Семинар 1. Основные идеи

Этот семинар посвящен описанию основных идей статистической физики: эргодической гипотезе, термодинамическому пределу, ансамблям и понятию энтропии. Изложение дополняется примерами в виде задач, решение которых приводится в тексте.

1.1 Эргодичность в классических системах

Рассмотрим классическую систему, состоящую из N частиц с гамильтонианом H. Пусть $q = (q_1^n, ..., q_N^n)^T$ и $p = (p_1^n, ..., p_N^n)$ вектора координат и импульсов системы из N частиц, каждая из которых имеет n степеней свободы. Тогда мы можем написать уравнения движения на q & p,

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}. \tag{1.1}$$

Фазовым пространством Γ называется пространство размерности $\dim \Gamma = 2nN$, состоящие из всех возможных комбинаций координат и импульсов.

Предположим, что нас интересует некоторая величина M, которая описывает свойство нашей системы, т.н. *термодинамическая наблюдаемая*. Очевидно, что величина M зависит от координат и импульсов частиц системы. Эта величина может быть описана функцией $M : \Gamma \to \mathbb{R}$. Выберем точку $\zeta_0 = (q(t_0), p(t_0)) \in \Gamma$ в качестве начального условия, т.е. *микросостояния* при $t = t_0$. Множество точек $O_{\zeta_0} = \{\zeta(t) : t \in \mathbb{R}^+, \zeta(t_0) = \zeta_0\}$ называется *орбитой* ζ_0 в фазовом пространстве Γ. Мы полагаем, что множества O_{ζ_0} являются компактными.

Уравнения движения, т.е. гамильтонов поток T^t генерирует *единственное* решение,

$$\zeta(t) = T^t \zeta_0, \quad \forall t \in \mathbb{R}^+. \tag{1.2}$$

В произвольный момент времени t мы имеем значение наблюдаемой $M(\zeta(t))$. В большинстве физических систем нас интересует не мгновенное значение, а усредненное по времени значение,

$$\frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} ds \, M\left(T^s \zeta_0\right), \tag{1.3}$$

где t есть длительность наблюдения, а t_0 начальное время. Обычно подразумевается, что время наблюдения очень большое, поэтому мы определим величину $\overline{M}$ как следующий предел,

$$\overline{M} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} ds\, M\left(T^s \zeta_0\right). \tag{1.4}$$

Предел $\overline{M}$ не зависит от t_0. Действительно, можно показать что если M является интегрируемой функцией, то вместо t_0 можно взять другое значение t_1 и написать

$$\int_{t_1}^{t_1+t} ds\, M\left(T^s \zeta\right) = \int_{t_1}^{t_0} ds\, M\left(T^s \zeta\right) + \int_{t_0}^{t_0+t} ds\, M\left(T^s \zeta\right) + \int_{t_0+t}^{t_1+t} ds\, M\left(T^s \zeta\right). \tag{1.5}$$

Первый и третий интегралы в правой части полученного равенства ограничены. Деля обе части равенства на t и переходя к пределу $t \to \infty$, получаем

$$\lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_{t_1}^{t_1+t} ds\, M\left(T^s \zeta\right) = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_{t_1}^{t_0} ds\, M\left(T^s \zeta\right) + \\ + \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} ds\, M\left(T^s \zeta\right) + \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_1} ds\, M\left(T^s \zeta\right), \tag{1.6}$$

где первый и третий члены дают нулевой вклад и в итоге вновь получаем $\overline{M}$.

Введем также другую среднюю величину $\langle M \rangle$,

$$\langle M \rangle = \int_\Gamma d\zeta\, M(\zeta), \tag{1.7}$$

т.е. это есть среднее по фазовому пространству Γ. Ничто не ограничивает нас в выборе M, потому мы можем взять $M \equiv 1$, что приводит к соотношению

$$\int_\Gamma d\zeta \; = 1, \tag{1.8}$$

а это значит что меру $d\zeta$ можно представить в виде $\mathcal{N}\, dp\, dq$, где $\mathcal{N}$ есть константа нормировки. *Эргодическая гипотеза* состоит в том, что мы ожидаем равенства двух средних, т.е. $\overline{M} = \langle M \rangle$.

Гипотеза 1.1: Эргодическая гипотеза

Для многочастичной ($N \gg 1$) классической системы с гамильтонианом $H = H(q,p)$ в фазовом пространстве Γ существует вероятностная мера $\rho = \rho(p,q)$, для которой выполняется равенство

$$\overline{M} = \langle M \rangle,$$

где

$$\overline{M} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} ds\, M\left(T^s \zeta_0\right), \quad \langle M \rangle = \int dp\, dq\, M(p,q) \rho(p,q).$$

Закономерным образом возникают следующие вопросы:

1. При каких условиях существует предел $\overline{M}$, см. (1.4)?
2. Можно ли доказать равенство $\overline{M} = \langle M \rangle$?

