

Движение точки по фазовому пространству.

**П. стр. 192-197**

Движение системы в фазовом пространстве подчиняется законам механики.  
Энергия системы имеет вид Гамильтониана

$$H = T(p_i) + U(q_i), \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right)_{q,p_j} = \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = \dot{q} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)_{p,q_j} = - \left( \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = -\dot{p} \quad (1)$$

Заполним фазовое пространство копиями нашей системы в различных микросостояниях, и будем наблюдать за ней во времени. Рассмотрим элемент объема  $\Delta\Gamma$  размерности «два». Проследим за изменением плотности вероятности внутри этого объема со временем.

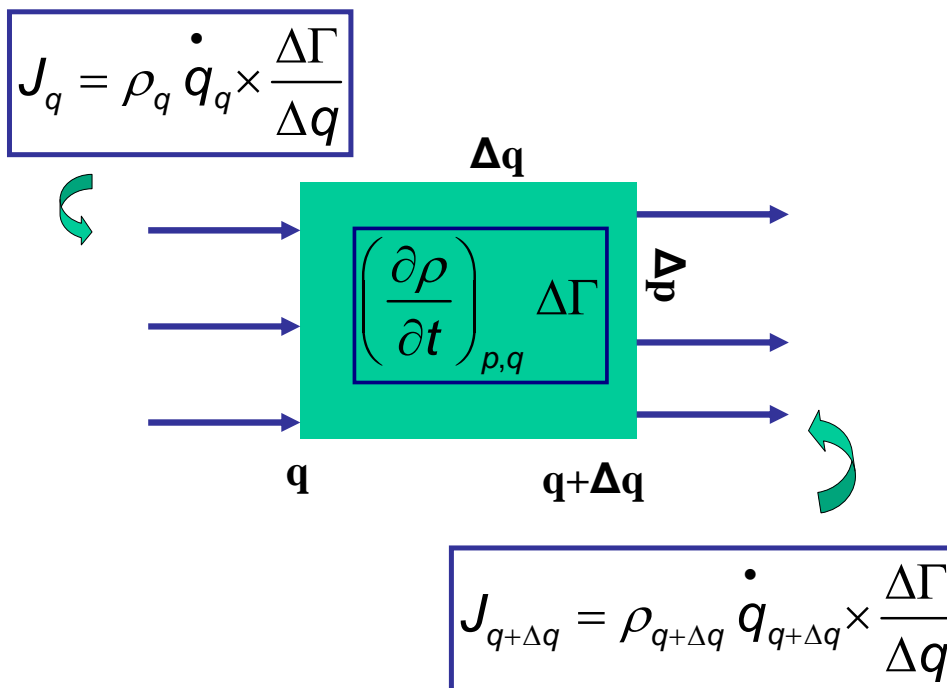


Рис. 1. К доказательству теоремы Лиувилля.

$\Delta\Gamma$  - это площадь квадрата, изображенного на рисунке 1. Сколько точек войдет и выйдет из квадрата через вертикальные стороны квадрата в единицу времени?

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p \Delta \Gamma = \left\{ \left(\rho \dot{q}\right)(p, q) - \left(\rho \dot{q}\right)(p, q + dq) \right\} \frac{\Delta \Gamma}{dq} \quad (2)$$

В правой части уравнения – разность потоков, входящего и выходящего через боковые стороны квадрата, умноженная на длину боковой стороны. В левой части изменение числа частиц внутри единицы объема. Преобразуем уравнение, получим

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p = - \frac{\partial \left(\rho \dot{q}\right)_p}{\partial q} \quad (3)$$

Такое же уравнение можно записать и для точек, входящих в квадрат (выходящих из квадрата) через верхнюю и нижнюю его стороны

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_q = - \frac{\partial \left(\rho \dot{p}\right)_q}{\partial p} \quad (4)$$

Полное изменение плотности в единицу времени, это

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \left(\rho \dot{q}\right)_p}{\partial q} + \frac{\partial \left(\rho \dot{p}\right)_q}{\partial p} \right\} = 0 \quad (5)$$

или

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} + \rho \left\{ \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} \right\} = 0 \quad (6)$$

