

## Статистическая физика

Основная цель статистической физики — связать макроскопическое описание термодинамических систем с “микроскопическим” механическим описанием. Для этого нужно сопоставить равновесное состояние в термодинамическом смысле (которое описывается термодинамическими параметрами) с какими-то механическими состояниями (которые, как мы знаем, описываются координатами и импульсами частиц). Эта проблема была решена Гиббсом на основе представлений об *ансамбле систем* и *вероятностных распределений*, которые теперь носят его имя.

**Замечание.** Раньше мы говорили, что механическое состояние характеризуется координатами и скоростями частиц, однако в статистической физике принято использовать импульсы — основные соотношения выглядят тогда более просто.

**Немного математики. Случайные величины.** Рассмотрим бросание игрального кубика. Заранее неизвестно, сколько очков выпадет. Число выпадающих очков — это *случайная величина*. Известно, однако, какие значения могут в принципе выпасть. Для кубика это числа 1, 2, ..., 6, в общем случае это набор  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Кроме того, кидая кубик достаточно долго, можно заметить, что разное число очков выпадает примерно одинаковое число раз. Если же кубик кривой или шулерский, то разное число очков выпадает с разной частотой, но все равно при большом числе бросаний отношение числа исходов, когда выпала, скажем, единица, к общему числу бросаний получается вполне конкретным. Это отношение называется *вероятностью* данного значения случайной величины. Для честного кубика вероятности всех значений от 1 до 6 равны  $1/6$ , в общем же случае они произвольны. Будем обозначать их  $p_1, p_2, \dots, p_n$ . Отметим сразу, что

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1.$$

Это равенство называется *условием нормировки*. Оно отражает тот факт, что какое-то значение случайная величина обязательно принимает. Итак, случайная величина определяется набором значений, которые она принимает, и набором вероятностей этих значений.

*Среднее значение* случайной величины определяется равенством

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n x_i p_i.$$

Нетрудно видеть, что оно равно обычному среднему при большом числе бросаний.

*Функции* случайной величины определяются естественным образом: функция  $f(x)$  случайной величины  $x$  — это случайная величина, которая принимает значения  $f(x_1), f(x_2), \dots, f(x_n)$  с вероятностями  $p_1, p_2, \dots, p_n$ . Следуя этому определению, можно ввести квадрат случайной величины, причем среднее значение квадрата случайной величины равно

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{i=1}^n x_i^2 p_i.$$

Величину

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

называют *дисперсией* случайной величины  $x$ . Как видно из определения, дисперсия является мерой отклонения случайной величины от ее среднего значения.

Выше мы рассмотрели случайную величину с *дискретным набором* значений. Если же случайная величина  $x$  принимает *непрерывный ряд* значений, то нужно говорить не о вероятностях отдельных значений, а о *плотности вероятности*  $p(x)$ , причем вероятность того, что случайная величина лежит между  $a$  и  $b$  равна

$$\int_a^b p(x) dx.$$

Среднее значение вычисляется в этом случае по формуле

$$\langle x \rangle = \int xp(x) dx.$$

Наконец, если есть две (непрерывных) случайные величины  $x$  и  $y$ , то их *совместное распределение* описывается плотностью вероятности  $p(x, y)$ , так что вероятность того, что  $x$  лежит между  $a$  и  $b$  и  $y$  лежит между  $c$  и  $d$  равна

$$\int_a^b dx \int_c^d dy p(x, y).$$

Если  $p(x, y) = q(x)r(y)$ , то величины  $x$  и  $y$  называются *независимыми*. В этом случае выписанная выше вероятность превращается в произведение отдельных вероятностей для  $x$  и  $y$ .

Данному равновесному состоянию соответствует не одно, а множество механических состояний системы, которые могут осуществляться с различной вероятностью. Для наглядной интерпретации этого факта Гиббс предложил использовать ансамбли систем, то есть наборы одинаковых систем, у которых фиксированы одни и те же значения одних и тех же термодинамических параметров. Некоторые ансамбли получили имена собственные. Так, ансамбль систем с фиксированными  $\mathcal{E}$ ,  $V$ ,  $N$  называется *микрочаноническим*, а ансамбль систем с фиксированными  $\theta$ ,  $V$ ,  $N$  — *каноническим*.

