

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Почему статистическая механика "работает" в конденсированных средах?

В.В. Бражкин

Рассматриваются причины возможности использования канонического распределения Гиббса в конденсированных средах. В то время как основы статистической механики газов весьма подробно освещены во многих учебниках и обзорах, основания использования распределения Гиббса в кристаллах, стёклах и жидкостях рассматриваются достаточно редко. В большинстве учебников по-прежнему говорится лишь о качественной смене механического описания статистическим при рассмотрении очень большого числа частиц. В то же время оказывается, что к гармоническому кристаллу из большого числа частиц распределение Гиббса формально неприменимо. Вместе с тем система даже из небольшого числа связанных ангармонических осцилляторов может демонстрировать все основные черты термодинамически равновесных кристаллов и жидкостей. Именно нелинейность (ангармонизм) колебаний приводит к перемешиванию фазовых траекторий и эргодичности конденсированных сред. При переходе системы к термодинамически равновесному состоянию существует три характерных временных масштаба: время термализации системы (фактически время установления локального распределения Гиббса в импульсном пространстве и установления локальной температуры); время установления однородной температуры в системе после контакта с термостатом и, наконец, время установления эргодичности в системе (фактически время диффузионного "заматания" всего фазового пространства, в том числе его координатной части). Обсуждаются вопросы генезиса образования дефектов и диффузии в кристаллах и стёклах, а также эргодичности твёрдых тел.

Ключевые слова: распределение Гиббса, эргодичность, локальная неустойчивость, нелинейные колебания, термализация, диффузия

PACS numbers: 05.20. – y, 05.45. – a, 05.90. + m, 63.20.K –

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.03.038956>

Содержание

1. Введение (1107).
 2. Эргодичность, перемешиваемость и распределение Гиббса (1109).
 3. Статистическая механика в газах (1110).
 4. Распределение Гиббса в твёрдых телах (1111).
 5. Иерархия времён установления распределения Гиббса (1113).
 6. Диффузия и эргодичность в твёрдых телах (1114).
 7. Заключение (1115).
- Список литературы (1116).

1. Введение

Предметом статистической физики является изучение закономерностей, которым подчиняются поведение и свойства объектов, состоящих из большого числа час-

тиц. Правда, априори неясно: что значит "большого" и чем принципиально, кроме масштаба флуктуаций, система из 10^{23} частиц отличается от системы из 10 или 100 частиц и можно ли к последней применять законы термодинамики? Основным содержательным моментом статистической физики является возможность использовать во многих многочастичных системах распределение Гиббса, которое определяет статистическое распределение характеристик сравнительно малой части любой большой замкнутой системы. "Выполнение" распределения Гиббса тождественно утверждению о том, что система находится в термодинамически равновесном состоянии. На первый взгляд, вопрос, вынесенный в название настоящей заметки, выглядит малосодержательным. Казалось бы, огромное число атомов или молекул, составляющих конденсированную среду, автоматически должно приводить к возможности использования всех законов статистической физики. Однако это не так очевидно, как кажется на первый взгляд.

Гиббс рассмотрел две системы: полностью изолированную от окружения, энергия которой постоянна, и систему, находящуюся в контакте с термостатом, для которой число частиц фиксировано, а энергия постоянна лишь в среднем [1]. Для систем первого типа справедливо микроканоническое распределение Гиббса, для систем

В.В. Бражкин

Институт физики высоких давлений РАН им. Л.Ф. Верещагина,
Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: brazhkin@hppt.troitsk.ru

Статья поступила 3 августа 2020 г.,
после доработки 11 марта 2021 г.

второго типа — каноническое [1, 2]. В дальнейшем мы будем говорить именно о каноническом распределении. Каноническое распределение Гиббса обуславливает экспоненциальную зависимость от энергии и от величины, обратной температуре, вероятностей соответствующих состояний системы многих частиц ($\omega_n = A \exp(-E_n/T)$) [1, 2]. Более того, если для системы "работает" распределение Гиббса, то это фактически означает возможность введения самой температуры, т.е. система является "термализованной". Температура при этом определяется как величина, обратная производной логарифма числа состояний (энтропии) по энергии.

Для идеального газа из распределения Гиббса автоматически следуют распределение Больцмана и распределение Максвелла. Если квазизамкнутая многочастичная система изначально находится в неравновесном состоянии, то, согласно второму закону термодинамики, её энтропия со временем будет возрастать и система вновь вернётся в состояние термодинамического равновесия, для которого выполняется распределение Гиббса. "Вывод" распределения Гиббса приводится в большинстве классических монографий [2] и в целом следует оригинальному изложению самого Дж. Гиббса [1]. С математической точки зрения данное распределение возникает из-за того, что вероятности независимых событий перемножаются и вероятность одновременной реализации нескольких событий является показательной функцией от их числа.

Проблему перехода от обратимых по времени физических уравнений классической и квантовой механики для многих частиц к статистическому описанию системы можно разделить на несколько ступеней. Верхний, глобальный уровень носит в значительной степени исторический и философский характер. Обратимые по времени уравнения *принципиально* не могут дать необратимых решений, а значит, и возрастания энтропии, термализации системы и т.д. Проблемой необратимости и эргодичности и обоснования статистической механики вплотную занимались В. Томсон, Дж. Максвелл, Р. Клаузиус, Г. Гельмгольц, Л. Больцман, М. Планк, А. Пуанкаре, Дж. Гиббс, А. Эйнштейн, П. Эренфест, Дж. фон Нейман, М. Борн, В. Паули, Л. Онзагер, Э. Хопф, Дж. Биркгоф, Н.Н. Боголюбов, Р. Кубо, Л. Ван Хов, Н.С. Крылов, Я.Г. Синай, Л.Д. Ландау, И. Пригожин и многие другие известные учёные (см. [3–8] и библиографию в этих работах).

Многие исследователи начиная с Л. Больцмана и А. Эйнштейна считали, что необратимость в поведении многочастичных систем — это вообще иллюзия. Популярная точка зрения — это необходимость при точном анализе рассмотрения всей Вселенной, про которую нельзя однозначно сказать, является ли она открытой или замкнутой системой. Такой подход разделяли Н.Н. Боголюбов и Л.Д. Ландау. Неполнота знаний, а именно принципиальная неточность координат и импульсов из-за различных процессов, в том числе из-за взаимодействия с вакуумными флуктуациями поля, также рассматривалась (начиная с Г. Льюиса и М. Борна) как важный фактор, относящийся к данной проблеме.

В последнее время популярным направлением в этой области стало включение сознания наблюдателя в процесс измерения или исследования. Наиболее выпукло такой подход представлен в работах Л. Макконе [9], согласно которым второй закон термодинамики является

тривиальным следствием того, что процессы, идущие с убыванием энтропии, не могут оставить след в сознании исследователей. В связи с этим необходимо также напомнить о деятельности М.Б. Менского, связанной с квантовой теорией сознания, и о его отчасти провокационной, но очень интересной заметке в журнале *Успехи физических наук (УФН)* [10]. В определённом смысле данное направление предвосхитил Р.Е. Пайлерс, рассматривавший всю Вселенную как гигантский эксперимент, проводимый внешним богом-экспериментатором. Необратимость, по Пайлерсу, возникает при этом лишь в мозгу экспериментатора. Отдельным маргинальным направлением, не вовлекающим в рассмотрение наблюдателя, является модернизация исходных уравнений квантовой и классической механики таким образом, чтобы уравнения изначально были необратимыми по времени (см., например, [11]). Особняком также стоят работы по исследованию возможной частичной потери информации в чёрных дырах и других экзотических объектах нашей Вселенной.

