1 Ансамбль в статистической механике

"Можно представить себе большое число систем одинаковой природы, отличающихся друг от друга конфигурациями и скоростями, которыми они обладают в данный момент, и отличающихся не только бесконечно мало, но может быть и так, что охватывается каждая возможная комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить задачу не так, чтобы следить за отдельной системой во всех последовательно проходимых ею конфигурациях, а чтобы определить, как будет распределено полное число систем по различным конфигурациям и скоростям в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого–либо момента времени. При таком исследовании основным уравнением является уравнение, определяющее скорость изменения числа систем, заключенных в любых бесконечно малых интервалах конфигураций и скоростей."

Джозайя Виллард Гиббс

1.1 Уровни описания в статистической физике и характер задач

В статистической физике имеют дело с тем же самым объектом, что и в термодинамике – макроскопическим телом, состоящим из большого числа элементарных составляющих $N \sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Но в отличие от термодинамики, в рамках которой обращаются к экспериментальным данным о макроскопических величинах, методы статистической физики позволяют:

- вычислять термодинамические параметры (уравнения состояния) исходя из представлений о микроскопическом устройстве системы – из чего она состоит и как взаимодействуют между собой составляющие;
- исследовать свойства на микроуровне исходя из результатов измерения макроскопических величин.

Схематично каркас статистической физики можно представить в виде, иллюстрирующем идею последовательного сокращения описания макросистемы.

Макротело – система с большим числом степеней свободы, подчиняющихся классической или квантовой гамильтоновой динамике

Концепция ансамбля $\Longrightarrow$ $\Downarrow$

Уравнение Лиувилля
Уравнение фон Неймана

Необратимость возникает из-за сглаживания по малой области фазового пространства ("огрубление") $\Downarrow$

Условие диссипативности: перемешивание (стохастизация)

Состояние системы характеризуется одночастичной функцией распределения $f_1(\vec{r},t)$ $\Downarrow$

Кинетическая стадия

Локальное максвелловское распределение и локальные характеристики $n(\vec{r},t)$, $U(\vec{r},t)$, $\theta(\vec{r},t)$ $\Downarrow$

Гидродинамическая стадия (неравновесная термодинамика)

Максимальная неустойчивость механического движения – разрушение всех интегралов движения, кроме энергии $\Downarrow$

Равновесное состояние: универсальное распределение Гиббса

Приведем перечень задач, отвечающих (условно) каждой из 5 стадий эволюции системы, изображенной на схеме.

- 1, 2 – задачи обоснования: каким образом природа "огрубляет" систему (эргодичность, перемешивание, что–то еще?); перемешивание является более важным свойством, нежели собственно эргодичность, но оно ничего не говорит ни о скорости, с которой система приближается к равновесному состоянию, ни о малости флуктуаций в больших системах;
- 3 – задачи физической кинетики конкретных систем: процессы в неоднородных и нестационарных условиях, стационарные процессы переноса – диффузия, теплопроводность, вязкость и т. п.;
- 4 – задачи механики сплошных сред: течение идеальной и вязкой жидкостей, турбулентность, ударные волны, пограничные явления, релятивистская гидродинамика, сверхтекучесть и т. д.;
- 5 – задачи прикладного характера из различных областей физики – физики твердого тела, магнетизма, физики низких температур, физики звезд, эволюции Вселенной, ядерной физики и др.

1.2 Понятие статистического ансамбля

В классической механике система из s степеней свободы описывается уравнениями Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = \overline{1, s}. \tag{1}$$

здесь $H = H(q_1, \ldots, q_s, p_1, \ldots, p_s, t)$ – функция Гамильтона механической системы, q_i, p_i – обобщенные координаты и импульсы. Казалось бы, решив систему $2s$ уравнений (1) с начальными условиями $q_i^0 = q_i(0), \;\; p_i^0 = p_i(0)$, получим описание свойств макроскопического объекта. Но это не тот путь, который приводит к успеху. И дело даже не в том, чтобы преодолеть вычислительные трудности (современные ЭВМ позволяют детально исследовать молекулярную динамику систем из 10 и более частиц). Дело в том, что:

