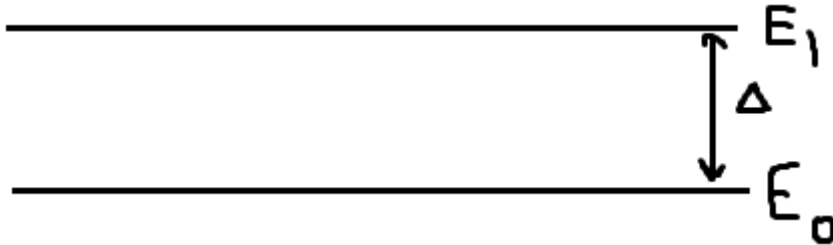


Начнём со вспомогательной задачи:

**Задача 46.** Определить вклад в свободную энергию и теплоемкость системы, обусловленный тем, что каждая частица системы может находиться на двух энергетических уровнях  $E_0$  и  $E_1 = E_0 + \Delta$ , с единичными кратностями вырождения. Рассмотреть вопрос о возможности такой системе достичь состояний, которые характеризовались бы отрицательными значениями температуры.

Дана двухуровневая система:



Найти среднее значение (матожидание) внутренней энергии и теплоёмкости, приходящейся на 1 молекулу.

Тут же пишем, основываясь на распределении Больцмана

$$w_0 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_0} = C$$

$$w_1 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_1} = C e^{-\Delta/\theta}$$

(здесь и далее  $\theta = kT$ , а  $S$  нормирована на  $k$  и безразмерна)

$$w_0 = \frac{1}{z_{\text{внутр}}} = \frac{1}{1 + e^{-\Delta/\theta}},$$

$$w_1 = \frac{1}{z_{\text{внутр}}} e^{-\Delta/\theta} = \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}}$$

Из условия нормировки  $w_0 + w_1 = 1$  получаем

$Z$  – статсумма (подробно про неё позже), а пока это просто коэф нормировки вероятности.

Тогда среднее значение внутренней энергии на молекулу:

$$\epsilon_{\text{внутр}} = E_0 w_0 + E_1 w_1 = \Delta \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}}$$

Чтобы найти теплоёмкость, продифференцируем по температуре:

$$c_{\text{внутр}} = \frac{\partial \epsilon_{\text{внутр}}}{\partial \theta} = \left( \frac{\Delta}{2\theta} / \text{ch} \frac{\Delta}{2\theta} \right)^2.$$

Почти всё! Там в условии что-то ещё было про отрицательную температуру.

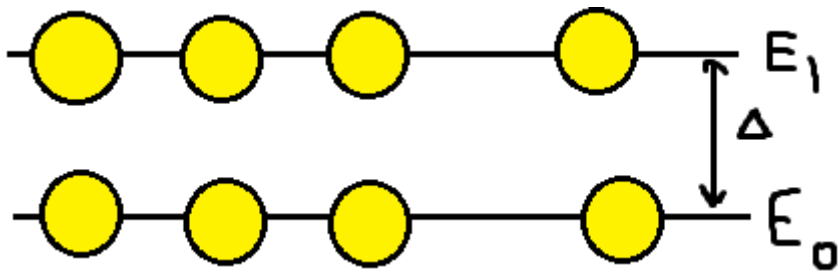
Подставим-ка в формулы выше бесконечно высокую температуру  $\theta \rightarrow +\infty$ .

Получим

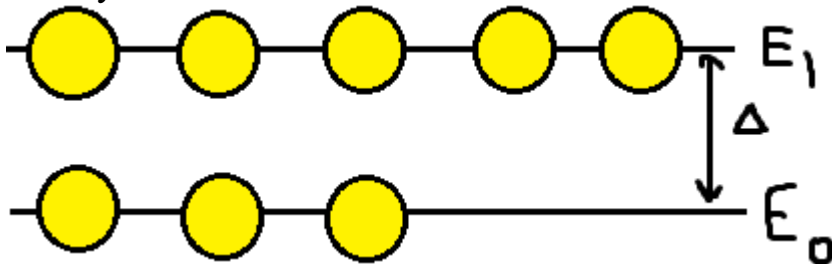
$$w_0 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_0} = w_1 = p_{\text{встретить молекулу на уровне } E_1} = \frac{1}{2}$$

$$\langle E \rangle_{\text{одной молекулы}} = E_0 + \frac{\Delta}{2} < E_1$$

Вот это поворот! Оказывается, даже если мы нагреем систему до бесконечно высокой температуры, то нам не удастся засунуть на верхний уровень более половины молекул:



