Если осуществить тепловой контакт между системой A и любой системой B, которая существенно меньше A, то количество тепла, поглощенное системой A, всегда будет очень мало́ в смысле, определяемом неравенствами (37) или (39). Действительно, даже самое большое количество тепла Q, которое система A сможет взять у B, будет порядка полной энергии системы B (за вычетом энергии основного состояния). Но даже эта энергия много меньше разности $\bar{E} - E_0$ для самой системы A. Мы говорим, что система A действует как *тепловой резервуар* (или *тепловая баня*) по отношению к другим системам, если она достаточно велика для того, чтобы тепловое взаимодействие с другими системами практически не изменило ее температуры. И в этом случае равенство (41), связывающее изменение энтропии ΔS теплового резервуара с поглощенным теплом Q, остается справедливым.

4.5. Система в контакте с тепловым резервуаром

Большинство встречающихся на практике систем не изолированы. Они могут обмениваться теплом со своим окружением. Если такая система мала по сравнению с окружающей ее средой, она может рассматриваться как система, находящаяся в тепловом контакте с тепловым резервуаром, каким является все окружение этой системы. (Например, любой предмет в комнате, скажем, стол, находится в тепловом контакте с резервуаром тепла, состоящим из комнаты с ее полом, потолком, мебелью, воздухом и т. п.) В этом разделе мы будем иметь дело с относительно малой системой A в контакте с тепловым резервуаром A'. Нас будет интересовать следующий вопрос: какова вероятность P_r того, что в состоянии равновесия мы обнаружим систему A в состоянии r, обладающем энергией E_r?

Этот вопрос имеет весьма общий характер и ответ на него чрезвычайно важен. Заметим, что в нашем рассуждении системой A может быть любая система, число степеней свободы которой гораздо меньше, чем у теплового резервуара A'. Системой A может быть любая относительно малая *макроскопическая* система (например, если кусок меди погружен в озеро, последнее является тепловым резервуаром). С другой стороны, системой A может быть и любая *микроскопическая* система, если только она может быть идентифицирована *). (Например, если атом помещен в определенном месте решетки твердого тела, то последнее будет являться тепловым резервуаром.)

Чтобы подсчитать число состояний теплового резервуара A', мы опять разделим шкалу энергии на небольшие фиксированные интервалы δE и обозначим через $\Omega'(E')$ число доступных состояний системы A', когда ее энергия равна E' (т. е. лежит в интервале от E' до $E'+\delta E$). (Мы предполагаем, что интервал δE гораздо меньше

*) Последнее замечание существенно, так как при квантовомеханическом описании не всегда возможно отождествить данную частицу среди других не отличимых от нее частиц.

расстояния между уровнями энергии A', но достаточно велик, чтобы содержать много возможных состояний резервуара A'.) Чтобы получить ответ на интересующий нас вопрос о величине вероятности P_r нахождения системы в состоянии r, достаточно применить рассуждения п. 4.1. Закон сохранения энергии требует, чтобы энергия системы A и резервуара A' оставалась постоянной величиной. Обозначая эту полную энергию через E^*, имеем

$$E' = E^* - E_r. \tag{43}$$

Но если система A находится в одном определенном состоянии r, то число доступных состояний всей системы A^* просто равно числу состояний $\Omega'(E^* - E_r)$, доступных A'. Из нашего основного статистического постулата следует, однако, что изолированную систему A^* можно с равной вероятностью обнаружить в любом из ее доступных состояний. Поэтому вероятность осуществления ситуации, когда система A находится в состоянии r, просто пропорциональна числу доступных состояний системы A^*, когда A находится в состоянии r:

$$\boxed{P_r \propto \Omega'(E^* - E_r).} \tag{44}$$

До сих пор наши рассуждения имели весьма общий характер. Теперь мы используем то обстоятельство, что система A гораздо меньше резервуара A'. Это значит, что интересующая нас энергия E_r удовлетворяет следующему неравенству:

$$E_r <<< E^*. \tag{45}$$

Мы получим хорошее приближение для (44), разлагая медленно меняющийся логарифм $\Omega'(E')$ около значения $E' = E^*$. Аналогично (40), мы получаем для теплового резервуара

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right] E_r = \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r, \tag{46}$$

где

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right] \tag{47}$$

равно значению производной при фиксированной энергии $E' = E^*$. Эта величина $\beta = (kT)^{-1}$ является постоянным температурным параметром *теплового резервуара* A'. Теперь из (46) мы получаем

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*) e^{-\beta E_r}. \tag{48}$$

Величина $\Omega'(E^*)$ является постоянной, не зависящей от r, поэтому вероятность (44) равна

$$\boxed{P_r = C e^{-\beta E_r},} \tag{49}$$

где C — константа, не зависящая от r.

