ГЛАВА III

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

§ 28. Распределение Гиббса

Перейдем теперь к поставленной в главе I задаче о нахождении функции распределения для любого макроскопического тела, являющегося малой частью какой-либо большой замкнутой системы (подсистемой). Наиболее удобный и общий способ подхода к решению этой задачи основан на применении ко всей системе микроканонического распределения.

Выделим из замкнутой системы интересующее нас тело и будем рассматривать систему как составленную из двух частей: из данного тела и всей остальной ее области, которую мы будем называть по отношению к телу «средой».

Микроканоническое распределение (6,6) напишется в виде

$$dw = \mathrm{const} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)})\, d\Gamma\, d\Gamma', \tag{28,1}$$

где E, $d\Gamma$ и E', $d\Gamma'$ относятся соответственно к телу и среде, а $E^{(0)}$ — заданное значение энергии замкнутой системы; этому значению должна быть равна сумма $E + E'$ энергий тела и среды.

Нашей целью является нахождение вероятности w_n такого состояния всей системы, при котором данное тело находится в некотором определенном квантовом состоянии (с энергией E_n), т. е. в состоянии, описанном микроскопическим образом. Микроскопическим же состоянием среды мы при этом не интересуемся, т. е. будем считать, что она находится в некотором макроскопически описанном состоянии. Пусть $\Delta\Gamma'$ есть статистический вес макроскопического состояния среды; обозна́чим также посредством $\Delta E'$ интервал значений энергии среды, соответствующий интервалу $\Delta\Gamma'$ квантовых состояний в указанном в § 7 смысле.

Искомую вероятность w_n мы найдем, заменив в (28,1) $d\Gamma$ единицей, положив $E = E_n$ и проинтегрировав по $d\Gamma'$:

$$w_n = \mathrm{const} \cdot \int \delta(E_n + E' - E^{(0)})\, d\Gamma'.$$

Пусть $\Gamma'(E')$ — полное число квантовых состояний среды с энергией, меньшей или равной E'. Поскольку подынтегральное выражение зависит только от E', можно перейти к интегрированию по dE', написав:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'.$$

Производную $\frac{d\Gamma'}{dE'}$ заменяем (ср. § 7) отношением

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'},$$

где $S'(E')$ — энтропия среды как функция ее энергии (функцией E' является, конечно, также и $\Delta E'$). Таким образом,

$$w_n = \text{const} \cdot \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) \, dE'.$$

Благодаря наличию δ-функции интегрирование сводится к замене E' на $E^{(0)} - E_n$, и получаем

$$w_n = \text{const} \cdot \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right)_{E' = E^{(0)} - E_n}. \qquad (28,2)$$

Учтем теперь, что вследствие малости тела его энергия E_n мала по сравнению с $E^{(0)}$. Величина $\Delta E'$ относительно очень мало меняется при незначительном изменении E'; поэтому в ней можно просто положить $E' = E^{(0)}$, после чего она превратится в независящую от E_n постоянную. В экспоненциальном же множителе $e^{S'}$ надо разложить $S'(E^{(0)} - E_n)$ по степеням E_n, сохранив также и линейный член:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Но производная от энтропии S' по энергии есть не что иное, как $1/T$, где T — температура системы (температура тела и среды одинакова, так как система предполагается находящейся в равновесии).

Таким образом, получаем окончательно для w_n следующее выражение:

$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \qquad (28,3)$$

где A — не зависящая от E_n нормировочная постоянная. Это — одна из важнейших формул статистики; она определяет статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы. Распределение (28,3) называется *распределением Гиббса* или *каноническим распределением*; оно было открыто Гиббсом (*J. W. Gibbs*) для классической статистики в 1901 г.