- сам смысл физических величин на микроуровне отличен от смысла на макроуровне; в частности, плотность вещества есть функция координат и импульсов частиц, вследствие чего она представляет флуктуирующую величину – функцию с сингулярностями, тогда как на макроскопическом уровне это гладкая функция, как правило, непрерывная, скорость изменения которой определяется небольшим числом макропараметров, но никак уж, во всяком случае, не безумно большим числом микропараметров $\{q_i^0, p_i^0\}$ задающих исходную микроконфигурацию; таким образом, чтобы сохранить понятие плотности необходимо сформулировать правило соответствия, устанавливающее однозначную связь макроскопических величин и динамических функций;

- задание начальных макроскопических условий вовсе не определяет однозначно механические начальные условия: с заданными макроусловиями совместимо необозримо большое число микроконфигураций.

Другими словами, механическое описание макросистемы, т. е. описание ее свойств на основе уравнений движения для частиц, составляющих эту систему, является избыточно информативным. Все механические начальные условия, совместимые с данными макроскопическими условиями, следует рассматривать как равноправные. Один из способов реализации такой идеи заключается в том, что всем возможным состояниям рассматриваемой системы в начальный момент приписывается определенный вес. Например, можно было бы задать одинаковый ненулевой вес всем состояниям, совместимым с данными макроусловиями, а всем несовместимым – нулевой (микроканоническое распределение). Затем необходимо сформулировать правило соответствия микро– и макроскопических величин: наблюдаемую величину будем отождествлять со средним значением соответствующей динамической функции. Ясно, что невозможно требовать в таком подходе детального предсказания результатов любого эксперимента, но можно надеяться, что усредненный результат большого числа экспериментов, выполненных при одинаковых условиях, будет предсказан верно.

Если при детальном динамическом описании математическим объектом, представляющим состояние системы, является точка в фазовом про-

странстве (пространстве $2s$ измерений, где s – число степеней свободы системы), то в статистическом подходе – это совокупность точек в фазовом пространстве, причем каждая из них характеризуется определенным весом, выраженным некоторым числом. Такую совокупность точек с весом называют статистическим ансамблем. Другими словами, статистический ансамбль – это множество копий рассматриваемой системы, представляющих различные возможные ее микроскопические состояния.

1.3 Несколько слов об эргодической гипотезе и обосновании статистической механики

Возвратимся к вопросу об установлении соответствия между динамическими функциями $b(X,t)$ и макроскопическими наблюдаемыми B. Л. Больцман предложил следующее определение:

$$B = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t b(X,t)dt,$$

(X – фазовые переменные). То есть макроскопическая величина представляет собой среднее по бесконечно большому промежутку времени от динамической функции.

На основе этого предложения была доказана эргодическая теорема Биркгофа: 1) среднее b имеет одно и то же значение почти всюду в фазовом пространстве (т. е. не зависит от X); 2) среднее по времени от b равно фазовому среднему:

$$\overline{b} = \langle b \rangle \equiv \int_\Gamma b(X,t)d\mu. \qquad (2)$$

Последнее означает, что система проводит равное время в одинаковых по объему областях фазового пространства. Теорема Биркгофа имеет место для метрически неразложимых систем: фазовое пространство нельзя разбить на две инвариантные части так, чтобы одна из них не обладала нулевой мерой.

Меру $d\mu$ бесконечно малой области фазового пространства можно записать в виде

$$d\mu = \varrho(X)dX,$$

где $\varrho(X) \geq 0$ выбирается так, чтобы мера всего фазового пространства Γ была равна 1:

$$\int\limits_{\Gamma} d\mu = \int\limits_{\Gamma} \varrho(X) dX = 1.$$

Итак, вместо одной системы вводят в рассмотрение бесконечное количество тождественных копий этой системы, распределенных непрерывно (классическая механика) или дискретно (квантовая механика) в фазовом пространстве. Множество таких систем и есть ансамбль. Плотность распределения изображающих точек $\varrho(X)$ интерпретируется как плотность вероятности нахождения нашей системы в данной точке фазового пространства (т. е. в данном микросостоянии), а макроскопическая величина B определяется как математическое ожидание (среднее значение) случайной переменной b. Введение ансамбля означает, что чистых состояний недостаточно для описания реальных систем – необходимы смешанные состояния.

