результат не является специфическим для системы из двух атомов, но имеет общий характер. Если система представляет собой систему атомов, характеризующихся квантовыми числами, то при образовании системы сильно взаимодействующих частиц, например, кристалла, все уровни энергии отдельных атомов расщепляются, распадаясь на отдельные уровни энергии системы как целого. Последние, вообще говоря, являются невырожденными.

Если число атомов в системе (или, точнее, число f) велико, то полное количество энергетических уровней в системе оказывается огромным. С увеличением энергии они быстро сближаются (как это видно из рис. 33; сравнить первый, второй и третий уровни), и при больших f и больших энергиях возбуждения практически полностью сливаются, образуя сплошные полосы дозволенных уровней энергии.

Из сказанного ясно, что утверждение о непрерывном изменении энергии макроскопического тела является не вполне точным. Самые нижние уровни энергии являются дискретными. По мере роста энергии происходит быстрое сближение уровней и энергия системы становится непрерывной. Мы увидим в дальнейшем, что дискретность самых нижних уровней энергии в макроскопических системах существенно сказывается на их свойствах.

§ 2. Необходимые сведения из теории вероятностей

Нашей дальнейшей задачей будет служить исследование статистических закономерностей в системах, состоящих из весьма большого числа частиц.

В основу этих исследований будет положен математический аппарат теории вероятностей.

Мы не будем излагать теории вероятностей в том виде, как она излагается в математических курсах. Мы с самого начала введем специальное определение вероятности, которое вполне эквивалентно принятому в математической теории вероятностей, но является более наглядным и удобным при рассмотрении вероятностных процессов в статистической физике. Определение это тесно связано с представлением о зависимости между вероятностью и частотой появления события, принятым в повседневной практике.

Рассмотрим некоторую совершенно произвольную физическую систему, могущую находиться в различных физических состояниях. Предположим сначала, что эти состояния образуют дискретный ряд, и условно пронумеруем их цифрами 1, 2, 3, ... Обозначим любую величину, зависящую от состояния системы, через L. Величина L может представлять, например, энергию, объем, сжимаемость или любую другую величину, являющуюся функцией состояния и изменяющуюся с изменением состояния системы. Мы будем считать L однозначной функцией состояния системы, так что каждому состоянию 1, 2, 3, ... отвечает вполне определенное значение величины L: L_1, L_2, L_3, ... Наоборот, если величина L имеет значение L_i, то это означает, что система обязательно находится в i-м состоянии.

Предположим, что в течение весьма длительного времени T в силу разнообразных процессов, происходящих в системе, при неизменных внешних условиях ее состояния изменяются так, что она проходит через последовательность различных состояний 1, 2, 3, ..., i, ... Для наглядности допустим, что в течение всего времени изменения состояний T равномерно каждые Δt секунд измеряется значение величины L.

В некоторых состояниях система будет находиться долго и попадать в них часто, в других она будет проводить лишь незначительное время. В результате измерений мы будем получать одни значения L чаще, другие — реже. Пусть в некотором состоянии i система проводит время t_i, составляющее часть полного времени наблюдения T. В результате $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$ измерений будет найдено, что величина L имеет значение L_i. Полное число измерений будет равно, очевидно, $N = \frac{T}{\Delta t}$. Мы назовем вероятностью i-го состояния w_i или вероятностью значения величины L_i предел отношения числа измерений, дающих значение L, равное L_i, к полному числу измерений, когда последнее неограниченно возрастает, т. е.

$$w_i = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i}{N}. \tag{2,1}$$

Иначе говоря, вероятность i-го состояния w_i определяется как предел отношения времени t_i, в течение которого система находится в этом состоянии, к полному времени наблюдения T при неограниченном возрастании последнего:

$$w_i = \lim_{T \to \infty} \frac{t_i}{T}. \tag{2,2}$$

Необходимо ясно представить себе, что вероятность данного состояния i и вероятность того, что величина L имеет значение L_i, отвечающее состоянию i, являются совпадающими понятиями. Поэтому вместо (2,2) мы можем написать

$$w_{L_i} = \lim_{T \to \infty} \frac{t_i}{T}, \tag{2,3}$$

где w_{L_i} — вероятность того, что величина L имеет значение L_i.