Пользуясь свойствами Гамильтониана  $H$ , получим

$$\frac{\partial H}{\partial q} = -\dot{p}, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \dot{q}; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p}; \quad \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = -\frac{\partial \dot{q}}{\partial q}$$

Последняя скобка в уравнении (6) обращается в ноль. В результате

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} + \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} = 0 \quad (7)$$

Соотношение (7) называется *теоремой Лиувилля*. Нас интересуют пространства, в которых

плотность вероятности в каждой точке не будет зависеть от времени, т.е.  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} = 0$

Для выполнения этого условия необходимо и достаточно, чтобы второе слагаемое в левой части (7) было равно нулю.

Покажем, что это произойдет в том случае, когда плотность вероятности  $\rho$  будет однозначной функцией энергии (гамильтониана)  $H$ . Тогда второе слагаемое можно переписать в виде

$$\left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p} \right\} = \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} \right\} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \left\{ -\ddot{p}q + \dot{q}\ddot{p} \right\} = 0 \quad (8)$$

### Обсуждение теоремы Лиувилля и соотношения (8)

Итак, плотность вероятности, не зависящая от времени, имеет вид

$$\rho = \rho(p, q) = \rho(H(p, q)) = \rho(E(p, q)) \quad (9)$$

(Вместо гамильтониана  $H$  используем привычное обозначение энергии, букву  $E$ ).

Согласно соотношению (9), в точках с равной энергией плотность вероятности одинакова. При этом плотность вероятности не зависит от времени. Можно использовать гипотезу о равных априорных вероятностях для микросостояний с равной энергией. Тогда условие

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{p,q} = 0$  будет непосредственно следовать из теоремы Лиувилля.

Плотность вероятности  $\rho$  позволяет рассчитывать средние значения функций, зависящих от  $p, q$

$$\langle F(p, q) \rangle = \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (10)$$

Эргодная гипотеза.

**Е. стр. 183-185**

Построенное нами фазовое пространство позволяет описывать поведение равновесной системы во времени. За определенное (очень большое!) время система должна пройти все точки фазового пространства, побывать во всех своих микросостояниях, причем время нахождения в элементе объема  $dpdq$  будет пропорционально плотности вероятности в данной точке. В результате: *среднее по времени* должно быть равно *среднему по ансамблю*:

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} F(t) dt}{t_2 - t_1} = \frac{\sum_i^n F(n)}{n} = \int_{\Gamma} F(p, q) \rho(p, q) dpdq \quad (11)$$

Соотношение (1) называют *эргодной гипотезой*.

Квазиклассическое приближение.

«Модернизируем» функцию плотности вероятности  $\rho(p, q)$  в фазовом пространстве. Согласно определению, две точки фазового пространства, различающиеся только номерами частиц, следует считать *разными*, т.е. точки с координатами

$(p_1q_1 p_2q_2 p_3q_3 \dots)$  и  $(p_2q_2 p_1q_1 p_3q_3 \dots)$

представляют разные микросостояния. Это означает, что одинаковые частицы, входящие в систему, различимы. Подобное предположение с физической точки зрения бессмысленно.

Мы существенно завышаем число микросостояний. Избавимся от этого, поделив

элементарный фазовый объем  $dpdq$  на  $N!$ . Это – формальный прием.

Кроме того, разделим объем фазового пространства на ячейки, размером

$$\left( \prod_{i=1}^{Nf} \Delta q \Delta p \right) = h^{Nf} \quad (12)$$

Это – ещё один формальный прием. Деление на  $h^{Nf}$  позволяет сделать элемент объема *безразмерным*, и, с другой стороны, как бы начать вводить квантовые представления, уйти от непрерывного распределения частиц по координатам и импульсам. Микросостояния теперь – это не точки, непрерывно распределенные по фазовому пространству, а ячейки с «фазовым объёмом»  $h^{Nf}$ . В результате получаем

$$\frac{\Delta p \Delta q}{N! h^{Nf}} = \frac{\Delta \Gamma}{N! h^{Nf}} = \Delta \Omega \quad (13)$$

$\Delta \Omega$  - количество микросостояний в элементе фазового объёма  $\Delta p \Delta q$ .

