

Глава 10

Статистическая интерпретация термодинамических характеристик

Термодинамика и статистическая физика изучают один и тот же объект (хотя различными методами) – системы, состоящие из многих частиц – термодинамические системы. Термодинамические законы формулируются независимо от каких-либо предположений о строении системы, и, фактически, принципы термодинамики, оказываются первичными по сравнению с принципами статистической физики, применение которых позволяет вычислять макроскопические величины через микроскопические характеристики системы.

10.1 Макроскопическое и микроскопическое описания термодинамической системы

Для описания термодинамической системы, вводятся основные макроскопические характеристики: внутренняя энергия, полная энергия, свободная энергия и энтропия. Эти величины являются функциями макроскопических величин: температуры и термодинамических переменных (определяющих и внутренних), фиксирующих состояние системы,

$$\begin{aligned} E(S, \mathbf{x}) &= E(S, x_1, x_2, \dots, x_n), \\ U(S, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= U(S, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= F(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \\ S(T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) &= S(T, x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s). \end{aligned} \quad (10.1)$$

По определению термодинамические величины связаны между собой универсальными соотношениями

$$U = F + TS, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad T = \frac{\partial E}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial S}. \quad (10.2)$$

Термодинамические функции введены феноменологически, и отношения между функциями основаны на феноменологических принципах, независящих от деталей строения системы.

С другой стороны, термодинамическая система является системой многих частиц, так что оказывается возможным описание системы, как динамической системы взаимодействующих частиц – микроскопическое описание. С точки зрения классической механики (см., например, Ландау и Лифшиц, 1973), состояние каждой частицы системы задано координатой и импульсом, так что мгновенное состояние системы N частиц задано набором координат q_1, q_2, \dots, q_{3N} и импульсов p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Всего нам необходимы $6N$ переменных для того, чтобы зафиксировать состояние системы, можно сказать, микросостояние системы, которое изображается точкой в фазовом пространстве (см. рис. 10.1). Координаты и импульсы частиц системы изменяются согласно уравнениям движения

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (10.3)$$

где H – функция Гамильтона рассматриваемой системы частиц. Функция Гамильтона представляет выражение для полной энергии системы, записанное через координаты и импульсы всех частиц. В случае, например, простой системы, состоящей из N одинаковых частиц, функция Гамильтона имеет вид

$$H(p_1, p_2, \dots, p_{3N}; q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (10.4)$$

Обратим внимание, что микроскопическое описание в Гамильтоновой форме, также как и макроскопическое описание, носит универсальный характер: особенности поведения системы включены в функцию Гамильтона.

Макроскопическое и микроскопическое описания могут быть сопоставлены: только нужно найти способ перехода от микроскопических переменных

к макроскопическим. Температура T и термодинамические переменные $x_1, x_2, \dots, x_n; \xi_1, \xi_2, \dots$ являются макроскопическими аналогами фазовых переменных: импульсов p_1, p_2, \dots, p_{3N} и координат q_1, q_2, \dots, q_{3N} той же самой системы, рассматриваемой с микроскопической точки зрения. Можно вообразить, что, через некоторые комбинации и преобразования фазовых переменных (координат и импульсов всех частиц) макроскопический набор переменных может быть введен. Термодинамические функции следует рассматривать как некоторые фиксированные комбинация микроскопических переменных. Например, термодинамической полной энергии системы соответствует функция Гамильтона.

Микроскопическое описание лежит в основе построения статистического ансамбля реализаций макросостояния системы. Гиббс показал (Gibbs, 1902), и это является его величайшим достижением, что микроскопическая интерпретация термодинамической системы позволяет ввести статистический ансамбль реализаций макроскопического состояния термодинамической системы. Главная проблема, которая решается статистической физикой, заключается в установлении правил построения статистического ансамбля, позволяющего вычислять средние значения различных величин. Для термодинамических систем, находящихся в равновесных состояниях, правила были сформулированы ещё Гиббсом (Gibbs, 1902) и использовались для изучения конкретных систем с исключительным успехом. Изучение неравновесных состояний началось, главным образом, со случаев локального равновесия в линейном приближении.