**Замечание.** Мы рассмотрим только эти два ансамбля, хотя ясно, что любому способу фиксации “неизменных внешних условий” соответствует свой тип ансамбля.

Различные системы данного ансамбля находятся в разных механических состояниях, допустимых с точки зрения фиксированных параметров. Так, в микрочаноническом ансамбле все частицы должны находиться внутри объема  $V$ , а полная энергия системы должна быть равна фиксированной энергии  $\mathcal{E}$ . Отношение числа систем ансамбля, которые находятся в данном механическом состоянии, к общему числу систем ансамбля называется *вероятностью данного механического состояния*. Равновесное

состояние характерно тем, что вероятности отдельных механических состояний не меняются во времени. Поскольку величины, характеризующие механическое состояние (координаты и импульсы), меняются непрерывно, то нужно говорить о *плотности вероятности*  $P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Тогда вероятность того, что координаты частиц подчиняются неравенствам  $x_{\min i} < x_i < x_{\max i}$ ,  $y_{\min i} < y_i < y_{\max i}$ ,  $z_{\min i} < z_i < z_{\max i}$ , а импульсы — неравенствам  $p_{\min ix} < p_{ix} < p_{\max ix}$ ,  $p_{\min iy} < p_{iy} < p_{\max iy}$ ,  $p_{\min iz} < p_{iz} < p_{\max iz}$  ( $1 \leq i \leq N$ ), равна

$$\int_{x_{\min 1}}^{x_{\max 1}} dx_1 \dots \int_{p_{\min Nz}}^{p_{\max Nz}} dp_{Nz} P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N).$$

Плотность вероятности  $P$  зависит также от фиксированных термодинамических параметров (выше эта зависимость явно не указана, поскольку для разных ансамблей эти параметры различны). Вид этой функции для различных ансамблей как раз и является основным предположением статистической физики.

**Замечание.** Наиболее естественно распределения Гиббса выглядят, если механическое описание является квантовым. Будучи ограниченными классической механикой, мы не сможем привести нескольких наводящих соображений.

## Микроканоническое распределение Гиббса. Статистический смысл энтропии

**Немного математики. Дельта-функция.** Дельта-функция  $\delta(x)$  — это на самом деле не функция, а *обобщенная функция*. Она определяется не своим значением при данном значении аргумента, а правилами интегрирования с обычными функциями. Эти правила таковы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0).$$

Таким образом, наглядно дельта-функцию можно представлять как предел при  $a \rightarrow 0$  ступенчатых функций, которые равны нулю вне отрезка  $[-a, a]$ , а на этом отрезке равны  $1/2a$ . Из определения также следует, что дельта-функция обладает свойством

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x).$$

Микроканоническое распределение Гиббса имеет вид

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathcal{E}, V, N) = \\ = \frac{1}{\Gamma(\mathcal{E}, V, N)} \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \delta(\mathcal{E} - E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)),$$

где  $E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  представляет собой механическую энергию системы. Для системы, состоящей из частиц одного сорта с парным центральным взаимодействием

$$E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Наличие дельта-функции соответствует тому, что энергия системы фиксирована. Что же касается вероятностей разных механических состояний с одной и той же энергией, то они равны. Нормировочный множитель  $\Gamma$  называется *статистическим весом* данного равновесного состояния. Он определяется из условия нормировки  $\int dx_1 \dots \int dp_N z P = 1$  и равен

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathcal{E}, V, N) &= \\ &= \frac{1}{N!} \int \frac{d^3 r_1 d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \int \frac{d^3 r_N d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3} \delta(\mathcal{E} - E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)), \end{aligned}$$

причем интегрирование по координатам ведется только по объему  $V$ . Из этой формулы ясен смысл названия “статистический вес” —  $\Gamma$  представляет собой как бы число механических состояний с данной энергией.

