

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

А. Я. Хинчин

(Московский государственный университет)

**История вопроса.** После победы в физике атомистического мировоззрения проявилась потребность обосновать, исходя из атомистических представлений, термодинамические законы, воспринимавшиеся ранее как опытные факты. Возникло убеждение, что эти законы являются следствием просто огромного количества участвующих в явлении частиц. Следовательно, необходим вероятностный подход к явлениям.

Но первый закон термодинамики есть просто закон сохранения энергии — он не зависит ни от какой статистики и является следствием просто механического подхода к явлениям теплоты. Зато нетривиально ожидание «статистичности» второго закона термодинамики, закона, который, грубо говоря, означает выравнивание особых состояний («не может тепло от более холодного тела перейти к более теплому без того, чтобы не нагрелось какое-нибудь еще более холодное»).

Обсудим такие общие вопросы: как вообще может теория вероятностей обосновать физическую теорию? Что дает физическая теория? Она дает точные законы, или, во всяком случае, верные (в некоторых границах) с очень большой степенью точности.

Рассмотрим несколько конкретнее. Пусть у нас имеется  $N$  частиц. Пусть нас интересует какая-нибудь величина  $A$ . Состояние газа вполне характеризуется (в пределах классической термодинамики) заданием (например) объема  $V$  и полной энергии  $\mathcal{E}$  (которая равна — если нет внешнего поля —  $\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}$ , где  $p_i$  есть  $i$ -й импульс системы).

Итак, какие ограничения накладывает знание  $\mathcal{E}$  и  $V$  на величины, целиком определяющие (механический подход!) состояние нашей системы — на координаты и импульсы?

Очень небольшие ограничения! —

$$\sum_{v=1}^{3N} \frac{m_v \dot{x}_v^2}{2} = \mathcal{E}$$

и условия нахождения всех частиц в заданном объеме, т. е. на

$x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  некоторые неравенства. Остается огромный простор в выборе  $x_i$  и  $p_i$ . Почему же  $A$  определяется заданием только  $\mathcal{E}$  и  $V$ ?

Будем обозначать одной буквой  $P$  точку фазового пространства, т. е. совокупность  $s$  обобщенных координат  $q_i$  и  $s$  обобщенных импульсов  $p_i^1$ :

$$P = \{q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s\}.$$

Заданием  $P$ , как уже сказано, вполне определено состояние системы. Значит  $A$  есть однозначная функция  $P$ :

$$A = A(P).$$

Но при заданных  $\mathcal{E}$  и  $V$   $A$  есть *случайная величина*, и точно сопоставить с этими  $\mathcal{E}$  и  $V$  мы можем только среднее значение  $A$ :  $\bar{A}(\mathcal{E}_0, V_0)$  = среднее  $A(P)$ , по тем  $P$ , для которых  $\mathcal{E}(P) = \mathcal{E}_0$ ,  $V(P) = V_0$ .

На опыте мы получаем с большой точностью *одно* единственное, а не разные значения  $A$ . Значит термодинамические величины обладают малой дисперсией, или, как говорят, очень сильно *репрезентативны*. Эта репрезентативность основана на том, что, как правило, величина  $A$  равна *сумме* величин, относящихся к отдельным частицам системы и, следовательно, есть сумма очень большого числа практически независимых случайных величин. Значит, *годится закон больших чисел. Вот принципиальные основы*.

Берем  $2s$ -мерное пространство и считаем, что  $q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s$  суть декартовы координаты. Система наша представляет-ся просто точкой в этом пространстве. Система физически вполне характеризуется заданием ее полной энергии  $\mathcal{E}$  как функции координат и импульсов:

$$\mathcal{E} = H(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s).$$

Уравнения движения (канонические) таковы:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

(дифференцирование по вектору означает градиент).

Сразу «показывается» (первый закон термодинамики!), что  $H$  есть интеграл движения. Тогда полная производная от  $H$ , взятая в силу уравнений движения, равна

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial H}{\partial q} \frac{dq}{dt},$$

<sup>1</sup> Занумеровали подряд обычные координаты  $q_i$  или ввели, если есть связи, какие-нибудь обобщенные координаты и импульсы, вообще говоря, обобщенные, т. е.  $p_i = \partial T / \partial \dot{q}_i$ , где

$$T = \sum_{v=1}^{3N} \frac{m_v \dot{r}_v^2}{2} - \sum_{v=1}^{3N} \frac{m_v}{2} \left( \sum_{i} \frac{\partial x_v}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right)^2.$$

но если подставим вместо  $dp/dt$  и  $dq/dt$  их значения из уравнений движения, то получим нуль. Итак, закон сохранения энергии доказан. Менее тривиальна теорема о существовании в фазовом пространстве инвариантной меры (точнее, о том, что таковой является мера Лебега).

Сформулируем ее точно.

**Теорема.** Пусть задана система уравнений:

$$dx_i/dt = a_i(x_1, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, n,$$

причем  $x_i$  таковы, что

$$\sum_i \partial a_i / \partial x_i = 0 \text{ (несжимаемость потока!),}$$

тогда (если  $\mathfrak{M}(E)$  означает лебегову меру множества  $E$ , а  $E_t$  означает совокупность точек, получающихся из  $E$  сдвигом по траекториям на время  $t$ ) выполнено равенство

$$\mathfrak{M}(E_t) = \mathfrak{M}(E),$$

выражающее инвариантность меры.

Доказательство.

Пусть  $x_i(t)$  суть решения системы

$$dx_i/dt = a_i(x_k),$$

точнее:

$$x_i = x_i(y_1, \dots, y_n, t) \quad \text{и} \quad x_i(y_1, \dots, y_n, 0) = y_i,$$

тогда делаем в интеграле замену переменной

$$\mathfrak{M}(E_t) = \int_{E_t} d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_n = \int_E \left| \frac{\partial(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)}{\partial(y_1, \dots, y_n)} \right| dy_1, \dots, dy_n,$$

причем ясно, что когда  $y_i$  пробегают  $E$ ,  $x_i(t)$  пробегают  $E_t$ .

Теперь мы покажем, что

$$\frac{d\mathfrak{M}(E_t)}{dt} = 0.$$

Пусть

$$I = |\partial \mathbf{x}_i / \partial y_k| = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{x}_1}{\partial y_1} & \cdots & \frac{\partial \mathbf{x}_n}{\partial y_1} \\ \frac{\partial \mathbf{x}_1}{\partial y_n} & \cdots & \frac{\partial \mathbf{x}_n}{\partial y_n} \end{vmatrix}.$$

Мы покажем, что

$$\frac{dI}{dt} = 0,$$

так как

$$\frac{d|I|}{dt} = \frac{d}{dt} I \operatorname{sign} I = \operatorname{sign} I \frac{dI}{dt},$$

кроме множества меры нуль (где  $I = 0$ ).

Вычислим  $dI/dt$ :

$$\frac{dI}{dt} = \sum_k I_k, \quad \text{причем } I_k = \begin{vmatrix} \cdots & \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial x_k}{\partial y_1} \right) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial x_k}{\partial y_n} \right) & \cdots \end{vmatrix}$$

(по правилу дифференцирования детерминантов), но  $\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial x_k}{\partial y_i} =$   
 $= \frac{\partial}{\partial y_i} \frac{\partial x_k}{\partial t}$ , а в силу уравнений движения  
 $\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial x_k}{\partial y_i} = \frac{\partial}{\partial y_i} a_k = \sum_l \frac{\partial a_k}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial y_i}.$

Получилось, что «к» столбец детерминанта содержит линейную комбинацию остальных столбцов. Эти слагаемые можно выкинуть и останется

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial x_k}{\partial y_i} \sim \frac{\partial a_k}{\partial x_k} \frac{\partial x_k}{\partial y_i},$$

но если подставить это в  $I_k$ , то получится, что  $\partial x_k / \partial x_k$  можно вынести за детерминант и получится, что

$$I_k = \frac{\partial a_k}{\partial x_k} I,$$

т. е.

$$\frac{dI}{dt} = \left( \sum_k \frac{\partial a_k}{\partial x_k} \right) I = 0,$$

ибо  $\sum \partial a_k / \partial x_k = 0$ , что и требовалось доказать.

Итак, мера Лебега инвариантна. Подчеркнем одну важную особенность тех систем, которые будут впредь рассматриваться. Для них  $H$  имеет весьма специальное строение.

Именно: поверхности уровня  $H = \mathcal{E}$  топологически эквивалентны сферам соответствующего числа измерений и расположены друг относительно друга как концентрические сферы. Для уяснения этого положения следует самостоятельно разобрать такие задачи.

Поверхности энергии  $H = \mathcal{E}$  для гармонического осциллятора, маятника (с большими колебаниями), точки, притягивающиеся и отталкивающиеся по заданному закону (например, Кулона).

Итак, имеется конечный объем множества, где  $H < \mathcal{E}$ . Вводим следующие обозначения:  $\Sigma_{\mathcal{E}}$  — поверхность, где  $H = \mathcal{E}$ ,  $v_{\mathcal{E}}$  — множество, где  $H < \mathcal{E}$ .

Наше предположение означает ограниченность множества  $v_\varepsilon$ . Мы выведем следующую формулу

$$\frac{d}{d\varepsilon} \int_{H < \varepsilon} f(P) dv = \int_{\Sigma_\varepsilon} f(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} \quad ^1.$$

Эта формула легко получается, если учесть, что  $dH = \text{grad } H dn$ , где  $dn$  означает расстояние по нормали между бесконечно близкими поверхностями  $\Sigma_\varepsilon$  и  $\Sigma_{+\Delta H}$ . Кроме того,

$$dv = dnd \sum = d \sum \frac{dH}{\text{grad } H} \mid dH = d\varepsilon,$$

следовательно,

$$\int_{H < \varepsilon} f(P) dv = \int_0^\varepsilon \int_{\Sigma_\varepsilon} f(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} d\varepsilon = \int_0^\varepsilon \left( \int_{\Sigma_\varepsilon} f(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} \right) d\varepsilon.$$

Отсюда сразу следует формула

$$\frac{d}{d\varepsilon} \int_{H < \varepsilon} f(P) dv = \int_{\Sigma_\varepsilon} f(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}. \quad (1)$$

Из этой формулы легко усматривается, что  $\mathfrak{M}_\varepsilon(M) = \int \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}$  есть инвариантная мера на поверхности  $\Sigma_\varepsilon$ .

Введем еще обозначения

$$v(\mathcal{E}) = \int_{H < \varepsilon} dv = \mathfrak{M}(v_\varepsilon);$$

$$\Omega(\mathcal{E}) = \int_{\Sigma_\varepsilon} \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} = \mathfrak{M}_\varepsilon(\Sigma_\varepsilon).$$

По-видимому, все существенные свойства механической системы целиком описываются функцией  $\Omega(\mathcal{E})$  (существенные с точки зрения статистической механики). Поэтому  $\Omega(\mathcal{E})$  можно назвать структурной функцией данной системы.