А что, если мы искусственно загоним на верхний уровень более половины молекул?

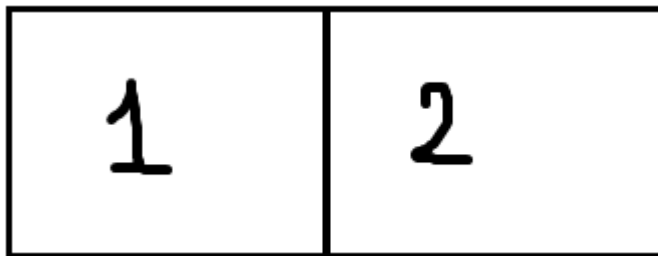


$$\epsilon_{\text{внутр}} = E_0 w_0 + E_1 w_1 = \Delta \frac{1}{1 + e^{\Delta/\theta}} \quad \text{это}$$

В этом случае, по нашим формулам будет соответствовать  $\theta < 0$ ! Хотя физически эта температура больше  $+\infty$ , потому что загоняет молекулы выше, чем  $+\infty$ .

Итак, мы решили очень поучительную задачу, к которой мы ещё вернёмся, а теперь давайте разберём вывод распределения Гиббса.

Он на самом деле простой и основывается на фрактальной идее: распределение в части системы должно быть таким же, как и во всей системе:



$$E_1 + E_2 = E$$

С другой стороны, пусть системы 1 и 2 не взаимодействуют. Тогда вероятность, **что так сложится ситуация**, общей системы  $p(E)$  равна произведению вероятностей  $p_1(E_1) * p_2(E_2)$ .

Получаем функциональное уравнение:

$$p(E_1 + E_2) = p_1(E_1) * p_2(E_2)$$

Я даже так напишу:

$$f(a + b) = f(a) * f(b)$$

Его решение – показательная функция:  $f(x) = C_1^x$ , или, по-другому переписав,  $f(x) = \exp\left(\frac{x}{C_2}\right)$

Итак,  $p(E) = e^{\frac{E}{C_2}}$ . Константу  $C_2$  по определению назовём  $-\theta$ . Перед нами статистическое определение температуры – как параметр распределения Гиббса. Итак,

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

Замечание 1. Иногда, чтобы избежать неудачного термина «чтобы случилось так», используют язык Г-шек: пускай у системы 1 есть  $\Gamma_1$  способов принять энергию  $E_1$ , у системы 2 есть  $\Gamma_2$  способов принять энергию  $E_2$ . Тогда  $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$ , ну а далее аналогично. Мне вероятностный язык кажется лучше.

Замечание 2. Какое у нас странное определение температуры вышло – как параметр распределения Гиббса! Давайте это обсудим подробнее:

### Что такое температура в статистике?

Очень хочется ответить, что это мера внутренней энергии. Это очень соответствует нашим житейским представлениям: мы что-то нагрели, передали энергию => температура повысилась.

Это НЕВЕРНО!

Если бы это было бы так, то  $E \sim \theta$  и было бы непонятно, зачем нам два дублирующих друг друга понятия.

Температура – это мера хаоса, мера того, насколько частицам «наплевать» на энергетические уровни.