**Замечание.** Множители  $N!$  и  $2\pi\hbar$  — наследие квантовой механики. Множитель  $(2\pi\hbar)^3$ , приходящийся на интегрирование по координатам и импульсам одной частицы, как бы указывает, что одно квантовое состояние имеет классический “объем”  $(2\pi\hbar)^3$ . Наличие множителя  $N!$  связано с тем, что принцип неразличимости частиц в квантовой и классической механиках понимается по-разному.

Связь с термодинамикой осуществляется соотношением

$$S(\mathcal{E}, V, N) = \ln \Gamma(\mathcal{E}, V, N).$$

Это равенство проясняет *статистический смысл энтропии* — энтропия в данном равновесном состоянии равна логарифму статистического веса этого равновесного состояния. Разумеется, в соответствии с принципом аддитивности, нужно сделать термодинамический предельный переход. При этом должно быть  $S(\mathcal{E}, V, N) = Ns(\varepsilon, v)$ ,  $\varepsilon = \mathcal{E}/N$ ,  $v = V/N$ , поэтому соответствующая асимптотика в  $\Gamma$  имеет вид

$$\Gamma(\mathcal{E}, V, N) \sim \gamma^N(\varepsilon, v).$$

**Замечание.** К сожалению, ограничиваясь классической механикой, мы не сможем показать, что так определенная энтропия удовлетворяет дифференциальному соотношению

$$dS = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} + \frac{p}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN,$$

которое следует из первого и второго начал термодинамики. Однако ниже мы увидим, что для идеального газа получаются правильные выражения.

Вычислим статистический вес для идеального газа. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия частиц равна нулю, так что

$$\Gamma(\mathcal{E}, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N \delta\left(\mathcal{E} - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}\right).$$

Интегрирование по координатам дает просто  $V^N$ . Для интегрирования по импульсам сделаем замену  $\mathbf{p}_i = \sqrt{2m\mathcal{E}} \mathbf{q}_i$ . Тогда, используя указанное ранее свойство дельта-функции,

$$\Gamma(\mathcal{E}, V, N) = \frac{V^N (2m\mathcal{E})^{3N/2}}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \frac{1}{\mathcal{E}} \int d^3q_1 \dots \int d^3q_N \delta\left(1 - \sum_{i=1}^N q_i^2\right).$$

**Замечание.** Оставшийся интеграл представляет собой площадь единичной сферы в  $3N$ -мерном пространстве. Он может быть вычислен

$$\int d^3q_1 \dots \int d^3q_N \delta\left(1 - \sum_{i=1}^N q_i^2\right) = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)},$$

где  $\Gamma(x)$  — гамма-функция Эйлера. Однако точное его значение существенно только для энтропийной постоянной  $s_0$ .

Уже без вычисления оставшегося интеграла (он зависит только от  $N$ ) видна структура статистического веса после предельной процедуры

$$\Gamma(\mathcal{E}, V, N) = v^N \varepsilon^{3N/2} a^N,$$

где в постоянную  $a$  мы поместили все выжившие множители, в том числе и вклад от невычисленного интеграла. Энтропия равна

$$S = N \left( \ln v + \frac{3}{2} \ln \varepsilon + \ln a \right).$$

Используя термодинамическое соотношение

$$dS = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} + \frac{p}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN,$$

можно записать

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{VN} = \frac{1}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mathcal{E}N} = \frac{p}{\theta}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\mathcal{E}V} = -\frac{\mu}{\theta}.$$

В нашем случае из первой формулы получаем  $3/2\varepsilon = 1/\theta$  или  $\varepsilon = \frac{3}{2}\theta$ . Этот результат нам уже известен. Подставляя найденное значение  $\varepsilon$  в формулу для энтропии, найдем

$$s = \frac{3}{2} \ln \theta + \ln v + s_0,$$

где  $s_0 = \ln a + \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2}$ . Эта формула нам также известна.

Из второй формулы получается уравнение состояния  $1/v = p/\theta$ , или, в более привычной форме  $pv = \theta$ .