Теперь рассмотрим пример применения формулы (1). Пусть в этой формуле  $f(P)$  зависит только от  $\mathcal{E}$  — т. е.  $f(P)$  постоянна на всей поверхности  $\Sigma_\varepsilon$ . Тогда мы получаем

$$\frac{d}{d\varepsilon} \int_{H < \varepsilon} f(P) dv = \int_{\Sigma_\varepsilon} f(\mathcal{E}) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} = f(\mathcal{E}) \int_{\Sigma_\varepsilon} \frac{d\Sigma}{\text{grad } H};$$

<sup>1</sup> Предполагается, что  $\text{grad } H \neq 0$ . В особых точках нарушается инвариантность меры Лебега (в окрестности).

следовательно,

$$\int_{H < \mathcal{E}} f(P) d\nu = \int_0^{\mathcal{E}} f(\mathcal{E}) \left( \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} \right) d\mathcal{E} = \int_0^{\mathcal{E}} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E},$$

т. е. знание  $\Omega(\mathcal{E})$  позволяет для функций, зависящих только от  $\mathcal{E}$ , сводить интеграл по пространству к одномерному интегралу. В частности, если  $\Gamma$  означает все пространство и

$$\int_{\Gamma} |f(P)| d\nu < +\infty \quad \text{и} \quad f(P) = f(\mathcal{E}), \quad \text{то}$$

$$\int_{\Gamma} f(P) d\nu = \int_0^{\infty} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}.$$

Физическая величина определяется точкой фазового пространства. Однако опыт показывает, что знание энергии дает знание любой физической величины. Какое же значение должна предсказать статистика? Она дает спектр значений, а опыт требует одного числа. Тогда статистика дает среднее. Но тут немедленно возникает вопрос: как усреднять? усреднять надо, конечно, по поверхности  $\Sigma_{\mathcal{E}}$  (чтобы среднее было функцией от  $\mathcal{E}$ ), кроме того, мера должна быть инвариантной.

Из этих соображений выбирается такое усреднение

$$\bar{f}(P) = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} f(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}.$$

Гиббс называет такие средние микроканоническими средними. Почему такое среднее будет давать близкое к опыту значение? В дальнейшем будет показано, что функции, интересные в статистической механике, почти постоянны на  $\Sigma_{\mathcal{E}}$  и могут сильно отличаться только на множестве малой меры.

Поэтому не очень существен принцип усреднения (вернее, мера). Важно только, чтобы мера не выделяла этих особых множеств (они, конечно, разные для разных функций), т. е. чтобы мера была не очень сингулярна (ну, например, чтобы не была сосредоточена на одной траектории). Почему  $f(P)$  обладают такими свойствами? Это объясняется следующим образом:  $f(P)$ , как правило, есть сумма функций, относящихся к отдельным частицам. Частиц огромное число, поэтому асимптотически все усредняется. Закон Больших Чисел!

Теперь введем очень важное понятие *компоненты системы*.

Совокупность переменных  $x_1, \dots, x_r$  называется компонентой системы, если гамильтонова функция разбивается в сумму:

$$H(x_1, \dots, x_r, x_{r+1}, \dots, x_n) = H_1(x_1, \dots, x_r) + H_2(x_{r+1}, \dots, x_n).$$

Остальные переменные  $x_{r+1}, \dots, x_n$  также образуют компоненту. Такое разделение бывает двух важнейших физических сортов.

1. Данный газ мы разбиваем в сумму составляющих его частиц (или даже *отдельных степеней свободы* частиц), каждая из которых является компонентой.

2. Данную смесь газов мы разбиваем, относя к одной компоненте один газ, к другой — другой газ, к третьей компоненте — третий и т. д.

Относительно этих компонент доказывается следующая теорема, являющаяся основной в излагаемом методе. Структурная функция составной системы  $\Omega(x)$  является *сверткой* структурных функций составляющих систем (компонент):

$$\Omega(x) = \int_0^\infty \Omega_1(y) \Omega_2(x - y) dy.$$

Доказывается это так:

$$v(x) = \int_{v_x} dv \int_{\Gamma} f_x(P) dv,$$

где  $f_x$  — характеристические функции  $v_x$ , по  $\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2$ , следовательно,

$$v(x) = \int_{\Gamma_1} \int_{\Gamma_2} f_x(P) dv_1 dv_2 = \int_{\Gamma_1} \left( \int_{\Gamma_2} f_x(P) dv_2 \right) dv_1.$$

Но  $H = H_1 + H_2$ , а интегрируем мы по множеству  $H < x$ . Во внутреннем интеграле точка из  $\Gamma_1$  фиксирована, следовательно, интеграция идет по множеству, где  $H_2 < x - H_1$ , следовательно,

$$\int_{\Gamma_2} f_x(P) dv_2 = \int_{H_2 < x - H_1} dv_2 = v_2(x - H_1),$$

следовательно,

$$v(x) = \int_{\Gamma_1} v_2(x - H_1) dv_1,$$

но  $v_2$  зависит лишь от энергии. Поэтому применяем формулу

$$\int_{\Gamma} f(P) dv = \int_0^\infty f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$$

и получаем

$$v(x) = \int_0^\infty v_2(x - H_1) \Omega_1(H_1) dH_1.$$

Продифференцировав по  $x$ , получаем:

$$\Omega(x) = \int_0^\infty \Omega_2(x-y) \Omega_1(y) dy.$$

Совершенно аналогично для  $n$  компонент получаем:

$$\Omega(x) = \int_0^\infty \Omega_1(x_1), \dots, \Omega_{n-1}(x_{n-1}) \Omega_n\left(x - \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) dx_1, \dots, dx_{n-1}.$$

Далее, для уяснения определяющей роли  $\Omega$  выведем общую формулу, дающую среднее значение некоторой физической величины, относящейся к одной компоненте.

Пусть наша механическая система описывается гамильтонианом  $H$ .

Пусть нас интересует некоторая физическая величина  $A(P)$  (как ее иначе называют фазовая функция). На вопрос, каково значение  $A(P)$  при значении энергии, равном  $\mathcal{E}$  ( $H = \mathcal{E}$ ), мы отвечаем

$$\bar{A} = \bar{A}(\mathcal{E}) = \bar{A}(P, H(P) = \mathcal{E}) = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} A(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}.$$

Пусть теперь наша система распадается на две компоненты с  $H_1$  и  $H_2$  и  $A(P) = A(P_1, P_2) = A(P_1)$  зависит только от фазовой точки, представляющей первую компоненту. Вычислим для этого случая  $\bar{A}(\mathcal{E})$ .

Мы видели выше, что интеграл по поверхности постоянной энергии выражается через интеграл по фазовому объему. Применим эту формулу

$$\bar{A}(\mathcal{E}) = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \frac{d}{d\mathcal{E}} \int_{H < \mathcal{E}} A(P) dv,$$

но

$$\int_{H < \mathcal{E}} A(P) dv = \iint_{H < \mathcal{E}} A(P) dv_1 dv_2 = \int_{\Gamma_1} \left( \int_{H_2 < \mathcal{E} - H_1} A(P) dv_2 \right) dv_1.$$

Доказательства требует лишь последнее соотношение, да и то не все оно, а лишь возможность считать интеграл распространенным по всему  $\Gamma_1$ .

Нам нужно проинтегрировать по области  $H < \mathcal{E}$ , т. е. по  $H_1 + H_2 < \mathcal{E}$ . Но когда мы при фиксированной точке  $P_1$  интегрируем по  $\Gamma_2$ , то нам нужно интегрировать только по области, где  $H_2 < \mathcal{E} - H_1$ . После этого можно смело интегрировать по всему  $\Gamma_1$ , ибо, если в некоторой точке  $H_1 > \mathcal{E}$ , то  $H_2 < \mathcal{E} - H_1 < 0$  и стало быть

$$\int_{H_2 < \mathcal{E} - H_1} A(P) dv_2 = \int_{H_2 < 0} A(P) dv_2 = 0.$$

Но во внутреннем интеграле  $A$  не зависит от  $P_2$  (по условию), следовательно,

$$\begin{aligned} R(\mathcal{E}) \bar{A}(\mathcal{E}) &= \frac{d}{d\mathcal{E}} \int_{\Gamma_1} A(P_1) \left( \int_{H_2 < \mathcal{E} - H_1} dv_2 \right) dv_1 = \\ &= \frac{d}{d\mathcal{E}} \int_{\Gamma_1} A(P_1) v_2 (\mathcal{E} - H_1) dv_1. \end{aligned}$$

Следовательно, вся зависимость интеграла от  $\mathcal{E}$  сведена к параметрической зависимости под знаком интеграла. И окончательно

$$\begin{aligned} \bar{A}(\mathcal{E}) &= \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Gamma_1} A(P_1) \frac{dv_2(\mathcal{E} - H_1)}{d\mathcal{E}} dv_1 = \\ &= \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Gamma_1} A(P_1) \Omega_2(\mathcal{E} - H_1) dv_1, \end{aligned}$$

или

$$\bar{A}(\mathcal{E}) = \int_{\Gamma_1} A(P_1) \frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})} dv_1.$$

Эта формула и подтверждает важную роль  $\Omega$ .

Укажем применение этой формулы.

**Система в термостате.** Пусть имеется какая-нибудь система, свободно обменивающаяся энергией с окружающей средой (излучающая звезда). Тогда непосредственно к ней теория неприменима, ибо теория предполагает *замкнутую* систему. «Замыкаем» нашу звезду *Вселенной*, тогда  $H_1$  есть ничтожная часть  $H$  и, следовательно,  $\Omega_2 \cong \Omega$ .

Предположим далее, что

$A(P_1) = f(H_1)$  — функция только энергии, тогда

$$\bar{A}(\mathcal{E}) = \int_{\Gamma_1} f(H_1) \frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})} dv_1,$$

но мы имели формулу, выражающую такой интеграл через однократный. Применяя ее, получаем

$$\bar{A}(\mathcal{E}) = \int_0^\infty f(x) \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(\mathcal{E} - x)}{\Omega(\mathcal{E})} dx.$$

В частности, если интересуемся энергией, то  $f(x) = x$  и

$$\bar{H}_1 = \int_0^\infty x \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(\mathcal{E} - x)}{\Omega(\mathcal{E})} dx.$$

Следовательно, знание  $\Omega$  (всяких омег) дает нам очень много. Но вычислять их точно трудно. Поэтому возникает задача, используя

зая огромное число входящих в систему компонент, дать *асимптотические* формулы для  $\Omega$ . Этими асимптотическими вычислениями и занимается статистическая механика.

В этом месте целесообразно сказать об одной принципиальной трудности.

С одной стороны, без понятия компоненты, которое предполагает отсутствие взаимодействия между составными частями ( $H = H_1 + H_2$ ), нельзя построить теорию, которая основана на законе свертывания. С другой стороны, если все частицы изолированы, никакой термодинамики нет, ибо нет обмена энергии и каждая частица, независимо от остальных, движется, как ей велит внешнее поле.

Классическая термодинамика выходит из этого затруднения так. Члены, соответствующие взаимодействию, конечно, есть:

$$H = h_1 + \dots + h_n + p_{12} + \dots + p_{nn-1},$$

но  $p_{ik}$  ничтожно малы по величине в сравнении с  $h_i$ .

