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.

ных уровней можно пользоваться непрерывно изменяющейся энергией классической теории.

Энергия системы, как мы уже подчеркивали, благодаря взаимодействию с окружением не является постоянной. Поэтому не имеет смысла говорить о строго определенной энергии системы, а следует указывать, что ее энергия заключена в пределах между ε и $\varepsilon + \delta\varepsilon$. Значениями энергии системы, лежащим в пределах ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$, отвечает известное число квантовых состояний $\Omega(\varepsilon)\delta\varepsilon$. Мы будем часто называть $\Omega(\varepsilon)$ числом квантовых состояний, отвечающих энергии системы ε, или кратностью вырождения данного состояния. Это не должно привести к недоразумениям. В действительности при этом будет подразумеваться приведенное выше определение. Очевидно, что различным значениям энергии ε отвечает разное число квантовых состояний $\Omega(\varepsilon)$. Оно различно также у разных физических систем.

В случае, когда системой является отдельный атом или молекула, число квантовых состояний, отвечающих данной энергии, мало́ при малых энергиях возбуждения, но быстро растет с ростом энергии. Если системой является макроскопическое тело, всегда имеется практически непрерывный спектр энергий.

В дальнейшем мы используем выведенное в гл. I фактическое значение $\Omega(\varepsilon)$ для простейших систем.

В результате сложного и беспорядочного взаимодействия между системой и ее окружением (термостатом) состояния системы будут изменяться и она будет переходить из одних квантовых состояний в другие. При этом система будет совершать переходы как между различными состояниями, отвечающими данному значению энергии ε (точнее, отвечающими энергии, заключенной в пределах ε, $\varepsilon+\delta\varepsilon$), так и между состояниями с различными энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$

Например, в случае подсистемы — отдельной молекулы — столкновения с другими молекулами и стенкой сосуда, образующими термостат, приводят к переходам в другие состояния с той же энергией (изменения направления полета) или в состояния с другой энергией, — неупругие соударения или упругие столкновения со сравнительно большой передачей импульса.

Если проследить за изменением системы в течение достаточно большого промежутка времени, то она побывает во всевозможных состояниях. Состояние системы в данный момент времени не будет зависеть ни от ее начального состояния, ни от начального состояния термостата. Влияние начальных условий будет совершенно затушевано сложными и запутанными переходами, взаимодействиями и т. п. Поэтому мы можем утверждать, что состояние системы в каждый момент времени будет определяться сложнейшей картиной хаотического взаимодействия между системой и ее окружением.

Если фиксировать сначала внимание на переходах между различными состояниями, принадлежащими к данному значению энергии (между ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$), то физически представляется очевидным, что все эти состояния равноправны между собой и никаких преимуществ одно из них перед другим иметь не может. Равноправность состояний системы, принадлежащих к данной энергии, является обобщением положения о молекулярном хаосе в идеальном газе. Действительно, последнее означало, что все состояния с одинаковой энергией, но различными направлениями движения в пространстве и положениями в сосуде являются в идеальном газе равновероятными.

Если проследить за системой достаточно долго, то, поскольку все состояния с данной энергией равноправны, она побывает во всех этих состояниях, независимо от того, в каком из них она находилась в начальный момент. Более того, поскольку переход систем из одного состояния в другое совершается в результате случайных возмущений и воздействия со стороны ее окружения, а все квантовые состояние, принадлежащие к данной энергии, совершенно равноправны, можно сказать, что система будет иметь равный шанс попасть в каждое из них. Поэтому время, в течение которого система находится в каждом из квантовых состояний, принадлежащих к данной энергии, является одинаковым для всех этих состояний. Обычно для характеристики состояния указывается не самый промежуток времени, в течение которого система в нем находится, а отношение этого времени ко всему времени наблюдения, т. е. вероятность осуществления данного состояния. Тогда предыдущее утверждение можно кратко сформулировать в виде следующего принципа: все квантовые состояния квазизамкнутой системы, принадлежащие к данной энергии (лежащей между ε и $\varepsilon+\delta\varepsilon$), являются равновероятными. Это утверждение носит название закона равновероятности элементарных квантовых состояний.

Вопрос о том, действительно ли макроскопическая система может побывать во всех без исключения состояниях с данной энергий, являлся предметом обсуждения физиков и математиков в течение целого ряда лет.

