В других случаях между подсистемами может происходить непрерывное, но слабое взаимодействие. Представим себе, например, что каждая из подсистем, входящих в систему, содержит очень большое число частиц (атомов или молекул) и является, таким образом, макроскопической системой. Тогда полная энергия подсистемы, слагающаяся из энергий движения отдельных частиц, будет пропорциональна полному числу частиц, входящих в подсистему. Число частиц будет в свою очередь пропорционально объему рассматриваемой подсистемы. Взаимодействие между различными подсистемами обусловлено главным образом силами молекулярного взаимодействия между молекулами, находящимися на поверхности каждой из взаимодействующих подсистем[1]). Силы молекулярного взаимодействия так быстро убывают с расстоянием, что вклад в энергию взаимодействия, вносимый взаимодействием молекул, находящихся в глубине подсистем, мал по сравнению с вкладом поверхностных молекул. Поэтому энергия взаимодействия между подсистемами пропорциональна числу молекул, находящихся на их поверхности, т. е. величине самой поверхности.

Таким образом, энергия подсистемы $\bar{\varepsilon}$ пропорциональна R^3, где R — характерный линейный размер системы, а энергия взаимодействия $\bar{\varepsilon}_{\text{вз}} \sim R^2$. Их отношение

$$\frac{\bar{\varepsilon}_{\text{вз}}}{\bar{\varepsilon}} \sim \frac{R^2}{R^3} \sim \frac{1}{R} \sim N^{-\frac{1}{3}}$$

делается достаточно малым при достаточно большом N.

Энергию всего собрания квазинезависимых систем можно считать равной сумме энергий отдельных частей, т. е.

$$E \approx \sum \varepsilon_i, \tag{13,1}$$

где знак $\approx$ подчеркивает тот факт, что при написании (13,1) мы пренебрегли энергией взаимодействия между подсистемами, образующими собрание (ансамбль). Суммирование (в 13,1) ведется по всем частям системы (подсистемам).

§ 14. Статистическое распределение

Мысленно выделим из всей системы одну выбранную подсистему. Эта подсистема состоит из некоторого числа молекул

[1]) Мы нигде не будем учитывать гравитационного взаимодействия, связанного с притяжением по закону всемирного тяготения, поскольку оно является весьма слабым и не играет никакой роли в молекулярных процессах. Нужно, однако, заметить, что при изучении макроскопических свойств вещества в астрофизических проблемах гравитационное поле в ряде случаев имеет весьма существенное значение и должно обязательно учитываться.

(как мы только что пояснили, оно может быть и большим и малым, в зависимости от конкретного характера тех подсистем, из которых построена система), движущихся по законам квантовой механики. Энергия нашей подсистемы не является строго постоянной, а, наоборот, все время изменяется в пределах величины $\varepsilon_{вз}$, где $\varepsilon_{вз}$ — энергия взаимодействия системы с ее окружением. Хотя $\varepsilon_{вз}$ — весьма малая величина и ею можно пренебречь в балансе энергии, тем не менее эта энергия взаимодействия играет очень существенную роль в поведении системы. Взаимодействие подсистемы с окружающими ее телами служит причиной переходов ее из одних квантовых состояний в другие. Это взаимодействие имеет чрезвычайно сложный и запутанный характер. Уже в простейшем случае, когда в качестве подсистем фигурировали отдельные молекулы, мы видели, что попытка определить движение каждой молекулы, т. е. последовательность изменения состояний, представляет огромные трудности. В газе, состоящем из очень большого числа частиц, проявлялись новые закономерности, кратко сформулированные нами в виде положения о молекулярном хаосе. Совершенно аналогично обстоит дело и в общем случае макроскопической системы, состоящей из большого числа квазинезависимых подсистем. Взаимодействие между подсистемами является настолько сложным, что точное определение состояния каждой из систем становится задачей еще более трудной, чем нахождение движения отдельных молекул в газе. Вместе с тем, такое определение теряет всякий физический смысл. Действительно, если бы мы даже сумели определить, в каком состоянии находится некоторая подсистема в данный момент времени, через весьма короткое время в результате взаимодействия с другими подсистемами она перейдет в другое состояние. Поэтому состояние единичной подсистемы, входящей в большое собрание систем, известное в некоторый момент времени, не характеризует состояния всего собрания, подобно тому как скорость отдельной газовой молекулы еще не характеризует свойств газа как целого. В связи с этим мы заранее отказываемся от описания поведения отдельной подсистемы и будем искать статистические законы, характеризующие поведение всего собрания подсистем в целом. Это означает, что мы не будем пытаться детально проследить за последовательным изменением состояния отдельной подсистемы с течением времени, а будем стремиться найти вероятность w_i того, что одна произвольно выделенная из собрания подсистема попадет в некоторое i-е состояние. Если это распределение вероятности будет нами найдено, то мы сможем:

1) найти среднее число подсистем, находящихся в данном состоянии, если нам задано собрание, состоящее из N одинаковых подсистем (например, число молекул, находя-

щихся в данном состоянии, если подсистеме соответствует отдельная газовая молекула);

2) найти среднее значение любой величины, характеризующей состояние отдельной системы, например ее энергии, по общим правилам, изложенным в § 4;

3) найти отклонения величин от их средних значений, характеризующиеся средней квадратичной флуктуацией.