## Каноническое распределение Гиббса

Недостатки микроканонического ансамбля очевидны — независимой переменной является  $\mathcal{E}$  вместо удобной температуры  $\theta$ , да и плотность вероятности распределения содержит нехорошую дельта-функцию. Этим недостатком лишен канонический ансамбль. Ему соответствует плотность вероятности

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \theta, V, N) = \frac{1}{Z(\theta, V, N)} \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp(-E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)/\theta).$$

Поскольку теперь уже энергия системы не фиксирована, то и каноническое распределение допускает произвольную энергию. Однако большие значения энергии маловероятны — за этим следит множитель  $e^{-E/\theta}$ . Что касается разных механических состояний с одинаковой энергией, то они по-прежнему равновероятны.

Нормировочный множитель

$$Z(\theta, V, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^3 r_1 d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \dots \int \frac{d^3 r_N d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3} \exp(-E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)/\theta)$$

называется *статистической суммой*. Связь с термодинамикой устанавливается равенством

$$\mathcal{F}(\theta, V, N) = -\theta \ln Z(\theta, V, N).$$

Учитывая аддитивные свойства свободной энергии, мы видим, что в термодинамическом пределе

$$Z(\theta, V, N) \sim z^N(\theta, v).$$

Вычислим статистическую сумму идеального газа. Сразу интегрируя по координатам, имеем

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m\theta}\right).$$

После замены переменной  $\mathbf{p} = \sqrt{2m\theta} \mathbf{q}$  найдем

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{(2m\theta)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-q^2}\right)^{3N}.$$

**Замечание.** Оставшийся интеграл называется интегралом Пуассона и вычисляется

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-q^2} = \sqrt{\pi}.$$

Даже не вычисляя оставшегося интеграла, мы видим структуру статистической суммы после предельной процедуры

$$Z(\theta, V, N) = v^N \theta^{3N/2} b^N.$$

Свободная энергия равна

$$\mathcal{F} = N \left(-\theta \ln v - \frac{3}{2}\theta \ln \theta - \theta \ln b\right).$$

Это выражение совпадает с известным нам из термодинамики, если положить  $\ln b = -3/2 + s_0$ .

**Замечания.** Конечно, нужно еще доказать, что эта  $s_0$  совпадает с той  $s_0$ , что мы определили для микроканонического ансамбля, но об этом чуть позже.

Отметим также, что в обоих случаях зависимость от объема определялась исключительно отсутствием взаимодействия между частицами и никак не зависела от того, как кинетическая энергия частицы связана с ее импульсом. Поэтому уравнение состояния идеального газа останется неизменным, даже если вы будете использовать релятивистскую связь энергии с импульсом  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ . В то же время в ряде книг можно встретить так называемое *основное уравнение молекулярно-кинетической теории*, вывод которого основан на учете переданного стенке импульса при ударе частицы. Такой способ изложения только запутывает учащихся.

Каноническое распределение обладает одной замечательной особенностью: плотность вероятности распадается на произведение функций, зависящих только от координат частиц и только от их импульсов. Это означает, что распределения по координатам и импульсам независимы.

Распределение по импульсам, в свою очередь, распадается на независимые распределения для отдельных частиц, а те — на распределения по проекциям. Распределения по импульсу одной частицы (трехмерное) и по проекции импульса на какую-либо ось (одномерное) получили название *распределений Максвелла*. Они имеют вид

$$P(\mathbf{p}) = (2\pi m\theta)^{-3/2} e^{-\mathbf{p}^2/2m\theta}, \quad P(p_x) = (2\pi m\theta)^{-1/2} e^{-p_x^2/2m\theta}.$$

Нормировочные множители подобраны так, чтобы

$$\int d^3p P(\mathbf{p}) = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x P(p_x) = 1.$$

Пользуются еще распределением Максвелла по модулю импульса. Оно получается из трехмерного распределения после интегрирования по углам

$$P(p) = 4\pi p^2 (2\pi m\theta)^{-3/2} e^{-p^2/2m\theta}, \quad \int_0^\infty P(p) dp = 1.$$

**Замечание.** В некоторых книгах можно прочесть, что распределение Максвелла — распределение частиц идеального газа по импульсам. Это чушь. В рамках классической механики распределению Максвелла подчиняются любые системы в любом состоянии, будь то газы, жидкости или твердые тела.