Эти вопросы имеют непосредственное отношение к тому как можно описать *макроскопическое* равновесие *микроскопически*. Всеми этими вопросами занимается *эргодическая теория*. Эргодическая теория изучает отображения динамических систем вида $\tau^t : \Omega \to \Omega$, где τ^t есть некоторая динамическая система и $t \in \mathbb{R}$. Это отображение описывает эволюцию элементов $\omega \in \Omega$ со временем. При этом, при $t = 0$ считается известным $\tau^0(\omega) = \omega$ и имеет место правило $\tau^{s+t} = \tau^s \tau^t$. *Инвариантной мерой* в эргодической теории называется такая мера, что $\mu\left(\tau^t(A)\right) = \mu(A)$, $\forall t$, где $A \in \mathcal{A}$ и $\mathcal{A}$ есть σ-алгебра подмножеств Ω. Если μ является инвариантной мерой τ^t, то для любой интегрируемой функции $f : \Omega \to \mathbb{R}$ имеет место

$$\int_\Omega d\mu(\omega)\, f\left(\tau^t \omega\right) = \int_\Omega d\mu\left(\tau^{-t}\omega\right) f(\omega) = \int d\mu(\omega)\, f(\omega), \quad \forall t. \tag{1.9}$$

Это означает, что “пространственное” среднее не зависит от времени, что соответствует макроскопическому равновесию. Такое рассуждение позволяет нам дать ответ: макроскопическое равновесие описывается инвариантными мерами отображения τ^t некоторой системы. Дальнейшие приключения с эргодической теорией приводят к следующей теореме,

Теорема 1.1: (Биркгофа-Хинчина) об инвариантной мере

Пусть μ есть инвариантная мера для потока τ^t. Если функция $f : \Omega \to \mathbb{R}$ является интегрируемой, то

1. Почти всюду существует предел
$$\overline{f}(\omega) = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t ds\, f\left(\tau^s \omega\right)$$
и функция $\overline{f}(\omega)$ является интегрируемой
2. $\overline{f}\left(\tau^t \omega\right) = \overline{f}(\omega)$ почти всюду, при этом $\overline{f}$ постоянна вдоль орбит
3. $$\int_\Omega d\mu(\omega)\, \overline{f}(\omega) = \int_\Omega d\mu(\omega)\, f(\omega).$$

Следствием теоремы Биркгофа-Хинчина является факт, что для Гамильтонова потока T^t *микроканонический ансамбль* (т.е. описание в терминах микросостояний) есть инвариантная мера.

1.2 Свойства функции распределения

Поскольку число частиц в системе не меняется, то вероятность должна сохраняться. Тогда имеет место уравнение непрерывности на $\rho = \rho(p, q)$ в фазовом пространстве, которое является следствием следующего факта,

Теорема 1.2: (Лиувилля) о сохранении фазового объема

Функция распределения $\rho = \rho(p, q)$ постоянна вдоль любой траектории в фазовом пространстве, то есть $d\rho/dt = 0$ или в ином виде

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0.$$

$\triangleright$ Выделим в фазовом пространстве область $\omega \subset \Gamma$.

$$-\int_\omega d\Gamma\, \rho = \int_{\partial\omega} d\boldsymbol{S} \cdot (\dot{\boldsymbol{p}},\, \dot{\boldsymbol{q}})^T\, \rho(p, q). \tag{1.10}$$

Интеграл по границе можно представить в виде интеграла по объему с помощью теоремы Гаусса,

$$\int_{\partial\omega} d\boldsymbol{S} \cdot (\boldsymbol{p},\, \boldsymbol{q})^T\, \rho(p, q) = \int_\omega d\Gamma\, (\nabla_p,\, \nabla_q)^T \cdot (\dot{\boldsymbol{p}}\rho,\, \dot{\boldsymbol{q}}\rho) \tag{1.11}$$

Поскольку мы вправе выбрать любую область ω, значит равенство верно если

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{\partial}{\partial p}(\dot{p}\rho) + \frac{\partial}{\partial q}(\dot{q}\rho)\right), \tag{1.12}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial \rho}{\partial q}\dot{q}\right) = -\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\frac{\partial H}{\partial q} - \frac{\partial \rho}{\partial q}\frac{\partial H}{\partial p}\right) = -\left\{\rho,\, H\right\}, \tag{1.13}$$

где после второго знака равенства мы воспользовались уравнениями Гамильтона, $\dot{q} = \partial H/\partial p$, $\dot{p} = -\partial H//\partial q$. $\square$

Важное следствие из этой теоремы: для систем в состоянии равновесия выполняется $\{\rho, H\} = 0$, то есть функция распределения является интегралом движения. Убедимся в этом, показав что логарифм функции распределения является аддитивным интегралом движения. Для этого рассмотрим две независимые подсистемы, мы можем написать (т.к. функция распределения является плотностью вероятности) что

$$\rho^{12}\, dq^1\, dp^1\, dq^2\, dp^2 = (\rho^1\, dq^1\, dp^1)(\rho^2\, dq^2\, dp^2), \tag{1.14}$$

откуда следует $\ln \rho^{12} = \ln \rho^1 + \ln \rho^2$. Значит $\ln \rho$ является аддитивным интегралом движения и $\ln \rho$ можно представить в виде

$$\ln \rho(p, q) = \alpha + \beta E(p, q) + \boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{P}(p, q) + \boldsymbol{\delta} \cdot \boldsymbol{M}(p, q), \tag{1.15}$$

где E, $\boldsymbol{P}$, $\boldsymbol{M}$ есть энергия, импульс и угловой момент системы как целого, а α, β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ есть некоторые константы, которые частично можно определить из условия нормировки.