Преобразуем выражение для элемента вероятности в  $\Gamma$ -пространстве

$$dw = \rho_c d\Gamma = N! h^{Nf} \rho_c \frac{dpdq}{N! h^{Nf}} = \rho_{cc} d\Omega \quad (14)$$

Функция

$$N! h^{Nf} \rho_c = \rho_{cc}$$

называется плотностью вероятности в квазиклассическом приближении. В дальнейшем мы будем пользоваться только  $\rho_{cc}$  и обозначать её буквой  $\rho$ .

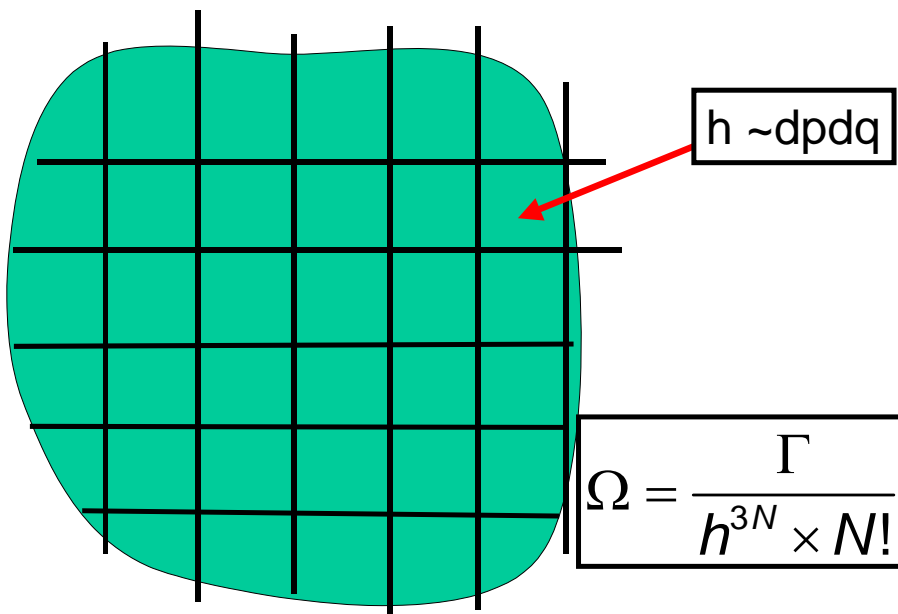


Рис. 2. Переход к квазиклассическому приближению. Деление фазового пространства на ячейки.

### Ансамбли.

Ансамбль – это множество точек в фазовом пространстве с заданной плотностью вероятности. Ансамбль в целом описывает макросостояние системы, точки (ячейки) в фазовом пространстве - микросостояние.

Рассмотрим *микроканонический ансамбль*.

Этот ансамбль описывает микросостояния системы с постоянной энергией  $E_0$ . Это модель состояния равновесия изолированной системы, т.е. системы, которая не может обмениваться

энергией с окружающей средой. Предполагается, что энергия системы может меняться в узком интервале от  $E_0$  до  $E_0 + \Delta E$  (условие нестрогой изоляции).

Плотность вероятности для всех микросостояний в микроканоническом ансамбле одинакова

$$\rho(p, q) = \rho(E_0 \leq E(p, q) \leq E_0 + \Delta E) = \text{const} \quad (15)$$

Следовательно, все микросостояния системы (ячейки в фазовом пространстве) в микроканоническом ансамбле равновероятны..

Поскольку интеграл от плотности вероятности по фазовому пространству равен единице, в этом случае получаем

$$\int_{p, q} \rho(p, q) d\Omega = 1 = \rho(p, q) \int_{p, q} d\Omega = \rho(p, q) \Omega \quad (16)$$

Энтропию такого ансамбля определим с помощью формулы Больцмана

$$S = k \ln W = k \ln \Omega = -k \ln \rho(p, q) \quad (17)$$

Последнее (самое правое!) равенство следует из (16).