Существуют соображения, заставляющие считать, что эргодичности недостаточно для обоснования статистической механики. Доказана теорема (Синай, 1970) об эргодичности систем с $N > 2$, когда ни о каких статистических свойствах говорить не приходится, поскольку в статистических системах $N \gg 1$. С другой стороны, в левой части (2) нет зависимости от времени, поэтому эргодическая теорема становится бесполезной при описании неравновесных систем.

Статистически равновесное и динамическое описания являются крайними случаями, между которыми находится все многообразие неравновесных процессов, соответствующих различной степени неопределенности микроскопического описания. Ключевой вопрос – на какой стадии эволюции системы возникают статистические свойства и макроскопическая необратимость? При абсолютно точном задании начальных условий X_0 при t_0 однозначно предсказывается состояние $X(t)$. При задании же начальных условий с неопределенностью ΔX_0 возможны две ситуации: 1) расхождение траекторий ΔX с течением времени остается малым; 2) расхождение траекторий со временем становится сколь угодно большим. В последнем случае говорят о неустойчивости механического движения и перемешивании в системе. При экспоненциальной расходимости траекторий имеет место

стохастизация, что означает непредсказуемость поведения системы с точки зрения динамической теории. Тогда возможно только описание только наиболее вероятного поведения системы или – ее средних характеристик.

Впервые на роль неустойчивости движения и свойства перемешивания в возникновении необратимости указал Н. С. Крылов (1950). Качественно перемешивание означает сильное искажение формы начального элемента в фазовом пространстве, когда точки, которые в начальный момент были расположены близко одна к другой, с течением времени далеко расходятся (чаще – экспоненциально).

Анализ Крылова показал, что в основе природы статистических закономерностей лежит не эргодичность сама по себе, а свойство перемешивания и связанная с ним неустойчивость динамики. Но в уравнениях динамики не содержится механизма огрубления, даже если эта динамика квантовая. Процедура огрубления до сих пор является дополнительным к динамическим уравнениям приемом, который привносится в описание процессов исследователем, а не природой. Как именно природа "огрубляет" систему, мы не знаем.

1.4 Основной постулат статистической физики

Итак, на макроуровне имеем функции координат $\vec{r}$ в физическом пространстве и времени t $B(\vec{r},t)$ (поля), а на микроуровне – динамические величины $b(X,\vec{r},t)$, где $X = (q_1,\ldots,q_N,p_1,\ldots,p_N)$. Необходимо определить отображение фазового пространства на физическое пространство $b(X,\vec{r},t) \to B(\vec{r},t)$, т. е. построить функционал, ставящий каждой функции $b(X,\vec{r},t)$ при фиксированных $\vec{r},t$ в соответствие некоторое число B: $B(\vec{r},t) \equiv \langle b \rangle$. Потребуем линейности $\langle b_1 + b_2 \rangle = \langle b_1 \rangle + \langle b_2 \rangle$ и неизменности постоянных $\langle 1 \rangle = 1$. Введем функцию $\varrho(X)$, для которой потребуем:

$$\int \varrho(X) dX = 1.$$

Тогда отображение можно записать:

$$B(\vec{r},t) \equiv \langle b(X,\vec{r},t) \rangle = \int b(X,\vec{r},t)\varrho(X)dX. \qquad (3)$$

Функцию $\varrho(X)$ можно интерпретировать как плотность вероятности нахождения системы в состоянии, которое изображается точкой X фазового пространства.

Выражение (3) можно записать в другом представлении, обычно используемом в статистической механике, в котором $\partial b/\partial t = 0$, а $\varrho = \varrho(X,t)$:

$$B(\vec{r},t) \equiv \langle b(X,\vec{r})\rangle = \int b(X,\vec{r})\varrho(X,t)dX. \qquad (4)$$

Последнее называют представлением Лиувилля (в отличие от первого – гамильтонова). В квантовой механике этому соответствует переход от представления Гейзенберга к представлению Шредингера. Выражение (4) – это запись основного постулата статистической механики в представлении Лиувилля: состояние системы в данный момент времени полностью определяется заданием $\varrho(X,t)$, а наблюдаемые величины есть фазовые средние от динамических функций b.