10.2 Введение статистического ансамбля

Рассмотрим термодинамическую систему, находящуюся в равновесии или в одном из стационарных состояний, так что это макроскопическое состояние фиксируется значениями термодинамических переменных $N, T, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$ и не изменяется в течение времени. Характеристические функции системы: внутренняя энергия, свободная энергия и энтропия имеют постоянные значения E, F и S , соответственно. Как совокупность частиц, система подчиняется законам классической механики и, если система изолирована, имеет некоторое постоянное значение полной энергии U . Если с термодинамической точки зрения система находится в равновесии ($\boldsymbol{\xi} = 0$), то значение полной энергии U совпадает со значением внутренней термодинамической энергии E . В противном случае $U \geq E$, если система не находится в равновесном

состоянии.

При полном описании системы многих частиц рассматривается поведение каждой частицы. Если заданы начальные значения координаты и импульса частицы (точка в фазовом пространстве), то траектория каждой частицы, согласно записанным выше уравнениям (10.3), определена однозначным образом

$$q_j = q_j(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0), t), \quad p_j = p_j(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0), t), \quad j = 1, 2, \dots, 3N$$

Закон изменения переменных определяет траекторию в $6N$ -мерном фазовом пространстве (Рис. 10.1). Траектория системы пробегает точки в фазовом пространстве, каждая из которых представляет термодинамическую систему в заданном макросостоянии. Иными словами, выбранное макросостояние системы может быть реализовано многими различными способами. Это и означает, что одному макросостоянию соответствует множество микрореализаций (микросостояний).

Макроскопические свойства системы при постоянных значениях макроскопических переменных $N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$ являются инвариантными относительно сдвига по времени, и при последовательных сдвигах на интервал времени Δt в течение достаточно продолжительного времени можно приготовить множество копий системы, соответствующей одному макроскопическому состоянию, определённым значениями переменных $N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$. Каждая копия системы фиксирована определённым набором значений координат и импульсов \mathbf{q} и \mathbf{p} , и можно говорить о копии как о микросостоянии термодинамической системы. Так, набор копий системы может быть установлен. Число копий $\Omega(N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ можно также назвать числом микросостояний системы при заданных значениях $N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$. В каждый момент времени система находится в одном из микросостояний, но мы не знаем в котором.

Можно предполагать, что система может находиться равновероятно в любом из ее доступных микросостояний, и это утверждение, справедливое, очевидно, как для равновесного состояния системы, так и для стационарной неравновесной ситуации, рассматривают как *основной постулат статистической термодинамики*.

Легко видеть, что требование постоянства заданных термодинамических характеристик определяет некоторые ограничения на значения координат и импульсов частиц. Например, координаты частиц ограниченной в пространстве системы принимают значения в определённой области, Если полная энергия

изолированной системы постоянна, то условие

$$U = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, q_1, \dots, q_{3N})$$

определяет некоторые ограничения на значения координат и импульсов. Требование постоянства внутренних переменных также устанавливает некоторые ограничения.

Чтобы описать заполненность фазового пространства созданными копиями, представим, что фазовое пространство системы может быть разделено на ячейки¹ с объемом

$$\prod_{\alpha=1}^{3N} \Delta q_{\alpha} \Delta p_{\alpha}$$

Из-за ограничений, установленных значениями макроскопических переменных $N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}$, некоторые ячейки фазового пространства оказываются недоступными: выделяются ячейки, которые содержат часть траектории системы. Не все ячейки из доступных ячеек фазового пространства оказываются одинаково занятыми. Число копий $\Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} = \Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})$ в ячейке с определенным объемом и со специфическими значениями координат \mathbf{q}, \mathbf{p} является, очевидно, частью общего количества доступных ячеек, так что можно записать

$$\sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} \Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}) = \Omega(N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}). \quad (10.5)$$

Суммирование выполняется по всем ячейкам фазового пространства.