При этом к макроскопической квазинезависимой подсистеме, состоящей в свою очередь из очень большого числа частиц, мы можем применить общие статистические рассуждения § 5. Последние показывают, что в такой системе все величины имеют значения, очень мало отличающиеся от своих средних значений. Поэтому если нам известны последние, то мы можем считать, что с огромной степенью точности нам известны истинные значения всех величин, характеризующих состояние подсистемы.

Мы видим, таким образом, что постановка вопроса в статистической физике в принципе ничем не отличается от постановки вопроса в кинетической теории газов. Мы исследуем статистические закономерности, проявляющиеся в системах, состоящих из очень большого числа частиц. Зная эти закономерности, мы можем вычислять средние значения всевозможных величин. Поскольку однако, интересующие нас объекты являются макроскопическими телами, состоящими из весьма большого числа частиц, вероятностные предсказания, полученные из статистических закономерностей, приобретают вполне достоверный характер. Средние значения всех величин совпадают с истинными с большой степенью точности.

Однако наряду с этим сходством между общей постановкой вопроса в статистической физике и кинетической теории газов между ними имеется и очень существенное различие. В кинетической теории газов отдельной квазинезависимой системой всегда являлась молекула разреженного газа. При этом молекула считалась одноатомной, поскольку рассматривалось только ее поступательное движение. Газ в целом соответствовал нашему собранию систем. В статистической физике вопрос ставится гораздо шире. Отдельной подсистемой может быть любая квазинезависимая система. Это может быть и та же одноатомная молекула в разреженном газе и многоатомная молекула, совершающая не только поступательное, но и вращательное и колебательное движения. Подсистемой может являться также весь газ, как целое, заключенный в некоторый сосуд. Стенки этого сосуда и окружающие тела играют роль других систем, с которыми газ в сосуде (квазизамкнутая система) слабо взаимодействует и обменивается энергией. Газ, стенки сосуда и окружающие тела образуют собрание подсистем. Подсистемой может являться, например, твердое тело, содержащее достаточно большое число частиц. Окружающие его тела играют роль остальных частей собрания.

Таким образом, идеальный газ, рассматриваемый в кинетической теории газов, является частным и самым простым случаем общей статистической системы.

В предыдущей главе мы выполнили частично программу, намеченную нами в начале этого параграфа для частного случая идеального газа. Мы видели, что стационарное распределение плотности вероятностей различных состояний молекулы в газе устанавливается благодаря взаимодействию между молекулами в газе при столкновениях.

Точно так же в более общем случае собрания произвольных квазинезависимых систем, благодаря существующему слабому взаимодействию между ними, установится некоторое распределение вероятностей попадания подсистемы в определенное энергетическое состояние ε_i. В следующих параграфах будет дан вывод статистического распределения вероятностей для произвольной подсистемы.

§ 15. Вероятность состояний системы

Последим мысленно за изменениями состояния произвольно выделенной нами подсистемы. Все остальные части системы, составляющие окружение этой подсистемы, мы будем именовать для краткости термостатом. Смысл такого названия будет ясен из дальнейшего. Саму же подсистему, там, где это не оговорено, будем именовать для краткости просто системой. Каждое состояние системы характеризуется набором квантовых чисел. Если система имеет f степеней свободы, то ее состояние характеризуется набором f квантовых чисел.

Каждому набору квантовых чисел отвечает некоторая вполне определенная энергия системы[1]. Если система состоит из большого числа частиц и имеет очень много степеней свободы, отдельные уровни энергии, отвечающие различным, но близким между собой набором квантовых чисел, лежат очень близко друг к другу. В пределе, когда число частиц очень велико, так что система является макроскопической, мы переходим от квантовой к классической системе[2]. При этом все уровни энергии сливаются в сплошной энергетический спектр, и вместо дискрет-

---

[1]) В дальнейшем мы остановимся более подробно на этом вопросе и учтем такой случай, когда нескольким значениям квантовых чисел отвечает одна и та же энергия, — случай вырожденных систем.

[2]) Более точно вопрос о переходе к классическим системам будет рассмотрен в ч. V.