Введем функцию плотности вероятности по энергии:

$$f(E) = \rho(p, q) \frac{d\Omega}{dE} \quad (18)$$

$f(E)$  зависит не от координат и импульсов, а прямо от энергии системы,  $E$ . Тогда

$$dw(E) = f(E) dE \quad (19)$$

где  $dw(E)$  - вероятность того, что энергия системы находится в интервале от  $E$  до  $E + dE$ .

Для микроканонического ансамбля график зависимости  $f(E)$  от  $E$  приводится на рис.

3.  $f(E)$  постоянна в узком интервале от  $E_0 - \Delta E$  до  $E_0 + \Delta E$ , при остальных значениях энергии она равна нулю.

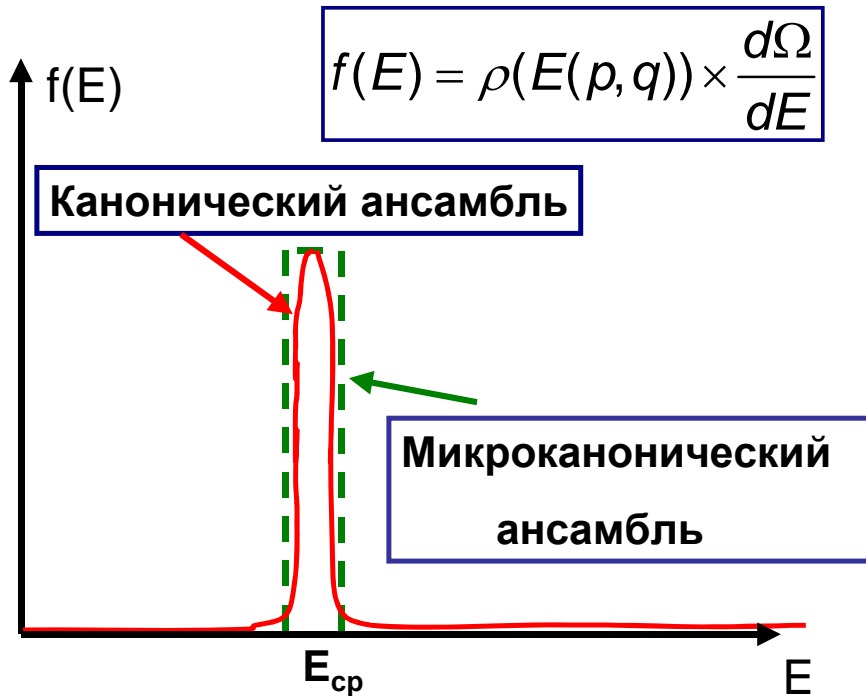


Рис.3 . Плотность вероятности по энергии для микроканонического ансамбля (пунктирная зеленая линия) и канонического ансамбля (красная линия).

Канонический ансамбль.

У. Гиббс предложил рассмотреть ансамбль, где плотность вероятности является линейной функцией энергии

$$\ln \rho(E(p, q)) = -\alpha - \beta E(p, q) \text{ или}$$

$$\rho(E(p, q)) = e^{-\alpha - \beta E(p, q)} \tag{19}$$

Обратим внимание, что точно такое же выражение получается в методе ячеек Больцмана. Там оно соответствует состоянию с максимальной энтропией (максимальным  $W$ ) при  $E, N, V - \text{const}$ .

Сумма по состояниям канонического ансамбля и т/д функции.

Пронормируем плотность вероятности (19):

$$\int_{\Omega} \rho(E(p, q)) d\Omega = 1 = \int_{\Omega} e^{-\alpha - \beta E(p, q)} d\Omega$$

$$1 = e^{-\alpha} \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega; \quad \frac{1}{e^{-\alpha}} = e^{\alpha} = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega = Z$$

$$\rho(E(p,q)) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p,q)} \quad (20)$$

$Z$  - это *интеграл по состояниям* канонического ансамбля, т.е. термодинамической системы. В показателе степени экспонент - энергии системы *в целом* в различных микросостояниях. Предполагается, что энергия в различных микросостояниях может принимать значения от нуля до бесконечности.