Журнал *УФН* уже публиковал ряд обзоров по неравновесной статистической механике. Так, в [12] Г.А. Мартынов напоминает, что причиной необратимости кинетических процессов являются: а) невозможность абсолютной точности измерения координат и импульсов при задании начальных данных; б) неустойчивость динамики систем. В действительности важность для рассматриваемой проблемы неполноты знаний о координатах и импульсах отмечалась ещё Г. Льюисом в 1930 г. Та же точка зрения в прагматичном ракурсе представлена и в курсе теоретической физики Л.Д. Ландау [2], где изначально рассматривается квазизамкнутая часть большой системы (термостата), причём термостат может оказывать слабое воздействие на подсистему, приводя к малым неопределённостям импульсов и координат частиц, которые быстро возрастают со временем. Следуя этой традиции, мы также не будем рассматривать первопричину малых неопределённостей или флуктуаций координат и импульсов частиц, а обсудим особенности динамики системы, точнее причины неустойчивости динамики.

Заметим, что большинство моментов, о которых будет говориться, конечно, достаточно хорошо известны. Более того, в ряде современных учебников по статистической физике (см., например, [13]) вопросам эргодичности и перемешиваемости фазовых траекторий уделяется достаточно большое внимание. Имеются также современные монографии, в которых вопросы неравновесной статистической механики рассматриваются довольно детально и на более высоком уровне математической строгости [8]. Вопросам связи нелинейной динамики и статистической механики посвящено несколько обзоров в *УФН* (например, [14]) и монографий [15, 16].

Вместе с тем большинство упомянутых монографий выпущено, к сожалению, малым тиражом. У многих учёных (а также студентов) до сих пор бытует представление о том, что необходимым условием выполнения законов статистической механики является "термодинамический предел" — макроскопически большое (10^{23}) число частиц. Однако само по себе большое число частиц не приводит к возможности статистического описания (см., например, так называемую цепочку Тоды [17]). Более того, эргодичность и "правильное" статистическое поведение системы могут наблюдаться для систем с очень малым числом частиц и числом степеней свободы ($N > 2$) [13,

15]. В ряде монографий и обзоров, в том числе в *УФН* (см., например, [14, 15]), уже отмечалась связь теории нелинейных колебаний и основ статистической механики, однако акцент на этих вопросах не ставился. Цель настоящей заметки — напомнить читателям причины применимости законов статистической механики для конденсированных сред. В статистической физике и равновесной термодинамике макроскопических систем фактор времени отсутствует. Однако, когда рассматриваются процессы термализации системы и возникновения эргодичности, мы обязаны ввести в рассмотрение динамику частиц и соответствующие времена. В настоящей заметке проведён анализ соответствующих времён установления равновесия. Интересно, что рассмотрение динамики частиц из самых общих соображений позволяет сделать нетривиальные выводы о диффузии в твёрдых телах.

2. Эргодичность, перемешиваемость и распределение Гиббса

Вопросы, затрагиваемые в этом разделе, относятся, скорее, к области математики или математической физики, поэтому приношу извинения перед читателями, что изложение не всегда ведётся на должном уровне строгости.

Эргодичность движения частиц является одним из наиболее известных и важных свойств статистической системы. Эргодичность означает, что в пределе больших времён наблюдения доля времени пребывания системы в любом элементе фазового пространства пропорциональна фазовому объёму этого элемента. Для эргодической системы среднее по времени от любой функции состояния равняется среднему статистическому по микроканоническому распределению и зависит лишь от энергии. Именно эргодичность позволяет ввести понятие вероятности для отдельной динамической траектории.

В течение длительного времени эргодичность считалась необходимым и достаточным условием для применимости распределения Гиббса. Однако впоследствии было установлено, что для статистического описания требуется более сильное условие, чем эргодичность, а именно перемешиваемость движения, или перемешивание фазовых траекторий (или просто перемешивание) [6, 13, 15]. Понятие перемешивания (или перемешиваемости) было введено ещё Гиббсом, серьёзный базис к этому понятию подвели Э. Хопф и Н.С. Крылов, однако его важность была осознана лишь во второй половине XX в. Также давно было известно, что движение системы даже при наличии эргодичности может быть квазипериодическим [15]. Картина движения в фазовом пространстве при этом напоминает намотку нити на катушку или развёртку луча на экране осциллографа, что, конечно, не соответствует интуитивным представлениям о случайных процессах (рис. 1). Физически наглядная аналогия состоит в том, что поток траекторий в фазовом пространстве при этом является ламинарным. При перемешивании наблюдается принципиально иная картина. Если рассмотреть малую сферическую область в фазовом пространстве, то эта область при её неизменном объёме (в силу теоремы Лиувилля) с течением времени быстро заполнит различные области фазового пространства. Форма границы области при этом усложняется, и проникновение в удалённые области фазового пространства происходит благодаря появлению многочисленных всё более длинных и

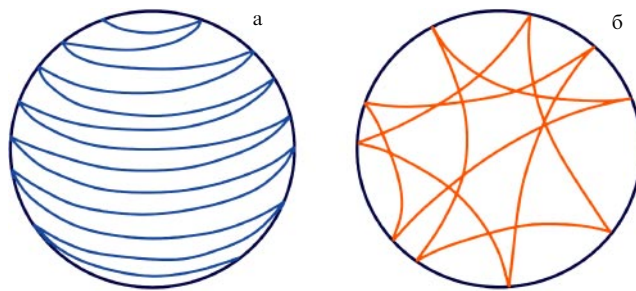


Рис. 1. Иллюстрация различия эргодического квазипериодического движения (а) и движения с перемешиванием (б).

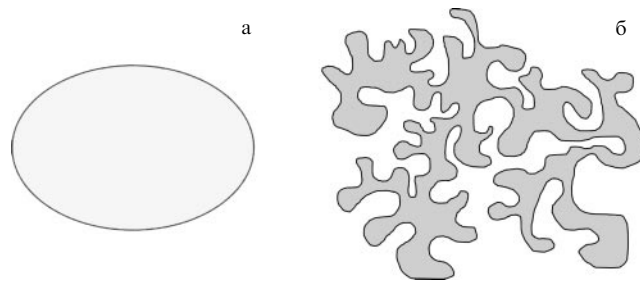


Рис. 2. Иллюстрация "расплывания" капли "фазовой жидкости" в фазовом пространстве.

тонких отростков первоначально компактной области (рис. 2). Формально условие перемешивания давно было известно в физике как условие расщепления временных корреляций (как раз за счёт огромного числа переплетённых "отростков"). Заметим, что из условия перемешивания автоматически следует эргодичность системы, тогда как обратное — неверно [6, 15].