1.3 Энтропия как функционал вероятностной меры

Поскольку $\rho = \rho(p, q)$ является PDF, то мы можем ввести энтропию этой вероятностной меры,

$$S[\rho] = -\int dq\, dp\, \rho(p,q) \ln \rho(p,q). \tag{1.16}$$

Мы знаем (или принимаем на веру), что энтропия в состоянии равновесия максимальна, поэтому вариация функционала должна обращаться в ноль, $\delta S = 0$ и $\delta^2 S < 0$,

$$\delta S = \int dq\, dp\, \delta\rho(p,q) \left\{ -\ln \rho(p,q) + 1 \right\} = 0, \tag{1.17}$$

откуда $\rho(p, q) = e^{-1}$. Результат очевидно не верен и это связано с тем, что нужно искать условный экстремум функционала. Мы должны наложить связи-ограничения, среди которых самое важное что должно быть

$$\int dp\, dq\, \rho(p,q) = 1. \tag{1.18}$$

В силу консервативности гамильтоновых систем, мы также должны наложить сохранение энергии,

$$\int dp\, dq\, \rho(p,q)\, H(p,q) = E, \tag{1.19}$$

и уместно потребовать сохранение числа частиц. Записав вариацию с учетом связей, мы придем к выражению для энтропии *микроканонического ансамбля.*

1.4 Микроканонический ансамбль

Рассмотрим систему, у которой число частиц N, объем V и энергия системы E фиксирована. Такая система описывается *микроканоническим* ансамблем. A priori постулируется, что

$$\boxed{\rho_{\mathrm{micro}}(p,q) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^3} \begin{cases} 1, & E < H(p,q) < E + \Delta E, \\ 0, & \text{иначе} \end{cases},} \tag{1.20}$$

где ΔE есть толщина слоя в фазовом пространстве. Можно (безопасно) выбрать $E/N \ll \Delta E \ll E$, что гарантирует нам наличие большого числа состояний в этом тонком слое, но при этом слой все еще остается очень тонким. Для квантовой системы можно считать, что ΔE порядка расстояния между уровнями энергиями. Множитель $N!$ разрешает *парадокс Гиббса*, который мы обсудим позже. По существу, выражение (1.20) говорит нам лишь то, что все микросостояния (которые характеризуются конкретным выбором импульсов и координат с учетом ограничения энергии) системы эквивалентны. Формулу (1.20) можно записать в ином виде,

$$\rho_{\text{micro}} = \omega(E)\delta\left(E - H(p,q)\right), \tag{1.21}$$

где введена величина $\omega(E) = \partial\Sigma(E)/\partial E$, которая называется *плотностью состояний* (density of states, DoS).

Однако данная формула не похожа на ту, что мы вывели из экстремальности энтропии. В этой формуле мы считаем число состояний в тонком слое, а до этого мы считали полное число состояний в фазовом пространстве. Это связано с тем, что при $N \gg 1$ нет разницы между тонким слоем и полным числом состояний. Мы убедимся в этом позже. Предел $N \to \infty$ играет решающую роль в статистической физике. Обычно предел

$$N \to \infty, \quad V \to \infty, \quad \frac{N}{V} = \text{const} \tag{1.22}$$

называют *термодинамическим пределом.*

Отметим, что в термодинамике энтропия определяется как $S = \ln\Sigma(E)$, т.е. число всех возможных состояний, лежащих в интервале энергий $[0, E]$, в то время как для микроканонического ансамбля мы получаем $S = \ln\Delta\Gamma(E)$.

1.5 Примеры вычислений

Рассмотрим несколько примеров вычислений термодинамических величин в микроканоническом ансамбле.

Задача 1: Формула Стирлинга

Вывести формулу Стирлинга методом перевала.

$\triangleright$ Заметим, что $(n-1)! = \Gamma(n)$, значит $\Gamma(n+1) = n!$. Интегральное представление Γ-функции есть

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty dt\, \exp\left\{-t + n\ln t\right\}. \tag{1.23}$$

Напомним как устроен метод перевала. Пусть имеется интеграл

$$I = \int_a^b dx\, \exp\{f(x)\}, \tag{1.24}$$

причем функция $f(x)$ достигает своего максимума в точке $c \in [a,b]$. Тогда, если функция $f(x)$ очень большая, то окажется что интеграл набирается в окрестности точки c. Действительно, для $f(x)$ имеем следующее разложение в ряд Тейлора вблизи точки c,

$$f(x) \approx f(c) + \frac{f''(c)}{2}(x-c)^2, \quad f''(c) < 0. \tag{1.25}$$

Мы можем расширить область интегрирования, $[a,b] \to [-\infty, +\infty]$. Тогда для интеграла I будем иметь следующий приближенный ответ,

$$I \approx e^{f(c)} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \exp\left\{-\frac{f''(c)}{2}(x-c)^2\right\} = \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(c)}} e^{f(c)}. \tag{1.26}$$

Воспользуемся этим для Г-функции. В нашем случае

$$f'(t) = -1 + \frac{n}{t}, \; f''(t) = -\frac{n}{t^2} \to t_0 = n, \quad f(t_0) = -n + n\ln n, \; f''(t_0) = -\frac{1}{n}. \tag{1.27}$$