Займемся теперь изучением физического смысла результатов (44) и (49). Если система A находится в определенном состоянии r, то резервуар A' может быть в любом из большого числа состояний

$\Omega'(E^* - E_r)$, доступных ему в этих условиях. Но мы знаем, что число доступных тепловому резервуару состояний $\Omega'(E')$ обычно является быстро возрастающей функцией его энергии E' [т. е. β в (47) обычно положительно]. Допустим, что мы хотим сравнить вероятности нахождения системы A в *любых* двух состояниях, энергии которых различны. Если система A находится в состоянии с большой энергией, то из закона сохранения энергии следует, что на долю резервуара приходится соответственно меньшая энергия; поэтому число доступных состояний резервуара заметным образом уменьшается. В соответствии с этим уменьшением вероятность осуществления такой ситуации также уменьшается. Экспоненциальная зависимость P_r от E_r в формуле (49) выражает результат этих рассуждений в математической форме.

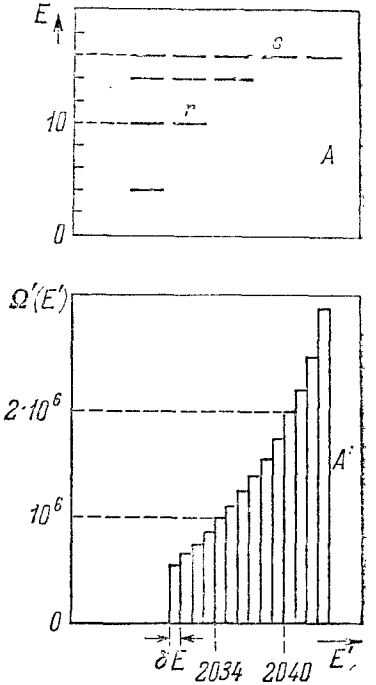

Рис. 4.6. Схема доступных состояний некоторой системы A и специального (очень маленького) теплового резервуара A'. На верхней части рисунка показаны уровни энергии для нескольких состояний системы A, на нижней — число доступных состояний $\Omega'(E')$ системы A' в зависимости от ее энергии E'. Энергия измерена в произвольных единицах.

Пример. Поясним приведенные выше рассуждения простым примером. Рассмотрим систему A, некоторые уровни энергии которой показаны на верхней части рис. 4.6, и значительно большую систему A'. Шкала энергии системы A' разделена на равные интервалы $\delta E = 1$, а число доступных состояний в каждом интервале $\Omega'(E')$ показано в нижней части рис. 4.6. Предположим, что система A находится в тепловом равновесии с резервуаром A' и что полная энергия E^* составной системы A^* равна $E^* = 2050$ единицам. Допустим, что A находится в одном из состояний r, энергия которых $E_r = 10$ единицам. Энергия резервуара в этом случае будет равна 2040 единицам и соответственно этому значению энергии резервуар может находиться в любом из $2 \cdot 10^6$ доступных состояний. В ансамбле из большого числа изолированных систем A^* (состоящем из систем A и A') число состояний, когда система A находится в состоянии r, будет пропорционально $2 \cdot 10^6$. Предположим теперь, что система A находится в состоянии s, энергия которого $E_s = 16$ единицам. Тогда энергия резервуара будет равна $E = 2034$ единицам и соответственно система может находиться в любом из $1 \cdot 10^6$ возможных состояний. В ансамбле систем число случаев, когда A будет обнаружено в состоянии s, будет пропорционально 10^6 и будет составлять только половину от числа случаев, когда A находится в состоянии r, имеющем меньшую энергию.

Выражение для вероятности (49) является весьма общим результатом, имеющим огромное значение в статистической физике. Экспоненциальный множитель $e^{-\beta E_r}$ называется *множителем Больцмана*;

соответствующее распределение вероятностей (49) называется *каноническим распределением*. Ансамбль систем, находящийся в контакте с тепловым резервуаром известной температуры T [эти системы распределены по своим возможным состояниям в соответствии с (49)], называется *каноническим ансамблем*.

Постоянная C в (49) может быть легко определена из условия нормировки, которое заключается в том, что вероятность обнаружить систему в любом из возможных состояний равна 1:

$$\sum_r P_r = 1. \tag{50}$$

Здесь сумма распространяется на все возможные состояния A, независимо от энергии. Имея в виду (49), мы получаем из этого условия

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1.$$

Теперь мы можем записать (49) в более явном виде:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}. \tag{51}$$

Зная распределение вероятностей (49), легко вычислить средние значения различных параметров, характеризующих систему A, находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при абсолютной температуре $T=(k\beta)^{-1}$. Действительно, обозначим через y некоторую физическую величину, значение которой в состоянии r равно y_r. Тогда среднее значение величины y равно

$$\bar{y} \equiv \sum P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \tag{52}$$

где суммирование производится по всем состояниям r системы A.