Довольно быстро было установлено [6], что свойство перемешивания должно быть связано с динамической неустойчивостью системы. Как мы уже отметили, изначально малая компактная область в фазовом пространстве растекается по всему пространству, что означает быстрое разбегание фазовых траекторий, а также их запутывание (поскольку фазовое пространство ограничено). Фактически перемешивание ведёт к потере информации. Поток траекторий в фазовом пространстве при этом является турбулентным. Такой тип движения вызывается локальной неустойчивостью. Именно локальная неустойчивость динамики является причиной перемешивания, которое в свою очередь является достаточным условием для возможности использования распределения Гиббса и термализации системы.

Перемешивание приводит к возможности введения понятия "статистически независимых событий",ковыми являются, например, попадания фазовой траектории в различные участки фазового пространства. Причём важно, что перемешивание возможно и в системах с очень малым числом частиц ($N > 2$) [15, 16]. Если система изначально не находится в состоянии равновесия, то при наличии эргодичности равновесные значения макроскопических величин достигаются лишь в среднем по времени [8], тогда как при перемешивании величины просто асимптотически выходят на свои равновесные значения в пределе больших времён.

Заметим, что независимость энтропии от времени для систем, динамика которых описывается обратимыми по времени уравнениями, была известна ещё Гиббсу [18], а

100 лет спустя это факт был многократно "переоткрыт". Выход из данного затруднительного положения также впервые был предложен Гиббсом. Согласно его предложению "тонкую математическую" энтропию следует заменить "грубой физической" энтропией, при которой разбиение фазового пространства происходит "грубо" на области с конечным фазовым объёмом. Операция огрубления, или введение крупнозернистой функции распределения, фактически означает пренебрежение маловероятными событиями. При огрублении происходит потеря информации об индивидуальных траекториях в фазовом пространстве именно в результате механизма перемешивания. Конечно, обратимость при этом также теряется и "грубая физическая" энтропия может возрастать. В этом смысле определение энтропии как меры потери информации достаточно удобно и конструктивно.

Заметим, что эргодичность и перемешиваемость систем многих частиц при компьютерном моделировании (например, в рамках метода молекулярной динамики) также обеспечивается аналогичными процедурами огрубления: округлением чисел до конечного числа знаков (хотя "компьютерное" и "природное" огрубления, разумеется, не эквивалентны).

На определённом этапе развития науки казалось, что ситуация станет более понятной при переходе от классического описания к квантово-механическому. В квантовой механике существует естественный механизм огрубления: минимальный объём ячейки в фазовом пространстве не может быть меньше, чем $(2\pi\hbar)^{3N}$, где $\hbar$ — постоянная Планка, N — число частиц. Вместе с тем обратимость уравнений квантовой механики также не оставляет возможности для потери информации без дополнительного огрубления, процедуры измерения или наблюдения над квантовой системой. Кроме того, как справедливо отмечалось в современных монографиях [13], величина изменения физической энтропии не может зависеть от масштаба огрубления, в частности не может определяться величиной постоянной Планка.

Из вышеприведённых рассуждений, кстати, следует, что общепринятое представление о "заметании" фазового пространства как условия применимости распределения Гиббса не вполне верно. При квантово-механическом рассмотрении такое замечание может происходить без потери информации о волновых функциях частиц. Вообще, процедура огрубления фазового пространства, хотя она и является полезной для понимания физики процессов, не может быть введена однозначно. Более того, недавно было показано, что "грубая" энтропия может не аппроксимировать "тонкую", даже если масштаб разбиения стремится к нулю [8].

В рамках настоящей краткой заметки не будут обсуждаться новые постоянно появляющиеся в данной области термины и концепции, скорее математические, чем физические, такие как "К-энтропия", "слабое перемешивание" и др. Читатель может ознакомиться с ними как по классическим [15], так и более современным [8] обзорам и монографиям.

Суммируя, можно сказать, что для "правильного гиббсовского" поведения системы необходим механизм потери информации, и локальная неустойчивость при перемешивании как раз обеспечивает такой механизм при наличии сколь угодно малых внешних возмущений или малой неопределённости в начальных координатах и импульсах частиц.

3. Статистическая механика в газах

Два наиболее простых и изученных типа динамики движения частиц — прямолинейное равномерное движение и гармонические колебания — возникают как решение простых линейных уравнений. Именно эти типы динамики обычно используются для упрощённого описания многочастичных систем. Первый тип соответствует идеальному газу, второй — гармоническому кристаллу. Жидкое состояние является наиболее сложным с точки зрения динамики движения частиц, поскольку даже в максимально упрощённом подходе динамика не сводится к этим двум максимально простым случаям.

Идеальный газ, т.е. газ, в котором взаимодействием частиц можно пренебречь, представляет собой наиболее простую модельную систему многих частиц. Именно газ рассматривается как основная модельная система для статистической механики в подавляющем большинстве статей и монографий начиная с классических работ Больцмана [6, 8, 12]. В классических учебниках по статистической физике [2] конкретная причина локальной неустойчивости, приводящая к эргодичности и перемешиванию в газе, не рассматривается. Предполагается лишь, что даже сколь угодно слабое взаимодействие между подсистемами спустя определённое время приведёт к возможности статистического описания. При этом по-прежнему говорится о необходимости очень большого числа частиц для наступления термализации. В то же время в случае идеального газа самой малой подсистемой в пределе можно считать одну частицу и распределение Гиббса применять непосредственно к ней. Таким образом получаются распределения Больцмана и Максвелла для идеального газа [2].

Заметим, что отсутствие взаимодействия между частицами в идеальном газе означает лишь возможность пренебречь этим взаимодействием в течение основной части времени, когда молекулы или атомы газа движутся прямолинейно и равномерно. Вместе с тем столкновения частиц между собой или с границей подсистемы являются критически важными, несмотря на то что время этих столкновений пренебрежимо мало. Именно столкновения частиц приводят к "термализации" газа. В идеальном газе вообще без столкновений распределение "Гиббса" не работает, т.е. в данной системе не наступает термодинамического равновесия.

В многочисленных современных монографиях и обзорах вопросу соударений частиц в газе уже уделяется должное внимание [8, 12]. Именно система частиц с обменом ударами обладает свойствами перемешивания фазовых траекторий. В виде предположения данное утверждение было высказано ещё Больцманом, в более чётком виде данная формулировка содержится у Н.С. Крылова [6]. Первый строгий результат получен в 1963 г. в работе Я.Г. Синая [19]: система из двух шаров в прямоугольнике обладает свойствами перемешивания (рассеивающий бильярд Синая). Причиной локальной неустойчивости в бильярде Синая является выпуклая форма шаров или стенок в случае движения одного шара. В результате столкновений неопределённость в направлении импульса частицы экспоненциально возрастает с увеличением числа соударений, что и приводит к "заметанию" всего фазового пространства при наличии сколь угодно малого возмущения со стороны других подсистем (рис. 3). Заметим, что предшественниками бильярда Синая были

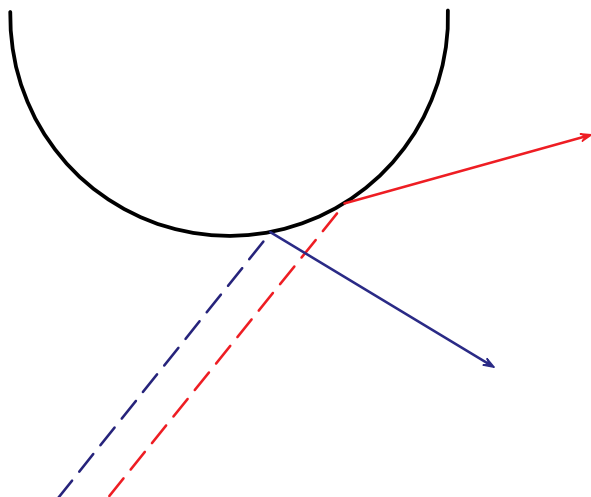


Рис. 3. Иллюстрация роста неопределённости вектора импульса при рассеянии на выпуклой поверхности (бильярд).