Нормировочная постоянная A определяется условием $\sum w_n = 1$, откуда

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T}. \qquad (28,4)$$

Среднее значение любой физической величины f, характеризующей данное тело, может быть вычислено с помощью распределения Гиббса по формуле

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum\limits_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum\limits_n e^{-E_n/T}}. \tag{28,5}$$

В классической статистике выражение, в точности соответствующее формуле (28,3), получается для функции распределения в фазовом пространстве:

$$\rho(p, q) = Ae^{-E(p, q)/T}, \tag{28,6}$$

где $E(p, q)$ — энергия тела как функция его координат и импульсов [1]). Нормировочная постоянная A определяется условием

$$\int \rho dp\, dq = A \int e^{-E(p, q)/T} dp\, dq = 1. \tag{28,7}$$

На практике часто приходится иметь дело со случаями, когда квазиклассическим является не все микроскопическое движение частиц, а лишь движение, соответствующее части степеней свободы, в то время как по остальным степеням свободы движение является квантовым (так, например, может быть квазиклассическим поступательное движение молекул при квантовом характере внутримолекулярного движения атомов). В таком случае уровни энергии тела можно написать в виде функций от квазиклассических координат и импульсов: $E_n = E_n(p, q)$, где n обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих «квантовую часть» движения, для которого значения p и q играют роль параметров. Формула распределения Гиббса напишется тогда в виде

$$dw_n(p, q) = Ae^{-E_n(p, q)/T} dp_{\text{кл}} dq_{\text{кл}}, \tag{28,8}$$

где $dp_{\text{кл}} dq_{\text{кл}}$ — произведение дифференциалов «квазиклассических» координат и импульсов.

Наконец, необходимо сделать следующее замечание по поводу круга вопросов, для решения которых можно применять распределение Гиббса. Мы все время говорили о последнем как о статистическом распределении для подсистемы, каковым оно в действительности и является. Весьма важно, однако, что это же распределение можно с полным успехом применять и для определения основных статистических свойств замкнутых тел. Действительно, такие свойства тела, как значения его термодинамических вели-

---

[1]) Во избежание недоразумений лишний раз напомним, что w_n (или ρ) являются монотонными функциями энергии и отнюдь не должны иметь максимума при $E = \bar{E}$. Острый максимум при $E = \bar{E}$ имеет функция распределения по энергии, получающаяся умножением w_n на $d\Gamma(E)/dE$.

чин или распределения вероятностей для координат и скоростей отдельных его частиц, очевидно, не зависят от того, рассматриваем ли мы тело как замкнутое или как помещенное в воображаемый термостат (§ 7). В последнем случае, однако, тело становится «подсистемой» и распределение Гиббса применимо к нему буквально. Отличие замкнутого тела от незамкнутого проявляется при применении распределения Гиббса по существу лишь при рассмотрении сравнительно мало интересного вопроса о флуктуациях полной энергии тела. Распределение Гиббса дает для средней флуктуации этой величины отличное от нуля значение, которое для тела, находящегося в среде, имеет реальный смысл, а для замкнутого тела—совершенно фиктивно, так как энергия такого тела по определению постоянна и не флуктуирует.

Возможность применения (в указанном смысле) распределения Гиббса к замкнутым телам видна также и из того, что оно по существу очень слабо отличается от микроканонического (и в то же время несравненно удобнее для проведения конкретных расчетов). Действительно, микроканоническое распределение эквивалентно, грубо говоря, признанию равновероятными всех микросостояний тела, отвечающих заданному значению его энергии. Каноническое же распределение «размазано» по некоторому интервалу значений энергии, ширина которого (порядка величины средней флуктуации энергии), однако, для макроскопического тела ничтожно мала.

§ 29. Распределение Максвелла

Энергия $E(p, q)$ в формуле распределения Гиббса классической статистики всегда может быть представлена как сумма двух частей — кинетической и потенциальной энергий. Из них первая есть квадратичная функция от импульсов атомов[1]), а вторая—функция от их координат, причем вид этой функции зависит от закона взаимодействия частиц внутри тела (и от внешнего поля, если таковое имеется). Если кинетическую и потенциальные энергии обозначить соответственно как $K(p)$ и $U(q)$, то $E(p, q) = K(p) + U(q)$, и вероятность $dw = \rho(p, q)\,dp\,dq$ напишется в виде

$$dw = A \exp\left(-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}\right) dp\,dq,$$

т. е. разбивается на произведение двух множителей, из которых один зависит только от координат, а другой—только от импульсов. Это означает, что вероятности для импульсов и координат независимы друг от друга в том смысле, что определенные зна-

[1]) Предполагается, что мы пользуемся декартовыми координатами.