Поэтому ими можно пренебречь. Классический опыт подтверждает эту гипотезу, которая становится недостаточной в квантовой механике.

Итак, нашей основной задачей будет асимптотическое вычисление структурных функций. Их закон композиции таков:

$$\Omega(x) = \int \omega_1(x_1), \dots, \omega_{n-1}(x_{n-1}) \omega_n\left(x - \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) dx_1, \dots, dx_{n-1}.$$

Если бы

$$\int_0^\infty \omega_i dx < +\infty,$$

то можно было бы пронормировать  $\omega_i$  и применить обычные предельные теоремы теории вероятностей. Но  $\omega_i$  не нормируются, и поэтому прямо в лоб так поступать нельзя. Однако в физических приложениях  $\omega_i$  обычно растут не быстрее некоторой степени  $x$ . Сообразно с этим вводим математическую гипотезу.

$\omega_i(x)$  таковы, что существуют две константы  $c > 0$  и

$k > 0$  derart, dass

$$|\omega_i(x)| < c |x|^k.$$

Следовательно,

$$\int_0^\infty \omega_i(x) e^{-\beta x} dx$$

сходится при любом  $\beta > 0$ .

Введем  $\varphi_i(\beta)$ :

$$\varphi_i(\beta) = \int_0^\infty \omega_i(x) e^{-\beta x} dx.$$

Ясно, что когда  $\omega_i$  свертываются,  $\varphi_i(\beta)$  перемножаются.

Монотонность  $\varphi_i(\beta)$  очевидна. Теперь вместо того, чтобы проводить асимптотику в функциях  $\varphi_i(\beta)$  аналогично тому, как это делается в характеристических функциях, введем новые, уже нормированные распределения:

$$u_i(x) = \frac{\omega_i(x) e^{-\beta x}}{\varphi_i(\beta)}$$

и аналогично

$$\mathcal{U}(x) = \frac{\Omega(x) e^{-\beta x}}{\Phi(\beta)}.$$

Нетрудно проверить, что  $\mathcal{U}$  есть свертка  $u_i$ , если  $\Omega$  есть свертка  $\omega_i$ :

$$\mathcal{U}(x) = \int_0^\infty u_1(x_1), \dots, u_{n-1}(x_{n-1}) u_n\left(x - \sum_{i=1}^{n-1} x_i\right) dx_1, \dots, dx_{n-1}.$$

Так как  $u_i$  уже нормированные распределения (т. е. мера, ими определяемая, имеет полную вариацию, равную единице), то к  $u_i$  и  $\mathcal{U}$  можно применять обычные предельные теоремы теории вероятностей. Но возникает вопрос: если мы будем иметь хорошее выражение для  $\mathcal{U}(x)$ , можно ли его использовать для  $\Omega(x)$ . Дело ведь в том, что

$$\Omega(x) = \Phi(\beta) e^{\beta x} \mathcal{U}(x), \quad (2)$$

и в это выражение входит  $\Phi(\beta)$ .

Оказывается, это не страшно по трем причинам.

1. Вид  $\Omega(x)$  как функции  $x$  формулой (2) определяется с точностью до *постоянного* (по  $x$ ) множителя.

2.  $\Phi(\beta) = \varphi_1(\beta) \times \dots \times \varphi_n(\beta) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(\beta)$ , и, следовательно, можно асимптотически оценивать совершенно аналогично характеристическим функциям.

3. В большинстве физических приложений входит не само  $\Omega(x)$ , а частные типа  $\Omega(y)/\Omega(z)$ , и, следовательно,  $\Phi(\beta)$  сокращается вовсе.

Далее приведем две формулы, опустив их доказательство. Пусть

$$a_i = \int_0^\infty x u_i(x) dx, \quad b_i = \int_0^\infty (x - a_i)^2 u_i(x) dx,$$

т. е.  $a_i$  — среднее значение, а  $b_i$  — дисперсия  $u_i(x)$ . Тогда

$$a_i = -\frac{d}{d\beta} \ln \varphi_i(\beta), \quad b_i = \frac{d^2}{d\beta^2} \ln \varphi_i(\beta).$$

Совершенно аналогично

$$A = -\frac{d}{d\beta} \ln \Phi(\beta), \quad B = \frac{d^2}{d\beta^2} \ln \Phi(\beta).$$

Резюмируем эту часть. У нас были ненормируемые  $\omega_i(x)$  (т. е. полная мера бесконечна); мы умножением на  $e^{\beta x}$  (воспользовавшись предположением о не очень быстром росте) свели их к нормируемым. Но  $\beta$  много. Какое выбирать?

Используя некоторые свойства  $\Phi(\beta)$  и  $\varphi_i(\beta)$ , предлагается некоторый, вполне определенный способ выбора  $\beta$ , при котором все формулы и соотношения приобретают наиболее простой вид.

Свойство  $\Phi(\beta)$  таково, что  $\frac{d \ln \Phi(\beta)}{d\beta}$  есть монотонная функция, принимающая все значения от 0 до  $+\infty$ .

Доказывается просто так:

$$\frac{d^2 \ln \Phi(\beta)}{d\beta^2} = B > 0;$$

следовательно,  $\frac{d \ln \Phi(\beta)}{d\beta}$  монотонно убывает.

Можно показать, что эта функция убывает от  $+\infty$  до 0 и, следовательно, проходит все промежуточные значения. Покажем это.

Рассмотрим  $\Phi_\alpha(\beta) = e^{\alpha\beta}\Phi(\beta)$ . Эта функция и при  $\beta \rightarrow 0$  и при  $\beta \rightarrow +\infty$  безгранично возрастает. Но

$$\frac{d^2 \ln \Phi_\alpha(\beta)}{d\beta^2} = \frac{d^2 \ln \Phi(\beta)}{d\beta^2} > 0,$$

следовательно,  $\ln \Phi_\alpha(\beta)$  выпукла вниз. Это значит, что  $\ln \Phi_\alpha(\beta)$  имеет единственный минимум (то же справедливо относительно  $\Phi_\alpha(\beta)$ ). Следовательно, существует единственная точка  $\beta$ , такая, что

$$\frac{d \ln \Phi_\alpha(\beta)}{d\beta} = 0.$$

Для  $\Phi(\beta)$  это означает, что  $\alpha + \frac{d \ln \Phi(\beta)}{d\beta} = 0$  имеет единственное решение, т. е.  $-\frac{d}{d\beta} \ln \Phi(\beta)$  принимает все значения от 0 до  $+\infty$ .

Вспомним, что

$$\frac{d}{d\beta} \ln \Phi(\beta) = A = M(\mathcal{U}),$$

т. е. что  $A$  есть математическое ожидание величины, распределенной по закону  $\mathcal{U}(x)$ . Значит мы доказали, что надлежащим выбо-

ром параметра  $\beta$  можно получить для  $A$  любое положительное значение.

Так вот: впредь  $\beta$  выбирается так, чтобы

$$A = \mathcal{E},$$

где  $\mathcal{E}$  — есть полная энергия нашей системы. Оказывается, что так введенная величина  $\beta$  из уравнения

$$-\frac{d}{d\beta} \ln \Phi(\beta) = \mathcal{E}$$

имеет простой физический смысл — это величина, обратная температуре. Это и есть статистическое введение температуры.

Повторим кратко ход мысли:  $\omega_i$  ненормируемые, поэтому вводим новые, нормированные распределения:

$$u_i(x) = \frac{1}{\varphi_i(\beta)} e^{-\beta x} \omega_i(x).$$

При этом заранее предполагаем, что  $\omega_i(x)$  растут медленнее любого  $e^{+\beta x}$  ( $\beta > 0$ ). (Следует ли отсюда, что  $\omega(x)$  растет медленнее некоторой степени  $x$ ? Но-видимому, не следует!)  $u_i$  уже нормированы, но их слишком много — они зависят от произвольного  $\beta$ . Какое  $\beta$  следует выбрать? Выбираем весьма странным на первый взгляд образом.

Именно, находим  $\beta$  из уравнения

$$-\frac{d}{d\beta} \ln \Phi(\beta) = \mathcal{E},$$

причем показываем, что это уравнение разрешимо<sup>1</sup>.

Выше было показано, что если  $u(x)$  означает нормированный закон, определяемый равенством

$$\Omega(x) = \Phi(\beta) u(x) e^{\beta x},$$

то можно  $\beta$  подобрать так, чтобы  $A$  — математическое ожидание  $u(x)$  — было любым положительным числом. В частности, впредь

---

<sup>1</sup> Основная задача излагаемого А. Я. Хинчином курса — асимптотическое вычисление структурных функций. Это глава совершенно строгой, каузальной, механики, и никаких вероятностей здесь нет. Однако методы очень похожи на методы теории вероятностей. Поэтому (как утверждает Хинчин) раньше держался предрассудок, что тут есть какие-то случайные события и т. д. А. Я. Хинчин даже заявил, что он намерен изгнать само слово «вероятность» из своего курса. Мне кажется, что эти вещи очень рельефно обрисовывают настоящее поле деятельности теории вероятностей — массовые явления и асимптотические вычисления относящихся к ним величин. Итак, теория вероятностей прошла путь от вероятных предсказаний результатов азартных игр до точных вычислений физических величин (с определенной степенью точности, конечно). Такому пути может позавидовать любая наука.

$\beta$  будем выбирать так, чтобы

$$A = \int_0^\infty x \mathcal{U}(x) dx = \mathcal{E},$$

где  $\mathcal{E}$  — полная энергия нашей системы.

Теперь мы займемся вопросом об асимптотике  $\mathcal{U}(x)$  для очень большого числа « $n$ » — числа частиц, составляющих нашу систему.

Так как мы собираемся использовать в асимптотике центральную предельную теорему теории вероятностей, то возникает вопрос о выполнении условий, при которых она верна.

Во-первых, нужно существование моментов первых трех-четырех порядков. В наших условиях существуют моменты всех конечных порядков.

Во-вторых, для локальной предельной теоремы нужна гладкость  $u_i(x)$ . Это выполнено с большим превышением, ибо  $u_i(x)$ , как правило, сколь угодно гладки.

Наконец, третье требование — требование равномерной сходимости интегралов типа

$$\int_0^\infty x^k u_i(x) dx$$

(равномерность по  $i!$ ) — выполнено тривиальным образом: в системе только два-три-четыре разных сорта частиц, т. е. среди  $u_i$  только два-три различных типа функций.

Итак, все требования выполнены и можно смело применять предельную теорему.

Эта теорема дает

$$\mathcal{U}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B}} e^{-\frac{(x-A)^2}{2B}} + O\left(\frac{1}{n}\right)$$

при всех  $x$ .