несколько моделей, в том числе бильярд Адамара, описывающий движение точечной частицы на поверхностях с отрицательной кривизной. Бильярд Адамара — это, по-видимому, самый ранний (1898 г.) пример изучения детерминированного хаоса. Впоследствии результаты Я.Г. Синая были обобщены для большого числа шаров и параллелепипедов различных размерностей [20]. Заметим, что при определённых допущениях относительно начальных условий эргодичной системой будет даже бесстолкновительный газ в многогранниках с плоскими стенками [8].

Отметим, что реальная задача рассеяния молекул или атомов при их столкновениях, конечно, не совсем эквивалентна рассеянию шаров [12]. Однако вывод об экспоненциальном возрастании со временем (или с увеличением числа столкновений) неопределённости в направлении импульса частиц остаётся в силе. Заметим, что представления об экспоненциальном возрастании малых возмущений импульсов и координат частиц при их столкновениях стали общепринятыми лишь в последние десятилетия и не нашли отражения в классических учебниках по статистической физике [2].

Таким образом, причиной перемешивания фазовых траекторий в газах и применимости распределения Гиббса является рассеяние частиц при столкновительных процессах, поскольку в ходе многократных столкновений происходят экспоненциальное (со временем или с увеличением числа столкновений) накопление неопределённости импульсов и координат и потеря информации.

4. Распределение Гиббса в твёрдых телах

Разрежённый газ как модельная система рассматривается в подавляющем большинстве статей и монографий, посвящённых проблемам эргодичности и перемешиваемости в статистической механике. В то же время генезис распределения Гиббса в конденсированных средах (твёрдые тела, жидкости) рассматривается редко. В большинстве классических учебников (например, [2]) кристалл при низких температурах рассматривается как совокупность независимых гармонических осцилляторов. Далее берутся все выражения, связанные с одной колебательной степенью свободы в двухатомной моле-

куле в газе [2]. Однако очевидно, что из эргодичности и перемешиваемости газа двухатомных молекул никак напрямую не следует возможность применения распределения Гиббса в кристаллах.

Вопрос об эргодичности кристаллов, вообще, неоднозначен. В отличие от частиц в газах и жидкостях, частицы в кристалле при низких температурах испытывают колебания с малой амплитудой и в процессе этих колебаний не покрывают всё фазовое пространство, а регулярно заходят лишь его небольшую часть. Более того, кристаллическое состояние с определённой структурой соответствует глубокому минимуму энергии в конфигурационном фазовом пространстве, отделённому большими энергетическими барьерами от других конфигураций частиц (например, других кристаллических фаз, динамически устойчивых при данных условиях). В результате в течение времени эксперимента не происходит изменения конфигураций среднего положения частиц и система оказывается "запертой" в состоянии стабильного или метастабильного кристалла (о применимости статистической физики и термодинамики к метастабильным состояниям кристаллов и стёкол см. [21]). Н.Н. Боголюбов предложил применять по отношению к кристаллам термин "условно эргодические системы" [5].

Поведение гармонического кристалла точно описывается комбинацией нормальных колебаний. При этом если возбуждена только одна мода колебаний, то нет механизма возбуждения других мод, и такая система формально имеет нулевую энтропию. Более того, даже если допустить малую неопределённость начальных координат и импульсов в системе гармонических осцилляторов, то эти неопределённости будут оставаться малыми и по прошествии времени, поскольку в гармонической системе отсутствуют локальные неустойчивости и нет механизма накопления неопределённости и потери информации. Таким образом, набор связанных гармонических осцилляторов не является термодинамически равновесной системой.

Термализации системы осцилляторов в литературе уделено гораздо меньше внимания, чем термализации газов. Следует упомянуть строгий результат, полученный Н.Н. Боголюбовым, о термализации одиночного осциллятора, приведённого в тепловой контакт (слабое взаимодействие) с термализованным термостатом из большого числа осцилляторов [5]. В последние годы ряд строгих результатов в этой области получен В.В. Козловым [8]. Детально рассмотрены различные случаи симпатических маятников (системы одинаковых гармонических осцилляторов, связанных между собой пружинами). Такие системы, конечно, не являются эргодическими, более того, они интегрируемы [8]. Вместе с тем в среднем по времени энергии связанных осцилляторов выравниваются, что можно условно трактовать как выравнивание "температур" подсистем.

Следующим очевидным шагом для объяснения термализации системы осцилляторов является введение нелинейности (ангармонизма) для взаимодействия. Действительно, интегрируемость и возможность дать полное описание динамики во времени для нелинейных систем являются скорее исключением. Напомним, что система с N степенями свободы называется интегрируемой, если для неё имеется N независимых интегралов движения. Существует всего несколько классов точно решаемых систем нелинейных уравнений, включая упомяну-

тую цепочку Тоды из бесконечного числа частиц. Подавляющее большинство нелинейных систем неинтегрируемы. Однако нелинейность в системе не приводит автоматически к стохастизации и термализации.

Одной из первых попыток исследования термализации было моделирование цепочки из 64 частиц, связанных пружинами с малой нелинейностью (знаменитая работа Ферми, Паста и Улама (ФПУ)) [22]. Задачу поставил Э. Ферми, который интересовался именно связью нелинейности межчастичного взаимодействия и эргодичностью конденсированной среды. В симуляции возбуждалась одна или несколько низкоэнергетических мод. Вопреки ожиданиям, энергия ФПУ-цепочки не распределялась равномерно по модам колебаний (возбуждалось лишь несколько ближайших по спектру мод), а сама система регулярно "почти" возвращалась к своему первоначальному состоянию. С формальной точки зрения в таком условно периодическом характере движения системы нет ничего удивительного: по теореме Пуанкаре о возвращении энергии отдельных частиц как функции времени осциллируют и, конечно, не стремятся к определённым значениям при неограниченном возрастании времени.

Работа Ферми – Паста – Улама оказала большое влияние на физику интегрируемых нелинейных систем и солитонов. Анализ возбуждений в цепочке частиц с нелинейным взаимодействием показал формирование в спектре колебательных резонансов. Впоследствии было установлено, что критерием термализации такой системы является перекрытие всех соседних резонансов (критерий Чирикова [15]). Парадокс Ферми – Паста – Улама снимается, если возбудить высокоэнергетические моды или увеличить нелинейность взаимодействия. При этом условно периодический характер движения исчезает и цепочка термализуется [15].