В наших рассуждениях мы часто будем подменять интеграл  $Z$  бесконечной суммой  $Z$ , т.е. переходить от классического или квазиклассического случая (энергия системы меняется непрерывно) – к более общему, квантовому (энергия системы меняется «квантами»). Интеграл по состояниям - это

$$Z = \int_{\Omega} e^{-\beta E(p,q)} d\Omega \quad (21)$$

а сумма по состояниям -

$$Z = \sum_{\Omega} z_i e^{-\beta E_i} \quad (22)$$

Здесь  $E(i)$  - энергия определенного уровня в системе,  $Z_i$  - вырожденность этого уровня.

Энтропия в каноническом ансамбле.

**П. стр. 210-214; С. 77-81**

Энтропия связана с количеством микросостояний системы. В микроканоническом ансамбле, когда плотность вероятности для всех микросостояний одинакова, эта связь определяется соотношением (17). В каноническом ансамбле плотность вероятности для разных микросостояний (ячеек фазового пространства) различна. Для определения энтропии Гиббс предложил сохранить соотношение (17), подставив туда *средний по ансамблю логарифм плотности вероятности*,  $\langle \ln \rho(E(p,q)) \rangle$ :

$$S = k \ln W = -k \langle \ln \rho(E(p,q)) \rangle \quad (23)$$

Подставим в (23) выражение (19) для плотности вероятности и рассчитаем среднее значение с помощью стандартной формулы из статистики :



$$S = -k \langle \ln \rho(p, q) \rangle = -k \int_{\Omega} \rho(p, q) \ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E(p, q)} d\Omega = \quad (24)$$

$$= k \ln Z + \beta k \langle E(p, q) \rangle$$

(Напомним, что среднее значение функции  $f(x)$  определяется соотношением

$$\langle f(x) \rangle = \int_X f(x) \rho(x) dx$$

$\langle E \rangle$  - это средняя энергия системы, аналог внутренней энергии системы  $U$ . В феноменологической термодинамике предполагалось, что макроскопические параметры системы (например, температура  $T$ , объём  $V$  и числа молей компонентов  $n_i$ ) однозначно задают  $U$  в состоянии равновесия. В каноническом ансамбле при заданных значениях макроскопических параметров возможны различные значения энергии. Внутренняя энергия  $U$  - это среднее значение энергии по ансамблю. Правда, отклонения от среднего очень маловероятны.

Плотность вероятности  $f(E)$  для канонического ансамбля изображена на рис.4.

Она представляет собой произведение функции  $\rho(E(p, q))$  и производной  $\frac{d\Omega}{dE}$  (см.

уравнение (18)).  $\rho(E(p, q))$  - быстро убывающая функция энергии, а  $\frac{d\Omega}{dE}$  -наоборот,

функция быстро возрастающая. В результате  $f(E)$  имеет острый максимум по энергии (см. Рис. 3 и 4).

