

### 3 Микроканоническое распределение

Перейдем к изучению равновесных статистических систем. Статистическая функция распределения  $\varrho$  классической системы при этом должна удовлетворять стационарному уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0, \text{ т. е. } \{H, \varrho\} = 0. \quad (1)$$

Уравнению (1) удовлетворяет любая функция гамильтониана системы  $\varrho(X) = \varrho(H(X))$ . То же самое можно сказать и о квантовой системе  $\hat{\varrho} = \hat{\rho}(\hat{H})$ . Но нас интересуют не любые интегралы уравнения (1), а только аддитивные. В механике мы знаем семь аддитивных интегралов движения  $E, \vec{P}, \vec{M}$ . Если рассматривать неподвижную систему, то можно исключить из рассмотрения импульс  $\vec{P}$  и момент импульса  $\vec{M}$ . Тогда решение (1) есть  $\varrho(X) = \varrho(H(X) = E)$ . Однако это практически не облегчает задачу нахождения  $\varrho(X)$ , так как произвол в выборе функции остается. Хотя, с другой стороны, именно этот произвол наталкивает на эвристические соображения, которые неявно использовал Гиббс, а явно, в виде принципа, сформулировал Р. Толмен (1938).

#### 3.1 Принцип равных априорных вероятностей

Рассмотрим изолированную систему, заключенную в сосуд объемом  $V \gg V_{\text{мол}} \sim 10^{-24} \text{ см}^3$ , с числом частиц  $N \gg 1$ . Система макроскопически характеризуется постоянной энергией  $E$ ; последнее практически означает, что неопределенность энергии  $E$  макроскопически ненаблюдаема:  $\Delta E \ll E$ . Но у системы с огромным числом степеней свободы число состояний на единичном энергетическом интервале (энергетическая плотность состояний) очень велико, поэтому макроскопически малый интервал энергии включает в себе множество различных состояний системы со спектром  $E_m: E < E_m < E + \Delta E$ , где  $m$  – набор квантовых чисел, характеризующих каждое из этих состояний. Ни одно состояние  $E_m$  макроскопически никак не выделено, и у нас нет оснований считать, что вклад этих состояний в ансамбль различен. Поэтому всем состояниям, совместимым с данными

макроскопическими условиями, естественно приписать равный вес (равные вероятности). Это и есть принцип равных априорных вероятностей, или принцип Голмена. Формально его можно записать в виде

$$a_m = \left\{ \begin{array}{l} 1, \quad E < E_m < E + \Delta E \\ 0, \quad E_m < E, \quad E_m > E + \Delta E \end{array} \right\}.$$

Теперь мы можем записать распределение вероятностей того или иного состояния (диагональные элементы матрицы плотности) изолированной системы:

$$P_m = \frac{1}{\Omega} a_m, \quad (2)$$

где  $\Omega$  – постоянная, которую найдем из условия нормировки  $\sum_m P_m = 1$ :

$$\Omega = \sum_m a_m.$$

Величина  $\Omega$  называется статистическим весом и равна числу микросостояний нашей системы, собственные значения энергий которых попадают в интервал  $(E, E + \Delta E)$ . Статистический вес зависит от макроскопических параметров:  $\Omega = \Omega(E, N, V)$ , и является основной характеристикой, определяющей термодинамические свойства изолированной системы.

### 3.2 Вычисление термодинамических величин

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух подсистем в состоянии равновесия. Предполагается, что после установления равновесия энергетические спектры подсистем не влияют друг на друга и статистический вес системы равен произведению статистических весов подсистем:

$$\Omega = \Omega^{(1)} \cdot \Omega^{(2)} \quad (3)$$

или, эквивалентно,  $P_m = P_{m_1} \cdot P_{m_2}$ , что является условием статистической независимости подсистем. Из (3) следует, что  $\ln \Omega$  является аддитивной функцией:  $\ln \Omega = \ln \Omega^{(1)} + \ln \Omega^{(2)}$ . Вычислим  $d \ln \Omega$ , считая независимыми параметры  $E$  и  $V$ :

$$d \ln \Omega = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E dV =$$

$$= \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V \left[ dE + \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E / \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V dV \right].$$

Так как

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E / \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V &= \frac{\partial (\ln \Omega, E)}{\partial (V, E)} \cdot \left[ \frac{\partial (\ln \Omega, V)}{\partial (E, V)} \right]^{-1} = \\ &= \frac{\partial (\ln \Omega, E)}{\partial (V, E)} \cdot \frac{\partial (E, V)}{\partial (\ln \Omega, V)} = - \frac{\partial (\ln \Omega, E)}{\partial (\ln \Omega, V)} = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\ln \Omega}, \end{aligned}$$

то

$$\frac{1}{(\partial \ln \Omega / \partial E)_V} d \ln \Omega = dE - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\ln \Omega} dV. \quad (4)$$

В (4) мы узнаем основное уравнение термодинамики, если положим

$$S = k \ln \Omega; \quad T = \left[ k \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V \right]^{-1}; \quad P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{\ln \Omega} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E / \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V. \quad (5)$$

Соотношения (5) дают связь микроканонического ансамбля и термодинамики изолированной системы. Постоянная Больцмана  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж/К введена для того, чтобы обеспечить термодинамическую размерность энтропии – Дж/К. (Можно энтропию считать безразмерной величиной, тогда температура имеет размерность энергии.) Первое из равенств (5) есть известная формула Больцмана – статистическое определение энтропии.