Можно написать даже более точную асимптотику

$$\mathcal{U}(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi B}} e^{-\frac{(x-A)^2}{2B}} + \begin{cases} O\left(\frac{1+|x-A|}{n^{1/2}}\right) & \text{при } |x-A| < 2 \ln^2; \\ O\left(\frac{1}{n}\right) & \text{при любом } x. \end{cases} \quad (3)$$

Введем новое переменное  $y$ :

$$x = \mathcal{E} + y.$$

Тогда (вспомним, что  $A = \mathcal{E}$ )

$$\mathcal{U}(\mathcal{E} + y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B}} e^{-\frac{y^2}{2B}} + O\left(\frac{1}{n}\right).$$

Эта асимптотика дает для  $\Omega(x) = \Omega(\mathcal{E} + y)$  следующее выражение:

$$\Omega(\mathcal{E} + y) = \Phi(\beta) e^{\beta(\mathcal{E}+y)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi B}} e^{-\frac{y^2}{2B}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\}. \quad (4)$$

Из этой формулы получим, в частности, нужное нам число

$$\Omega(\mathcal{E}) = \Phi(\beta) e^{\beta\mathcal{E}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi B}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\}.$$

Таким образом, асимптотические формулы получены. Переходим к их применению.

Рассмотрим случай, когда наша система состоит из двух компонент. Пусть имеется тогда фазовая функция  $A(P)$ , зависящая лишь от координат первой компоненты (все величины, относящиеся ко всей системе, будут без индекса, к первой компоненте — с индексом 1, а ко второй — с индексом 2). Итак,

$$A(P) = A(P_1, P_2) = A(P_1).$$

Тогда (как мы видели раньше) ее микроканоническое среднее

$$\bar{A} = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} A(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } \mathcal{E}}$$

может быть выражено так:

$$\bar{A} = \int_{\Gamma_1} A(P_1) \frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})} dv_1$$

Тут здесь зависит от  $P_1$  не только  $A(P_1)$ , но и  $\Omega_2$ , ибо  $H_1 = H_1(P_1)$ .

Теперь мы должны применить нашу асимптотику для вычисления «веса»  $\frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})}$ . Отметим следующее обстоятельство.

Параметр  $\beta$  выбирался для всех  $u_i(x)$  сразу по полной системе и сейчас он уже вполне определен.

Асимптотику  $\Omega_2(z)$  написать нетрудно по аналогии с (3) и (4), нужно только иметь в виду, что среднее значение  $U_2(x)$  равно

$$A_2 = A - \sum_{i=1}^k a_i,$$

и дисперсия  $U_2(x)$ :

$$B_2 = B - \sum_{i=1}^k b_i.$$

Здесь  $k$  означает число частиц, вошедших в первую компоненту, а  $a_1, a_2, \dots, a_k$  и  $b_1, b_2, \dots, b_k$  соответственно средние значения и дисперсии  $u_1(x), u_2(x), \dots, u_k(x)$ .

Из этих соображений получаем

$$\Omega_2(z) = \Phi_2(\beta) e^{\beta z} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi B_2}} e^{-\frac{(z-A_2)^2}{2B_2}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\}.$$

Подставим сюда нужное нам значение  $z$ ,  $z = \mathcal{E} - H_1$ . Тогда (так как  $\mathcal{E} - H_1 - A_2 = A_1 - H_1$ )

$$\Omega_2(\mathcal{E} - H_1) = \Phi_2(\beta) e^{\beta(\mathcal{E} - H_1)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi B_2}} e^{-\frac{(A_1 - H_1)^2}{2B_2}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\}.$$

Поделим теперь это выражение на полученное выше  $\Omega(\mathcal{E})$ :

$$\frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})} = \frac{\Phi_2(\beta)}{\Phi(\beta)} e^{-\beta H_1} \left\{ \sqrt{\frac{B}{B_2}} e^{-\frac{(A_1 - H_1)^2}{2B_2}} + O(1/\sqrt{n}) \right\}.$$

Счет ведется с точностью  $O(1/\sqrt{n})$ , поэтому поделили лишь наш главный член в  $\Omega(\mathcal{E}) = 1/\sqrt{2\pi B}$ , который порядка  $\sim 1/\sqrt{n}$ , ибо  $B$  это либо сумма  $n$  одинаковых слагаемых, либо сумма двух-трех групп одинаковых слагаемых и, следовательно, всегда величина порядка  $n$ .

Далее,  $\Phi_2(\beta)$  есть произведение  $\varphi_i(\beta)$ , начиная с  $(k+1)$  до  $n$ , а  $\Phi(\beta)$  есть произведение всех  $\varphi_i(\beta)$ . Следовательно,

$$\frac{\Phi_2}{\Phi} = \frac{1}{\varphi_1 \dots \varphi_k}$$

и, значит,

$$\frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})} = \frac{e^{-\beta H_1}}{\varphi_1(\beta) \dots \varphi_k(\beta)} \left\{ \sqrt{\frac{B}{B_2}} e^{-\frac{(A_1 - H_1)^2}{2B_2}} + O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right) \right\}. \quad (5)$$

Эта формула верна для любого разбиения системы на две компоненты. Физически интересны два случая.

### 1. Случай «малой» компоненты.

В этом случае мы считаем, что когда  $n \rightarrow \infty$ ,  $k$  — число частиц первой компоненты остается постоянным. Например, одна молекула образует малую компоненту газа в данном сосуде:

$[k/n \rightarrow 0, \text{ когда } n \rightarrow \infty]$ .

### 2. Случай «большой» компоненты.

Здесь мы считаем, что число частиц первой компоненты растет вместе с  $n$ , т. е. когда  $n \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow \infty$  также, причем так, что  $k/n$  стремится к определенному пределу (или проще: остается постоянным)  $[k/n \rightarrow p > 0, \text{ когда } n \rightarrow \infty]$ .

Для случая малой компоненты формулу (5) можно существенно упростить. Во-первых, когда  $B$  и  $B_2$  различаются лишь на ограниченное число слагаемых и, значит,  $B/B_2 = 1 + o(1/n)$ .

Следовательно, первое упрощение состоит в замене  $\sqrt{B/B_2}$  на 1.

**Второе упрощение другого порядка.** Не забывайте, что мы вычисляем *весовую* функцию. Поэтому  $\Omega_2(\mathcal{E} - H_1) \Omega(\mathcal{E})$  нам нужно не само по себе, а только проинтегрированное с какой-нибудь функцией.

Теперь учтем вот какой факт:  $B_2 \sim n$ , следовательно, если  $|H_1 - A_1| < n^{1/3}$ , то  $e^{-\frac{(A_1 - H_1)^2}{2B_2}} \rightarrow 1$ . Если же  $|H_1 - A_1| > n^{1/3}$ , то, поскольку  $A_1$  остается постоянным при  $n \rightarrow \infty$ ,  $|H_1| > n^{1/3} = |A_1| \rightarrow \infty$ . Но тогда  $e^{-\beta H_1}$  очень маленький множитель и для весовой функции вся эта область неважна. Следовательно, весь множитель в скобках можно заменить единицей. Тогда мы получаем соотношение

$$\frac{\Omega_2(\mathcal{E} - H_1)}{\Omega(\mathcal{E})} \approx \frac{e^{-\beta H_1}}{\varphi_1(\beta) \dots \varphi_k(\beta)},$$

а для микроканонического среднего

$$\bar{A} \approx \iiint_{\Gamma_1} \dots \int A(P_1) \frac{e^{-\beta H_1}}{\varphi_1(\beta), \dots, \varphi_k(\beta)} d\nu_1.$$

Это сопротивление весьма замечательно. Посмотрите, что осталось от всей системы? Только значение параметра  $\beta$ . Все остальные величины целиком определяются малой компонентой. Поэтому для того чтобы знать все микроканонические средние величины, зависящие только от фазовых координат первой компоненты, достаточно знать только температуру всей системы в целом<sup>1</sup>.

Полученный результат можно интерпретировать так.

Пусть у нас имеется изолированная система. Пусть  $A$  некоторая фазовая функция. Спрашивается: какой результат получим мы, если будем мерить величину  $A$ ? Ответ, который дает наша теория, таков:

$$\bar{A} = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} A(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} \quad (\text{изолированная система}). \quad (6)$$

Напомню, почему все это обстоит таким образом. Так как при заданной энергии точка, изображающая систему, остается на  $\Sigma_{\mathcal{E}}$ , то среднее нужно брать по  $\Sigma_{\mathcal{E}}$ . При этом не очень существенно, какая именно мера на  $\Sigma_{\mathcal{E}}$  берется:  $\frac{1}{\text{grad } H}$  или какая-нибудь другая,

<sup>1</sup> А. Я. Хинчин заявил, пока без доказательств, что  $\beta$  обратно пропорционально температуре, и далее, что раньше этот результат формулировали так: если вся система «распределена» по своей поверхности  $\Sigma_{\mathcal{E}}$  с «плотностью»  $1/\text{grad } \mathcal{E}$ , то ее малая компонента распределена по своему фазовому пространству с «плотностью»  $e^{-\beta H_1}$ . Хинчин, однако, говорит, что вероятность тут ни при чем, что весь смысл этой теоремы состоит именно в выражении (асимптотическом) микроканонических средних через величины, относящиеся только к первой системе.

неслишком сингулярная. Кроме того, интересные для физики величины  $A$  (а именно сумматорные) сильно репрезентативны. Поэтому мы с небольшой ошибкой будем получать при измерениях среднее  $\bar{A}$ . Это говорилось еще вначале.

Теперь мы получили следующий результат.

Дана система, но не изолированная, а, наоборот, находящаяся в свободном тепловом контакте с окружающей средой.

Тогда оказывается, что среднее (6) (микроканоническое среднее) можно вычислять по такой формуле:

$$\bar{A} \cong \int_{\Gamma} A(P) \frac{e^{-\beta H(P)}}{\Phi(\beta)} d\nu \quad (\text{свободный тепловой обмен, система в термостате}); \quad (7)$$

здесь интегрирование идет уже по всему пространству  $\Gamma$  (фазовому) нашей системы.

Эту формулу мы доказали, погружая нашу систему в термостат («замыкая» ее) и применяя асимптотические формулы.

Но здесь имеется замечательное обстоятельство, состоящее в том, что формулу (7) можно применять и для изолированной системы (так называемое каноническое распределение Гиббса). Дело в том, что интеграл (7) практически сосредоточен в некотором слое вокруг  $\sum_{\delta}$  и поэтому дает тот же практический результат, что и (6).

Перейдем к следующему вопросу. Пусть имеется малая компонента. Найти среднее значение функции от энергии этой компоненты.