В определении вероятности (2,1) или эквивалентном ему определении (2,2) сделан важный шаг вперед: вероятность определяется как предел отношения, а не как само отношение. Фактически это означает, что использование вероятностных представлений предполагает, что число измерений или время наблюдения T весьма велико. В определении (2,2) заключено предположение о том, что предел отношения $\frac{t_i}{T}$ существует. Существование этого предела будет обеспечено в том случае, когда в течение всего времени наблюдения система находится в неизменных внешних условиях. Если это не так и в ходе измерений внешние условия могут непрерывно изменяться, отношением $\frac{t_i}{T}$ может не стремиться ни к какому пределу. Так, например, если бы мы рассматривали неограниченно расширяющийся газ, то ни в одном состоянии система не находилась бы конечный промежуток времени. Ее состояния непрерывно изменялись бы в течение всего времени наблюдения. Поэтому предел отношения $\frac{t_i}{T}$ не существовал бы вовсе. На практике часто приходится встречаться с системами, состояния которых изменяются не дискретным, а непрерывным образом. Иначе говоря, часто величины, характеризующие состояние системы, пробегают непрерывный ряд значений. В этом случае определение вероятности (2,3) теряет непосредственный смысл. В состоянии, в котором величина L имеет значение, точно равное L_i, система будет проводить бесконечно малое время. Поэтому, как и в других случаях, когда приходится иметь дело с непрерывно изменяющимися величинами, необходимо говорить не о значении L_i, а о некотором интервале значений этой величины. Мы должны поэтому говорить о вероятности того, что величина L имеет значение, лежащее в интервале между L и $L+dL$. Эту вероятность будем обозначать через dw_L. По определению,

$$dw_L = \lim_{T\to\infty} \frac{\Delta t_L}{T},$$

где Δt_L — время, в течение которого система находится в состояниях, соответствующих значениям L, лежащим между L и $L+dL$. Очевидно, что время Δt_L, а следовательно, и вероятность dw_L, будут при прочих равных условиях пропорциональны величине интервала dL. Удобно поэтому представить dw_L в виде

$$dw_L = \rho(L)\,dL, \tag{2,4}$$

где $\rho(L)$ — вероятность того, что значение L лежит в некотором «единичном» интервале. Функция $\rho(L)$ называется плотностью вероятности. Она заменяет саму вероятность в тех случаях, когда величина L изменяется непрерывно.

Наряду с определением (2,2)—(2,4) в статистической физике используется и другое определение вероятностей.

Вместо того чтобы рассматривать изменения состояния системы во времени, можно мысленно представить себе совокупность систем, тождественных с данной, но в некоторый момент времени хаотически распределенных по всем возможным состояниям. Такую систему именуют статистическим ансамблем. Будем определять число систем в ансамбле, находящихся в различных возможных состояниях. Пусть из полного числа систем в ансамбле n в i-м состоянии находятся n_i систем. Тогда вероятность того, что при случайном измерении будет обнаружена система, находящаяся в i-м состоянии, равна

$$w_i = \lim_{n \to \infty} \frac{n_i}{n}. \tag{2,5}$$

Вероятность, определенная формулой (2,5), носит название вероятности по ансамблю.