Правая часть соотношения (10.5) зависит от произвольного интервала времени сдвига, используемого для построения ансамбля, левая часть - от установленного размера ячейки в фазовом пространстве. Чтобы исключить зависимость от произвольных величин, рассматривают, во-первых, отношение величин, которое определяет вероятность распределения копий по ячейкам фазового пространства

$$P_{N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}(N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})}{\Omega(N, E, \mathbf{x}, \boldsymbol{\xi})}. \quad (10.6)$$

¹В классической физике размер ячейки введен искусственно, но в квантовой механике существует естественный масштаб: размер ячейки ограничен постоянной Планка

$$\prod_{j=1}^{3N} \Delta q_j \Delta p_j > \hbar^{3N}$$

Определённая вероятность зависит, очевидно, от объема элементарной ячейки. Чтобы ввести характеристику, независимую от объема ячейки, удобно рассматривать плотность распределения вероятности $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ в точке фазового пространства с координатами \mathbf{q} и \mathbf{p} такую, что

$$P(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p}$$

и считать функцию распределения нормированной на единицу

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = 1. \quad (10.7)$$

Таким образом, статистический ансамбль может быть построен, если макроскопические особенности системы являются неизменными в течение некоторого интервала времени, что означает, что только равновесные или стационарные неравновесные состояния термодинамической системы можно описывать этим методом, и ввести функцию распределения, которая не зависит явно от времени. Если функция распределения известна, среднее значение любой функции координат и импульсов может быть непосредственно вычислено.

10.3 Статистика изолированной системы

10.3.1 Функция распределения – микроканоническое распределение

Одной из важнейших характеристик системы частиц является энергия, которая является функцией фазовых переменных и имеет определенное значение в любой момент времени. Энергия изолированной системы имеет определенное постоянное значение U . Если система неподвижна, то в силу законов сохранения импульса и полной энергии системы U траектория расположена в фазовом пространстве на поверхности, определяемой соотношениями

$$\sum_j^{3N} q_j = 0, \quad \sum_j^{3N} p_j = 0, \quad \sum_j^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + V(q_1, q_1, \dots, q_{3N}) = U.$$

В ситуациях равновесия полная энергия изолированной системы U совпадает с внутренней термодинамической энергией E , так что функцию распределения следует записать в виде

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \quad (10.8)$$

Эту функцию распределения называют микроканоническим распределением.

Изолированная система в состоянии равновесия не имеет никаких внутренних переменных.

10.3.2 Энтропия изолированной системы

Чтобы найти выражение для энтропии, рассмотрим систему, состоящую из двух изолированных подсистем, и используем свойство аддитивности энтропии

$$S = S_1 + S_2.$$

Предполагаем, что системы находятся в равновесной ситуации.

При заданных значениях макроскопических параметров, микроскопическая ситуация каждой из систем характеризуется числами допустимых микросостояний

$$\Omega_1 = \Omega_1(N_1, E_1), \quad \Omega_2 = \Omega_2(N_2, E_2).$$

Число микросостояний составной системы $\Omega = \Omega_{12}$ зависит, очевидно, от условий объединения двух систем. Если системы изолированы друг от друга, то общее число микросостояний определяется произведением

$$\Omega = \Omega(N_1, N_2, E_1, E_2) = \Omega_1(N_1, E_1) \Omega_2(N_2, E_2) \quad (10.9)$$

Для случаев, когда системы не изолированы друг от друга, то есть допускается обмен частицами и энергией, следует записать другое соотношение

$$\Omega = \Omega(N_1 + N_2, E_1 + E_2) > \Omega_1(N_1, E_1) \Omega_2(N_2, E_2) \quad (10.10)$$

В силу соображений, которые обсуждались во второй главе, энтропию системы следует считать функцией числа микросостояний

$$S = S(\Omega)$$

и, рассматривая, что каждая из подсистем является большой системой, так что взаимодействием между системами можно пренебречь и для составной системы справедливо соотношение (10.9), в силу аддитивности энтропии записываем

$$S(\Omega) = S(\Omega_1 \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2)$$

Продифференцировав это уравнение по каждой из переменных, находим

$$\Omega_2 \frac{\partial S(\Omega)}{\partial \Omega} = \frac{\partial S(\Omega_1)}{\partial \Omega_1}, \quad \Omega_1 \frac{\partial S(\Omega)}{\partial \Omega} = \frac{\partial S(\Omega_2)}{\partial \Omega_2}$$

Эти уравнения позволяют нам записать

$$\Omega_1 \frac{\partial S(\Omega_1)}{\partial \Omega_1} = \Omega_2 \frac{\partial S(\Omega_2)}{\partial \Omega_2} = \Omega \frac{\partial S(\Omega)}{\partial \Omega} = k,$$

где k является некоторой произвольной постоянной, так что для любой изолированной системы имеем

$$S(\Omega) = k \ln \Omega \quad (10.11)$$

Это уравнение является знаменитым соотношением Больцмана (Sommerfeld, 19 ..). Поскольку, в силу соотношения (10.2)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad (10.12)$$

то, очевидно, постоянная k зависит от выбора единиц измерения. Если температура измеряется в энергетических единицах, то энтропия является безразмерной величиной, и постоянную k можно считать единицей. Если температура измерена в градусах, то принимают, что k является постоянной Больцмана со значением $k = 1.38 \times 10^{16} \text{ erg/grad}$.