Значит для интеграла получаем

$$\Gamma(n+1) \approx \sqrt{2\pi n} e^{-n+\ln n} = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}. \tag{1.28}$$

Полезно записать также формулу Стирлинга в ином виде,

$$\ln n! = \ln \Gamma(n+1) \approx n \ln n - n + \mathcal{O}(n), \tag{1.29}$$

т.к. $\ln(\sqrt{2\pi n}) \sim \ln n \sim \mathcal{O}(n)$ и в сравнении с первыми двумя вкладами в пределе $n \to$ этим слагаемым можно пренбречь. □

Задача 2: Энтропия идеального газа

В 3D пространстве $N \gg 1$ атомов идеального газа находятся в фиксированном объеме V и обладают суммарной фиксированной энергией E. Вычислить число состояний $\Sigma(E)$ под энергетической поверхностью $H(p,q) = E$, сравнить с числом состояний $\Delta\Gamma(E)$ в тонком слое толщины ΔE в термодинамическом пределе. Найти температуру и теплоемкость системы.

▷ Число состояний в фазовом пространстве под поверхностью $H(p,q) = E$ дается выражением

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \int \frac{d^3 q_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \theta\left[E - \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right]. \tag{1.30}$$

Интегрирование по координате тривиально и дает просто V^N. Интегрирование по импульсу сложнее: нам надо вычислить объем $3N$-мерной сферы. Действительно, вводя переменную $P = \sqrt{2mE}$, мы сводим задачу к вычислению объема $3N$-мерной сферы радиуса P.

Отвлечемся от задачи и сделаем вспомогательное вычисление: найдем объем d-мерного шара радиуса R_0. Вместо того, чтобы проводить вычисление в сферических координатах, мы рассмотрим Гауссов интеграл следующего вида

$$\prod_{i=1}^{d}\int dx_i e^{-\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{x}} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-x^2}\right)^d = (\pi)^{d/2}\,. \tag{1.31}$$

С другой стороны, мы можем переписать этот интеграл как

$$\prod_{i=1}^{d}\int dx_i e^{-\boldsymbol{x}\cdot\boldsymbol{x}} = \int dS_d \int_0^\infty dR\, R^{d-1} e^{-R^2}, \tag{1.32}$$

где dS_d элемент телесного угла в d-мерном пространстве. Интеграл по радиальной координате выражается через Г-функцию,

$$\int_0^\infty dR\, R^{d-1} e^{-R^2} = \frac{1}{2}\int_0^\infty d(R^2)\left(R^2\right)^{(d-1)/2} e^{-R^2} = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{d}{2}\right). \tag{1.33}$$

С учетом (1.31), мы можем выразить интеграл по телесному углу как

$$S_d = \int dS_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}, \tag{1.34}$$

что представляет собой площадь поверхности d-мерной сферы. Теперь мы можем легко вычислить объем d-мерного шара радиуса R_0,

$$V_d(R_0) = S_d \int_0^{R_0} dR\, R^{d-1} = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}\cdot\frac{R_0^d}{d} = \frac{\pi^{d/2}R_0^d}{\Gamma(d/2+1)}. \tag{1.35}$$

Применяя полученный результат для нашей задачи, мы находим

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)}. \tag{1.36}$$

Вычислим $\ln\Sigma(E)$, пользуясь формулой Стирлинга. Представим логарифм как

$$\ln\Sigma(E) = N\ln\left\{\frac{V(2\pi m E)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\right\} - \ln(N!) - \ln\left((3N/2)!\right), \tag{1.37}$$

и применим формулу Стирлинга,

$$\ln(N!) \approx N\ln\left(\frac{N}{e}\right) + \frac{1}{2}\ln N + \frac{1}{2}\ln 2\pi. \tag{1.38}$$

Для третьего слагаемого аналогично. Сгруппировав слагаемые, получим

$$\ln\Sigma(E) \approx N\ln\left\{\frac{Ve(2\pi m E)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 N}\left(\frac{2e}{3N}\right)^{3/2}\right\} + C\ln N, \tag{1.39}$$

где $C = \mathcal{O}(1)$. Последнее слагаемое можно выкинуть в пределе $N \to \infty$. В аргументе логарифма выделим $e^{5/2}$, тогда окончательно,

$$\boxed{\ln \Sigma(E) \approx N \ln \left\{ \frac{V}{(2\pi\hbar)^3 N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5N}{2}.} \tag{1.40}$$

Эта формула называется *уравнением Сакура-Тетрода*. Сравним теперь число состояний в интервале энергий $[0, E]$, т.е. $\Sigma(E)$ с числом состояний в тонком слое вблизи E, которое мы обозначим $\Delta\Gamma(E)$. Пусть $S = \ln \Sigma(E)$ и $S^* = \ln \Delta\Gamma(E)$. Найдем связь между $\Delta\Gamma(E)$ и $\Sigma(E)$:

$$\ln \Delta\Gamma(E) = \ln \left\{ \frac{d\Sigma}{dE} \Delta E \right\} = \ln \left\{ e^S \frac{dS}{dE} \Delta E \right\} = S + \ln \left\{ \frac{dS}{dE} \Delta E \right\}. \tag{1.41}$$

В этом выражении первый член $\sim N$, а второй $\sim \ln N$. Значит, мы имеем

$$S^* = S + \mathcal{O}(\ln N). \tag{1.42}$$

Замечание 1.1

В термодинамическом пределе $N \to \infty$ энтропии $S = \ln \Sigma(E)$ и $S^* = \ln \Delta\Gamma(E)$ совпадают с точностью $\mathcal{O}(\ln N)$. Это связано с тем, что в пространстве очень большой размерности почти весь объем многомерного шара набирается в очень узкой области. Поскольку $\Delta\Gamma(E)$ считать существенно проще, будем пользоваться этим фактом.