Те же результаты получим, если примем, что эволюция системы к равновесному состоянию сопровождается увеличением числа возможных микросостояний и равновесному состоянию отвечает максимальный статистический вес, т. е.  $\delta \Omega = 0$  :

$$\delta \Omega = \delta \left[ \Omega^{(1)} (E_1, V_1) \cdot \Omega^{(2)} (E_2, V_2) \right] = \Omega^{(1)} \delta \Omega^{(2)} + \Omega^{(2)} \delta \Omega^{(1)} = 0;$$

$$\delta \Omega^{(i)} = \frac{\partial \Omega^{(i)}}{\partial E_i} \delta E_i + \frac{\partial \Omega^{(i)}}{\partial V_i} \delta V_i, \quad i = 1, 2.$$

Так как  $E = E_1 + E_2 = \text{const}$ ;  $V = V_1 + V_2 = \text{const}$ , то  $\delta E_1 = -\delta E_2$ ;  $\delta V_1 = -\delta V_2$ . Поэтому

$$\delta \Omega = \Omega^{(1)} \Omega^{(2)} \left[ \left( \frac{\partial \ln \Omega^{(1)}}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega^{(2)}}{\partial E_2} \right) \delta E_1 + \left( \frac{\partial \ln \Omega^{(1)}}{\partial V_1} - \frac{\partial \ln \Omega^{(2)}}{\partial V_2} \right) \delta V_1 \right] = 0;$$

$$\frac{\partial \ln \Omega^{(1)}}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega^{(2)}}{\partial E_2}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial \ln \Omega^{(1)}}{\partial V_1} = \frac{\partial \ln \Omega^{(2)}}{\partial V_2}. \quad (7)$$

В (6) узнаем  $1/T_1 = 1/T_2$ , а в (7)  $P_1/T_1 = P_2/T_2$  – условие равновесия двух однородных частей системы, если, как и прежде,

$$S = k \ln \Omega, \quad \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}, \quad P = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E / \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V.$$

### 3.3 Квазиклассическое приближение

Как уже отмечалось в п.1, энергетический спектр макроскопической системы является квазинепрерывным, так как в макроскопически малый интервал энергии  $\Delta E$  попадает огромное число квантовых состояний. Вводя энергетическую плотность состояний  $D(E, V)$  – число состояний на единичный интервал энергии, статистический вес системы можно записать как  $\Omega = D(E, V)\Delta E$ .

В квазиклассическом приближении каждому квантовому состоянию можно поставить в соответствие ячейку фазового пространства объемом  $(2\pi\hbar)^s$  (согласно соотношению неопределенностей  $\Delta q \Delta p \geq h$ ), поэтому число квантовых состояний, отвечающих элементу объема классического фазового пространства  $dX = \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$ , есть  $d\Gamma = dX/(2\pi\hbar)^s$ . А плотность состояний  $D(E, V)$  можно найти по формуле

$$D(E, V) = \frac{\partial \Gamma}{\partial E},$$

где  $\Gamma = \int_{E \leq E_0} dX/(2\pi\hbar)^s$  – число состояний под поверхностью постоянной энергии (изолированная система), которому отвечает соответствующий объем фазового пространства, занимаемый ансамблем  $\Delta X = \int_{E \leq E_0} dX$ .

Теперь вместо (2) мы должны написать дифференциальную вероятность того, что система находится в состоянии с фазовыми координатами вблизи  $(q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s)$ :

$$dw = \varrho(X)d\Gamma = \varrho(X)dX/(2\pi\hbar)^s. \quad (8)$$

Здесь  $\varrho(X)$  – статистическая функция распределения (фазовая плотность вероятности) в квазиклассическом приближении. Поскольку все состояния сосредоточены на поверхности  $E_0 = \text{const}$  (т. е. на многообразии с числом измерений  $2s - 1$  – на единицу меньше, чем размерность фазового пространства), то для выполнения условия нормировки  $\int \varrho(X) d\Gamma = 1$  необходимо обращение функции в бесконечность на этой (гипер)поверхности, т. е.  $\varrho(X) = C \delta(E(X) - E_0)$ . Постоянную  $C$  найдем из условия

$$\int \varrho(X) d\Gamma = \int \varrho(X) \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = C \int \delta(E - E_0) D(E, V) dE = 1 :$$

$C = 1/D(E_0, V)$ . Итак,

$$\varrho(X) = \frac{1}{D(E_0, V)} \delta(E(X) - E_0). \quad (9)$$

Пользуясь (8), можно от  $\varrho(X)$  перейти к распределению вероятностей по энергии

$$\varrho(X) d\Gamma = \varrho(X) \frac{\partial \Gamma}{\partial E} dE = \tilde{\varrho}(E) dE,$$

т. е.  $\tilde{\varrho}(E) = \delta(E - E_0)$ .

