3 Микроканоническое распределение

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

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

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 заключает 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 Толмена. Формально его можно записать в виде

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

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

$$P_m = \frac{1}{\Omega}\, a_m, \tag{2}$$

где Ω – постоянная, которую найдем из условия нормировки $\sum\limits_m P_m = 1$:

$$\Omega = \sum_m a_m.$$

Величина Ω 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:

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

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:

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

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

Так как

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

$$= \frac{\partial (\ln \Omega, E)}{\partial (V, E)} \cdot \frac{\partial (E, V)}{\partial (\ln \Omega, V)} = -\frac{\partial (\ln \Omega, E)}{\partial (\ln \Omega, V)} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\ln \Omega},$$

то

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

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

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

Соотношения (5) дают связь микроканонического ансамбля и термодинамики изолированной системы. Постоянная Больцмана $k = 1{,}38 \times \times 10^{-23}$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. $\delta\Omega = 0$:

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

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

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

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

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

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

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,

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

3.3 Квазиклассическое приближение

Как уже отмечалось в п.1, энергетический спектр макроскопической системы является квазинепрерывным, так как в макроскопически малый интервал энергии ΔE 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 $\Gamma = \int\limits_{E \leq E_0} dX/(2\pi\hbar)^s$ – число состояний под поверхностью постоянной энергии (изолированная система), которому отвечает соответствующий объем фазового пространства, занимаемый ансамблем $\Delta X = \int\limits_{E \leq E_0} dX$. Теперь вместо (2) мы должны написать дифференциальную вероятность того, что система находится в состоянии с фазовыми координатами вблизи $(q_1, \cdots, q_s; p_1, \cdots, p_s)$:

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

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 меньшем, 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. $\varrho(X) = C\delta\left(E(X) - E_0\right)$. 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,

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

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:

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

$$S = k\ln D(E_0,V); \tag{11}$$

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

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,

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

В последовательно классическом описании статистическая функция распределения имеет вид

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

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

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

Здесь $X_E = \int\limits_{H \le E} dq_1 \cdots dq_s dp_1 \cdots dp_s$ – 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 $1, \cdots, i, \cdots$ реализуются с вероятностями $P_1, \cdots, P_i, \cdots$. 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. σ_i – это неопределенность i-го состояния системы. Неопределенность же всей системы определим как среднее от σ_i (с распределением P_i):

$$\langle \sigma \rangle = \sum_i \sigma_i P_i = -c \sum_i P_i \ln P_i. \tag{14}$$

Легко увидеть, что если $P_1 = P_2 = \cdots = P = 1/\Omega$, 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 $\sigma = -\sum\limits_i P_i \ln P_i$ при условии $\sum\limits_i P_i = 1$:

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

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

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

$$S = -k\sum_i P_i \ln P_i. \tag{15}$$

На языке статистического оператора она записывается как

$$S = -kTr\left(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}\right), \tag{16}$$

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

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