Найдем теперь температуру и теплоемкость системы, зная их связь с энтропией. Для температуры получаем

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{2E}{3N}, \tag{1.43}$$

откуда следует $E = 3NT/2$. Для теплоемкости находим

$$C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3N}{2}. \qquad \square \tag{1.44}$$

Зная, что нет разницы между $\ln \Sigma(E)$ и $\ln \Delta\Gamma(E)$, рассмотрим следующую задачу,

Задача 3: Система двухуровневых атомов

Система из $N \gg 1$ двухуровневых атомов находится в фиксированном объеме V и обладает энергией E. Расстояние между уровнями энергии ϵ, кратность вырождения возбужденного уровня g_2, а основного – g_1. Найти энтропию, температуру и теплоемкость системы. Найти положение пика теплоемкости T_0 и оценить ширину пика ΔT_0.

▷ Пусть число атомов в возбужденном состоянии M, тогда $E = M\epsilon$. Нам нужно выбрать из N по M с учетом вырождения, откуда находим

$$\Delta\Gamma(E) = g_1^{N-M} g_2^M C_N^M, \quad C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!}. \tag{1.45}$$

С учетом нашего наблюдения про $\ln \Sigma(E)$ и $\ln \Delta\Gamma(E)$, мы будем считать энтропию как $\ln \Delta\Gamma(E)$, значит

$$S = \ln \Delta\Gamma(E) = (N-M)\ln g_1 + M \ln g_2 + \ln C_N^M, \tag{1.46}$$

а затем в последнем слагаемом пользуемся формулой Стирлинга,

$$S = (N-M)\ln g_1 + M\ln g_2 + N\ln N - (N-M)\ln(N-M) - M\ln M. \tag{1.47}$$

Максимальная энергия системы есть $E_0 = N\epsilon$. В терминах E и E_0 для энтропии находим

$$S = N\left\{\ln g_1 + \ln\frac{E_0}{E_0 - E} + \frac{E}{E_0}\ln\left(\frac{E_0 - E}{E}\cdot\frac{g_2}{g_1}\right)\right\}. \tag{1.48}$$

Пользуясь связью энтропии с температурой, получаем

$$T = \epsilon\left\{\ln\left(\frac{E_0 - E}{E}\cdot\frac{g_2}{g_1}\right)\right\}^{-1}. \tag{1.49}$$

Обозначим $\chi = E/E_0$, тогда

$$T = \epsilon\left\{\ln\left(\frac{1-\chi}{\chi}\cdot\frac{g_2}{g_1}\right)\right\}^{-1}. \tag{1.50}$$

Температура *может быть* отрицательной, если логарифм в скобках становится меньше единицы, что дает $\chi > g_2/(g_2 + g_1)$. Если $g_1 = g_2$, то состояние с $T < 0$ можно заполучить, если верхний уровень системы будет заселен больше, чем нижний. Это называется *инверсной заселенностью*. Вычислим теперь теплоемкость как функцию температуры. Для этого перепишем энтропию как функцию температуры,

$$S = N\left\{\ln\left(g_1 + g_2 e^{-\epsilon/T}\right) + \frac{\epsilon}{T}\cdot\frac{g_2 e^{-\epsilon/T}}{g_1 + g_2 e^{-\epsilon/T}}\right\}. \tag{1.51}$$

Пользуемся связью энтропии и теплоемкости,

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{N\epsilon^2}{T^2}\cdot\frac{g_1 g_2 e^{+\epsilon/T}}{\left(g_1 + g_2 e^{+\epsilon/T}\right)^2}. \tag{1.52}$$

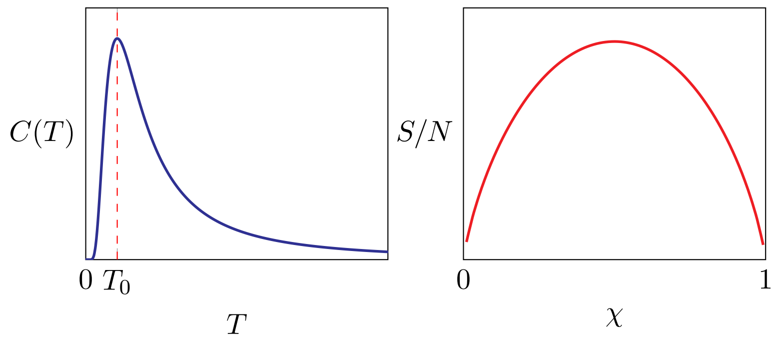

Рис. 1.1: Теплоемкость $C = C(T)$ и её пик в точке T_0 (слева). Приведенная энтропия S/N как функция заселенности χ (справа)