10.4 Статистика закрытой системы

10.4.1 Каноническое распределение

Закрытая система взаимодействует с окружением, и энергия системы не постоянна. Для того, чтобы получить функцию распределения для замкнутой системы, рассмотрим, следуя Гиббсу (Gibbs, 1902), изолированную систему, состоящую из двух термодинамических систем, причём одна из них помещена внутри другой системы, которая является большой по сравнению с первой системой и называется термостатом. (Рис.10.2). Предполагается, что объединенная система изолирована и находится

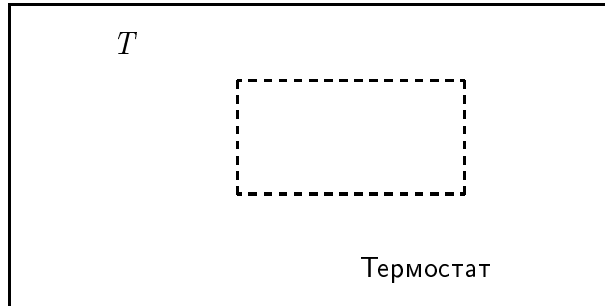


Figure 10.2 Схема ситуации

в равновесном состоянии, при температуре T , при этом точное значение энергии составной системы является суммой

$$E^0 = E + E_T = \text{const.}$$

Возможен обмен тепла между малой системой и термостатом, так что малая система является закрытой системой.

Вероятность для малой системы иметь некоторое фиксированное значение энергии E следует записать как

$$P_E = \frac{\Omega(E) \Omega_T(E_T)}{\Omega^0(E^0)}, \quad (10.13)$$

где $\Omega(E)$ и $\Omega_T(E_T)$ - числа микросостояний малой системы и термостата. Число микросостояний всей системы $\Omega^0(E^0)$ оказывается бóльшим, чем произведение чисел микросостояний подсистем при фиксированных значениях энергии малой системы и термостата E и E_T , соответственно,

$$\Omega^0(E^0) > \Omega(E) \Omega_T(E_T).$$

Состояния малой системы при заданном значении энергии E распределены по доступным ячейкам. В соответствии с выражением (10.6), вероятность того, что малая система имеет значение энергии E и находится в ячейке

со специфическими значениями координат и импульса \mathbf{q}, \mathbf{p} записывается как

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\Omega(E)} = \frac{\Omega_T(E_T)}{\Omega^0(E^0)}. \quad (10.14)$$

При этом предполагается, что есть только одна микрореализация, принадлежащая ячейке с индексом \mathbf{q}, \mathbf{p} , то есть микросостояние является невырожденным.

Фиксированное значение энергии подсистемы E связано с со специфическими значениями координат и импульса \mathbf{q}, \mathbf{p} через функцию Гамильтона (10.4), так что записанные выше соотношения определяют

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega_T[E^0 - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})]}{\Omega^0(E^0)},$$

Можно теперь использовать предположение, что рассматриваемая система является малой по сравнению с термостатом, что означает $E \ll E_T$, и преобразовать записанное отношение, используя разложение

$$\ln \Omega_T[E^0 - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] = \ln \Omega_T(E^0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_T(E_T)}{\partial E_T} \right)_{E_T=E^0} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \dots$$

В силу соотношения (10.12)

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_T(E_T)}{\partial E_T} \right)_{E_T=E^0} = \frac{1}{kT},$$

так что

$$\Omega_T(E_T) = \Omega_T(E^0) \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right) + \dots$$

Возвращаясь к выражению для вероятности (10.14), принимаем во внимание, что для термостата $\Omega_T(E^0) \approx \Omega^0(E^0)$, что определяет вероятность, что малая система имеет значение энергии E и находится в невырожденном микросостоянии, помеченном значениями \mathbf{q}, \mathbf{p} , в виде