Нелинейная динамическая система с несколькими степенями свободы в общем случае не является интегрируемой. Динамика такой системы имеет сложный, а часто и хаотический характер. Тем не менее, как мы видели на примере цепочки ФПУ [22], в ряде случаев некая регулярность в движении частиц сохраняется. Такие системы описываются теорией Колмогорова – Арнольда – Мозера (КАМ) (данная теория изложена в серии статей, упрощённая трактовка "для физиков" приведена в монографиях [15, 16]). КАМ-теория рассматривает системы, близкие к интегрируемым, и даёт описание квазипериодических решений при малой нелинейности. При этом КАМ-теория показывает, что квазипериодические решения составляют подавляющее большинство всех динамических решений (роль хаотических решений мала).

КАМ-теория и ФПУ-парадокс являются редкими примерами существования условно периодических решений в нелинейных системах. В общем случае, как отмечалось, нелинейные системы не являются интегрируемыми. Анггармонизм осцилляторов приводит к нелинейности соответствующих уравнений, и нелинейная задача может быть решена лишь для некоторых видов анггармонизма и лишь для малого числа (2–4) связанных осцилляторов [16]. Однако основные черты поведения любой системы нелинейных осцилляторов проявляются и для столь малого числа. Перечислим эти черты [15, 16].

1. Для анггармонического осциллятора частота колебаний зависит от амплитуды. Различают системы с "мягкой" нелинейностью, для которых частота убывает

с увеличением амплитуды колебаний, и с "жёсткой" нелинейностью, для которых частота возрастает.

2. Для нескольких связанных анггармонических осцилляторов движение становится квазипериодическим, т.е. имеется распределение периода колебаний вместо установления определённой частоты в гармонической системе. Более того, средний период колебаний в системе нелинейных осцилляторов зависит от амплитуды колебаний. При этом колебания не распадаются на независимые нормальные моды.

3. В системе связанных гармонических осцилляторов происходит поэтапная перекачка энергии от одного осциллятора к другому (биения). В среднем по времени равномерное распределение энергии сохраняется. Для связанных анггармонических осцилляторов также происходят биения, но, кроме того, происходит аperiodическая локализация энергии на определённых осцилляторах (равномерное распределение энергии отсутствует).

4. Начиная с определённой энергии (амплитуды колебаний) для нескольких связанных анггармонических осцилляторов возникают бифуркации — неустойчивость квазипериодических колебаний и появление новых решений (новых типов движения частиц). Если частицы, участвующие в бифуркации, находятся во внешнем поле взаимодействия с другими частицами, то бифуркация приводит к изменению среднего положения равновесия колеблющихся частиц.

5. При дальнейшем возрастании энергии движение частиц в системе нелинейных осцилляторов полностью стохастизируется и элементы квазипериодического движения исчезают.

Таким образом, для появления статистических свойств в системе совсем необязательно наличие большого числа степеней свободы. Эти свойства могут возникать в системе всего из трёх частиц [15]. Прыжки частиц, возникающие с увеличением температуры в твёрдых телах (стёклах и кристаллах), можно связать с бифуркациями решений для системы нелинейных связанных осцилляторов. Суммируя, можно сказать, что система даже из малого числа (2–4) связанных нелинейных осцилляторов демонстрирует все основные типы динамики движения частиц материи [14–16]. Конечно, малое число частиц сразу же приводит к необходимости рассмотрения мощных флуктуаций, которые отсутствуют в термодинамическом пределе. Все термодинамические величины будут испытывать флуктуации, обратно пропорциональные квадратному корню из числа частиц. Роль флуктуаций и мезоскопические эффекты в малых системах рассмотрены во многих современных монографиях (см., например, [23]).

Стохастической неустойчивости различных нелинейных и колебательных систем посвящено довольно много статей и обзоров, в том числе в *УФН* [14, 24, 25]. Однако применительно к базовым вопросам эргодичности конденсированных сред данные аспекты нелинейной динамики практически не рассматриваются. Частицы в твёрдом теле при наличии анггармонизма взаимодействия в процессе колебаний не возвращаются в те же точки фазового пространства. Центры масс частиц в процессе движения, подобно кривым Пеано, плотно покрывают квазисферические области. Сколь угодно малые неопределённости начальных координат и импульсов приводят к тому, что система нелинейных осцилляторов "заметает" определённый объём в фазовом пространстве и имеет ненулевую энтропию.

Повторим, что система из любого числа гармонических осцилляторов без нелинейности не может быть термализована и формально она имеет нулевую энтропию при любой амплитуде колебаний (если возбуждены определённые моды колебаний, нет механизма передачи энергии в другие моды). Распределение Гиббса в системе осцилляторов возникает из-за ангармонизма и слабого взаимодействия с термостатом. Локальная неустойчивость, приводящая к перемешиванию фазовых траекторий в конденсированных средах, связана с перекрытием соседних резонансов в спектрах нелинейных колебаний (и образованием так называемого стохастического слоя как зародыша неустойчивости [15]) и с бифуркациями [16]. Рассмотрение нелинейных колебаний в квантово-механической системе приводит к ряду дополнительных осложняющих моментов, но в целом не меняет картины [15].

Возбуждения в конденсированных средах, как правило, описываются с помощью введения квантов нормальных колебаний — фононов. Ангармонизм колебаний соответствует взаимодействию ("соударению") фононов с их рассеянием (многофононные процессы). Таким образом, статистическое описание газа становится возможным благодаря столкновениям частиц, а статистическое описание конденсированных сред — благодаря "столкновениям" квазичастиц — фононов. Число фононов при столкновениях, в отличие от числа частиц, может изменяться (рождение нескольких фононов из одного, слияние нескольких в один и т.д.). В жидкостях причиной перемешиваемости являются оба этих механизма: столкновения частиц и многофононные процессы.

Заметим, что в гармонической системе осцилляторов распределение частиц по импульсам и координатам считается точно. При этом импульс любой частицы ограничен и однозначно связан с энергией соответствующей моды. В то же время в термализованной колебательной системе распределение по импульсам следует из распределения Гиббса. Вероятности различных значений координат и импульсов осцилляторов даются формулой Блоха [2] и в классическом пределе сводятся к распределению Максвелла. Как уже говорилось, описание термализованного кристалла в классических монографиях по статистической физике опирается на уже решённую задачу о колебаниях двухатомной молекулы в термализованном газе из этих молекул [2]. То есть фактически термализация кристалла в данном подходе "защита" в столкновениях двухатомных молекул в газе. Как мы убедились, на самом деле термализация твёрдых тел обеспечивается нелинейным взаимодействием осцилляторов, т.е. "столкновениями" и рассеянием фононов.

Ангармоничные конденсированные среды с короткодействующим межчастичным взаимодействием, такие как кристаллы или жидкость почти твёрдых сфер, демонстрируют возможность непрерывного перехода от "столкновения" фононов к столкновению частиц. Для большинства обычных конденсированных сред данная смена описания (от рассеяния фононов к столкновению частиц) происходит в состоянии сверхкритических флюидов вблизи так называемой линии Френкеля [26].