Пусть имеется сложная механическая система, совершающая движение по некоторой траектории в фазовом пространстве. Сложность траектории исключает возможность проследить за фазовой траекторией, и фазовые точки хаотически распределяются в фазовом пространстве. Вероятность обнаружить систему в данной области фазового пространства, согласно (2,1) определяется временем пребывания ее в этой области. Вместо того чтобы следить за процессом перемещения изобразительной точки в фазовом пространстве во времени, можно ввести в рассмотрение ансамбль систем, отличающихся начальными условиями. Если начальные условия распределены хаотически, то вероятность найти систему в i-й области фазового пространства определяется числом изобразительных точек, отвечающих различным системам ансамбля. Естественно допустить, что число таких точек для ансамбля пропорционально времени пребывания в этой области отдельной системы. При этом отношения, входящие в определения (2,1) и (2,5), приводят к одинаковому значению вероятности. Это весьма правдоподобное допущение в статистической физике носит название эргодической гипотезы. В § 15 мы вернемся к ее обсуждению.

Мы будем пользоваться обоими определениями вероятности, считая их равноправными.

Перейдем теперь к формулировке некоторых положений теории вероятностей.

1. Закон сложения вероятностей. Рассмотрим физическую систему, могущую находиться в различных состояниях. Если система находится в состоянии i, то она не может,

очевидно, одновременно находиться в каком-либо состоянии k. Одновременные нахождения системы в состояниях i и k являются взаимно исключающими друг друга событиями. Предположим, что нам известны вероятности состояний i и k. Для многих целей весьма важным является нахождение вероятности того, что система находится в одном из этих состояний, — безразлично, в каком именно. Иначе говоря, мы хотим найти вероятность того, что система находится либо в состоянии i, либо в состоянии k. Для нахождения этой вероятности заметим, что время пребывания системы в одном из состояний, — безразлично, в каком именно, — равно сумме времен пребывания в i-м и k-м состояниях. Поэтому искомая вероятность w_{i+k} равна

$$w_{i+k} = \lim_{T \to \infty} \frac{t_i + t_k}{T} = \lim_{T \to \infty} \frac{t_i}{T} + \lim_{T \to \infty} \frac{t_k}{T} = w_i + w_k. \tag{2,6}$$

Формула (2,6) выражает закон (теорему) сложения вероятностей.

Вероятность нахождения системы в одном из двух взаимоисключающих друг друга состояний равна сумме вероятностей нахождения системы в каждом из этих состояний.

Теорема сложения вероятностей может быть без всякого труда перенесена на случай трех или большего числа состояний. В общем случае вероятность того, что система находится в одном из взаимоисключающих состояний i, k, l, ..., равна

$$w_{i+k+l+\dots} = \sum w_j, \tag{2,7}$$

где суммирование ведется по всем состояниям i, k, l, ... системы.

Из теоремы сложения вероятностей вытекает важное следствие, которым мы будем неоднократно пользоваться в дальнейшем.

Предположим, что состояние системы характеризуется двумя не зависящими друг от друга величинами L и M. Например, L может представлять скорость движения системы в одном направлении, а M — в другом, или L и M могут быть энергией и объемом идеального газа и т. д. Пусть L может пробегать значения L_1, L_2, ..., L_i, ..., а M — значения M_1, M_2, ..., M_k, ... Предположим, что нам известна вероятность того, что система находится в состоянии, в котором L равно L_i, а M равно M_k. Пусть эта вероятность равна $w_{L_i M_k}$.

Найдем вероятность w_{L_i} того, что система имеет значение L_i при любом значении величины M. Согласно теореме сложения вероятностей можно написать

$$w_{L_i} = w_{L_i M_1} + w_{L_i M_2} + \dots + w_{L_i M_k} + \dots = \sum w_{L_i M_j}, \tag{2,8}$$

где суммирование ведется по всем значениям величины M.

В том случае, когда величины L и M изменяются непрерывно, суммирование в формуле (3,3) нужно заменить интегрированием.

2. Статистическая независимость и закон умножения вероятностей. Второе важное положение теории вероятностей носит название теоремы или закона умножения вероятностей.