Общая формула для среднего значения функции от энергии одной из компонент (без всяких предположений малости) такова:

$$\overline{f(H_1)} = \int_0^{\infty} f(x) \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(\mathcal{E} - x)}{\Omega(\mathcal{E})} dx. \quad (8)$$

Теперь воспользуемся малостью компоненты. Тогда, согласно нашей асимптотической формуле

$$\frac{\Omega_2(\mathcal{E} - x)}{\Omega(\mathcal{E})} \cong \frac{e^{-\beta H_1}}{\prod_{i=1}^k \varphi_i(\beta)}, \quad k \leftarrow \text{число частиц в первой компоненте.}$$

Значит

$$\overline{f(H_1)} = \int_0^{\infty} f(x) \Omega_1(x) \frac{e^{-\beta x}}{\prod_{k=1}^k \varphi_k(\beta)} dx. \quad (9)$$

Особенно интересен случай одной частицы:

$$\overline{f(\mathcal{E}_i)} = \int_0^{\infty} f(x) \omega_i(x) \frac{e^{-\beta x}}{\varphi_i(\beta)} dx.$$

Теперь виден смысл введенного выше закона  $u_i(x)$ :

$$u_i(x) = \omega_i(x) \frac{e^{-\beta x}}{\Phi_i(\beta)}.$$

В частности, получаются простые физические истолкования среднего значения и дисперсии  $u_i$ . Они предстают соответственно как среднее значение и дисперсия энергии:

$$\bar{\mathcal{E}}_i = \int_0^{\infty} x u_i(x) dx = a_i;$$

$$\overline{(\mathcal{E}_i - a_i)^2} = \int_0^{\infty} (x - a_i)^2 u_i(x) dx = b_i.$$

Вычислим теперь очень важную величину: среднее число частиц, энергия которых заключена между  $q_1$  и  $q_2$ .

Введем вспомогательную функцию — характеристическую функцию интервала  $q_1, q_2$ :

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } q_1 \leq x \leq q_2, \\ 0 & \text{при } x < q_1 \text{ или } q_2 < x. \end{cases}$$

Тогда число частиц с энергией между  $q_1$  и  $q_2$  —  $n(q_1, q_2)$  — равно

$$n(q_1, q_2) = \sum_{i=1}^n f(\mathcal{E}_i),$$

ибо в этой сумме столько единиц, сколько частиц имеют энергию в интервале  $q_1, q_2$ .

Следовательно,

$$\overline{n(q_1, q_2)} = \sum_{i=1}^n \overline{f(\mathcal{E}_i)}.$$

Применяя формулу (9), которую можно переписать так:

$$\overline{f(\mathcal{E}_i)} = \int_0^{\infty} f(x) u_i(x) dx,$$

получим

$$\overline{n(q_1, q_2)} = \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} f(x) u_i(x) dx = \int_{q_1}^{q_2} \sum_{i=1}^n u_i(r) dr.$$

Предположим, в частности, что все частицы одинаковы. Тогда

$$\overline{n(q_1, q_2)} = n \int_{q_1}^{q_2} u(x) dx,$$

т. е.

$$\left( \frac{\text{Доля числа частиц с энергиейми между } q_1 \text{ и } q_2}{\text{энергиями между } q_1 \text{ и } q_2} \right) = \int_{q_1}^{q_2} u(x) dx,$$

что показывает смысл функции  $u(x)$ .

Перейдем теперь к случаю большой компоненты. Исходным пунктом снова будет общая формула (8):

$$f(H_1) = \int_0^{\infty} f(x) \frac{\Omega_1(x) \Omega_2(\mathcal{E} - x)}{\Omega(x)} dx.$$

Подставим теперь в эту формулу асимптотические выражения для  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  и  $\Omega$ :

$$\Omega(\mathcal{E}) \cong \Phi(\beta) e^{\beta\mathcal{E}} \frac{1}{\sqrt{2\pi B}};$$

$$\Omega_1(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi B_1}} \Phi_1(\beta) e^{\beta x} e^{-\frac{(x-A_1)^2}{2B_1}};$$

$$\Omega_2(\mathcal{E} - x) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi B_2}} \Phi_2(\beta) e^{\beta(\mathcal{E}-x)} e^{-\frac{(\mathcal{E}-x-A_2)^2}{2B_2}}.$$

Нужно иметь в виду, что  $\mathcal{E} = A_1 + A_2 = A$ .

Подставляя эти формулы в (8), получим

$$f(H_1) = \int_0^{\infty} f(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi B^*}} e^{-\frac{(x-A_1)^2}{2B^*}} dx,$$

где  $B^*$  означает следующее

$$B^* = B_1 B_2 / B.$$

Рассмотрим такой пример. Идеальный одноатомный газ, или, более точно, система из одинаковых бесструктурных частиц.

Итак, имеется  $n$  частиц (может быть, с разными массами), состояние каждой из которых характеризуется тройкой координат  $(x_i, y_i, z_i)$  и тройкой импульсов  $(p_i, q_i, r_i)$ . Мы считаем, что эта система помещена в сосуд, но никакое поле на систему не действует и взаимодействие между частицами (в соответствии с нашими общими гипотезами) ничтожно мало в сравнении с общей энергией системы. Физики используют простой и остроумный прием для описания этого факта, что частицы должны оставаться в сосуде.

Они вводят потенциальную энергию взаимодействия частицы со стенками так, что она (энергия) почти нуль в сосуде и очень быстро растет в непосредственной близости стенок. Идеализируя это положение, получаем  $\mathcal{U}(x, y, z) = 0$ , когда  $x, y, z$  принадлежат сосуду и  $\mathcal{U}(x, y, z) = \infty$ , когда  $x, y, z$  вне сосуда.

Итак, полная энергия одной частицы

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2m_i} (p_i^2 + q_i^2 + r_i^2) + \mathcal{U}(x_i, y_i, z_i),$$

где  $\mathcal{U}(x, y, z)$  — описанная выше функция.

Займемся вычислением структурной функции для нашей системы —  $\Omega(x)$ . Но здесь выгоднее вычислить  $V(x)$  — объем фазового пространства, где  $H < x$ , и затем  $\Omega(x)$  найти дифференцированием.

Наша  $H$  равна

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} (p_i^2 + q_i^2 + r_i^2) + \sum_{i=1}^{\infty} \mathcal{U}(x_i, y_i, z_i).$$

Итак, вычисляем

$$V(x) = \int_{H < x} \dots \int_{i=1}^n dp_i dq_i dr_i dx_i dy_i dz_i.$$

Прежде всего этот интеграл разбивается в произведение интегралов отдельно по пространству и отдельно по импульсным координатам

$$V(x) = \int_{H < x} \prod_{i=1}^n dp_i dq_i dr_i \int_{H < x} dx_i dy_i dz_i$$

Причем по пространственным координатам нужно интегрировать каждый раз только внутри сосуда, ибо вне сосуда  $\mathcal{U}$  и тем более  $H$  равны  $+\infty$ . Итак,

$$V(x) = \int_{H < x} \prod_{i=1}^n dp_i dq_i dr_i \cdot v^n,$$

где  $v$  обозначает объем сосуда.

Но теперь легко видеть, что импульсный интеграл есть просто объем эллипсоида:

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} (p_i^2 + q_i^2 + r_i^2) < x.$$

Но объем эллипсоида равен произведению полуосей на объем единичной сферы. Объем же единичной сферы в  $S$ -мерном пространстве равен

$$\frac{\pi^{s/2}}{\Gamma\left(\frac{s}{2} + 1\right)}.$$

Полуоси же у нашего эллипса —  $\sqrt{2m_i x}$ , причем три таких полуоси.

Итак,

$$V(x) = v^n \frac{\pi^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2} + 1\right)} \prod_{i=1}^n (2m_i)^{3/2} x^{3n/2},$$

или иначе

$$V(x) = v^n \frac{(2\pi)^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2} + 1\right)} \prod x^{3n/2},$$

здесь  $\prod = \prod_{i=1}^n m_i^{3/2}$ .

Значит

$$\Omega(x) = \frac{dv}{dx} = v^n \frac{(2\pi)^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2} + 1\right)} \prod \frac{3n}{2} x^{\frac{3n}{2}-1}. \quad (10)$$

Теперь сравним эту формулу (точную) с получаемой асимптотически

$$\Omega(\mathcal{E}) \approx \Phi(\beta) e^{\beta \mathcal{E}} \frac{1}{\sqrt{2\pi B}}. \quad (11)$$

Вычислим  $\Phi(\beta)$ :

$$\Phi(\beta) = \int_0^\infty \Omega(x) e^{-\beta x} dx = v^n \frac{(2\pi)^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2} + 1\right)} \prod \frac{3n}{2} \int_0^\infty x^{\frac{3n}{2}-1} e^{-\beta x} dx,$$

но

$$\int_0^\infty x^{\frac{3n}{2}-1} e^{-\beta x} dx = \beta^{-\frac{3n}{2}} \Gamma\left(\frac{3n}{2}\right).$$

Поэтому

$$\Phi(\beta) = v^n (2\pi)^{3n/2} \beta^{-\frac{3n}{2}} \prod, \quad \text{ибо } \frac{3n}{2} \Gamma\left(\frac{3n}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{3n}{2} + 1\right). \quad (12)$$

Найдем теперь  $\beta$ . Оно определяется из уравнения

$$\frac{d \ln \Phi}{d \beta} = \mathcal{E}_i; \quad \frac{3n}{2\beta} = \mathcal{E}; \quad \beta = \frac{3n}{2\mathcal{E}}.$$

Следовательно,

$\frac{1}{\beta} = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{E}}{n}$  — средней энергии частицы (что находится в соответствии с кинетической теорией газов).

Поэтому вводится общий принцип: «статистической» температурой называется величина, получаемая из соотношения

$$kT = 1/\beta, \text{ где } \beta \text{ — корень уравнения } -\frac{d \ln \Phi}{d \beta} = \mathcal{E}.$$

Далее нам нужно вычислить

$$B = \frac{d^2 \ln \Phi}{d\beta^2} = \frac{d}{d\beta} \frac{d \ln \Phi}{d\beta} = \frac{d}{d\beta} \left( -\frac{3n}{2\beta} \right) = \frac{3n}{2\beta^2}.$$

Подставим найденные величины в (11):

$$\Omega_{\text{асимпт}} (\mathcal{E}) \equiv v^n (2\pi)^{\frac{3n}{2}} \prod \beta^{-\frac{3n}{2}} e^{\beta \mathcal{E}} \frac{\beta}{\sqrt{3\pi n}}.$$

Найдем частное  $\Omega (\mathcal{E}) / \Omega_{\text{асимпт}} (\mathcal{E})$ :

$$\frac{\Omega (\mathcal{E})}{\Omega_{\text{асимпт}} (\mathcal{E})} = \frac{\frac{3n}{2} \mathcal{E}^{\frac{3n}{2}-1} \beta^{-\frac{3n}{2}} e^{-\beta \mathcal{E}} \sqrt{3\pi n}}{\Gamma \left( \frac{3n}{2} + 1 \right) \beta}.$$

Но

$$\beta = \frac{3n}{2\mathcal{E}}, \quad \text{т. е. } \beta \mathcal{E} = \frac{3n}{2},$$

значит

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{\frac{3n}{2}-1} \beta^{-\frac{3n}{2}} \frac{1}{\beta} &= \left( \frac{3n}{2} \right)^{\frac{3n}{2}-1}, \\ \frac{\Omega (\mathcal{E})}{\Omega_{\text{асимпт}} (\mathcal{E})} &= \frac{\frac{3n}{2} \left( \frac{3n}{2} \right)^{\frac{3n}{2}-1} \sqrt{\frac{3n}{2} 2\pi e^{-\frac{3n}{2}}}}{\Gamma \left( \frac{3n}{2} + 1 \right)} = \\ &= \frac{\left( \frac{3n}{2} \right)^{\frac{3n}{2}} e^{-\frac{3n}{2}} \sqrt{\frac{3n}{2} 2\pi}}{\Gamma \left( \frac{3n}{2} + 1 \right)}, \end{aligned}$$

т. е. переход от  $\Omega (\mathcal{E})$  к  $\Omega_{\text{асимпт}} (\mathcal{E})$  эквивалентен замене

$$\Gamma (a+1) \sim a^a e^{-a} \sqrt{2\pi a},$$

т. е. замене  $\Gamma (a+1)$  формулой Стирлинга.