5. Иерархия времён установления распределения Гиббса

Когда макроскопическая система приводится в контакт с термостатом или ей каким-нибудь другим способом

передаётся энергия (например, внутренний нагрев вследствие поглощения излучения), возникает целая иерархия времён установления равновесного состояния. Как при столкновении частиц, так и при многофононных процессах неопределённость импульсов и координат возрастает экспоненциально с увеличением числа событий. Такая сильная зависимость приводит к полной перемешиваемости по истечении нескольких десятков событий. Действительно, оценить необходимое число столкновений частиц или процессов рассеяния фононов можно исходя или из начальной неопределённости положений и импульсов частиц, или из слабого влияния внешнего окружения. Относительная точность определения координат и импульсов частиц при измерениях, как правило, не превышает 10^{-10} . Такую же по масштабу неопределённость создают флуктуации взаимодействия с термостатом. При экспоненциальном возрастании неопределённости импульсов и координат потеря информации произойдёт за 20–25 столкновений.

Любопытно, что "сильную" оценку можно сделать исходя из "зернистости" пространства-времени. Координата не может быть определена с ошибкой, меньшей, чем планковская длина $\approx 10^{-35}$ м. Эту зернистость нельзя, конечно, считать первопричиной недетерминированности. Вместе с тем заметим, что отношение планковской длины к характерному межчастичному расстоянию (10^{-9} м) составляет 10^{-26} . Даже такая малая неопределённость приведёт к полной потере информации при экспоненциальном возрастании ошибки примерно за 60 актов рассеяния. Аналогично в компьютерном моделировании погрешность, связанная с округлением до 8-го знака после запятой, приводит к потере информации о начальных координатах и импульсах через 20 столкновений каждой частицы. Таким образом, для оценки можно считать, что локальная термализация в любом случае достигается за несколько десятков столкновений частиц или процессов рассеяния фононов.

Для газов при нормальном давлении характерное время между столкновениями частиц равняется нескольким десяткам пикосекунд. Таким образом, время локальной термализации газов составляет несколько сотен пикосекунд. Заметим, что Н.Н. Боголюбов при рассмотрении установления равновесия в газах выделял два масштаба времён: быстрый (бесстолкновительная "синхронизация" корреляционных функций) и медленный (время "заматания" фазового пространства, в том числе его координатной части) [5]. Малое время фактически соответствует одному акту столкновений, а большое — нескольким тысячам столкновений.

Время термализации конденсированных сред можно оценить из частоты многофононных процессов по аналогии с рассмотрением "длины пробега" фононов при анализе теплопроводности диэлектриков [27, 28]. При температурах 100–1000 К характерное время "жизни" фононов в кристаллах составляет от нескольких пикосекунд до нескольких наносекунд. Время термализации конденсированной среды соответственно несколько десятков наносекунд. При понижении температуры длина пробега фононов и времени их жизни возрастают благодаря как эффективному уменьшению влияния ангармонизма при снижении амплитуды колебаний, так и уменьшению числа коротковолновых фононов с высокой энергией [27, 28]. При сверхнизких температурах время термализации кристаллов может возрасти до несколь-

ких микросекунд. В отличие от скорости частиц газа, скорость квазичастиц (фононов) почти не изменяется с температурой (это просто скорость звука). Увеличение времени термализации при снижении температуры для конденсированных сред фактически происходит из-за того, что газ фононов становится эффективно более разрежённым (с точки зрения их взаимодействия). В жидкостях и плотных сверхкритических флюидах времена жизни возбуждений фононного типа и времена между столкновениями частиц составляют несколько пикосекунд, соответственно времена термализации в этих средах будут наиболее малыми — несколько десятков пикосекунд. Таким образом, термализация макроскопических систем происходит за времена от нескольких десятков пикосекунд (для плотных флюидов) до нескольких микросекунд (для чистых кристаллов при низких температурах).

Что означают эти времена термализации? Фактически это время установления локального распределения Гиббса в импульсном пространстве (и соответственно равновесной температуры) в областях с характерным размером 10–100 нм. Если, например, в компьютерном моделировании создать систему частиц с примерно равными энергиями на частицу, то равновесная температура окончательно установится как раз за время термализации. В эксперименте время термализации будет непосредственно наблюдаться, если макроскопической системе частиц сообщить порцию энергии почти однородно по объёму, например, поглощением импульса излучения.

Если поступления или отъёма энергии однородно по объёму не происходит, то температура системы устанавливается после контакта с термостатом. При приведении системы в контакт с термостатом равновесная температура в системе будет устанавливаться за счёт движения термализованного фронта. Время установления равновесной температуры во всём образце, естественно, зависит от его размеров. Сам фронт толщиной 10–100 нм (именно та область, в которой взаимодействовали несколько десятков раз частицы или фононы) с новой равновесной температурой будет формироваться за время термализации, а скорость его перемещения вглубь будет лимитироваться температуропроводностью системы. Температуропроводность в свою очередь определяется явлениями переноса фононов и электронов (в твёрдых телах) или переноса частиц (в газах и сверхкритических флюидах). Для образцов размером 1–10 мм это время может варьироваться от нескольких десятых секунды для чистых кристаллов с высокой теплопроводностью до нескольких десятков секунд для флюидов.

Перейдём к обсуждению третьего временного масштаба — времени установления полной эргодичности в системе. Фактически это время "заметания" всего доступного фазового пространства. При отсутствии конвекции это время определяется наиболее медленными диффузионными процессами. В газах время заметания координатной части фазового пространства может быть оценено из условного "размера" ("площади") частиц (атомов или молекул), объёма, приходящегося на одну частицу, и средней скорости частиц (фактически это "медленное" диффузионное богोलубовское время [5]). Для газов при нормальных условиях время заметания всего координатного пространства составляет несколько

наносекунд, т.е. довольно близко к времени термализации. Для разрежённых газов время достижения полной эргодичности может существенно возрасти — до долей микросекунды. Для невязких жидкостей и плотных сверхкритических флюидов время заметания координатной части фазового пространства также близко к времени термализации и составляет несколько десятков пикосекунд. Совершенно иная ситуация имеет место для диффузионных процессов и времени наступления "полной" эргодичности в твёрдых телах.

6. Диффузия и эргодичность в твёрдых телах

Как говорилось в разделе 4, вопрос об эргодичности кристаллов не вполне однозначный. Кроме того, в кристаллах существуют термодинамически равновесные дефекты — вакансии (для некоторых кристаллов с объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решёткой — междоузельные атомы). Именно вакансии обеспечивают процессы самодиффузии в кристалле, немного увеличивая его энтропию. Сами вакансии или пары вакансия–междоузельный атом как раз и возникают в результате редких флуктуаций прыжков частиц (бифуркация в системе нелинейных осцилляторов).

Следует отметить, что собственно механизм образования термодинамически равновесных вакансий редко обсуждается. Как говорилось выше, в термализованном твёрдом теле имеется максвелловское распределение частиц по импульсам и энергиям. Биения и перекачка энергии между ангармоническими осцилляторами носят сложный и нерегулярный по времени характер. Однако очевидно, что в системе макроскопически большого числа осцилляторов при сколь угодно малой средней энергии на осциллятор всегда имеется ненулевая вероятность накопления энергии в отдельном осцилляторе, достаточной для бифуркации решения — прыжка подвижной частицы. Физический механизм этого — локальная "перекачка" энергии в один из соседних осцилляторов при нелинейных колебаниях.