Замечания для случая, когда система A макроскопическая. Формула (49), имеющая фундаментальное значение, дает вероятность P_r нахождения системы A в некотором одном состоянии r с энергией E_r. Чтобы найти вероятность $P(E)$ обнаружить систему A в небольшом интервале энергий от E до $E+\delta E$, необходимо просуммировать вероятности для всех состояний r, энергии которых лежат в интервале $E<E_r<E+\delta E$, т. е.

$$P(E) = \sum_r{}' P_r,$$

где штрих при знаке суммы указывает на то, что суммирование производится по состояниям с близкими энергиями, заключенными в указанном интервале. Из формулы (49) следует, что в этом случае вероятность P_r, пропорциональная $e^{-\beta E}$, будет почти одинаковой для всех этих состояний. Поэтому интересующую нас вероятность $P(E)$ можно получить простым умножением вероятности нахождения A в одном из указанных состояний на число $\Omega(E)$ таких состояний в интервале энергии E, $E+\delta E$. Имеем, таким образом,

$$P(E) = C\Omega(E)\, e^{-\beta E}. \tag{53}$$

Если A — макроскопическая система (хотя и много меньшая, чем A'), то $\Omega(E)$ — быстро возрастающая функция энергии. Множитель $e^{-\beta E}$ быстро уменьшается с

ростом энергии. Поэтому вероятность (53) имеет максимум, который тем острее, чем больше система A, т. е. быстрее $\Omega(E)$ растет с увеличением энергии. Мы опять приходим к тем же выводам, которые были получены в п. 4.1 для макроскопической системы.

Если находящаяся в контакте с тепловым резервуаром система является макроскопической, то относительная величина флуктуаций ее энергии E настолько мала, что энергия системы практически всегда равна среднему значению энергии $\bar{E}$. С другой стороны, если устранить тепловой контакт системы с резервуаром и сделать ее термически изолированной, ее энергия вообще не будет флуктуировать. Различие обеих ситуаций настолько мало, что не имеет практического значения, в частности, средние значения всех физических параметров системы (таких, например, как среднее давление или средний магнитный момент) в обоих случаях совпадают. Поэтому эти средние могут быть вычислены двумя различными способами.

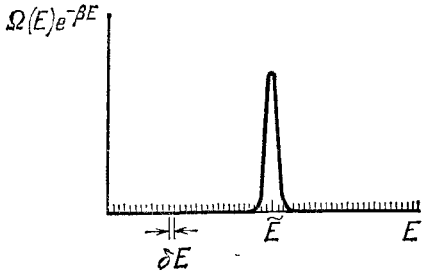

Рис. 4.7. Схема, показывающая зависимость функции $\Omega(E)\,e^{-\beta E}$ от энергии E для макроскопической системы, находящейся в контакте с тепловым резервуаром.

1. Можно рассматривать изолированную макроскопическую систему, энергия которой фиксирована и находится в узком интервале от E до $E+\delta E$.

2. Можно вести расчет для системы, находящейся в тепловом контакте с тепловым резервуаром такой температуры, что средняя энергия $\bar{E}$ системы равна E. Заметим, что второй способ упрощает вычисления, так как применение канонического распределения сводит вычисление средних значений к суммированию в (52) по всем состояниям без ограничений, тогда как подсчет числа состояний $\Omega(E)$, лежащих в *заданном* интервале энергий, является существенно более трудной задачей.

4.6. Парамагнетизм

Каноническое распределение можно использовать для решения ряда задач, представляющих большой физический интерес. В качестве первого применения мы исследуем магнитные свойства вещества, помещенного в магнитное поле **B** и содержащего в единице объема N_0 магнитных атомов. Мы рассмотрим особенно простой случай, когда спин каждого атома равен 1/2. Пусть магнитный момент атома равен μ_0. При квантовомеханическом описании магнитный момент каждого атома может быть направлен либо «вверх» (т. е. параллельно внешнему полю), либо «вниз» (антипараллельно полю). Вещество называется *парамагнитным*, если его магнитные свойства обусловлены ориентацией индивидуальных магнитных моментов. Допустим, что вещество находится при абсолютной температуре T. Нас интересует *среднее* значение $\bar{\mu}$ составляющей магнитного момента любого из атомов вдоль направления магнитного поля **B**.

Предположим, что взаимодействие каждого магнитного момента со всеми остальными атомами вещества невелико. В частности, допустим, что расстояние между атомами настолько велико, что можно пренебречь магнитным полем, которое данный атом создает