Давайте возьмём пример из Excel для замкнутой системы с 10 уровнями и 1 частицей:

№ уровня	Энергия уровня	Температура										
		0	0,1	0,5	1	2	3	5	10	30	100	$+\infty$
9	9	0	8,2E-40	0,0000	0,0001	0,004	0,015	0,035	0,061	0,086	0,096	0,100
8	8	0	1,8E-35	0,0000	0,0002	0,007	0,020	0,042	0,068	0,089	0,097	0,100
7	7	0	4E-31	0,0000	0,0006	0,012	0,029	0,052	0,075	0,092	0,097	0,100
6	6	0	8,8E-27	0,0000	0,0016	0,020	0,040	0,063	0,083	0,095	0,098	0,100
5	5	0	1,9E-22	0,0000	0,0043	0,033	0,056	0,077	0,091	0,098	0,099	0,100
4	4	0	4,2E-18	0,0003	0,0116	0,054	0,077	0,094	0,101	0,101	0,100	0,100
3	3	0	9,4E-14	0,0021	0,0315	0,088	0,108	0,115	0,112	0,105	0,101	0,100
2	2	0	2,1E-09	0,0158	0,0856	0,146	0,151	0,141	0,123	0,108	0,102	0,100
1	1	0	4,5E-05	0,1170	0,2326	0,240	0,211	0,172	0,136	0,112	0,104	0,100
0	0	1	0,99995	0,8647	0,6321	0,396	0,294	0,210	0,151	0,116	0,105	0,100

Как мы видим, при малых  $\theta$  частицы жмутся вниз, а при больших им становится наплевать на значения энергий и распределяются равномерно (вспомним фифти-фифти из задачи 83!)

Так и хочется сказать, что температура – мера хаоса! Кто-то скажет: а как же энтропия? Ну вообще в статфизике (в отличие от термодинамики) она особо не нужна. Но если интересно, энтропия отражает **количественное** содержание хаоса.



Вот для температуры, например, нет разницы между  и  (это ориентация спинов в кристалле, чёрный – по полю, белый – против, один пиксель – один спин). И там, и там хаос одинаков, но во втором примере тупо частиц больше (и энтропия там будет больше).

Можно сказать, что энтропия – количественная мера хаоса, а температура – качественная 😊

Отметим, как в новом свете начинает играть  $\delta Q_{\text{подведённое}} = -Sd\theta$ . Мы тратим энергию на снижение хаоса. Нам нужно проработать  $S$  (количественная мера хаоса) на  $d\theta$  (небольшое снижение хаоса везде, в каждой точке). Если вы это поняли... вы наверняка прониклись ☺

### **Распределения Гиббса и Больцмана – в чём разница?**

Студенты часто в них путаются, ведь формула одна и та же. Отличие в том, что к чему относится. Сначала формулировки, потом комментарии:

1) Распределение Гиббса:

Вероятность для **любой КЛАССИЧЕСКОЙ** системы принять состояние с энергией  $E$  равна

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

2) Распределение Больцмана:

Вероятность для **ОДНОЙ ЧАСТИЦЫ (!) ИДЕАЛЬНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ системы** принять состояние с энергией  $E$  равна

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

3) Распределение Больцмана можно переписать через числа заполнения:

Среднее число частиц на уровне с энергией  $E$  **ИДЕАЛЬНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ** системы равно

$$n(E) = N * p(E) \Rightarrow n(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

Комментарий: зачем в 2) и 3) мы потребовали идеальность системы? А чтобы частицы не взаимодействовали между собой. Тогда каждую из них можно рассматривать как отдельную систему и применить к ней распределение Гиббса (т.е. п.1)

А вот Гиббс верен всегда – и для неидеальных систем. Но вот только и область применения у него соответствующая:

$$p(E) \sim e^{-\frac{E}{\theta}}$$

Надо брать всю систему, подставлять туда её энергию - как правило, в виде гамильтониана:

$$\text{вероятность}(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{p}_n) \sim e^{-\frac{E(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{p}_n)}{\theta}}$$

Т.е. туда надо только всю систему подставлять.