Рассмотрим две физические системы и предположим, что они являются совершенно независимыми друг от друга. Обозначим через w_{L_i} и w_{M_k} вероятности того, что первая система находится в состоянии, характеризующемся значением величины L_i, и, аналогично, вторая система находится в состоянии, характеризующемся значением величины M_k. Вероятности w_{L_i} и w_{M_k} являются независимыми, если вероятность того, что первая система находится в состоянии i, не зависит от того, находится или не находится вторая система в состоянии k.

Закон умножения вероятностей для статистически независимых систем гласит: «вероятность того, что одновременно первая система находится в i-м состоянии, в котором $L=L_i$, а вторая — в k-м состоянии, в котором $M=M_k$, равна произведению вероятностей w_{L_i} и w_{M_k}», т. е.

$$w_{L_i M_k}=w_{L_i}w_{M_k}. \tag{2,9}$$

Закон умножения представляет строгое определение статистической независимости двух систем.

Приведенное рассуждение может быть перенесено на две произвольные независимые физические системы. Пусть первая из них проводит время $T\cdot w_{L_i}$ в состоянии с $L=L_i$. Если это время достаточно велико, то можно считать его временем наблюдения за состояниями второй системы. Из всего времени наблюдения за второй системой $(T\cdot w_{L_i})$ она проводит часть, равную $(T\cdot w_{L_i})w_{M_k}$, в состоянии со значением $M=M_k$. Искомая вероятность одновременного нахождения первой системы в состоянии с $L=L_i$, а второй в состоянии с $M=M_k$ равна

$$\lim_{T\to\infty}\frac{Tw_{L_i}w_{M_k}}{T}=w_{L_i}w_{M_k},$$

что и поясняет закон умножения.

Важным следствием закона сложения вероятностей является весьма очевидное утверждение, что вероятность нахождения системы в произвольном допустимом состоянии равна единице. Это означает, что в каком-либо из состояний мы с достоверностью найдем нашу систему. Справедливость его видна из того, что

$$\sum w_i = \sum \lim_{T\to\infty} \frac{t_i}{T} = \lim_{T\to\infty} \frac{\sum t_i}{T} = 1, \tag{2,10}$$

поскольку, по определению, $T = \sum t_i$.

Если величины, характеризующие состояния системы, изменяются непрерывно, то вместо условия (2,10) можно написать

$$\int dw = \int \rho(L)\, dL = 1. \tag{2,11}$$

В дальнейшем мы всегда будем считать все вероятности нормированными так, чтобы сумма всех вероятностей была равна единице. В этом случае будем говорить о вероятности, нормированной на единицу. В тех случаях, когда первоначально распределение вероятности задано ненормированиым, мы всегда будем его нормировать на единицу.

§ 3. Средние значения и флуктуации

Теперь необходимо дать определение понятия статистического среднего значения некоторой величины, зависящей от состояния системы. Понятие статистического среднего будет играть основную роль во всем дальнейшем изложении. Статистическое среднее является естественным обобщением привычного нам понятия среднего арифметического.

Пусть у нас имеется ряд значений некоторой величины, например, скорости какого-либо тела. Под арифметическим средним мы понимаем отношение суммы всех этих значений к полному их числу, т. е. сумму вида $\frac{\sum L_i N_i}{N}$, где L_i — значение величины L, N_i — число измерений, приводящих к этому значению, N — полное число измерений.

Статистическим средним величины L, которое мы будем обозначать через $\bar{L}$, называется предел отношения

$$\bar{L} = \lim_{N\to\infty} \frac{\sum L_i N_i}{N}.$$

Поскольку $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$ и $N = \frac{T}{\Delta t}$, можно написать

$$\bar{L} = \lim_{T\to\infty} \frac{\sum L_i t_i}{T} = \sum L_i w_{L_i}, \tag{3,1}$$

где t_i — время, в течение которого система находится в i-м состоянии, когда величиниа L имеет значение L_i, T — полное время