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.

чения импульсов никак не влияют на вероятности тех или иных значений координат, и обратно. Таким образом, вероятность различных значений импульсов может быть написана в виде

$$dw_p = ae^{-K(p)/T}\,dp, \tag{29,1}$$

а распределение вероятности для координат

$$dw_q = be^{-U(q)/T}\,dq. \tag{29,2}$$

Так как сумма вероятностей всех возможных значений импульсов (и то же самое для координат) должна быть равна единице, то каждая из вероятностей dw_p и dw_q должна быть нормирована, т. е. их интегралы по всем возможным для данного тела значениям импульсов или координат должны быть равны единице. Из этих условий можно определить постоянные a и b в (29,1) и (29,2).

Займемся изучением распределения вероятностей для импульсов, еще раз подчеркнув при этом весьма существенный факт, что в классической статистике такое распределение нисколько не зависит от рода взаимодействия частиц внутри системы или от рода внешнего поля и потому распределение может быть выражено в виде, пригодном для любых тел [1]).

Кинетическая энергия всего тела равна сумме кинетических энергий каждого из входящих в него атомов, и вероятность опять разбивается на произведение множителей, из которых каждый зависит от импульсов только одного из атомов. Это вновь означает, что вероятности импульсов различных атомов не зависят друг от друга, т. е. импульс одного из них никак не влияет на вероятности импульсов всех других. Поэтому можно писать распределение вероятностей для импульсов каждого атома в отдельности.

Для атома с массой m кинетическая энергия равна $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$, где p_x, p_y, p_z — декартовы составляющие его импульса, а распределение вероятностей имеет вид

$$dw_p = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\,dp_x\,dp_y\,dp_z.$$

Постоянная a определяется условием нормировки. Интегрирования по dp_x, dp_y, dp_z разделяются и производятся с помощью известной формулы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

---

1) В квантовой статистике это утверждение, вообще говоря, не справедливо.

В результате находим $a=(2\pi mT)^{-3/2}$, и мы получаем окончательное распределение вероятностей для импульсов в виде

$$dw_{\mathrm{p}}=\frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}\right)dp_x\,dp_y\,dp_z. \qquad (29,3)$$

Переходя от импульсов к скоростям ($\mathbf{p}=m\mathbf{v}$), можно написать аналогичное распределение для скоростей:

$$dw_{\mathrm{v}}=\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}\right]dv_x\,dv_y\,dv_z. \qquad (29,4)$$

Это — так называемое *распределение Максвелла* (*J. C. Maxwell*, 1860 г.). Заметим, что оно снова распадается на произведение трех независимых множителей:

$$dw_{v_x}=\sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\,e^{-mv_x^2/2T}\,dv_x,\ \ldots, \qquad (29,5)$$

каждый из которых определяет распределение вероятностей для отдельной компоненты скорости.

Если тело состоит из молекул (например, многоатомный газ), то наряду с распределением Максвелла для отдельных атомов такое же распределение имеет место и для поступательного движения молекул как целых. Действительно, из кинетической энергии молекулы можно выделить в виде слагаемого энергию поступательного движения, в результате чего искомое распределение выделится в виде выражения (29,4), в котором под m надо будет понимать полную массу молекулы, а под v_x, v_y, v_z — компоненты скорости ее центра инерции. Подчеркнем, что распределение Максвелла для поступательного движения молекул может иметь место вне зависимости от характера внутримолекулярного движения атомов (и вращения молекулы), в том числе и в случае, когда последнее должно описываться квантовым образом[1]).

Выражение (29,4) написано в декартовых координатах в «пространстве скоростей». Если от декартовых координат перейти к сферическим, то получится

$$dw_{\mathrm{v}}=\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2T}\,v^2\sin\theta\cdot d\theta\,d\varphi\,dv, \qquad (29,6)$$

где v — абсолютная величина скорости, а θ и φ — полярный угол и азимут, определяющие направление скорости. Интегрируя по углам, найдем распределение вероятностей для абсолютной величины скорости

$$dw_v=4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2T}\,v^2\,dv. \qquad (29,7)$$

---

[1]) Распределение Максвелла справедливо, очевидно, и для так называемого броуновского движения взвешенных в жидкости частиц.

Иногда бывает удобно пользоваться цилиндрическими координатами в пространстве скоростей. Тогда

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_z^2+v_r^2)}{2T}\right] v_r\, dv_r\, dv_z\, d\varphi, \tag{29,8}$$

где v_z — компонента скорости по оси z, v_r — перпендикулярная к оси z компонента скорости, а φ — угол, определяющий направление последней.

Вычислим среднее значение кинетической энергии атома. Согласно определению средних значений и пользуясь (29,5), находим для любой декартовой компоненты скорости [1])

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2\, e^{-mv_x^2/2T} dv_x = \frac{T}{m}. \tag{29,9}$$

Поэтому среднее значение кинетической энергии атома равно $3T/2$. Можно, следовательно, сказать, что средняя кинетическая энергия всех частиц тела в классической статистике всегда равна $3NT/2$, где N — полное число частиц.