Но пока у нас будут идеальные системы – сначала классические, а потом квантовые. Так что можно вместо Гиббса пользоваться Больцманом. Оно гораздо удобнее:

$$\text{вероятность}(\vec{r}, \vec{p}) \sim e^{-\frac{E(\vec{r}, \vec{p})}{\theta}}$$

Ведь тут у нас импульс и координата всего 1-й частицы, а не дофига штук. Так гораздо удобнее! Больцмана мы будем в дальнейшем активно использовать.

### **Про статсумму**

Нам часто требуется найти среднюю энергию. Вспомним формулу для матожидания:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} * \varepsilon * \text{вероятность}(\vec{r}, \vec{p})$$

Подставляем вероятность. Тут у нас вылезет в знаменателе коэф нормировки вероятности, называемый статсуммой.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} * \varepsilon * \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}\right)}{\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}\right)}$$

В этой формуле у нас целых два интеграла. Считать их как-то лениво, особенно верхний.

Оказывается, что можно считать вместо двух интегралов один – нижний! Назовём его статсуммой:

$$Z = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}\right)$$

И тут мы замечаем (эврика!), что производная от статсуммы по температуре есть

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} * \varepsilon * \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}\right)$$

- с точностью до коэфа  $\frac{1}{\theta^2}$  интеграл из числителя!

Вот и получаем формулу

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta}}{Z}$$

Чаще её переписывают как

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\theta^2 \partial \ln Z}{\partial \theta}$$

Мы даже можем назвать  $\ln Z$  энтропией для удобства запоминания формулы. А можем не называть.

(кстати, т.к.  $S = \ln Z$  определена с точностью до константы,  $Z$  определена с точностью до множителя. Вы можете наткаться на разные множители для статсуммы:  $\frac{1}{N!}$ ,  $\frac{1}{h^3}$  и другие – но все они не имеют смысла, потому что  $Z$  определена с точностью до множителя).

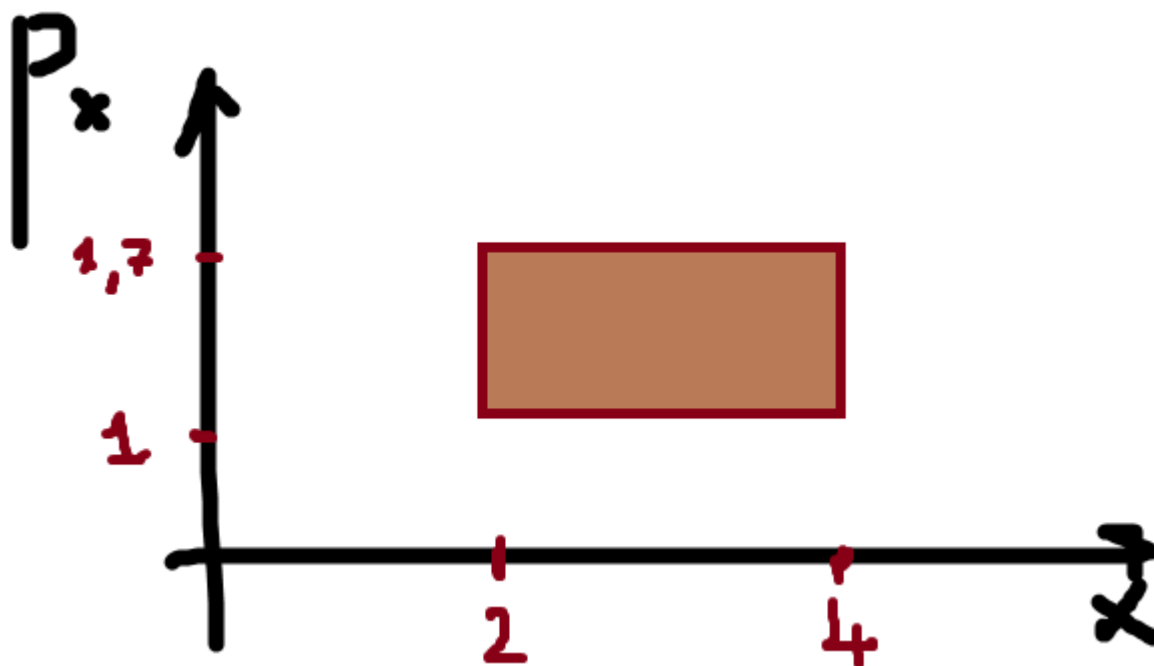
**Статсумма НЕ является числом микросостояний, характеризующее макросостояние или что вам там начитали на молфизе. Это интеграл, описанный выше, коэф для нормировки вероятности. Никакого фундаментального физического смысла у него нет, просто через него удобно считать средние.**