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right) \quad (10.15)$$

Теперь мы можем перейти к функции плотности вероятности

$$P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho[H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] \Delta q \Delta p. \quad (10.16)$$

Преобразование определяет нормализованную функцию распределения вероятности

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z(T)} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right), \quad Z(T) = \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (10.17)$$

Это - каноническое распределение для закрытой системы в равновесной ситуации, которое может быть также написано как распределение по значениям энергии

$$\rho(E) = \frac{1}{Z(E, T)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad Z(E, T) = \int_{E=const} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{kT}\right) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (10.18)$$

10.4.2 Функция распределения и термодинамические величины

Функция распределения вероятности позволяет вычислять термодинамические функции для ситуации равновесия как средние значения соответствующих величин и находить важные соотношения.

Внутренняя энергия E для равновесного состояния является, очевидно, средним значением энергии как функции координат и импульсов

$$E(t) = \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (10.19)$$

Согласно уравнению (10.11), энтропию при фиксированном значении энергии можно вычислить как среднее значение логарифма числа доступных микросостояний системы, что записывается

$$S = - \sum_E P_E \ln \frac{1}{\Omega(E)}$$

Это выражение для энтропии термодинамической системы, в силу соотношения (10.16), может быть переписано в виде

$$S = - \sum P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln P_E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = - \int \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p}$$

В силу записанных выше определений энергии и энтропии, среднее значение логарифма функции распределения (10.17)

$$\int \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = - \ln Z(T) - \frac{1}{kT} \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (10.20)$$

определяет соотношение

$$E - TS = -kT \ln Z,$$

которое позволяет при сравнении с термодинамическим соотношением (10.2) определить выражение для свободной энергии

$$F = -kT \ln Z, \quad (10.21)$$

Определение свободной энергии, в силу известных термодинамических соотношений (10.2), позволяет свести вычисления всех термодинамических характеристик замкнутой системы к вычислению статистического интеграла $Z(T)$

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ E &= F + TS = T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \end{aligned} \quad (10.22)$$

Это сведение унифицирует рассмотрение проблем, однако вычисление статистического интеграла для специфических систем, оказывается непростой задачей. Образцы вычислений могут быть найдены в учебниках (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976) и многочисленных публикациях.

10.5 Принцип максимальности энтропии

Мы видели в первой главе (см. разделы 1.5.6 и 1.7.2), что равновесные и стационарные неравновесные состояния термодинамической системы оказываются выделенными состояниями: энтропия системы в этих состояниях имеет максимальное значение по отношению к изменению неконтролируемых внутренних переменных. Это утверждение следует рассматривать как принцип – эвристический принцип максимальности энтропии. Имея представление энтропии через локальную функцию распределения, можно утверждать, что по отношению к любому отклонению функции распределения от

формы, соответствующей равновесному или стационарному неравновесному состояниям, значение энтропии уменьшается. Это позволяет развить вариационный метод вычисления функции распределения, приемлемый как для систем в равновесии, так и для систем находящихся в стационарных неравновесных ситуациях.²

10.5.1 Традиционный функционал

В основе статистического описания термодинамической системы лежит определение энтропии системы через функцию распределения. В предыдущих разделах было продемонстрировано, что при некоторых допущениях выражение для энтропии замкнутой системы может быть написано в форме

$$S = - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (10.23)$$

Результат относится к изолированным или замкнутым термодинамическим системам в равновесных ситуациях. Полагаем, что выражение для энтропии любой термодинамической системы, в том числе и открытой системы, в равновесном или стационарном неравновесном состоянии записывается таким же образом. В этом случае, можно также рассматривать локальную функцию распределения, которая может зависеть также от пространственных координат, но не от времени $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x})$, и искать эту функцию распределения из требования максимума записанной выше функции при некоторых дополнительных требованиях.

Ограничения в задаче о максимизации

Чтобы найти функцию распределения $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, мы ищем точку экстремума энтропии, определённой выражением (10.23) с некоторыми ограничениями. Несомненным общим условием является условие нормализации функции

²Теория была развита Джэйнсом (Jaynes, 1957) при ссылке на теорию информации, и интерпретировалась, как метод максимизации информационной неопределённости или информационной энтропии. Теория также получила название *прогностической статистической механики*. Несмотря на наличие различных названий, следует заметить, что это не альтернативный подход или новая парадигма в статистической физике, но весьма полезный и практический вариационный метод, который унифицирует вывод вычисления распределений вероятности для различных ситуаций.