Наконец, используем каноническое распределение, чтобы оценить флуктуации энергии системы и подтвердить взятое “взаимы” утверждение

$$\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E} \sim N^{-1/2}$$

об относительной величине флуктуаций. Среднее значение энергии равно

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{N!Z} \int \frac{d^3r_1 d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \cdots \int \frac{d^3r_N d^3p_N}{(2\pi\hbar)^3} E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \times \\ &\quad \times \exp(-E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)/\theta) = \\ &= \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta} = \mathcal{F} - \theta \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \theta} = \mathcal{E} = N\varepsilon, \end{aligned}$$

как и должно быть. Среднее значение квадрата энергии

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{N!Z} \int \frac{d^3r_1 d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3} \cdots \int \frac{d^3r_N d^3p_N}{(2\pi\hbar)^3} E^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \times \\ &\quad \times \exp(-E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)/\theta) = \\ &= \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta} = \theta^2 C_V + \mathcal{E}^2 = N\theta^2 c_V + N^2 \varepsilon^2. \end{aligned}$$



Флуктуации в энергии оценим по значению дисперсии

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = N\theta^2 c_V.$$

Тогда  $\Delta\mathcal{E} = \sqrt{N\theta^2 c_V}$  и

$$\Delta\mathcal{E}/\mathcal{E} = N^{-1/2} \sqrt{c_V} \theta/\varepsilon \sim N^{-1/2}.$$

Попутно мы еще раз убеждаемся, что  $c_V > 0$ .

## Проблемы статистической физики неидеальных систем

Вычисление статистического веса и статистической суммы идеального газа удалось выполнить довольно просто потому, что отсутствовала потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом. Основная сложность в теории неидеальных систем состоит не просто в вычислении сложных интегралов по координатам (интегралы по импульсам совпадают с таковыми для идеального газа), а в представлении результата как функции  $N$  с последующим вычислением термодинамического предела  $N \rightarrow \infty$ . До сих пор эту процедуру удалось проделать точно только для ряда модельных систем (одномерные газы со специальным взаимодействием и одномерные и двумерные решетчатые модели).

Если же мы интересуемся поправками к уравнению идеального газа, то методика их расчета хорошо разработана. Нужно только заметить, что технические трудности быстро растут — расчет каждой последующей поправки оказывается сложнее, чем расчет всех предыдущих, вместе взятых.

В качестве необязательного материала остановимся на трех общих вопросах: эквивалентности ансамблей, условиях устойчивости и фазовых переходах.

**Эквивалентность микроканонического и канонического ансамблей.** Нетрудно видеть, что статистическая сумма связана со статистическим весом

$$Z(\theta, V, N) = \int d\mathcal{E} \Gamma(\mathcal{E}, V, N) \exp(-\mathcal{E}/\theta).$$

Чтобы вычислить термодинамический предел этого равенства, перейдем к удельным величинам и выразим статистический вес и статистическую сумму через энтропию и свободную энергию

$$e^{-Nf(\theta, v)/\theta} \sim N \int d\varepsilon \exp(-N\varepsilon/\theta + Ns(\varepsilon, v)).$$

Асимптотика интеграла при  $N \rightarrow \infty$  вычисляется методом перевала

$$e^{-Nf(\theta, v)/\theta} \sim N \sqrt{\frac{2\pi}{-Ng''(\varepsilon_0, \theta, v)}} e^{Ng(\varepsilon_0, \theta, v)},$$

где  $g(\varepsilon, \theta, v) = s(\varepsilon, v) - \varepsilon/\theta$ , вторая производная от нее вычисляется по  $\varepsilon$ , а величина  $\varepsilon_0$  — максимум функции  $g(\varepsilon, \theta, v)$ . Таким образом, в термодинамическом пределе

$$f(\theta, v) = -\theta \max_{\varepsilon} (s(\varepsilon, v) - \varepsilon/\theta).$$

Необходимое условие максимума

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{\theta} = 0$$

нам уже знакомо — с помощью этого условия мы исключали  $\varepsilon$  в пользу  $\theta$ , когда рассматривали идеальный газ методом микроканонического ансамбля. После подстановки  $\varepsilon(\theta, v)$  получается тоже уже знакомое соотношение

$$f(\theta, v) = \varepsilon(\theta, v) - \theta s(\theta, v).$$

Таким образом, хотя допредельные значения статистического веса и статистической суммы связаны некоторым интегральным соотношением, послепредельные энтропия и свободная энергия связаны нормальным термодинамическим соотношением, а разные ансамбли оказываются эквивалентными.