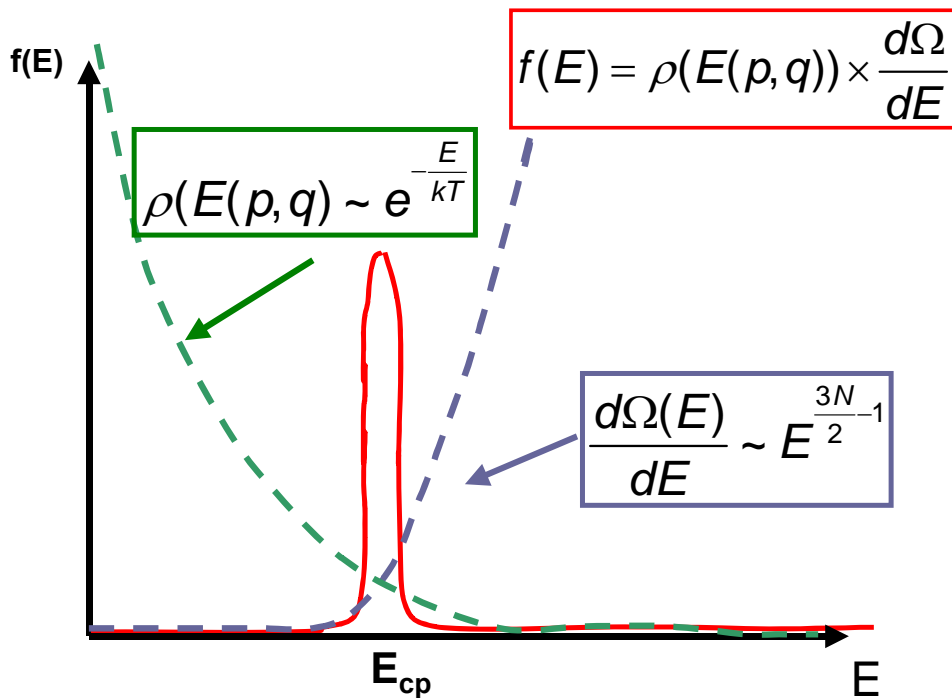


Рис. 4. Плотность вероятности по энергии в каноническом ансамбле,  $f(E)$  (красная сплошная линия), как произведение двух функций.

Практически можно сказать, что в каноническом ансамбле реализуется только одна, средняя энергия, а остальные значения энергии - крайне маловероятны. Тогда

$$\rho(\langle E(p, q) \rangle) \Delta \Omega_{эфф} \approx 1 \quad (25)$$

$\Delta \Omega_{эфф}$  — это множество микросостояний системы, в которых она обладает своей средней энергией. Канонический ансамбль практически все время находится в микросостояниях, принадлежащих  $\Delta \Omega_{эфф}$ . В этом - смысл соотношения (25).

Считается, что  $\Delta \Omega_{эфф}$  является хорошей оценкой для полного числа микросостояний системы,  $\Omega$ .

Из (25) следует, что

$$-\ln \rho(\langle E(p, q) \rangle) = \ln \Omega_{эфф} \approx \ln \Omega$$

Это и оправдывает формулу (23).

Сравним наше выражение (24) для энтропии с формулой, известной из термодинамики:

$$F = U - TS; \quad S = -F/T + U/T \quad (26)$$

Формулы совпадают, если предположить, что:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad F = -kT \ln Z, \quad U = \langle E(p, q) \rangle \quad (27)$$

Итак, получаем выражение для свободной энергии Гельмгольца через сумму по состояниям:

$$F = -kT \ln Z \quad (28)$$

Отсюда легко получить выражение, связывающее энтропию и  $Z$  :

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad S = k \ln Z + kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (29)$$

теплоемкость и  $Z$

$$\begin{aligned} c_V &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = \\ &= 2kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned} \quad (30)$$

и аналогичные выражения для любой другой термодинамической функции.

Можно ли рассчитать абсолютные значения термодинамических функций?

Формула (28) позволяет рассчитать энергию Гельмгольца  $F$  с точностью до энергии нулевого уровня системы  $E_0$ :

$$\begin{aligned}
F &= -kT \ln Z = -kT \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d\Omega = -kT \ln e^{-\frac{E_0}{kT}} \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = \\
&= -kT \times \left( -\frac{E_0}{kT} \right) - kT \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega; \\
F - E_0 &= -kT \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = -kT \ln Z^*
\end{aligned}
\tag{31}$$

Третий закон.

Для энтропии вблизи абсолютного нуля:

$$\begin{aligned}
S &= -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -\left( \frac{\partial (F - E_0)}{\partial T} \right)_V = k \ln Z^* + kT \left( \frac{\partial \ln Z^*}{\partial T} \right)_V = \\
&k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega + kT \left( \frac{\partial \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega}{\partial T} \right)_V
\end{aligned}
\tag{32}$$

В квантовом приближении можно заменить интеграл на бесконечную сумму:

$$k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = k \ln \sum_i z_i e^{-\frac{E_i-E_0}{kT}} = k \ln \left( z_0 + z_1 e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots \right) \tag{33}$$

Суммирование ведется по всем уровням, начиная с нулевого. У нулевого уровня показатель степени экспоненты равен нулю. У остальных при  $T \Rightarrow 0$  показатель степени стремится к «минус бесконечности», следовательно, каждая из экспонент, начиная с  $i = 1$  стремится к нулю, и их сумма стремится к нулю. Получаем

$$k \ln \int_{\Omega} e^{-\frac{E(p,q)-E_0}{kT}} d\Omega = k \ln z_0 \quad (34)$$

Понятно, что производная по температуре от функции (34) равна нулю при  $T \rightarrow 0$ .