В этом выражении вынесем за скобки в знаменателе g_1, а отношение g_2/g_1 внесем в аргумент экспоненты. Пусть $g_2 > g_1 \geq 1$, обозначим $\kappa = \ln(g_2/g_1)$,

$$C = \beta^2\epsilon^2 N \frac{g_1 g_2 e^{+\beta\epsilon}}{g_1^2 (1 + g_2 e^{+\beta\epsilon})^2} = \beta^2\epsilon^2 N \frac{e^{\beta\epsilon\kappa}}{(1 + e^{\beta\epsilon\kappa})^2} = \beta^2\epsilon^2 N \frac{e^{\beta\epsilon\kappa}}{1 + 2e^{\beta\epsilon\kappa} + e^{2\beta\epsilon\kappa}} =$$
$$= \frac{\beta^2\epsilon^2 N}{(e^{+\beta\epsilon\kappa} + e^{-\beta\epsilon\kappa}) + 2} = \frac{\beta^2\epsilon^2 N}{2\cosh(\beta\epsilon\kappa) + 2} = \frac{\beta^2\epsilon^2 N}{2} \frac{1}{\cosh^2(\beta\epsilon\kappa/2) - 1 + 1} =$$
$$= \frac{\beta^2\epsilon^2 N}{2} \left\{\cosh^2\left(\frac{\beta\epsilon\kappa}{2}\right)\right\}^{-1} = \frac{\beta^2\epsilon^2 N}{2} \left\{\cosh^2\left(\frac{\beta\epsilon}{2} \ln \frac{g_2}{g_1}\right)\right\}^{-1}, \quad \beta \equiv \frac{1}{T}. \tag{1.53}$$

Напишем итоговый вид $C = C(T)$,

$$\boxed{C(T) = \frac{\epsilon^2 N}{2T^2} \left\{\cosh^2\left(\frac{\epsilon\kappa}{2T}\right)\right\}^{-1}, \quad \kappa = \ln \frac{g_2}{g_1}.} \tag{1.54}$$

Если $1 \leq g_2 < g_1$, то выносим за скобки g_1. Если $g_1 = g_2 = g \geq 1$, то в первой же строчке сокращаем числитель и знаменатель на g, формально положив $\kappa \equiv 1$. У функции $C = C(T)$ есть очень резкий максимум при температуре T_0 (см. рис. 1.1), которая приближенно определяется уравнением

$$\frac{2T_0}{\epsilon\kappa} \approx \tanh\left\{\frac{\epsilon\kappa}{2T_0}\right\} \to T_0 \approx \frac{\epsilon\kappa}{2}. \tag{1.55}$$

Более точная оценка дает $T_0 \approx 0.41\epsilon\kappa$. Этот эффект называется *аномалией Шоттки*. Найдем теперь ширину пика теплоемкости ΔT_0. Для этого воспользуемся следующим фактом,

$$\int_0^\infty dT\, C(T) = E(\infty) - E(0) = N\epsilon. \tag{1.56}$$

Интеграл в левой части этого выражения вычисляется методом перевала, однако его можно сразу оценить как $C(T_0)\Delta T_0$, где ΔT_0 и есть ширина искомого пика. Отсюда мы получаем

$$N\kappa^2 \Delta T_0 = \epsilon N \to \Delta T_0 = \epsilon \left\{ \ln \frac{g_2}{g_1} \right\}^{-2}. \qquad \square \tag{1.57}$$

Пусть теперь для простоты $g_2 = g_1 = 1$, тогда

$$S(E) = N \left\{ \ln \frac{E_0}{E_0 - E} + \frac{E}{E_0} \ln \left(\frac{E_0 - E}{E} \right) \right\}. \tag{1.58}$$

Пусть $\chi = E/E_0$,

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &= -\ln\left(1 - \frac{E}{E_0}\right) + \frac{E}{E_0} \ln\left(\frac{E_0}{E} - 1\right) = \\ &= -\ln(1-\chi) + \chi \ln\left(\frac{1-\chi}{\chi}\right) = -\ln(1-\chi) + \chi\ln(1-\chi) - \chi\ln\chi = \\ &= -(1-\chi)\ln(1-\chi) - \chi\ln\chi. \end{aligned} \tag{1.59}$$

Построим S/N как функцию χ, см. рис. 1.1. Заметим, что эта величина обращается в ноль при $\chi \to 0$ и при $\chi \to 1$. Зная, что обратная температура есть производная от энтропии по энергии, мы видим еще одно “геометрическое” свидетельство, что температура может быть меньше нуля: производная есть тангенс угла наклона касательной. $\square$

Пока мы рассматривали только классические системы. Решим квантовую задачу,

Задача 4: Ансамбль квантовых осцилляторов

Система из $N \gg 1$ квантовых гармонических осцилляторов с частотой ω обладает суммарной энергией E. Вычислить энтропию, температуру и теплоемкость.