Равенство

$$f(\theta, v) = -\theta \max_{\varepsilon} (s(\varepsilon, v) - \varepsilon/\theta).$$

называют *теоремой о максимальном слагаемом* статистической суммы.

**Условия устойчивости.** Условия устойчивости с точки зрения статистической физики возникают почти автоматически. Точнее говоря, для получения правильной асимптотики статистической суммы нужно, чтобы энергия взаимодействия частиц (при произвольном их расположении) допускала оценку

$$Na \leq U \leq Nb,$$

где  $a$  и  $b$  зависят, вообще говоря от концентрации. Если же это условие выполнено, то термодинамическая предельная процедура сама позаботится об устойчивости.

Рассмотрим два примера. Пользуясь очевидным неравенством  $\max_x (f(x) + g(x)) < \max_x f(x) + \max_x g(x)$  и теоремой о максимальном слагаемом, получим

$$\begin{aligned} -f\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, v\right) &= \max_{\varepsilon} \left( s(\varepsilon, v) \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - \varepsilon \right) = \frac{1}{2} \max_{\varepsilon} [(s(\varepsilon, v)\theta_1 - \varepsilon) + (s(\varepsilon, v)\theta_2 - \varepsilon)] < \\ &< \frac{1}{2} \left[ \max_{\varepsilon} (s(\varepsilon, v)\theta_1 - \varepsilon) + \max_{\varepsilon} (s(\varepsilon, v)\theta_2 - \varepsilon) \right] = -\frac{f(\theta_1, v) + f(\theta_2, v)}{2}. \end{aligned}$$

Иначе говоря, функция  $f(\theta, v)$  выпукла вверх по  $\theta$ , а потому вторая производная

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right)_v = -\frac{c_V}{\theta} < 0,$$

что дает условие устойчивости  $c_V > 0$ .

Немного по-другому работает предельный переход в случае микроканонического ансамбля. Равенство  $(\partial s / \partial \varepsilon)_v = 1/\theta$ , связывающее энергию с температурой имеет для каждой температуры единственное решение, если энтропия выпукла вверх по энергии. Если же при вычислении энтропии для пространственно однородного случая она

получается невыпуклой, то в дело вступает предельная процедура. Вместе с любыми двумя пространственно однородными механическими состояниями  $A$  и  $B$  в статистический вес входят и состояния, в которых часть системы выглядит как  $A$ , а другая часть — как  $B$ . В пределе  $N \rightarrow \infty$  можно пренебречь малыми поправками за счет границы раздела между этими частями. Тогда такое состояние соответствует полной энергии  $\mathcal{E} = \varepsilon_A N_A + \varepsilon_B N_B$ , а вклад их в статистический вес равен  $\gamma_A^{N_A} \gamma_B^{N_B}$  (конечно  $N_A + N_B = N$ ). Пусть пространственно однородное состояние системы  $C$ , соответствующее той же полной энергии  $\mathcal{E}$ , дает вклад в статистический вес  $\gamma_C^N$ . Мы видим, что в термодинамическом пределе выживет только один из этих вкладов, тот что окажется больше. Это автоматически приводит к тому, что истинная энтропия является выпуклой линейной оболочкой энтропии пространственно однородной системы и потому всегда выпукла. Вторая производная

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2}\right)_v = -\frac{1}{\theta^2 c_V} < 0,$$

что опять приводит к условию устойчивости.

**Фазовые переходы.** Одновременно с восстановлением устойчивости предельная процедура вызывает появление некоторых особенностей в термодинамических потенциалах.