Если бы статсумма действительно вдруг была числом микросостояний, то она бы записывалась в духе:

$$Z = \int d^3r \int d^3p$$

И то это не совсем число микросостояний, а скорее объём, их содержащий.

Пример в одномерии:



Пусть мы точно знаем, что

$$2 \leq x \leq 4, \quad 1 \leq p_x \leq 1,7$$

Тогда объём числа микросостояний будет  $2 * 0,7 = 1,4$ .

Но истинная-то статсумма содержит экспоненциальный множитель:

$$Z = \int d^3r \int d^3p \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}\right)$$

Поэтому к числу микросостояний и даже к объёму, их содержащему, она не имеет никакого отношения.

### **Примеры решения задач**

Рассмотрим  $E(\vec{p}, \vec{r})$ , где частица локализована в объёме  $V$ .

Он получает ожидаемый ответ  $\frac{3\theta}{2}$ :

$$Z_c = \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} e^{-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}} = \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} = V \int d\mathbf{p} e^{-\frac{p^2}{2m\theta}}. \quad [bj22a] \quad (11.3.6)$$

Ранее была получена формула

$$\int dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi/\alpha}. \quad [s3-1] \quad (11.3.7)$$

Поскольку интеграл (11.3.6—bj22a) является произведением трех однократных интегралов (11.3.7—s3-1) (по  $p_x, p_y, p_z$ ), имеем:

$$Z_c = V(2\pi m\theta)^{3/2}.$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} [\ln(V(2\pi m)^{3/2}) + \frac{3}{2} \ln \theta] = \theta^2 \frac{3}{2} \frac{1}{\theta} = \frac{3}{2} \theta.$$

Я лишь отмечу, что в процессе решения от интегрирования у нас вылез объём, но в конце он благополучно сокращается – типичный сюжет для подобных задач.

Ну, получить  $\frac{3\theta}{2}$  - это, я вам скажу,



тут очевидно было

**попробуй получить  
неочевидное...**

Да пожалуйста: задача 86:

Рассчитать первые, пропорциональные температуре поправки к удельной колебательной теплоемкости классического идеального двухатомного газа и к средней величине длины его молекул, связанные с учетом малых ангармонических членов в потенциале взаимодействия атомов  $U(x) = \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4$ ,  $\alpha > 0$ , где  $x$  - отклонение атомов от положения их равновесия.

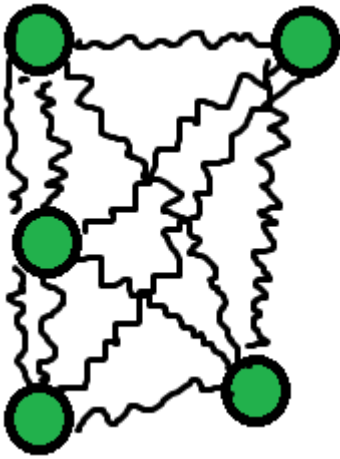
Это задача объективно сложна для 2-го семестра. Напоминаю, что я вообще-то вам программу 8-го рассказываю ☺ Но первокурам очень советую посмотреть на её решение, чтобы понять, что такое серьёзная стафизика и как там используются все эти понятия. Хоть что-то да поймёте.

Вопрос: почему это идеальный газ? Атомы же взаимодействуют между собой!