Выше мы видели, что

$$\overline{f(\mathcal{E}_i)} = \int_0^\infty f(x) u_i(x) dx.$$

Подставим сюда вычисленные нами выражения для  $\Omega (x)$  и  $\Phi (\beta)$  (10) и (12) (это точные формулы и они годятся, в частности, и для  $n = 1$ ).

Тогда получим, как легко сосчитать:

$$u_i(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{i/2} \sqrt{x} e^{-\beta x}.$$

Это очень важное соотношение,  $u_i(x)$  не зависит ни от сосуда (объем не участвует), ни от массы частицы. Это, например, означает, что в смеси разных частиц тяжелые движутся медленней, легкие — быстрее, ибо их средняя энергия одинакова.

Это и есть формула для закона распределения энергии (для одной частицы). Смысл закона распределения состоит в том, что если нужно найти микроканоническое среднее функции от энергии, то оно вычисляется по формуле

$$\overline{f(\mathcal{E}_i)} = \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} f(x) \sqrt{x} e^{-\beta x} dx.$$

Особенно замечателен тот факт, что  $u_i(x)$  не зависит от массы частицы.

Найдем теперь другую вещь — закон распределения скоростей.

Величина скорости (например,  $x$ -й компоненты) дается формулой (для отдельной  $i$ -й частицы):

$$\dot{x}_i = p_i/m_i.$$

Но мы видели, что если  $f(P)$  — функция, зависящая от координат только одной частицы, то ее микроканоническое среднее дается (асимптотически) формулой

$$\overline{f(P)} = \frac{1}{\varphi_i(\beta)} \int_{\Gamma_i} f(P) e^{-\beta \mathcal{E}_i} dv_i,$$

здесь  $dv_i = dx_i dy_i dz_i dp_i dq_i dr_i$ .

В нашем случае

$$f(P) = f(p_i/m_i),$$

т. е. только от координаты  $p$ , а

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2m_i} (p_i^2 + q_i^2 + r_i^2) + \mathcal{U}(x_i, y_i, z_i),$$

причем

$$\mathcal{U}(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{когда } (x, y, z) \text{ в сосуде} \\ +\infty, & \text{когда } (x, y, z) \text{ вне сосуда.} \end{cases}$$

Отсюда ясно, что  $\mathcal{U}$  выделяет по пространственным координатам в качестве области интегрирования сосуд, причем в сосуде  $\mathcal{E}_i$  от  $x_i, y_i, z_i$  уже не зависит, ибо там  $\mathcal{U} = 0$ . Следовательно, рассуждение верно только в случае (у нас это выполнено), если  $f(P)$  зависит только от  $p_i, q_i, r_i$ , но не от  $x_i, y_i, z_i$ :

$$\overline{f\left(\frac{p_i}{m_i}\right)} = \frac{c}{\varphi_i(\beta)} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{p_i}{m_i}\right) e^{-\frac{\beta}{2m_i}(r_i^2 + q_i^2 + p_i^2)} dp_i dq_i dr_i.$$

Или окончательно

$$\overline{f\left(\frac{p_i}{m_i}\right)} = \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(\frac{p_i}{m_i}\right) e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m_i}} dp_i.$$

Вернемся к  $\dot{x}_i$ :

$$\overline{f(x_i)} = \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) e^{-\beta m_i \frac{z^2}{2}} dz.$$

Из условия

$$\bar{1} = 1$$

получаем

$$1 = \text{const} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta m_i \frac{z^2}{2}} dz = \text{const} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\beta m_i}}.$$

Следовательно,

$$\overline{f(\dot{x}_i)} = \sqrt{\frac{\beta m_i}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) e^{-\beta m_i \frac{z^2}{2}} dz.$$

Значит для компоненты  $\dot{x}_i$  получаем гауссовский закон распределения с центром в нуле и дисперсией:

$$\sigma^2 = 1/\beta m_i.$$

Эта формула лишний раз показывает, что скорости тяжелых частиц группируются вокруг нуля и дисперсия их мала, а легкие частицы могут иметь значительные скорости.

Переходим теперь к новому, очень важному физически вопросу: вывод основных термодинамических законов из статистических представлений.

Все наше рассмотрение до сих пор было основано на представлении, что энергия не зависит ни от чего. В выражение для энергии могли входить всякие внешние параметры, но все рассмотрение проводилось при фиксированных значениях этих параметров (например, объем сосуда — внешний параметр, но мы считали его постоянным). Для физических приложений нужно уметь ответить на вопрос, что произойдет, если менять внешние параметры.

Мы подходим к этой задаче следующим образом:

Пусть

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i(q_i, p_i, \lambda_1, \dots, \lambda_s),$$

где  $\lambda$  — внешние параметры.

Мы называем «силой», действующей на частицы в «направлении» параметра  $\lambda_1$ , выражение  $\partial \mathcal{E}_i / \partial \lambda_1$ . Для всей системы  $\mathcal{E} = \sum \mathcal{E}_i$

и «силу», действующую на всю систему в направлении  $\lambda_r$ , мы обозначаем  $x_r$

$$x_r = \partial \mathcal{E} / \partial \lambda_r.$$

Обобщенная сила  $x_r$  есть фазовая функция координат системы (и, кроме того, зависит, конечно, от внешних параметров), а физический опыт показывает, что силы зависят от энергии системы и от внешних параметров. Поэтому для сравнения с физической теорией мы должны как-то исключить влияние фазовой точки, сведя его только к факту нахождения системы на заданной поверхности  $\Sigma_{\mathcal{E}}$ . Ясно, что в нашей общей схеме это означает, что нужно  $x_r$  заменять их микроканоническими средними.) Следовательно, объектом нашего изучения будут величины:

$$\bar{x}_r(\mathcal{E}, \lambda_1, \dots, \lambda_s) = \sum_{i=1}^n \frac{\overline{\partial \mathcal{E}_i}}{\partial \lambda_r}.$$

Но выше мы вычисляли асимптотические выражения средних для величин, зависящих от компонент одной частицы. У нас получилось

$$\bar{f}(p_i) = \int_{\Gamma_i} f(p_i) \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{\varphi_i(\beta)} dv_i.$$

В частности,

$$\frac{\overline{\partial \mathcal{E}_i}}{\partial \lambda_r} = \int_{\Gamma_i} \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \lambda_r} \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_i}}{\varphi_i(\beta)} dv_i.$$

Но мы видели также, что если  $f(P) = f(H)$ , т. е. функция только от энергии, то

$$\int_{\Gamma} f(P) dv = \int_0^{\infty} f(x) \Omega(x) dx.$$

Применяя к  $f(\mathcal{E}_i) = e^{-\beta \mathcal{E}_i}$  получаем, что

$$\int_{\Gamma_i} e^{-\beta \mathcal{E}_i} dv_i = \int_0^{\infty} \omega_i(x) e^{-\beta \mathcal{E}_i} dx = \varphi_i(\beta).$$

Если теперь взять логарифмическую производную от  $\varphi_i(\beta)$  по  $\lambda_r$  (и  $\mathcal{E}_i$  и, следовательно,  $\varphi_i(\beta)$  зависят от  $\lambda_1, \dots, \lambda_s$  как от параметров), то получится

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \varphi_i(\beta)}{\partial \lambda_r} &= \frac{1}{\varphi_i(\beta)} \frac{\partial}{\partial \lambda_r} \int_{\Gamma_i} e^{-\beta \mathcal{E}_i} dv_i - \frac{\beta}{\varphi_i(\beta)} \int_{\Gamma_i} \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial \lambda_r} \times \\ &\times e^{-\beta \mathcal{E}_i} dv_i = -\beta \frac{\overline{\partial \mathcal{E}_i}}{\partial \lambda_r}. \end{aligned}$$

Суммируя по  $i$ , получаем (так как  $\Phi(\beta) = \varphi_1(\beta), \varphi_2(\beta), \dots, \varphi_i(\beta)$ )

$$\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r} = -\beta \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \lambda_r} = -\beta x_r.$$

Вычислим теперь элементарную работу, совершающую внешними силами при изменении параметров на  $d\lambda_1, d\lambda_2, \dots, d\lambda_s$ . Она равна просто  $\delta A = \sum x_r d\lambda_r$ .

Но такое выражение не годится, ибо участвуют фазовые функции. Поэтому все усредняем

$$\overline{\delta A} = \sum_{r=1}^s x_r d\lambda_r = -\frac{1}{\beta} \sum_{r=1}^s \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r} d\lambda_r.$$

Эта формула и есть результат, показывающий очень важную роль функции  $\Phi(\beta)$ , введенной ранее чисто математически.

Во всех дальнейших термодинамических исследованиях основными независимыми переменными будут внешние параметры —  $\lambda_1, \dots, \lambda_s$  и параметр  $\beta$ , определяющий температуру  $T$  и энергию  $\mathcal{E}$ .

В дальнейшем всякая функция  $\lambda_1, \dots, \lambda_s, \beta$   $F(\lambda_1, \dots, \lambda_s, \beta)$  называется термодинамической функцией.

Изучавшиеся до сих пор функции были фазовыми, т. е. зависели не только от  $\lambda_1, \dots, \lambda_s, \beta$ , но и от гамильтоновых переменных. Следует отметить, что всякой фазовой функции можно отнести термодинамическую — микроканоническое среднее этой фазовой функции. Очень важным примером термодинамической функции является функция  $\Phi(\beta)$  и ее логарифмические производные по разным переменным:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Phi(\beta) = -\mathcal{E}; \quad \frac{\partial}{\partial \lambda_r} \ln \Phi(\beta) = -\beta x_r,$$

представляющие собой энергию и умноженные на  $\beta$ -обобщенные силы.

Нашей очередной задачей будет доказательство из статистических соображений второго начала термодинамики.

Пусть наша система находилась сначала в состоянии  $z_1$ , характеризуемом значениями параметров

$$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s, \beta,$$

а затем перешла в состояние  $z$ , со значениями параметров

$$\lambda_1 + d\lambda_1, \lambda_2 + d\lambda_2, \dots, \lambda_s + d\lambda_s, \beta + d\beta.$$

При этом изменении параметров над нашей системой была произведена работа

$$\delta A = \sum_{r=1}^s x_r d\lambda_r.$$

Это соотношение между фазовыми функциями. Переходя к термодинамическим, получаем

$$\overline{\delta A} = \sum_{r=1}^s \bar{x}_r d\lambda_r.$$

Ранее было показано, что

$$x_r = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r},$$

значит, окончательно

$$\overline{\delta A} = -\frac{1}{\beta} \sum_{r=1}^s \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r} d\lambda_r.$$

Энергия всей системы есть термодинамическая функция, и поэтому ее изменение есть полный дифференциал.