Производная свободной энергии

$$f(\theta, v) = -\theta \max_{\varepsilon} (s(\varepsilon, v) - \varepsilon/\theta).$$

по температуре равна  $(\partial f / \partial \theta)_v = -s$ , причем в  $s$  нужно подставить найденную из условия максимума  $\varepsilon$ . Пусть энтропия  $s(\varepsilon, v)$  невыпукла по  $\theta$  и при некоторой температуре  $\theta_0$  значение  $\varepsilon$ , соответствующее максимуму функции  $s(\varepsilon, v) - \varepsilon/\theta$ , перепрыгивает с  $\varepsilon_1$  на  $\varepsilon_2$ . Этим значениям энергии соответствуют два значения энтропии  $s_1$  и  $s_2$ . Таким образом, при  $\theta = \theta_0$  энтропия (производная  $(\partial f / \partial \theta)_v$ ) терпит разрыв. Выше мы назвали такую ситуацию фазовым переходом первого рода.

В микроканоническом ансамбле, как мы уже видели, в термодинамическом пределе для статистического веса иногда выживает слагаемое типа  $\gamma_A^{N_A} \gamma_B^{N_B}$ . Равновесное состояние системы получается пространственно неоднородным — система расслаивается на две фазы.

## Теплоемкость многоатомных идеальных газов. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Вычисляя выше статистическую сумму идеального газа, мы считали его частицы материальными точками. Такое предположение соответствует *одноатомному газу*. Если же газ многоатомный, то следует использовать более реалистическую модель молекулы. В качестве первого шага естественно предположить, что молекулы являются твердыми телами (но между собой молекулы по-прежнему не взаимодействуют). Тогда к поступательной энергии добавится еще вращательная, так что теплоемкость многоатомного газа будет отличаться от теплоемкости одноатомного.

Чтобы вычислить теплоемкость газа, молекулы которого являются твердыми телами, нужно хорошо знать теоретическую механику. Ниже в качестве дополнительного материала мы приведем расчет для двухатомной молекулы. Сейчас же примем на веру, что в дополнение к координатам центра масс  $\mathbf{r}_c$  и полному импульсу  $\mathbf{P}$  можно ввести еще некоторые *обобщенные координаты*  $\psi_i$  и соответствующие им импульсы  $\lambda_i$ , которые описывают вращательное движение молекулы, причем энергия одной молекулы имеет вид квадратичной формы по обобщенным импульсам

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \sum_{i,j=1}^n a_{ij}(\psi_1, \dots, \psi_n) \lambda_i \lambda_j.$$

Первое слагаемое представляет собой кинетическую энергию поступательного движения. Индекс  $n$  во втором слагаемом определяется количеством вращательных степеней свободы. Для двухатомной молекулы  $n = 2$ , в остальных случаях  $n = 3$ . Отметим сразу, что обобщенные координаты  $\psi_i$  имеют смысл углов Эйлера, а потому интеграл по ним не приводит к появлению объема  $V$ , в отличие от координат центра масс  $\mathbf{r}_c$ .

Статистическую сумму запишем, сразу проинтегрировав по координатам центров масс молекул

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N+nN}} \left( \int d^3P \int d\psi_1 d\lambda_1 \dots \int d\psi_n d\lambda_n \times \right. \\ \left. \times \exp \left( -\frac{\mathbf{P}^2}{2m\theta} - \frac{1}{\theta} \sum_{i,j=1}^n a_{ij}(\psi_1, \dots, \psi_n) \lambda_i \lambda_j \right) \right)^N.$$

Делая замены переменных  $\mathbf{P} = \sqrt{2m\theta} \mathbf{q}$ ,  $\lambda_i = \sqrt{\theta} \xi_i$ , получим

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N}{N!} \frac{(2m\theta)^{3N/2} \theta^{nN/2}}{(2\pi\hbar)^{3N+nN}} \left( \int d^3q e^{-q^2} \right)^N \times \\ \times \left( \int d\psi_1 d\xi_1 \dots \int d\psi_n d\xi_n \exp \left( -\sum_{i,j=1}^n a_{ij}(\psi_1, \dots, \psi_n) \xi_i \xi_j \right) \right)^N.$$

Термодинамическая асимптотика статистической суммы

$$Z(\theta, V, N) \sim v^N \theta^{(3+n)N/2} d^N.$$

Свободная энергия равна

$$f = -\theta \ln v - \frac{3+n}{2}\theta \ln \theta - \theta \ln d.$$

Как уже неоднократно отмечалось, зависимость от  $v$  универсальна для всех идеальных газов, а вот зависимость от  $\theta$  изменилась. Теплоемкость

$$c_V = -\theta \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \right)_v = \frac{3+n}{2}.$$