распределения

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = 1. \quad (10.24)$$

В случаях изолированной и закрытой систем число частиц в системе постоянно, но при рассмотрении открытой системы налагается условие постоянства среднего числа частиц

$$\int N(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = N. \quad (10.25)$$

где $N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ является функцией определяющей принадлежность частицы к системе.

Общим для всех систем условием является условие постоянства среднего значения полной энергии системы

$$\int H(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = U. \quad (10.26)$$

где $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ – функция Гамильтона, определяемая соотношением (10.4).

Для систем, находящихся в неравновесных состояниях, кроме записанных выше соотношений, функция распределения должна подчиняться некоторым другим ограничениям, которые на микроскопическом уровне выражаются через некоторые комбинации микроскопических переменных, устанавливающих переменные сложности. Например, рассматривая градиент температуры как внутреннюю переменную сложной системы, следует определить внутреннюю переменную в терминах микроскопических переменных. Например, для идеального газа

$$\frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{2}{3N} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_{\alpha} \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m} \right)_{\mathbf{x}}$$

Нижний индекс \mathbf{x} показывает, что сумма должна быть вычислена в "точке" \mathbf{x} . Среднее значение этого выражения определяет градиент температуры, как переменную сложности

$$\xi_j = \frac{\partial T}{\partial x_j} = \frac{2}{3N} \int \frac{\mathbf{p}_{\alpha}^2}{2m} \frac{\partial \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{x})}{\partial x_j} d\mathbf{q}d\mathbf{p}$$

Следует иметь выражения для всех, интересующих нас, переменных сложности и записать ограничения при заданном значении внутренних переменных

$$\int B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} = \xi_{\alpha}, \quad \alpha = 1, 2, \dots, s. \quad (10.27)$$

Функция распределения

Мы обращаемся сейчас к случаю сложной системы, когда значения некоторых внутренних переменных отличны от нуля и фиксированы. Мы предполагаем, что функция распределения определяется экстремумом функции (10.23) с ограничениями (10.24), (10.26) и (10.27). При использовании метода Лагранжа вместо условного экстремума функции (10.23) следует искать безусловный экстремум целевой функции

$$\begin{aligned}\Phi = & - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} - \lambda_0 \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \\ & - \beta \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \int B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p},\end{aligned}\tag{10.28}$$

где λ_0 , β и λ_{α} являются множителями Лагранжа.

Решение задачи определяет условие экстремума

$$-\ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - 1 - \lambda_0 - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 0,$$

так что функция распределения приобретает вид

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left(-1 - \lambda_0 - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right).$$

Нормализация функции распределения (условие 10.24) определяет один из множителей

$$\exp(1 + \lambda_0) = \int \exp \left(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right) d\mathbf{q}d\mathbf{p},$$

так что функция распределения может быть написана в форме

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left(\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right), \tag{10.29}$$

где введена величина

$$\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) = -\ln \int \exp \left(-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right) d\mathbf{q}d\mathbf{p}, \tag{10.30}$$

которая позволяет вычислять средние значения полной энергии и переменных сложности

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \beta} = U, \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda_\alpha} = \xi_\alpha \quad (10.31)$$

Эти соотношения позволяют определять множители как функция переменных сложности и энергии

$$\beta = \beta(U, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s), \quad \lambda_\alpha = \lambda_\alpha(U, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s). \quad (10.32)$$

Термодинамические характеристики

Теперь можно определить термодинамические характеристики. Среднее значение функции Гамильтона является термодинамической полной энергией системы

$$U = \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (10.33)$$

Среднее значение логарифма функции распределения

$$\ln \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} B_{\alpha}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$$

определяет энтропию

$$S = -\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) + \beta U + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \xi_{\alpha} \quad (10.34)$$

Сравнение этой формулы с термодинамическим соотношением (10.2) позволяет определить свободную энергию и температуру системы

$$F = T \left(\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \xi_{\alpha} \right), \quad T = \frac{1}{\beta}. \quad (10.35)$$

Свободная энергия является функцией переменных сложности и температуры, так что, используя соотношения (10.31), можно записать полный дифференциал свободной энергии

$$dF = \left(\Gamma(\beta, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s) - \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \xi_{\alpha} - \frac{U}{T} \right) dT - T \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} d\xi_{\alpha}.$$

В соответствии с термодинамическим отношением (1.17), выражение (со знаком минус) в больших круглых скобках совпадает с энтропией (10.34). Величины $-T\lambda_1, -T\lambda_2, \dots, -T\lambda_s$ являются термодинамическими силами.