$\triangleright$ Полная энергия имеет вид

$$E = \hbar\omega \sum_{k=1}^{\infty} \left(n_k + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar\omega N}{2} + \hbar\omega M, \tag{1.60}$$

где $M = \sum_{k=1}^{N} n_k$. Мы рассматриваем N одинаковых гармонических осцилляторов с собственной частотой ω. Число состояний с заданной энергией E равно

$$\Delta\Gamma = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!}. \tag{1.61}$$

Вычисляем $\ln \Delta\Gamma$, используя формулу Стирлинга для факториала,

$$S = N(m+1)\ln(m+1) - Nm\ln m, \quad m = \frac{M}{N}. \tag{1.62}$$

Удобно ввести $\epsilon = E/N = \hbar\omega(m+1/2)$, что дает

$$\frac{S}{N} = \left(x+\frac{1}{2}\right)\ln\left(x+\frac{1}{2}\right) - \left(x-\frac{1}{2}\right)\ln\left(x-\frac{1}{2}\right), \quad x = \frac{\epsilon}{\hbar\omega}. \tag{1.63}$$

Обратите внимание, что теперь всегда $\beta > 0$, т.е. отрицательных температур не может быть. Чтобы вычислить температуру, заметим что $M = E/(\hbar\omega) - N/2$, тогда считая $M+N-1 \approx M+N$ и $N-1 \approx N$ напишем выражение для энтропии,

$$S = \left\{\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right\}\ln\frac{E/(\hbar\omega)+N/2}{E/(\hbar\omega)-N/2} + N\ln\frac{E/(\hbar\omega)+N/2}{N}. \tag{1.64}$$

Находим обратную температуру,

$$\beta = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\hbar\omega}\ln\left\{-1 - \frac{4E}{\hbar\omega N - 2E}\right\}. \tag{1.65}$$

Обращаем это выражение, чтобы получить $E = E(T)$,

$$E(T) = \frac{\hbar\omega N}{2} + \hbar\omega N\left\{e^{\beta\hbar\omega} - 1\right\} = \frac{\hbar\omega N}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}. \tag{1.66}$$

Дифференцируя по T, найдем $C = C(T)$,

$$C(T) = \frac{\partial E}{\partial T} = N\frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^2} = N\left\{\frac{\beta\hbar\omega/2}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)}\right\}^2. \tag{1.67}$$

Распишем предельные случаи,

$$E(T) = \begin{cases} N\hbar\omega/2, & T \ll \hbar\omega, \\ NT, & T \gg \hbar\omega, \end{cases} \qquad C(T) = \begin{cases} N(\hbar\omega/T)^2 e^{-\hbar\omega/T}, & T \ll \hbar\omega, \\ N, & T \gg \hbar\omega. \end{cases} \tag{1.68}$$

Теплоемкость воспроизводит так называемый *закон Дюлонга-Пти* при $T \gg \hbar\omega$: квантовые эффекты подавлены и осциллятор ведет себя как классический. $\square$

Сравним этот ответ с классической ситуацией,

Задача 5: Ансамбль классических осцилляторов

Система из $N \gg 1$ квантовых гармонических осцилляторов с частотой ω обладает суммарной энергией E. Вычислить энтропию, температуру и теплоемкость.

$\triangleright$ Гамильтониан системы есть сумма гамильтонианов отдельных осцилляторов, т.е.

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2} \right\}. \tag{1.69}$$

Сделаем замену переменных, $p_i = \sqrt{2m} x_i$ и $q_i = x_{3N+i}\sqrt{2/(m\omega^2)}$, $i \in \{1, 3N\}$. Тогда число состояний, ограниченных поверхностью $E = \sum_{i=1} x_i^2$ будет

$$\Sigma(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\frac{2}{\omega}\right)^{3N} \prod_{i}^{6N} \int dx_i = \\ = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega}\right)^{3N} \frac{\pi^{3N} E^{3N}}{3N\Gamma(3N)} = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^{3N} \frac{\pi^{3N} E^{3N}}{\Gamma(3N+1)}, \tag{1.70}$$

где мы воспользовались тем, что поверхность представляет собой $6N$-мерную сферу радиуса $\sqrt{E}$. Теперь найдем энтропию, используя формулу Стирлинга как

$$S(E) = \ln \Sigma(E) \approx 3N \ln \left(\frac{3NEe}{\pi\hbar\omega}\right) \tag{1.71}$$

Для температуры легко находим

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3N}{E} \to E = 3NT. \square \tag{1.72}$$

Применим полученные знания для описания вполне реальной системы,

Задача 6: Теплоемкость спинового стекла

Спиновое стекло представляет собой ансамбль большого числа $N \gg 1$ двухуровневых систем, в которых кратности вырождений уровней g_1 & g_2, а расстояние между уровнями есть случайная величина ϵ с распределением $\rho(\epsilon)$, таким что $\rho(0) = \rho_0$. Найти теплоемкость такой системы, считая $g_1 = g_2 = g$ в области низких температур.