В результате получаем:

$$S = k \ln Z + kT (\partial \ln Z / \partial T)_v = k \ln z_0 \quad (35)$$

при  $T \rightarrow 0$ .

Итак, если вырожденность основного уровня равна единице, то соблюдается 3-й закон в форме Планка.

**Дополнительное обсуждение статистической трактовки Третьего закона термодинамики.**

### Переход от Z к Q.

К сожалению, рассчитать  $Z$  для реальной системы очень трудно. Однако, представим себе систему невзаимодействующих частиц. Здесь энергия  $E$  системы является суммой энергий входящих в нее частиц. Энергия системы зависит от всех координат и импульсов в  $\Gamma$  – пространстве. Энергия каждой частицы зависит каждая только от  $f$  «своих» координат и импульсов. В простейшем случае  $f = 6$ . Поэтому

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{i,y}; q_{i,y} \dots p_{N,z}; q_{N,z}) = \varepsilon_1(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{1,z}; q_{1,z}) + \dots + \varepsilon_i(p_{i,x}; q_{i,x} \dots p_{i,z}; q_{i,z}) + \dots \varepsilon_N(p_{N,x}; q_{N,x} \dots p_{N,z}; q_{N,z}) \quad (36)$$

Энергия  $E$  в левой части уравнения зависит от координат и импульсов всех частиц в системе, а каждое слагаемое в правой части – только от шести координат и импульсов данной частицы. Это условие независимости позволяет представить интеграл  $Z$  в виде произведения  $N$  одинаковых интегралов, относящихся к отдельным частицам:

$$\begin{aligned} Z &= \iiint_{\Omega} e^{-E_i(p,q)/kT} \frac{d\Gamma}{N! * h^f} \\ &= \frac{1}{N!} \int_{\Omega} e^{-\varepsilon_1(p_1, q_1)} \frac{dp_{1,x} dq_{1,x} \dots dp_{1,z} dq_{1,z}}{h^f} * \dots \int_{\Omega} e^{-\varepsilon_N(p_N, q_N)} \frac{dp_{N,x} dq_{N,x} \dots dp_{N,z} dq_{N,z}}{h^f} = \frac{Q^N}{N!} \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь

$$Q = \int_{\Omega} e^{-\varepsilon_i(p_i, q_i)} \frac{dq_{i,x} dp_{i,x} \dots dq_{i,z} dp_{i,z}}{h^f} - \text{молекулярная сумма по состоянию (любой!)}$$

$i$  – ой частицы.

Наконец, энергию отдельной частицы можно себе представить, как сумму отдельных видов энергии: поступательного, вращательного, колебательного, электронного.

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(p_{i,x}; q_{i,x} \dots p_{i,вр}; q_{i,вр} \dots) &= \varepsilon_{i,пост}(p_{i,x}; q_{i,x} \dots p_{1,z}; q_{1,z}) + \\ \varepsilon_{i,вр}(p_{i,вр}; q_{i,вр} \dots) &+ \varepsilon_{i,кол}(p_{i,кол}; q_{i,кол}) + \varepsilon_{i,эл}(p_{i,эл}; q_{i,эл}) \end{aligned} \quad (38)$$

Если предположить, что различные виды движения не влияют друг на друга, т.е. частица может, например, иметь при заданной поступательной энергии любую из своих возможных вращательных, колебательных и электронных энергий, можно получить выражение, аналогичное (37), т.е. представить молекулярную сумму по состояниям частицы  $i$  как произведение сумм (интегралов!) по состоянию отдельных видов движения:

$$Q_i = Q_{пост} \cdot Q_{вр} \cdot Q_{кол} \cdot Q_{эл} \quad (39)$$

Поскольку все частицы одинаковы, индекс  $i$  в левой части можно опустить.

Объединяя (37) и (39), получаем

$$Z = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{пост} Q_{вр} Q_{кол} Q_{эл})^N}{N!} \quad (40)$$