§ 34. Распределение Гиббса для вращающихся тел

Вопрос о термодинамических соотношениях для вращающихся тел рассматривался уже в § 26. Выясним теперь, каким образом должно быть сформулировано для вращающихся тел распределение Гиббса; этим будет полностью исчерпан вопрос об их статистических свойствах. Что касается равномерного поступательного движения, то в силу принципа относительности Галилея оно, как уже указывалось в § 26, влияет на статистические свойства лишь тривиальным образом и потому не нуждается в особом рассмотрении.

В системе координат, вращающейся вместе с телом, справедливо обычное распределение Гиббса; в классической статистике

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{F'-E'(p, q)}{T}\right], \tag{34,1}$$

где $E'(p, q)$ — энергия тела в этой системе как функция координат и импульсов его частиц, а F' — свободная энергия в этой же системе (отнюдь не совпадающая, однако, со свободной энергией покоящегося тела!). Энергия $E'(p, q)$ связана с энергией $E(p, q)$ в неподвижной системе соотношением

$$E'(p, q)=E(p, q)-\mathbf{\Omega M}(p, q), \tag{34,2}$$

где $\mathbf{\Omega}$ — угловая скорость вращения, а $\mathbf{M}(p, q)$ — момент импульса тела (см. § 26). Подставляя (34,2) в (34,1) найдем распределение Гиббса для вращающегося тела в виде[1])

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left[\frac{F'-E(p, q)+\mathbf{\Omega M}(p, q)}{T}\right]. \tag{34,3}$$

В классической статистике распределение Гиббса для вращающегося тела можно представить и в другом виде. Для этого воспользуемся следующим выражением для энергии тела по вращающейся системе координат:

$$E'=\sum\frac{mv'^2}{2}-\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2+U, \tag{34,4}$$

где $\mathbf{v}'$ — скорости частиц относительно вращающейся системы, а $\mathbf{r}$ — их радиусы-векторы (см. I, § 39). Обозначив посредством

$$E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r})=\sum\frac{mv'^2}{2}+U \tag{34,5}$$

---

[1]) Распределение (34,3), как и обычное распределение Гиббса, находится в полном соответствии с результатом, полученным еще в § 4, исходя из теоремы Лиувилля (формула (4,2)): логарифм функции распределения является линейной функцией энергии и момента тела.

не зависящую от Ω часть энергии, получим распределение Гиббса в виде

$$\rho=(2\pi\hbar)^{-s}\exp\left\{\frac{1}{T}\left[F'-E_0(\mathbf{v}',\,\mathbf{r})+\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\}.$$

Функция ρ определяет вероятность, отнесенную к элементу фазового пространства $dx_1dy_1dz_1\ldots dp'_{1x}dp'_{1y}dp'_{1z}\ldots$, где $\mathbf{p}'=m\mathbf{v}'+m[\mathbf{\Omega r}]$—импульсы частиц тела (см. I, § 39). Поскольку при нахождении дифференциалов импульсов координаты должны считаться постоянными, то $d\mathbf{p}'=m\,d\mathbf{v}'$, и мы можем написать распределение вероятностей, выраженное через координаты и скорости частиц:

$$dw=C\exp\left\{\frac{F'}{T}-\frac{1}{T}\left[E_0(\mathbf{v}',\,\mathbf{r})-\sum\frac{m}{2}[\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\}\times$$
$$\times\,dx_1dy_1dz_1\ldots dv'_{1x}dv'_{1y}dv'_{1z}\ldots,\qquad(34,6)$$

где посредством C мы обозначили для краткости множитель $(2\pi\hbar)^{-s}$ вместе с произведением масс частиц, возникающим при переходе от дифференциалов импульсов к дифференциалам скоростей.

Для неподвижного тела мы имели бы

$$dw=Ce^{\frac{F-E_0(\mathbf{v},\,\mathbf{r})}{T}}dx_1dy_1dz_1\ldots dv_{1x}dv_{1y}dv_{1z}\ldots\qquad(34,7)$$

с тем же самым выражением (34,5) для $E_0(\mathbf{v},\mathbf{r})$—теперь как функции от скоростей в неподвижной системе координат. Таким образом, мы видим, что распределение Гиббса по координатам и скоростям для вращающегося тела отличается от распределения для неподвижного тела только дополнительной потенциальной энергией, равной

$$-\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2.$$

Другими словами, для статистических свойств тела вращение оказывается эквивалентным появлению некоторого внешнего поля, соответствующего центробежным силам. Кориолисовы же силы не влияют на эти свойства.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что последний результат относится только к классической статистике. В квантовом случае для вращающегося тела справедливо выражение

$$\hat{w}=\exp\left(\frac{F'-\hat{H}+\mathbf{\Omega}\hat{\mathbf{M}}}{T}\right)\qquad(34,8)$$

для статистического оператора, аналогичное выражению (34,3). Формально можно привести этот оператор к виду, соответствующему (34,6), причем скорости $\mathbf{v}'$ заменятся операторами $\hat{\mathbf{v}}'=\hat{\mathbf{p}}'/m$ —

$-[\mathbf{\Omega r}]$. Однако компоненты этого векторного оператора уже не будут коммутировать друг с другом, как это имеет место для оператора $\hat{\mathbf{v}}$ скорости в неподвижной системе; поэтому статистические операторы, соответствующие выражениям (34,6) и (34,7), будут, вообще говоря, существенно отличаться друг от друга, даже помимо присутствия в одном из них центробежной энергии.

§ 35. Распределение Гиббса с переменным числом частиц

До сих пор мы всегда молчаливо подразумевали, что число частиц в теле есть некоторая заданная постоянная величина. При этом мы сознательно оставляли в стороне тот факт, что в действительности между различными подсистемами может происходить обмен частицами. Другими словами, число частиц N в подсистеме неизбежно будет флуктуировать, колеблясь вокруг своего среднего значения. Чтобы точно сформулировать, что мы подразумеваем здесь под числом частиц, назовем подсистемой заключенную в определенном объеме часть системы; тогда под N мы будем понимать число частиц, находящихся в этом объеме[1]).

Таким образом, возникает вопрос об обобщении распределения Гиббса на тела с переменным числом частиц. Мы будем писать здесь формулы для тел, состоящих из одинаковых частиц; дальнейшее обобщение на системы, содержащие различные частицы, очевидно (§ 85).

Функция распределения зависит теперь не только от энергии квантового состояния, но и от числа частиц N в теле, причем, конечно, самые уровни энергии E_{nN} тоже различны при разных N (это обстоятельство отмечено индексом N). Вероятность телу содержать N частиц и находиться при этом в n-м состоянии обозначим посредством w_{nN}.

Вид этой функции можно определить в точности тем же способом, каким была получена в § 28 функция w_n. Разница заключается лишь в том, что энтропия среды будет теперь функцией не только от ее энергии E', но и от числа частиц N' в ней: $S'=S'(E', N')$. Написав $E'=E^{(0)}-E_{nN}$ и $N'=N^{(0)}-N$ (N — число частиц в теле, $N^{(0)}$ — заданное полное число частиц во всей замкнутой системе, большое по сравнению с N), будем иметь, согласно (28,2),

$$w_{nN}=\mathrm{const}\cdot\exp\{S'(E^{(0)}-E_{nN},\ N^{(0)}-N)\}$$

(величину $\Delta E'$, как и в § 28, рассматриваем как постоянную).

---

[1]) Уже при выводе распределения Гиббса в § 28 мы по существу рассматривали подсистемы именно в этом смысле; при переходе от формулы (28,2) к (28,3) мы дифференцировали энтропию, подразумевая объем тела (а потому и среды) постоянным.