$-[\boldsymbol{\Omega}\mathbf{r}]$. 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.

Далее, разлагаем S' по степеням E_{nN} и N, снова ограничиваясь линейными членами. Из равенства (24,5), написанного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Поэтому

$$S'(E^{(0)} - E_{nN},\ N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)},\ N^{(0)}) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

причем химический потенциал μ (как и температура) для тела и среды совпадают в силу условий равновесия.

Таким образом, мы получаем для функции распределения следующее выражение:

$$w_{nN} = A \exp\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{T}\right). \qquad (35,1)$$

Нормировочная постоянная A может быть выражена через термодинамические величины подобно тому, как это было сделано в § 31. Вычисляем энтропию тела:

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \overline{N}}{T} + \frac{\overline{E}}{T},$$

откуда

$$T \ln A = \overline{E} - TS - \mu \overline{N}.$$

Но $\overline{E} - TS = F$, а разность $F - \mu\overline{N}$ есть термодинамический потенциал Ω. Таким образом, $T \ln A = \Omega$, и можно переписать (35,1) в виде

$$w_{nN} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}\right). \qquad (35,2)$$

Это и есть окончательная формула распределения Гиббса с переменным числом частиц [1]).

Условие нормировки для распределения (35,2) требует равенства единице результата суммирования w_{nN} сначала по всем квантовым состояниям (при данном N) и затем по всем значениям N:

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\Omega/T} \sum_N \left(e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}\right) = 1.$$

Отсюда получаем для термодинамического потенциала Ω следующее выражение:

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}\right]. \qquad (35,3)$$

[1]) Это распределение иногда называют *большим каноническим*.

Эта формула наряду с формулой (31,3) может служить для вычисления термодинамических величин конкретных тел. Формула (31,3) дает свободную энергию тела в функции от T, N и V, а (35,3)—потенциал Ω как функцию от T, μ и V.

В классической статистике пишем распределение вероятностей в виде

$$dw_N = \rho_N dp^{(N)}\, dq^{(N)},$$

где

$$\rho_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{T}\right]. \tag{35,4}$$

Переменную N мы пишем в виде индекса у функции распределения; такой же индекс мы приписываем элементу фазового объема, подчеркивая этим, что каждому значению N соответствует свое фазовое пространство (со своим числом измерений $2s$). Формула для Ω напишется соответственно в виде

$$\Omega = -T \ln\left\{\sum_N e^{\mu N/T} \int' e^{-E_N(p, q)/T}\, d\Gamma_N\right\}. \tag{35,5}$$

Наконец, скажем несколько слов о связи между выведенным здесь распределением Гиббса с переменным числом частиц (35,2) и прежним распределением (31,1). Прежде всего ясно, что при определении всех статистических свойств тела, кроме только флуктуаций полного числа частиц в нем, оба эти распределения полностью эквивалентны. При пренебрежении флуктуациями числа N мы получаем $\Omega + \mu N = F$, и распределение (35,2) вообще совпадает с (31,1).

Связь между распределениями (31,1) и (35,2) в известном смысле аналогична связи между микроканоническим и каноническим распределениями. Описание подсистемы с помощью микроканонического распределения эквивалентно пренебрежению флуктуациями ее полной энергии; каноническое же распределение в его обычной форме (31,1) учитывает эти флуктуации. В то же время последнее не учитывает флуктуаций числа частиц; можно сказать, что оно является «микроканоническим по числу частиц». Распределение же (35,2) является «каноническим» как по энергии, так и по числу частиц.

Таким образом, все три распределения—микроканоническое и обе формы распределения Гиббса—принципиально пригодны для определения термодинамических свойств тела. Разница, с этой точки зрения, заключается лишь в степени математического удобства. Фактически микроканоническое распределение является самым неудобным и никогда для указанной цели не применяется. Наиболее же удобным обычно оказывается распределение Гиббса с переменным числом частиц.