Энергия образования пары вакансия–междоузельный атом в 30–50 раз превышает величину $k_B T_m$, где k_B — постоянная Больцмана, T_m — температура плавления [27–29]. В результате равновесная концентрация вакансий в кристаллах при температурах, близких к T_m , устанавливается за 10^{10} – 10^{15} колебаний, т.е. за 10^{-3} – 10^2 с. В большинстве кристаллов реализуется вакансионный механизм диффузии: атом перемещается в соседнюю вакансию, создавая новую вакансию. Соответствующие энергии активации процесса в 20–40 раз превышают величину $k_B T_m$ [27–29]. Для большинства кристаллов коэффициенты самодиффузии при температурах, близких к температуре плавления, соответствуют (в среднем) заметному перемещению атомов (на несколько постоянных решётки) за времена 10^{-4} – 10^{-1} с [27–29]. Вклад равновесных вакансий в энтропию кристалла подразумевает динамическую картину с возможностью перемещения вакансий по всему объёму. То есть все атомы кристалла должны иметь возможность участвовать в диффузии. Таким образом, термализация кристалла, вызываемая нелинейностью колебаний, автоматически приводит к существованию заметного числа подвижных частиц, которые обеспечивают диффузионные прыжки атомов в решётке и установление равновесной концентрации дефектов (главным образом вакан-

сий), а также установление условно эргодического состояния кристалла¹.

При температурах, близких к температуре плавления, условная эргодичность кристалла наступает по прошествии весьма длительного времени (до 10^2 с). В этом смысле термализация, т.е. установление локальной равновесной температуры, является лишь достаточным основанием для эргодичности, но время заметания координатной части фазового пространства может существенно превосходить время термализации. При низких температурах время образования равновесного числа вакансий в кристаллах и их диффузии на заметные расстояния становится астрономически большим. Однако это не является существенным. Дело в том, что в кристалле из-за строгой симметрии основная часть фазового пространства остаётся недоступной для частиц кристалла. В результате прыжки атомов в кристалле не приводят к существенному возрастанию энтропии — добавляется лишь вклад от энтропии вакансий. При низких температурах как равновесная концентрация вакансий, так и их вклад в энтропию пренебрежимо малы и кристалл по-прежнему можно считать условно эргодической системой, даже если за экспериментальные времена процессы образования вакансий и их диффузии не произошли.

Вопрос о термализации и эргодичности стёкол ещё более сложен. Как правило, стёкла принято считать неэргодическими системами. Это связано с тем, что при температурах, существенно меньших температуры стеклования, за экспериментальные времена релаксационные процессы (прыжки всех частиц) не успевают происходить. Время установления эргодичности (заметания всего фазового пространства) при температуре стеклования составляет 10–100 с (фактически на основании этого времени релаксации и определяется сама температура стеклования). На астрономических масштабах времён стёкла являются вполне эргодическими системами (если за эти времена не произошла кристаллизация). Стёкла, как и переохлаждённые жидкости, являются метастабильными системами, и применять к ним термодинамику можно лишь с оговорками [21].

В контексте настоящей статьи для нас важно лишь то, что благодаря ангармонизму в стёклах, как и в кристаллах, за несколько микросекунд происходит локальная термализация колебательной системы. После приведения стекла в контакт с термостатом можно говорить, что через несколько секунд во всём образце стекла установится равновесная температура. Так же как и в кристаллах, в стёклах наблюдаются диффузионные прыжки частиц и дефектов. Однако прыжки подвижных частиц в стёклах, в отличие от прыжков в кристаллах, происходят во все возможные области пространства (поскольку стекло — топологически неупорядоченная система), так что стекло при ненулевой температуре с точки зрения энтропии на бесконечных временах является жидкостью (частицы при движении заметают всю координатную часть фазового пространства). То есть если на неполную эргодичность кристаллов при низких температурах можно фактически не обращать внимания, то для стёкол это не так. Процессы релаксации в стёклах при температурах

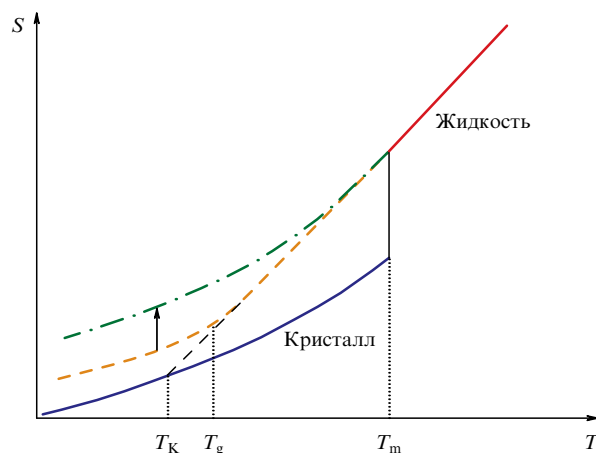


Рис. 4. Температурная зависимость энтропии S . T_m — температура плавления, T_K — виртуальная температура Каузмана, T_g — температура стеклования, соответствующая излому температурной зависимости энтропии на малых экспериментальных временах. На астрономически больших временах переохлаждённая жидкость при $T < T_g$ является эргодичной с соответствующим приращением энтропии (указано стрелкой).

ниже температуры стеклования приводят к кардинальным изменениям их энтропии (рис. 4). В результате стёкла при низких температурах являются вполне термализованными системами с "работающим" локальным распределением Гиббса в импульсном пространстве и равновесной температурой. Однако за экспериментальные времена эргодичность в стёклах, как правило, не достигается. На масштабе астрономически больших времён стёкла можно рассматривать просто как переохлаждённые жидкости — они являются и термализованными, и эргодическими, в том числе в координатном пространстве.

Таким образом, термализация макроскопических систем и установление локальной равновесной температуры происходят на масштабе времён от нескольких десятков пикосекунд до нескольких микросекунд в результате многократных столкновений частиц и многофоновых процессов. Распределение Гиббса обеспечивает эргодичность системы, при этом время достижения полной эргодичности в газах и жидкостях сравнимо с временем их локальной термализации, а в твёрдых телах существенно превышает его. Вместе с тем кристаллы всегда можно считать условно эргодическими системами, поскольку вкладом от редких прыжков частиц в термодинамику можно пренебречь на всех временах. В то же время стёкла при обычных экспериментальных временах являются термализованными, но неэргодическими системами. Вкладом от диффузионных прыжков в стёклах в термодинамические свойства и эргодичность можно пренебречь на малых временах, но его необходимо учитывать на астрономически больших временах, где стёкла становятся эргодическими системами, существенно увеличивая свою энтропию.

7. Заключение

Несмотря на то что важность распределения Гиббса для описания различных систем осознана более века тому назад, физика процессов, лежащих в его основе, продолжает оставаться интересной и во многом непонятой. При малой неопределённости импульсов и координат

¹ Учёт квантовой природы колебаний, согласно формуле Блоха, становится существенным при температурах значительно ниже дебаевских, когда число вакансий и коэффициент самодиффузии пренебрежимо малы.

частиц (взятой "от бога") необходимым и достаточным условием для существования распределения Гиббса и термализации системы является перемешивание фазовых траекторий. Для газов причиной такого перемешивания являются столкновения частиц, для твёрдых тел — процессы рассеяния квазичастиц — фононов, для жидкостей — и то и другое.

