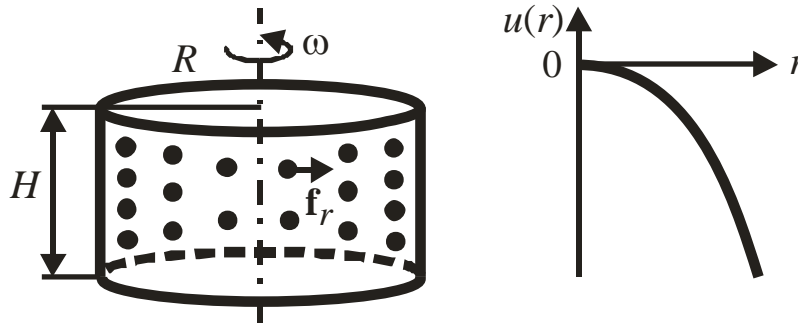
Рассмотрим газ в центрифуге радиусом  $R$ , вращающейся с частотой  $\omega$ . В системе отсчета, связанной с сосудом, на частицу газа действует **центробежная сила инерции**, направленная от оси вращения. Частица массой  $m$ , находящаяся на расстоянии  $r$  от оси вращения, имеет потенциальную энергию

$$u(r) = -ar^2, \quad a = \frac{m\omega^2}{2},$$

на нее действует центробежная сила

$$f_r = -\frac{\partial u}{\partial r} = m\omega^2 r,$$

направленная от оси вращения. Перемещению частиц от оси вращения противостоит тепловое движение, разбрасывающее частицы по всему объему сосуда. Найдем среднее расстояние частицы от оси вращения.



Газ в центрифуге и график потенциальной энергии частицы

Вычисляем потенциальную составляющую статистического интеграла (2.105) в полярных координатах

$$P \equiv \int e^{-u/kT} dS = 2\pi \int_0^R e^{ar^2/kT} r dr = \frac{\pi kT}{a} (e^\varepsilon - 1),$$

где использовано:

$dS = 2\pi r dr$  — элемент площади;

$\varepsilon \equiv \frac{aR^2}{kT}$  — относительная энергия частицы у края центрифуги;

$$\int_0^R e^{px^2} x dx = \frac{1}{2} \int_0^{R^2} e^{py} dy = \frac{1}{2p} (e^{pR^2} - 1).$$

Тогда

$$\ln P = \ln(kT) + \ln(e^\varepsilon - 1) + \ln c.$$

Используем (2.106)

$$\overline{\varepsilon_{\hat{i} \hat{i} \hat{o}}} = (kT)^2 \frac{\partial}{\partial(kT)} \ln P,$$

получаем

$$\overline{\varepsilon_{\hat{i} \hat{i} \hat{o}}} = kT \left( 1 + \frac{\varepsilon e^\varepsilon}{1 - e^\varepsilon} \right).$$

В рамках классической статистической физики температура достаточно высока, тогда  $\varepsilon \equiv aR^2 / kT \ll 1$ . Разлагаем в степенной ряд и удерживаем первые 4 слагаемые

$$e^\varepsilon \cong 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{6}.$$

Находим

$$\overline{\varepsilon_{\text{ц}}^{\text{ц}}} = -a\overline{r^2} \cong -\frac{aR^2}{2} \left( 1 + \frac{aR^2}{6kT} \right),$$

$$\overline{r^2} \cong \frac{R^2}{2} \left( 1 + \frac{aR^2}{6kT} \right). \quad (\text{П.4.16})$$

Центробежная сила инерции стремится переместить частицы к краю центрифуги. Этому противостоит тепловое движение, разбрасывающее частицы равномерно по всему объему. С увеличением температуры часть частиц оказывается ближе к оси вращения, поэтому с увеличением температуры  $\overline{r^2}$  уменьшается.

### ВОПРОСЫ КОЛЛОКВИУМА

1. **Фазовое пространство** для идеального газа. Микросостояние и макросостояние. Фазовый ансамбль. Число степеней свободы. Число микросостояний. Плотность микросостояний фазового ансамбля. Теорема Лиувилля.
2. **Каноническое распределение.** Условие применимости. Статистический интеграл. Свободная энергия. Применение к идеальному газу. Статистический интеграл поступательного движения частицы.
3. **Распределение энергии частицы по степеням свободы** для гамильтониана со степенными зависимостями. Неустраняемая погрешность измерительного прибора с упругой силой.
4. **Распределение Максвелла** по модулю скорости и по энергии для концентрации частиц газа при температуре  $T$ . Наиболее вероятные и средние значения.
5. **Распределение Больцмана** по координате для числа частиц газа при температуре  $T$  во внешнем поле с потенциальной энергией  $u(\mathbf{r})$ . Формула Больцмана для концентрации частиц в однородном поле тяжести.
6. **Термодинамические потенциалы.** Внутренняя энергия. Химический и электрохимический потенциалы. Условия равновесия системы. Химический потенциал и статистический интеграл. Зависимости химического потенциала.