Энтропию системы можно вычислить по одной из следующих формул:

$$S = k \ln \Omega = k \ln D(E_0, V) \Delta E; \quad (10)$$

$$S = k \ln D(E_0, V); \quad (11)$$

$$S = k \ln \Gamma = k \ln \Delta X / (2\pi\hbar)^s. \quad (12)$$

Все эти выражения макроскопически эквивалентны, так как  $\Delta E \ll E_0$  и все состояния сосредоточены в тонком слое фазового пространства вблизи поверхности постоянной энергии. Поэтому, кстати,

$$\Gamma \cong \Delta \Gamma = \Delta X / (2\pi\hbar)^s \cong \int_{E \leq E_0} dX / (2\pi\hbar)^s.$$

В последовательно классическом описании статистическая функция распределения имеет вид

$$\varrho(X) = \frac{1}{\Sigma_H} \delta(H(X) - E), \quad (13)$$

где  $H(X)$  – функция Гамильтона изолированной системы. По сути (13) совпадает с (9), но под  $\Sigma_H$  понимается площадь гиперповерхности постоянной энергии  $H(X) = E$ :

$$\Sigma_H = \left( \frac{\partial X_E}{\partial E} \right)_{H=E}.$$

Здесь  $X_E = \int_{H \leq E} dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s$  – фазовый объем классического ансамбля. В этом случае уже нельзя определить однозначно энтропию с помощью формулы, подобной (12),  $S = k \ln X_E$ , так как  $X$  является размерной величиной. Невозможность вычислить энтропийную константу является принципиальным недостатком классического статистического описания.

### 3.4 Энтропия как мера неопределенности

Попробуем взглянуть на статистическое определение энтропии (5) несколько иначе. Пусть состояния системы  $1, \dots, i, \dots$  реализуются с вероятностями  $P_1, \dots, P_i, \dots$ . Введем неопределенность или информацию как функцию от вероятностей  $P$ , удовлетворяющую следующим условиям: 1) состояние, вероятность которого равна 1, имеет нулевую неопределенность  $\sigma(P=1) = 0$ ; 2)  $\sigma(P_1) < \sigma(P_2)$  для  $P_1 > P_2$ ; 3)  $\sigma(P_{12}) = \sigma(P_1) + \sigma(P_2)$  для  $P_{12} = P_1 \cdot P_2$ , т. е. неопределенность состояния системы, состоящей из двух независимых подсистем, есть сумма неопределенностей состояний этих подсистем.

Единственной вещественной функцией, удовлетворяющей условиям 1 – 3, является логарифм, т. е.  $\sigma_i = -c \ln P_i$ , где  $c$  – любое положительное число.  $\sigma_i$  – это неопределенность  $i$ -го состояния системы. Неопределенность же всей системы определим как среднее от  $\sigma_i$  (с распределением  $P_i$ ):

$$\langle \sigma \rangle = \sum_i \sigma_i P_i = -c \sum_i P_i \ln P_i. \quad (14)$$

Легко увидеть, что если  $P_1 = P_2 = \dots = P = 1/\Omega$ , то  $\sigma = -c \ln P = c \ln \Omega$ , что совпадает с определением энтропии изолированной системы, если выбрать  $c = k$ . Если положить  $c = 1/\ln 2$ , то получим выражение для

информации (информационной энтропии) в битах:

$$\langle \sigma \rangle = -\frac{1}{\ln 2} \sum_i P_i \ln P_i = -\sum_i P_i \log_2 P_i.$$

(При выборе  $c = 1$  информационная энтропия измеряется в натах.)

Измеренное в битах значение энтропии дает оценку снизу среднего числа вопросов, необходимых для определения исхода испытания в случайной схеме с конечным числом исходов, при условии, что на вопросы можно отвечать только "да" и "нет" – (в противоположность известной детской игре: "черное с белым не дарить, "да" и "нет" не говорить"); приведенное утверждение составляет содержание теоремы о кодировании для канала без шума в теории информации.

Можно показать, что максимальной неопределенности отвечает именно равновероятное распределение. Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа для исследования на экстремум функции  $\sigma = -\sum_i P_i \ln P_i$  при условии  $\sum_i P_i = 1$ :

$$\Phi = \sigma + \alpha \sum_i P_i; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial P_k} = \frac{\partial \sigma}{\partial P_k} + \alpha \sum_i \frac{\partial P_i}{\partial P_k} = 0.$$

Из последнего находим  $\alpha - 1 - \ln P_k = 0$ , т. е.  $P_k = \exp(\alpha - 1)$ . Так как  $\sum_k \exp(\alpha - 1) = \Omega \exp(\alpha - 1) = 1$ , то  $P_k = 1/\Omega$ , что и требовалось доказать.

Формулу (14) с  $c = k$  будем рассматривать как определение энтропии для системы с неравновероятными состояниями:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \quad (15)$$

На языке статистического оператора она записывается как

$$S = -k \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}), \quad (16)$$

что дает возможность рассматривать энтропию как среднее от  $\ln \hat{\rho}$ :

$$S = -k \langle \ln \hat{\rho} \rangle.$$