Многофононные процессы ведут не только к термализации твёрдых тел, но и к возникновению равновесных дефектов и возможности диффузионных прыжков частиц, связанных с бифуркационными решениями для нелинейных колебаний. В стёклах эти диффузионные процессы при повышении температуры приводят к переходу в жидкое состояние. В кристаллах самодиффузия частиц приводит к условной эргодичности, а в стёклах на сверхбольших временах — к полной эргодичности.

Автор благодарен В.Н. Рыжову, А.К. Муртазаеву, М.В. Садовскому и Н.В. Суровцеву за полезные обсуждения и И.В. Данилову за помощь в оформлении статьи. Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (19-12-00111).

Список литературы

1. Гиббс Дж В *Термодинамика. Статистическая механика* (М.: Наука, 1982); Gibbs J W *The Collected Works* Vol. 1 (New Haven, CT: Yale Univ. Press, 1948)
2. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1976); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)
3. Uhlenbeck G E, Ford G W *Lectures in Statistical Mechanics* (Providence, RI: American Mathematical Society, 1963); Пер. на русск. яз.: Уленбек Дж, Форд Г *Лекции по статистической механике* (М.: Мир, 1965)
4. Зубарев Д Н *Неравновесная статистическая термодинамика* (М.: Наука, 1971); Пер. на англ. яз.: Zubarev D N *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (New York: Consultants Bureau, 1974)
5. Боголюбов Н Н *Избранные труды по статистической физике* (М.: Изд-во МГУ, 1979)
6. Крылов Н С *Работы по обоснованию статистической физики* (М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1950); Пер. на англ. яз.: Krylov N S *Works on the Foundations of Statistical Physics* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1979)
7. Синай Я Г *УМН* **25** (2) 141 (1970); Sinai Ya G *Russ. Math. Surv.* **25** (2) 137 (1970)
8. Козлов В В *Ансамбли Гиббса и неравновесная статистическая механика* (М.: Ижевск: РХД, Ин-т компьютер. исслед., 2008)
9. Maccione L *Phys. Rev. Lett.* **103** 080401 (2009)
10. Менский М Б *УФН* **175** 413 (2005); Menskii M B *Phys. Usp.* **48** 389 (2005)
11. Volovich I V *Found. Phys.* **41** 516 (2011)
12. Мартынов Г А *УФН* **166** 1105 (1996); Martynov G A *Phys. Usp.* **39** 1045 (1996)
13. Садовский М В *Лекции по статистической физике* (М.: Ижевск: Ин-т компьютер. исслед., 2003); Пер. на англ. яз.: Sadovskii M V *Statistical Physics* 2nd ed. (Berlin: De Gruyter, 2019)
14. Заславский Г М, Чириков Б В *УФН* **105** 3 (1971); Zaslavskii G M, Chirikov B V *Sov. Phys. Usp.* **14** 549 (1972)
15. Заславский Г М *Стохастичность динамических систем* (М.: Наука, 1984); Пер. на англ. яз.: Zaslavsky G M *Chaos in Dynamic Systems* (New York: Harwood Acad. Publ., 1985)
16. Косевич А М, Ковалев А С *Введение в нелинейную физическую механику* (Киев: Наук. думка, 1989)
17. Манаков С В *ЖЭТФ* **67** 543 (1974); Manakov S V *Sov. Phys. JETP* **40** 269 (1975)
18. Gibbs J W *Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Especial Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics* (New York: C. Scribner's Sons, 1902); Пер. на русск. язык: Гиббс Дж В *Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики* (М.: Ижевск: РХД, 2002)
19. Синай Я Г *ДАН СССР* **153** 1261 (1963); Sinai Ya G *Sov. Math. Dokl.* **4** 1818 (1963)
20. Arnold V I, Avez A *Problèmes Ergodiques de la Mécanique Classique* (Paris: Gauthier-Villars, 1967); Пер. на англ. яз.: *Ergodic Problems of Classical Mechanics* (New York: W.A. Benjamin, 1968); Пер. на русск. язык: Арнольд В И, Авец А *Эргодические проблемы классической механики* (Ижевск: РХД, 1999)
21. Бражкин В В *УФН* **176** 745 (2006); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **49** 719 (2006)
22. Fermi E, Pasta J R, Ulam S "Studies of nonlinear problems", Los Alamos Report LA-1940 (Los Alamos, NM: Los Alamos Natl. Lab., 1955); Fermi E, Pasta J, Ulam S *The Collected Papers of Enrico Fermi* Vol. 2 (Chicago, IL: The Univ. of Chicago Press, 1965) p. 978; Пер. на русск. язык: Ферми Э, Паста Дж, Улам С "Исследование нелинейных задач", в кн. Ферми Э *Научные труды* Т. 2 (М.: Наука, 1972) с. 647
23. Imry Y *Introduction to Mesoscopic Physics* 2nd ed. (Oxford: Oxford Univ. Press, 2002); Пер. на русск. яз.: Имри Й *Введение в мезоскопическую физику* (М.: Физматлит, 2004)
24. Заславский Г М *УФН* **129** 211 (1979); Zaslavskii G M *Sov. Phys. Usp.* **22** 788 (1979)
25. Заславский Г М *УФН* **131** 302 (1980)
26. Бражкин В В *УФН* **187** 1028 (2017); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **60** 954 (2017)
27. Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1971); Пер. на русск. яз.: Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)
28. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976); Пер. на русск. яз.: Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)
29. Damask A C, Dienes G J *Point Defects in Metals* (New York: Gordon and Breach, 1963); Пер. на русск. яз.: Дамаск А, Динс Дж *Точечные дефекты в металлах* (М.: Мир, 1966)

Why does statistical mechanics 'work' in condensed matter?

V.V. Brazhkin

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation
E-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

The reasons behind the possibility of using the Gibbs distribution in condensed matter are considered. While the basics of statistical mechanics in gases are covered in great detail in many textbooks and reviews, the reasons for using the Gibbs distribution in crystals, glasses, and liquids are rarely considered. Most textbooks still only speak of a qualitative replacement of the mechanical description with a statistical one when considering a very large number of particles. At the same time, it turns out that the Gibbs distribution is not formally applicable to a harmonic crystal of a large number of particles. However, a system of even a small number of coupled anharmonic oscillators can demonstrate all the basic features of thermodynamically equilibrium crystals and liquids. It is the nonlinearity (anharmonism) of vibrations that leads to the mixing of phase trajectories and ergodicity of condensed matter. When the system goes into a state of thermodynamic equilibrium, there are 3 characteristic time scales: the time of thermalization of the system (in fact, the time of establishment of the local Gibbs distribution in momentum space and establishment of the local temperature); the time of establishment of a uniform temperature in the system after contact with the thermostat; and, finally, the time of establishment of ergodicity in the system (in fact, the time of 'sweeping' the entire phase space, including its coordinate part). The genesis of defect formation and diffusion in crystals and glasses, as well as their ergodicity, is discussed.

Keywords: Gibbs distribution, ergodicity, local instability, nonlinear oscillations, thermalization, diffusion

PACS numbers: **05.20.** – y, **05.45.** – a, **05.90.** + m, 63.20.K – Bibliography — 29 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **191** (10) 1107 – 1116 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2021.03.038956>

Received 3 August 2020, revised 11 March 2021
Physics – Uspekhi **64** (10) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2021.03.038956>