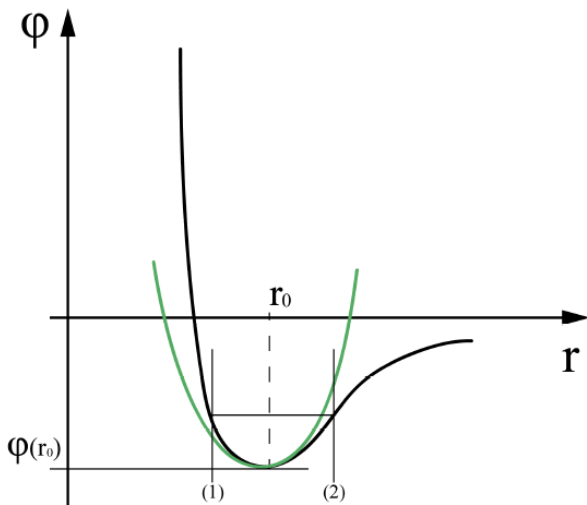
Ответ: атомы внутри одной молекулы взаимодействуют, а молекулы – нет.

Поэтому и идеальный.

Если бы  $\beta=\gamma=0$ , то молекулы взаимодействовали как пружинки:



Но это не так и вместо параболического зелёного потенциала имеем



От нас требуют найти  $C_{\text{колебаний}}(\theta)$ . Обсудим план решения:

1) Ищем статсумму как интеграл по всем возможным импульсам и расстояниям между частицами.

2) Найдём энергию колебаний как  $E_{\text{колебаний}}(\theta) = \frac{\theta^2 \partial \ln Z}{\partial \theta}$

3) Найдём теплоёмкость колебаний  $C_{\text{колебаний}}(\theta) = \frac{\partial E}{\partial \theta}$ .

Понеслась! Итак, сначала нам нужна статсумма. Давайте сперва запишем энергию

$$E = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

Можем в лоб записать статсумму как двенадцатимерный интеграл:

$$\iiint d^3 \mathbf{p}_1 \iiint d^3 \mathbf{p}_2 \iiint d^3 \mathbf{r}_1 \iiint d^3 \mathbf{r}_2 E(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Но так мы чокнемся.

Можно ли сделать иначе? Можно!!! Оказывается, что  $E$  можно представить в виде

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \text{слагаемое с вращением} + \frac{p^2}{2\mu} - U(x)$$

Где  $\frac{\mathbf{P}^2}{2m}$  - кин.энергия центра масс,  $\frac{p^2}{2\mu}$  - энергия колебаний ( $p$  - относительный импульс),  $x$  - расстояние между молекулами.  $\mu$  - приведённая масса.



Т.е. мы разбили  $E$  на энергию колебаний (которую с нас в условии и спрашивают) и на остальную энергию (которую с нас в условиях и не спрашивают):

$$E = E_{\text{ненужн}} + E_{\text{нужн}}$$

Тогда, вспоминая  $Z = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{p} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}\right)$ , получаем  $Z = Z_{\text{ненужн}} Z_{\text{нужн}}$ ,

причём для нахождения  $Z_{\text{нужн}}$  (далее просто  $z$ ) нам достаточно интеграла всего



по двум переменным, а не по двенадцати:

$$z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m\theta}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U(x)}{\theta}} dx$$

У нас произведение двух интегралов. Первый интеграл берётся мгновенно (это

$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\left(\frac{p_x}{2m\theta}\right)^2\right) dp_x = \sqrt{\pi * 2m\theta}$ ), получаем

$$z = (2\pi m\theta)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{\theta}} e^{-\frac{\beta x^3 + \gamma x^4}{\theta}} dx$$

Опустим сложные вычисления. Приведу конечный ответ:

$$E_{\text{колеб}} = \theta \frac{\partial \ln Z_{\text{колеб}}}{\partial \theta} = \theta (1 + \xi \theta + \dots)$$

$$C_{\text{колеб}} = \frac{\partial E_{\text{колеб}}}{\partial \theta} = 1 + 2\xi \theta + \dots$$

где  $\xi = \frac{15}{16} \frac{\beta^2}{\alpha^3} - \frac{3}{4} \frac{\gamma}{\alpha^2}$