Разность между изменением энергии и механической работой называется подводимой теплотой:

$$\delta Q = d\mathcal{E} - \overline{\delta A}.$$

Как уже было отмечено,  $d\mathcal{E}$  есть полный дифференциал

$$d\mathcal{E} = (\partial \mathcal{E} / \partial \beta) d\beta + \sum (\partial \mathcal{E} / \partial \lambda_r) d\lambda_r,$$

но так как  $\overline{\delta A}$  не есть полный дифференциал, то и  $\delta Q$  не есть полный дифференциал.

Однако  $\delta Q$  имеет простой интегрирующий множитель, и факт наличия этого интегрирующего множителя есть содержание *второго начала термодинамики*.

Мы покажем, что  $dS = \delta Q/T$  есть полный дифференциал некоторой термодинамической функции ( $S$  — как можно догадаться, не что иное, как энтропия).

Действительно,

$$\delta Q = d\mathcal{E} - \overline{\delta A},$$

здесь

$$\overline{\delta A} = -\frac{1}{\beta} \sum_{r=1}^s \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r} d\lambda_r, \quad \text{а} \quad \mathcal{E} = -\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \beta},$$

значит

$$\frac{\delta Q}{T} = k\beta \delta Q = k\beta d\mathcal{E} - k\beta \overline{\delta A}.$$

Первый член  $\beta d\mathcal{E}$  представим так:

$$\beta d\mathcal{E} = d(\beta \mathcal{E}) - \mathcal{E} d\beta,$$

значит

$$\frac{\delta Q}{kT} = d(\beta \mathcal{E}) - \mathcal{E} d\beta - \overline{\beta \delta A}, \quad \text{но} \quad \beta \overline{\delta A} = -\sum_{r=1}^s \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r} d\lambda_r,$$

значит

$$\mathcal{E}d\beta - \beta d\overline{A} = \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \beta} d\beta + \sum_{r=1}^s \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_r} d\lambda_r = d \ln \Phi.$$

Итак,

$$\delta Q/T = k(d(\beta\mathcal{E}) + d \ln \Phi).$$

Теорема доказана, причем ясно, что с точностью до аддитивной постоянной

$$S = k \ln \Phi + k\beta\mathcal{E}.$$

Для дальнейшего важно доказанное выше обстоятельство, состоящее в том, что  $\beta$  мы выбираем таким, что  $S$  достигает минимума.

**Вопрос о возрастании энергии.** Пусть у нас имеются две изолированные системы,  $\mathcal{E}_1, \beta_1, \Phi_1(\beta)$ ,  $S_1$  — энергия, температура, функция «фи» и энтропия одной системы,  $\mathcal{E}_2, \beta_2, \Phi_2(\beta)$ ,  $S_2$  — эти же величины для другой.

Представим теперь этим системам возможность свободно обмениваться энергией. Посмотрим, какова будет энтропия после объединения.

$$S = \ln \Phi(\beta) + \beta\mathcal{E},$$

но

$$\Phi(\beta) = \Phi_1(\beta)\Phi_2(\beta),$$

а

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2,$$

значит

$$S = \ln \Phi_1 + \beta\mathcal{E}_1 + \ln \Phi_2 + \beta\mathcal{E}_2,$$

но мы видели, что

$$\ln \Phi_1(\beta) + \beta\mathcal{E}_1 \geq \ln \Phi_1(\beta_1) + \beta_1\mathcal{E}_1 = S_1, \quad (13a)$$

и аналогично

$$\ln \Phi_2(\beta) + \beta\mathcal{E}_2 \geq \ln \Phi_2(\beta_2) + \beta_2\mathcal{E}_2 = S_2, \quad (13b)$$

следовательно,

$$S \geq S_1 + S_2. \quad (14)$$

Из неравенств (13a) и (13b) видно, что для выполнения равенства в (14) необходимо и достаточно, чтобы  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ , т. е. равенство температур.

Заметим по поводу этого вывода, что он очень ярко иллюстрирует часто наблюдающийся факт: чисто вычислительный прием бывает связан с глубокой физической сущностью явлений.

Перейдем теперь к вопросу о репрезентативности.

В статистической теории мы имеем дело с фазовыми функциями, в то время как в опыте они проявляются, так сказать, «термодинамически». Это означает, что интересные (физически) величины оказываются функциями только энергии и внешних параметров.

Отсюда следует, что интересные фазовые функции должны быть почти постоянны по фазовым переменным, т. е. почти постоянны на  $\Sigma_\varepsilon$ .

Наш подход к этой проблеме несколько необычен.

Раньше подходили так: из эргодической гипотезы выводили, что  $\frac{A_1 + \dots + A_n}{n} \rightarrow \bar{A}$  (микроканоническое среднее), где  $A_1, \dots, A_n$  — разные временные измерения.

Но даже эта противоречивая гипотеза не объясняет, почему индивидуальные изменения дают результаты, близкие к микроканоническим средним.

Гипотеза Больцмана (одна траектория заполняет всю  $\Sigma_\varepsilon$ ) внутренне противоречива. Другие попытки в этом роде ничего не давали.

Сколько-нибудь серьезный успех в этом направлении был достигнут Биркгофом. Его идеи состояли в следующем. Если  $\Sigma_\varepsilon$  можно разбить на две инвариантные части положительной меры, то ясно, что эргодическая гипотеза неверна.

Биркгоф называл множество «метрически транзитивным», если его нельзя разбить на инвариантные части положительной меры. Он доказал красивую, но довольно бесполезную теорему:

для метрически транзитивных множеств эргодическая гипотеза верна, т. е.

$$\frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \rightarrow \bar{A}.$$

Эта теорема обычно бесполезна, потому что совершенно неясно, будут ли  $\Sigma_\varepsilon$  в интересных случаях метрически транзитивны. Итак, пусть имеется некоторая система. Выделим какие-нибудь две частицы  $g_1$  и  $g_2$ . Будем нумеровать индексами 1 и 2 соответственно различные, относящиеся к ним вещи

$g_1$	$g_2$
$\Gamma_1, P_1$	$\Gamma_2, P_2$
$dv_1$	$dv_2$
$\omega_1(x)$	$\omega_2(x)$
$\varphi_1(\beta)$	$\varphi_2(\beta)$
$u_1(x)$	$u_2(x)$
$a_1, b_1$	$a_2, b_2$

Здесь  $\omega(x)$  — структурная функция.

$$\varphi(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta x} \omega(x) dx;$$

$$u(x) = \frac{1}{\varphi(\beta)} e^{-\beta x} \omega(x);$$

$$a = -\frac{d \ln \varphi}{d\beta}; \quad b = \frac{d^2 \ln \varphi}{d\beta^2}.$$

Значение параметра  $\beta$  определяется, как всегда, из уравнения

$$\frac{d \ln \varPhi}{d\beta} = \mathcal{E}.$$

(Большие буквы означают принадлежность всей **большой** системе.)

Рассмотрим теперь две функции, зависящие соответственно от координат только первой и только второй частиц:

$f_1(P_1)$  и  $f_2(P_2)$ .

Если бы наши частицы были некоррелированы, то было бы верно равенство

$$\overline{f_1(P_1)f_2(P_2)} = \overline{f_1(P_1)}\overline{f_2(P_2)}.$$

Наши частицы хотя и коррелированы, но связаны очень и очень слабо, так как частиц огромное количество, а единственной связью между ними является равенство

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \dots + \mathcal{E}_n.$$

Как всегда, мерой зависимости между чем-нибудь является величина

$$R_{12} = \overline{f_1 f_2} - \overline{f_1}\overline{f_2}.$$

Нашей очередной задачей будет асимптотическая оценка (при  $n \rightarrow \infty$ ) величины  $R_{12}$ , которую можно переписать так:

$$R_{12} = \overline{(f_1 - \bar{f}_1)(f_2 - \bar{f}_2)}.$$

Вспомним, что если  $\Gamma^*$  есть фазовое пространство некоторой компоненты системы, то для  $A$ , зависящей только от  $P^*$ , имеет место следующее равенство:

$$\bar{A} = \int_{\Gamma^*} A(P^*) \frac{\Omega^*(\mathcal{E} - H^*)}{\Omega(\mathcal{E})} d\nu^*,$$

где нужно иметь в виду, что  $\Omega^*$  есть структурная функция не  $\Gamma^*$ , а дополнения.

Примем, что

$\Gamma^* = \Gamma_1 + \Gamma_2$ , тогда

$$R_{12} = \int_{\Gamma_1} \int_{\Gamma_2} (f_1 - \bar{f}_1)(f_2 - \bar{f}_2) \frac{\Omega^*(\mathcal{E} - \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2)}{\Omega(\mathcal{E})} dv_1 dv_2.$$

Это соотношение есть точное равенство.

Теперь мы применим к оценке  $R_{12}$  асимптотические равенства для  $\Omega^*$  и  $\Omega$ . Прежде всего

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{\Phi(\beta) e^{\beta \mathcal{E}}}{V^{2\pi B}},$$

где

$$B = \frac{d^2 \ln \Phi}{d\beta^2}.$$

Далее мы должны написать асимптотическое выражение для  $\Omega^*$ . Наша общая формула гласит

$$\Omega^*(x) \cong \frac{\Phi^*(\beta)}{V^{2\pi B^*}} e^{\beta x} e^{-\frac{(x - A^*)^2}{2B^*}},$$

здесь

$$\Phi^*(\beta) = \Phi(\beta) \frac{1}{\varphi_1(\beta) \varphi_2(\beta)};$$

$$A^* = \mathcal{E} - a_1 - a_2;$$

$$B^* = B - b_1 - b_2.$$

Подставляя все нужные величины в  $R_{12}$ , получим

$$R_{12} \cong \int_{\Gamma_1} \int_{\Gamma_2} (f_1 - \bar{f}_1)(f_2 - \bar{f}_2) \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2)}}{\varphi_1 \varphi_2} e^{-\frac{[(\mathcal{E}_1 - a_1) + (\mathcal{E}_2 - a_2)]^2}{2B}} dv_1 dv_2.$$

При этом мы пренебрели  $b_1$  и  $b_2$  по сравнению с  $B$ , что вполне допустимо в пределах точности нашей формулы.

Например, если все частицы одинаковы, то  $B = nb$ :

$$b_1 = b_2 = b,$$

и замена  $B - b_1 - b_2$  на  $B$  эквивалентна замене  $n - 2$  на  $n$ .