---

[1]) Приведем для справок значения часто встречающихся при применениях распределения Максвелла интегралов вида

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n\, dx.$$

Подстановка $\alpha x^2 = y$ дает

$$I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. В частности, если $n = 2r$, $r > 0$, то

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}},$$

где $(2r-1)!! = 1\cdot 3\cdot 5\ \ldots\ (2r-1)$. Если $r = 0$, то

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Если же $n = 2r+1$, то

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

Тот же интеграл в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ равен в последнем случае нулю, а в первых двух — удвоенному интегралу от 0 до ∞.

Задачи

1. Найти среднее значение n-й степени абсолютной величины скорости.

Решение. Пользуясь (29,7), находим

$$\langle v^n\rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2T}v^{n+2}\,dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

В частности, если n — четное число ($n=2r$), то

$$\langle v^{2r}\rangle = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)!!$$

Если же $n=2r+1$, то

$$\langle v^{2r+1}\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}}(r+1)!$$

2. Найти средний квадрат флуктуации скорости.

Решение. Пользуясь результатом задачи 1 для $n=1$ и $n=2$, находим

$$\langle(\Delta v)^2\rangle = \overline{v^2} - \overline{v}^2 = \frac{T}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right).$$

3. Найти среднюю энергию, средний квадрат энергии и средний квадрат флуктуации кинетической энергии атома.

Решение. Пользуясь результатами задачи 1, находим

$$\overline{\varepsilon} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3T}{2},\quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4}T^2,\quad \langle(\Delta\varepsilon)^2\rangle = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Найти распределение вероятностей для кинетической энергии атома.

Решение.

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}}e^{-\frac{\varepsilon}{T}}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon.$$

5. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекул.

Решение. По тем же причинам, что и для поступательного движения, можно писать (в классической статистике) распределение вероятностей для вращения каждой молекулы в отдельности. Кинетическая энергия вращения молекулы, рассматриваемой как твердое тело (что возможно в силу малости внутримолекулярных колебаний атомов), равна

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2}\left(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right),$$

где I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции, Ω_1, Ω_2, Ω_3 — проекции угловой скорости на главные оси инерции, а $M_1 = I_1\Omega_1$, $M_2 = I_2\Omega_2$, $M_3 = I_3\Omega_3$ — компоненты момента вращения, играющие роль обобщенных импульсов для скоростей Ω_1, Ω_2, Ω_3. Нормированное распределение вероятностей для компонент момента есть

$$dw_M = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2T}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)}dM_1\,dM_2\,dM_3,$$

а для угловой скорости

$$dw_\Omega = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}}(I_1I_2I_3)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2T}\left(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2\right)}d\Omega_1\,d\Omega_2\,d\Omega_3.$$

6. Найти средние квадраты абсолютной величины угловой скорости и момента вращения молекулы.

Решение. С помощью найденных распределений получим

$$\langle\Omega^2\rangle = T\left(\frac{1}{I_1}+\frac{1}{I_2}+\frac{1}{I_3}\right), \quad \langle M^2\rangle = T\,(I_1+I_2+I_3).$$

§ 30. Распределение вероятностей для осциллятора

Рассмотрим тело, атомы которого совершают малые колебания относительно некоторых положений равновесия. Речь может идти о колебаниях атомов кристалла или о колебаниях атомов в молекулах газа (в последнем случае движение молекулы как целого не влияет на колебания атомов в ней и не сказывается на результатах).

Как известно из механики, функция Гамильтона (энергия) системы, состоящей из произвольного числа частиц, совершающих малые колебания, может быть представлена в виде суммы

$$E(p,\ q) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2),$$

где q_α — так называемые нормальные координаты колебаний (в точках равновесия $q_\alpha = 0$), $p_\alpha = \dot{q}_\alpha$ — соответствующие им обобщенные импульсы, а ω_α — частоты колебаний. Другими словами, $E(p,\ q)$ распадается на сумму независимых членов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию (или, как говорят, осциллятору). В квантовой механике то же самое имеет место для оператора Гамильтона системы, так что каждый осциллятор квантуется независимо, и уровни энергии системы представляются суммами

$$\sum_{\alpha} \hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right)$$

(n_α — целые числа).

В силу этих обстоятельств распределение Гиббса для системы в целом распадается на произведение независимых множителей, каждый из которых определяет статистическое распределение для отдельного осциллятора. На этом основании мы рассматриваем ниже отдельный осциллятор.

Определим распределение вероятностей для координаты q осциллятора[1]) (индекс α, указывающий номер осциллятора, в дальнейшем везде опускаем). В классической статистике этот вопрос решался бы совсем просто: поскольку потенциальная энергия

---

[1]) Нормальная координата q имеет размерность $см \cdot г^{1/2}$.