$\triangleright$ Выражение для теплоемкости ансамбля двухуровневых систем с заданным расстоянием между уровнями ϵ мы уже нашли. Остается усреднить эту величину с функцией $\rho(\epsilon)$,

$$C(T) = \int_0^{\infty} \frac{d\epsilon\, \rho(\epsilon) \epsilon^2 g_1 g_2 e^{-\beta\epsilon}}{(g_1 + g_2 e^{-\beta\epsilon})^2}. \tag{1.73}$$

Сделаем замену $x = \beta\epsilon$,

$$C(T) = T \int_0^\infty \frac{dx\, \rho(xT) e^{-x} x^2}{\left(g_1 + g_2 e^{-x}\right)^2}. \tag{1.74}$$

Заметим, что в области низких температур будет $\rho(xT) \to \rho(0) = \rho_0$. Значит,

$$C(T) = T\rho_0 \int_0^\infty \frac{dx\, g_1 g_2 e^{-x} x^2}{\left(g_1 + g_2 e^{-x}\right)^2}. \tag{1.75}$$

Воспользуемся теперь $g_1 = g_2 = g$, тогда интеграл примет вид

$$I = \int_0^\infty \frac{dx\, x^2 e^{-x}}{\left(1 + e^{-x}\right)^2}. \tag{1.76}$$

Чтобы его вычислить, разложим знаменатель в ряд по x,

$$I = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (n+1) \int_0^\infty dx\, e^{-x(n+1)} x^2. \tag{1.77}$$

Сделаем еще одну замену переменных, $t = x(n+1)$,

$$I = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (n+1)}{(n+1)^3} \int_0^\infty dt\, t^2 e^{-t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n+1)^2} \cdot \Gamma(2) = 2 \cdot \frac{\pi^2}{12} = \frac{\pi^2}{6}. \tag{1.78}$$

В итоге,

$$\boxed{C(T) = \frac{\pi^2 \rho_0 T}{6}.} \qquad \square \tag{1.79}$$

Задача 7: Модель Изинга

Найти энтропию, температуру и теплоемкость в одномерной модели Изинга, чей гамильтониан дается выражением

$$H_{\text{1D-Ising}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle}^{N} s_i s_j,$$

где $J > 0$, $s_i = \{-1, 1\}$ и $N \gg 1$, считая что система обладает энергией E. Найти энтропию, температуру и теплоемкость

▷ Состояние с наименьшей энергией (основное состояние) обладает энергией $E_{\text{GS}} = -JN$. Расстояние между верхним и нижним уровнями энергии есть $2J$. Мы можем вычесть из гамильтониана E_{GS}, чтобы энергию нижнего уровня обратить в ноль,

$$H - E_{\text{GS}} = -J \sum_{i=1}^{N} \left(s_i s_{i+1} - 1\right). \tag{1.80}$$

Рассмотрим ситуацию, когда у нас имеется M спинов на высшем уровне, тогда энергия системы $E = 2JM$. Введём величину $n = M/N = E/(2JN)$ и воспользуемся результатом прошлой задачи (с учётом $g_1 = g_2$),

$$S = -N\left\{n\ln + (1-n)\ln(1-n)\right\}, \tag{1.81}$$

откуда сразу получаем выражение для температуры,

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{J}\operatorname{arctanh}\left\{1 - \frac{E}{JN}\right\} = \frac{1}{2J}\ln\left\{\frac{1-n}{n}\right\}. \tag{1.82}$$

Вновь видим, что в системе возможны состояния с $T < 0$. Вычисление теплоемкости аналогично прошлой задаче,

$$C(T) = \frac{(2J)^2N}{2T^2}\left\{\cosh^2\left(\frac{4J}{2T}\right)\right\}^{-1} = \frac{2J^2N}{T^2}\left\{\cosh^2\left(\frac{2J}{T}\right)\right\}^{-1}. \tag{1.83}$$

1. Эргодическая гипотеза играет важную роль в статистической механике, связывая микроскопическую динамику с макроскопическими величинами. Имеются математические строгие доказательства некоторых версией эргодической гипотезы, среди которых выделяется теорема Биркгофа-Хинчина.
2. Эргодическая гипотеза утверждает о существовании в фазовом пространстве функции распределения $\rho = \rho(p, q)$, которая является вероятностной мерой. Помимо существования, эргодическая гипотеза утверждает что средние по этой функции распределения будут совпадать с временными средними.
3. Для функции распределения $\rho = \rho(p, q)$ справедлива теорема Лиувилля о сохранении фазового объема, в стационарном случае ρ является интегралом движения, т.е. $\{\rho, H\} = 0$. Более того, $\ln \rho$ является аддитивным интегралом движения.
4. Для микроканонического ансамбля, т.е. ситуации когда $(E,\ V,\ N) = \mathrm{fix}$, постулируется, что все микросостояния (p, q), лежащие на поверхности $H(p, q) = E$ равновероятны, что позволяет определить функцию $\rho_{\mathrm{mic}}(p, q)$
5. В термодинамическом пределе выражения $S(E) = \ln \Sigma(E)$ (энтропия как логарифм числа состояний, ограниченных поверхностью $H(p, q) = E$ в фазовом пространстве) и $S(E) = \ln \Delta(\Gamma)$ (логарифм числа состояний, лежащих в тонком слое толщины ΔE, $E/N \ll \Delta E \ll E$, вблизи поверхности $H(p, q) = E$) отличаются на $\mathcal{O}(\ln N)$.
6. Для систем, энергетический спектр которых ограничен сверху, возможна отрицательная температура. Это называется инверсной заселенностью, т.е. ситуации когда более высокие по энергии уровни заселены больше, чем нижние.