Если мы сделаем другое предположение, что

$$|f_1(P_1)| < \mathcal{E}_1^k$$

и аналогичное предположение относительно  $f_2$ , то в  $R_{12}$  сколько-нибудь существенное значение имеют те области, где  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  не слишком велики, а в этих областях множитель  $e^{-\frac{[\mathcal{E}_1 - a_1]^2}{2B}}$  можно заменить первыми двумя членами разложения  $e^x$ :

$$e^{-\frac{[\mathcal{E}_1 - a_1]^2}{2B}} = 1 - \frac{[\mathcal{E}_1 - a_1]^2}{2B}$$

(нужно иметь в виду, что  $B \sim n$ ). Следовательно,

$$R_{12} \simeq \int_{\tilde{f}_1} \int_{\tilde{f}_2} (f_1 - \tilde{f}_1)(f_2 - \tilde{f}_2) \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_1}}{\varphi_1} \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_2}}{\varphi_2} \times \\ \times \left[ 1 - \frac{[(\mathcal{E}_1 - a_1) + (\mathcal{E}_2 - a_2)]^2}{2B} \right] dv_1 dv_2.$$

Если раскрыть скобки, то получается четыре интеграла, первый из которых (с единицей) равен, конечно, нулю. Аналогичное утверждение справедливо относительно интегралов, содержащих  $(\mathcal{E}_1 - a_1)^2$  и  $(\mathcal{E}_2 - a_2)^2$ , ибо мы получаем в качестве сомножителей либо  $(f_1 - \tilde{f}_1)$ , либо  $(f_2 - \tilde{f}_2)$ , так что окончательно мы получаем

$$R_{12} \simeq -\frac{1}{2B} \overline{(f_1 - \tilde{f}_1)(\mathcal{E}_1 - \tilde{\mathcal{E}}_1)} \overline{(f_2 - \tilde{f}_2)(\mathcal{E}_2 - \tilde{\mathcal{E}}_2)}.$$

Введем обозначения  $\rho_i = \overline{(f_i - \tilde{f}_i)(\mathcal{E}_i - \tilde{\mathcal{E}}_i)}$ ,  $i = 1, 2$ .

Это коэффициенты корреляции между функциями  $f_1$  и  $f_2$  и соответствующими энергиями  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$ .

В этих обозначениях

$$R_{12} \simeq -\frac{\rho_1 \rho_2}{2B}.$$

Можно утверждать, что в этой формуле остаточный член есть  $O(n^{-3/2})$ , т. е.

$$R_{12} = -\frac{\rho_1 \rho_2}{2B} + O(n^{-3/2}).$$

В очень важном случае, когда нас интересует корреляции для энергий, мы получаем

$$R_{12} = -\frac{b}{n} + O(n^{-3/2}),$$

так как тогда

$$\rho_1 = b_1 = \rho_2 = b_2 = b,$$

а

$$B = nb.$$

Если ввести настоящий коэффициент корреляции (делить  $R_{12}$  на дисперсию), то получится

$$r_{12} = -\frac{1}{n} + O(n^{-3/2}).$$

Этот очень интересный результат можно получить совершенно элементарно. Именно

$$\mathcal{E} - \sum \mathcal{E}_i = 0.$$

Следовательно,

$$\overline{(\mathcal{E} - \sum \mathcal{E}_i)^2} = 0.$$

Но  $\mathcal{E} = \sum a_i$ .

Значит  $\overline{[\sum (\xi_i - a_i)]^2} = 0$ .

Раскроем скобки:  $\sum_{i=1}^n \overline{(\xi_i - a_i)^2} + \sum_{i \neq j} \overline{(\xi_i - a_i)(\xi_j - a_j)} = 0$ .

Но здесь  $\overline{(\xi_i - a_i)^2} = b$ ,

а  $\overline{(\xi_i - a_i)(\xi_j - a_j)} = \rho_{12}$ .

Значит  $\sum \overline{(\xi_i - a_i)^2} = nb$ ,

а  $\sum_{i \neq j} \overline{(\xi_i - a_i)(\xi_j - a_j)} = n(n-1) \rho_{12}$ .

Следовательно,  $(n-1)r_{12} + b = 0$ ;

$$r_{12} = -\frac{1}{n-1}.$$

Теперь, используя формулу для коэффициента корреляции между двумя функциями

$$R_{12} = -\frac{\rho_{12}}{2B} + O(n^{-3/2}),$$

мы исследуем важный вопрос о репрезентативности микроканонического среднего

$$\bar{A} = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} A(P) \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}.$$

Математически этот вопрос ставится так. Найти меру множества  $\mathcal{M}_{\epsilon}$  точек, где

$$|A(P) - \bar{A}| > \epsilon n. \quad (15)$$

Оценка меры  $\mathcal{M}_{\epsilon}$  проводится совершенно так же, как вывод неравенства Чебышева. Именно

$$\mathcal{D}A = \overline{[A(P) - \bar{A}]^2} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Sigma_{\mathcal{E}}} [A(P) - \bar{A}]^2 \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}.$$

Следовательно,

$$\mathcal{D}A \geq \frac{1}{\Omega} \int_{\mathcal{M}_{\epsilon}} [A(P) - \bar{A}]^2 \frac{d\Sigma}{\text{grad } H}.$$

Но на  $\mathcal{M}_{\epsilon}$  выполнено неравенство (15). Значит

$$\mathcal{D}A \geq \epsilon^2 n^2 \frac{1}{\Omega} \int_{\mathcal{M}_{\epsilon}} \frac{d\Sigma}{\text{grad } H} = \epsilon^2 n^2 \mathfrak{M}(\mathcal{M}_{\epsilon}).$$

И окончательно мера  $\mathcal{M}_{\epsilon}$  оценивается так:

$$\mathfrak{M}(\mathcal{M}_{\epsilon}) \leq \frac{\mathcal{D}A}{n^2 \epsilon^2}.$$

Эта оценка будет использована при решении вопроса о репрезентативности.

Уже сейчас следует отметить, что для произвольных функций нельзя говорить о репрезентативности. Ясно, например, что скорость отдельной частицы меняется часто, резко и, конечно, (обыкновенно) весьма далека от среднего значения.

Но такие функции для феноменологической теории, которая как раз не желает заниматься отдельными частицами, а хочет только учесть их суммарное действие, просто неинтересны, и никакой беды в том, что среднее для этих функций нерепрезентативно, нет.

Для феноменологической теории интересны симметрические функции частиц и прежде всего простейшие из них, так называемые сумматорные функции:

$$A(P) = \Sigma A_i(P_i).$$

Теория вероятностей доказывает, что для сумм независимых случайных величин справедлив закон больших чисел. Верен ли этот закон для более общих симметрических функций независимых случайных величин?

Вернемся к вопросу о репрезентативности. Его теперь ничего не стоит решить, имея в руках формулы

$$\mathfrak{M}(\mathcal{M}_\varepsilon) \leq \frac{\mathcal{D}A}{n^2\varepsilon^2}$$

и

$$R_{12} \approx -\frac{\rho_1 \rho_2}{2B} + O(n^{-\frac{1}{2}}).$$

Действительно,

$$\mathcal{D}[A(P)] = \overline{\left( \sum_i (A_i - a_i) \right)^2},$$

где

$$a_i = \overline{A_i(P_i)}.$$

Раскрывая скобки в  $\mathcal{D}A$ , получаем

$$\mathcal{D}[A(P)] = \sum_{i=1}^n \overline{(A_i - a_i)^2} + \sum_{i \neq k} \overline{(A_i - a_i)(A_k - a_k)}. \quad (16)$$

По выше мы видели, что

$$|R_{ik}| < \frac{c}{n},$$

где  $c$  — некая константа (в том смысле, что она не зависит от  $n$ ).

Оценим теперь  $\mathcal{D}A$ . В формуле (16) в первой сумме  $n$  слагаемых, каждое из которых есть  $O(1)$ . Во второй сумме  $n(n-1)$  слагаемых уже порядка  $O(1/n)$ . Окончательно

$$\mathcal{D}[A(P)] = nO(1) + (n-1)O(1) = O(n).$$

Если  $c$  означает ту константу, для которой  $\mathcal{D}[A(P)] < cn$ , то для  $\mathfrak{M}(\mathcal{M}_c)$  получается следующая оценка:

$$\mathfrak{M}(\mathcal{M}_c) \leq \frac{c}{n^{\frac{1}{2}}}.$$

Эта формула и дает полное решение вопроса о репрезентативности.

Она показывает, что при  $n \rightarrow \infty$  мера множества, где  $A(P)$  сколько-нибудь отличается от своего среднего, стремится к нулю.

В заключение укажем на следующее весьма важное обстоятельство.

Мы ввели принцип усреднения, позволяющий каждой фазовой функции привести в соответствие термодинамическую (которые только и наблюдаются на опыте). Если задать объем и давление — термодинамические величины, то, несмотря на то что этого всего два условия на миллиарды переменных, значение температуры определится вполне. Значит все эти величины ведут себя термодинамически. Чтобы оправдать наш принцип, мы показали, что получающиеся средние действительно разумны, ибо фазовые функции (сумматорные) на подавляющей части  $\Sigma_{\varepsilon}$  весьма мало отличаются от своего среднего. Но вся беда в том, что слова «на подавляющей части  $\Sigma_{\varepsilon}$ » означают, что эта часть велика в смысле нашей меры. Это значит, что мы показали только *внутреннюю* непротиворечивость, вернее, *внутреннюю* состоятельность нашего мероопределения. Если бы нам удалось показать еще *единственность* мероопределения с такими свойствами (инвариантность и репрезентативность сумматорных функций), то все бы было в порядке. Но это просто неверно: таких мер может быть очень много. (Нетрудно сообразить, например, что любая мера — абсолютно непрерывная по микроканонической и такая, что микроканоническая, наоборот, абсолютно непрерывна по ней,— если она инвариантна, и будет обладать свойством репрезентативности. Однако это важное внутренне математическое соображение несущественно с точки зрения приложений, ибо такие меры асимптотически ( $n \rightarrow \infty$ ) дают то же самое среднее, что и микроканоническая.)

Более того, оказывается, что в квантовой статистике метод микроканонических средних отказывается служить и там нужен совсем другой принцип усреднения<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Коротко это положение можно пояснить следующим образом. Известно, что для электронов справедлив принцип Паули, запрещающий двум электронам находиться в тождественном состоянии. Это означает, что в фазовом пространстве (которое для электронов будет гильбертовым пространством *функций* многих переменных) фазовая точка реально находится только в линейном пространстве кососимметрических функций. Ясно, что в пересечении с  $\Sigma_{\varepsilon}$  это подпространство дает меру нуль, а между тем все истинные состояния сосредоточены на этом множестве меры нуль. Ясно поэтому, что и усреднение должно производиться по очень вырожденной мере, которая вся должна быть сосредоточена на множестве меры нуль по микроканоническому мероопределению.

Таким образом, микроканоническое среднее есть гипотеза. Эксперимент вводит свое мeroопределение на  $\sum_g$ , следующим образом: пусть  $\mathcal{M}$  некоторое множество на  $\sum_g$ , тогда

$$\mu_{\text{эксп}}(\mathcal{M}) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Phi(n)}{n},$$

где  $\Phi(n)$  — число попаданий фазовой точки в  $\mathcal{M}$  при  $n$  измерениях.

Наша гипотеза состоит в том, что «экспериментальная мера» совпадает с микроканонической, хотя вполне достаточно их взаимной абсолютной непрерывности друг по другу.