В силу соотношения (10.32), температура T является функцией энергии и переменных сложности, или же полная внутренняя энергия U может рассматриваться как функция переменных сложности и температуры.

Благодаря известным термодинамическим соотношениям (10.2), записанные выше уравнения позволяют свести вычисление термодинамических характеристик сложной системы к вычислению функции Γ . Это сведение унифицирует проблему, однако вычисление статистического интеграла для специфических систем оказывается трудной проблемой. Образцы вычислений могут быть найдены в учебниках () и многочисленных публикациях.

10.5.2 Нетрадиционные функционалы

Вычисление функции распределения основывается на выражении для энтропии, которое играет роль производящего функционала для нахождения распределения вероятности. Хотя используемое выражение для энтропии основано на некоторых теоретических соображениях (см. рассуждения во второй главе), в конечном счете, построение оправдывается эмпирическими свидетельствами. Используемый метод явно не применим для очень малых систем. Можно также предположить, что существуют некоторые системы со сложным типом структуры: рекурсивно-подобные структуры или системы с пространственными корреляциями дальнего действия, или специфические долговременные (замороженные) корреляции, к которым неприменимы классические представления. Так, можно предположить, что есть определенные области неприменимости чрезвычайно успешной во многих отношениях статистической интерпретации физической действительности, связанной с функционалом (10.23). Можно предположить, что в этих случаях выражение для энтропии имеет отличный от этого выражения вид.

Таким образом, появляется необходимость в изменении выражения для энтропии, которую всегда следует интерпретировать как истинную физическую энтропию термодинамической системы. Первое и, возможно наиболее известное обобщение функционала для энтропии было предложено Цалисом (Tsallis, 1988)

$$S = - \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})^{q-1} - 1}{q-1} d\mathbf{q}d\mathbf{p}. \quad (10.36)$$

Величина q может принимать положительные значения. Предельное выражение для энтропии при $q \rightarrow 1$ совпадает с выражением (10.23).

Функционал для энтропии (10.36) с необходимыми ограничениями может быть использован для определения функции распределения и вычисления термодинамических свойств физической системы.

Очевидно, что, кроме указанного выше, возможны и исследованы различные функционалы для энтропии (Luzzi et al, 2001), которые приводят к возможной статистической интерпретации термодинамической системы. Будучи производящим функционалом функции распределения вероятности, процедура даёт начало специфическим формам статистики. Важно при этом следить, чтобы термодинамические соотношения оставались ненарушенными. Не вполне ясен вопрос с аддитивностью энтропии.

10.6 Литература

Ландау Л.Д. и Е.М. Лифшиц. Механика, Третье издание. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1973. Перевод: L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Mechanics, 2nd ed. Pergamon, Oxford (1969).

Ландау Л.Д. и Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1976. Перевод: L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Statistical Physics, 2nd ed. Pergamon, Oxford (1969).

Jaynes E.T. Information theory and statistical mechanics. Phys.Rev. 106 (4) 620-630 and 108 (2) 171-190 (1957).

J.W. Gibbs. Elementary principles in statistical mechanics: Development with special reference to the rational foundations of thermodynamics. Yale University Press, New Haven, 1902.

R. Luzzi, A.R. Vasconcellos and J. Galvão Ramos. A nonequilibrium statistical ensemble formalism, MaxEnt-NESOM: basic concepts, construction, application, open questions and criticism. Int. J. Mod. Phys. B 14, 3089 - 3264 (2001). Also: cond-matt - 9909160 (<http://xxx.lanl.gov>)

Mesquita M.V., A.R. Vasconcellos and R. Luzzi. Irreversible processes in the context of a non-equilibrium statistical ensemble formalism. Physica Scripta 59, 257 - 265 (1999).

C. Tsallis "Possible generalization of Boltzmann-Gibbs entropy." J. Stat. Phys. 52, 479 (1988).