1.5 Классический ансамбль. Уравнение Лиувилля

Для систем, подчиняющихся гамильтоновой динамике, имеет место теорема Лиувилля о сохранении фазового объема. Пусть в момент времени $t = 0$ фазовые точки с координатами $\{q_i^0, p_i^0\}$ ($i = \overline{1,s}$, где s - число степеней свободы) непрерывно заполняют область фазового пространства, ограниченную гиперповерхностью Σ_0. Объем этой области дается $2s$-мерным интегралом

$$X_0 = \int\limits_{\Sigma_0} dq_1^0 \cdots dq_s^0 dp_1^0 \cdots dp_s^0 = \int\limits_{\Sigma_0} dx_1^0 \cdots dx_{2s}^0.$$

(Здесь обозначено $x_k = q_k$ и $x_{k+s} = p_k$, $k = \overline{1,s}$.) Через время t фазовые точки заполняют объем X_t, ограниченный гиперповерхностью Σ_t,

$$X_t = \int\limits_{\Sigma_t} dx_1^t \cdots dx_{2s}^t.$$

В силу уравнений Гамильтона q_i^t, p_i^t являются функциями t и начальных данных q_k^0, p_k^0, потому

$$X_t = \int\limits_{\Sigma_t} D dx_1^0 \cdots dx_{2s}^0,$$

где $D = \partial(x_1^t, ..., x_{2s}^t)/\partial(x_1^0, ..., x_{2s}^0)$ – якобиан преобразования $X_t \to X_0$.

Обозначим элемент D через $a_{ik} = \partial x_i^t/\partial x_k^0$ и алгебраическое дополнение элемента a_{ik} через $A_{ik} = \partial D/\partial a_{ik}$. Докажем, что $D = 1$, вычислив dD/dt:

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,k} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt} = \sum_{i,k} A_{ik} \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_k^0}.$$

Поскольку $\dot{x}_i^t = \dot{x}_i^t \left(\ldots, x_\ell^t(\ldots, x_k^0, \ldots), \ldots\right)$, т. е.

$$\frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_k^0} = \sum_\ell \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_\ell^t} \frac{\partial x_\ell^t}{\partial x_k^0} = \sum_\ell \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_\ell^t} a_{\ell k},$$

то

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,k,\ell} A_{ik} a_{\ell k} \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_\ell^t} = D \sum_{i,\ell} \delta_{i\ell} \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_\ell^t}.$$

(Мы воспользовались разложением $\sum\limits_k a_{\ell k} A_{ik} = D\delta_{\ell i}$.) Суммируя по ℓ, получим:

$$\frac{dD}{dt} = D \sum_i \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_i^t} = D \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i^t}{\partial q_i^t} + \frac{\partial \dot{p}_i^t}{\partial p_i^t} \right). \tag{5}$$

И так как для консервативной системы ($H = \text{const}$) последнее равно нулю, то из (5) получим $D = \text{const}$. Воспользовавшись начальными данными $D|_{t=0} = 1$, найдем $D = 1$, а следовательно,

$$X_t = X_0. \tag{6}$$

Теорема Лиувилля (6) о сохранении фазового объема классической гамильтоновой системы справедлива для промежутка времени, в течение которого эту систему можно считать консервативной (квазизамкнутой).Равенство (6) эквивалентно утверждению о сохранении плотности фазовых точек, т. е. неизменности статистической функции распределения ϱ на фазовых траекториях, удовлетворяющих уравнениям Гамильтона: $d\varrho/dt = 0$. Для ϱ можно записать уравнение непрерывности в $2s$-мерном пространстве

$$\frac{d\varrho}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial (\dot{x}_i^t \varrho)}{\partial x_i^t} = 0.$$

(Второе слагаемое здесь – это дивергенция в фазовом пространстве.) Подставляя в равенство

$$\sum_i \frac{\partial(\dot{x}_i^t \varrho)}{\partial x_i^t} = \sum_i \left(\varrho \frac{\partial \dot{x}_i^t}{\partial x_i^t} + \frac{\partial \varrho}{\partial x_i^t} \dot{x}_i^t \right)$$

уравнения Гамильтона, получим уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \{H, \varrho\}, \tag{7}$$

где

$$\{H, \varrho\} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \right) \quad - \text{ скобки Пуассона.}$$

Уравнение (7) описывает эволюцию статистического ансамбля классической системы. (Вывод этого уравнения, носящего имя Лиувилля, в действительности принадлежит Гиббсу.)