Вспоминая, что тройка происходит за счет трехмерности пространства, можно сформулировать общий результат: на каждую степень свободы приходится внутренняя энергия  $\theta/2$ . Это *теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

**Замечание.** Иногда теорему о равномерном распределении распространяют и на *колебательные* степени свободы. При этом нужно иметь в виду два факта. Во-первых, теорема перестает быть точной. Она выполняется приближенно при достаточно низких температурах. Во-вторых, колебательная степень свободы вносит вклад  $\theta$  во внутреннюю энергию,  $\theta/2$  дает кинетическая энергия и еще  $\theta/2$  — потенциальная.

**Вычисление статсуммы двухатомного газа.** Будем описывать двухатомную жесткую молекулу (расстояние между атомами равно  $l$ , массы атомов равны  $m/2$ ) координатами центра масс  $\mathbf{r}_c$  и сферическими углами  $\psi, \varphi$  (чтобы не путать с температурой, мы обозначаем сферический угол  $\theta$  буквой  $\psi$ ). Тогда декартовы координаты атомов в лабораторной системе координат равны

$$x = x_c \pm (l/2) \sin \psi \cos \varphi, \quad y = y_c \pm (l/2) \sin \psi \sin \varphi, \quad z = z_c \pm (l/2) \cos \psi.$$

Их скорости

$$\begin{aligned} v_x &= \dot{x}_c \pm (l/2)(\dot{\psi} \cos \psi \cos \varphi - \dot{\varphi} \sin \psi \sin \varphi), \\ v_y &= \dot{y}_c \pm (l/2)(\dot{\psi} \cos \psi \sin \varphi + \dot{\varphi} \sin \psi \cos \varphi), \\ v_z &= \dot{z}_c \pm (l/2)(-\dot{\psi} \sin \psi). \end{aligned}$$

Кинетическая энергия молекулы — это просто сумма кинетических энергий двух атомов

$$T = \frac{m\dot{\mathbf{r}}_c^2}{2} + \frac{J(\dot{\psi}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \psi)}{2},$$

где  $J = ml^2/4$  — момент инерции молекулы относительно серединного перпендикуляра к отрезку, соединяющему атомы молекулы. Обобщенные импульсы определяются как производные от кинетической энергии по скоростям

$$\mathbf{P} = \partial T / \partial \dot{\mathbf{r}}_c = m\dot{\mathbf{r}}_c, \quad p_\psi = \partial T / \partial \dot{\psi} = J\dot{\psi}, \quad p_\varphi = \partial T / \partial \dot{\varphi} = J\dot{\varphi} \sin^2 \psi.$$

Выражая кинетическую энергию через импульсы, получим

$$T = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{1}{2J}(p_\psi^2 + p_\varphi^2/\sin^2 \psi).$$

Статистическая сумма равна

$$Z(\theta, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{5N}} \left( \int d^3P d^3r_c \int_0^\pi d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\psi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{\mathbf{P}^2}{2m\theta} - \frac{1}{2J\theta}(p_\psi^2 + p_\varphi^2/\sin^2 \psi)\right) \right)^N.$$

Интегрирование по координатам центра масс дает объем  $V$ , а интегралы по импульсам — гауссовы

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N (2\pi m\theta)^{3N/2} (2\pi J\theta)^N}{N! (2\pi\hbar)^{5N}} \left( \int_0^\pi d\psi \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \psi \right)^N.$$

Оставшийся двойной интеграл дает площадь единичной сферы  $4\pi$

$$Z(\theta, V, N) = \frac{V^N (2\pi m\theta)^{3N/2} (2\pi J\theta)^N (4\pi)^N}{N! (2\pi\hbar)^{5N}}.$$

Термодинамическая асимптотика

$$Z(\theta, V, N) \sim v^N \theta^{5N/2} a^N, \quad a = \frac{2em^{3/2}J}{(2\pi)^{3/2}\hbar^5}.$$