Системы, могущие в течении достаточно большого промежутка времени побывать в любом состоянии данной энергии, получили название эргодных систем. Если в начальный момент времени эргодная система находится в некотором состоянии, то рано или поздно она попадет в любое другое, заранее выбранное состояние из данной группы состояний (эргодическая гипотеза). Хотя это предположение кажется весьма правдоподобным, его доказательства не существует. Трудности, возникающие в связи с этой гипотезой, обходятся в квантовой статистике путем рассмотрения идеализированных систем, у которых переходы в некоторые из состояний не осуществляются в силу правил запрета. Под правилами запрета понимаются некоторые ограничения возможности переходов, происходящих от разнообразных причин, в которые мы не можем здесь вникать[1]). Тогда все микроскопические состояния можно разделить на две группы — такие состояния, между которыми возможны переходы, и состояния, в которые системы из состояний первой группы попасть не могут. Если вторая группа состояний действительно совершенно запрещена, то состояния этой группы при рассмотрении свойств системы можно считать вообще не существующими. Наоборот, во всех состояниях первой группы система рано или поздно побывает.

В действительности подобных идеализированных систем в природе не существует. Между любыми состояниями системы возможны и более или менее вероятны переходы. Вероятности этих переходов могут быть различными и отличаться друг от друга очень существенно. Представим себе, например, что мы рассматриваем систему, состоящую из атомов, могущих находиться в различных состояниях и взаимодействовать между собой. Тогда принципиально не исключено, что в результате этого взаимодействия в системе произойдут самые разнообразные процессы, если только они не противоречат основным законам движения; например, часть атомов может получить энергию от других атомов и перейти в ионизованное состояние. Однако подобные процессы происходят со столь ничтожной вероятностью и идут поэтому так медленно, что при рассмотрении поведения системы в течение любого практически осуществляемого в земных условиях промежутка времени возможность этих процессов мы вправе полностью игнорировать.

Ту же мысль можно выразить следующими словами: переход системы в состояние, соответствующее оголенным ядрам и свободным электронам, является запрещенным и следует рассматривать только состояния системы, состоящей из атомов.

Поскольку нашей целью является вычисление средних значений, а вклад в них маловероятных состояний весьма мал, мы не совершим заметной ошибки, если будем полностью игнорировать возможные (но маловероятные) переходы в запрещенные состояния. Если принять, что между остальными незапрещенными состояниями возможны любые переходы и система побывает за достаточно большой промежуток времени во всех этих состояниях (в таком ограниченном виде эргодная гипотеза представляется физически достаточно убедительной), то принцип равной вероятности всех микроскопических состояний можно пояснить следующими рассуждениями.

---

[1]) См. ч. V, § 106.

Предположим, что имеется система, состоящая из частиц, могущих находиться в состояниях 1, 2, . . ., i, . . . с одной и той же энергией. Обозначим через N_i число частиц в i-м состоянии, а через N_k — число частиц в k-м состоянии. Пусть, далее, w_{ik} — вероятность перехода частицы из i-го состояния в k-е. Эта вероятность может быть вычислена по законам квантовой механики. Наконец, пусть w_{ki} — вероятность перехода из k-го состояния в i-е.

В квантовой механике показывается, что все процессы, происходящие с отдельными микроскопическими частицами, являются строго обратимыми, так что вероятности прямого перехода w_{ik} и обратного перехода w_{ki} всегда равны между собой [1]). Это — так называемый принцип микроскопической обратимости. Число частиц, переходящих из i-го в k-е состояние в единицу времени, равно, очевидно, числу частиц N_i, находящихся в i-м состоянии, умноженному на вероятность перехода w_{ik}. Число обратных переходов равно соответственно $N_k w_{ki}$. В стационарном состоянии число прямых и обратных переходов должно быть одинаковым, так как система должна оставаться в среднем в неизменном состоянии:

$$N_i w_{ik} = N_k w_{ki}, \tag{15,1}$$

но в силу принципа микроскопической обратимости $w_{ik} = w_{ki}$, откуда следует, что $N_i = N_k$.

Это рассуждение может быть распространено на все остальные состояния, между которыми имеются переходы (т. е. $w_{ik} \neq 0$). При этом оказывается, что все числа частиц во всех состояниях должны быть равны между собой, а следовательно, все квантовые состояния равновероятны.

Если обратиться теперь к переходам между состояниями системы с различной энергией (точнее, с энергией, отличающейся на величину, много бо́льшую, чем энергия взаимодействия $\varepsilon_{вз}$), то можно утверждать, что благодаря незамкнутому характеру системы она имеет возможность совершать и эти переходы.

При переходах в состояния с большей энергией нехватка энергии будет черпаться системой от ее окружения; при переходах в состояния с меньшей энергией избыток энергии будет передаваться этому окружению. Принципиальная возможность таких переходов обеспечивается существованием взаимодействия. Именно взаимодействие является причиной переходов системы из одних состояний в другие. Эти рассуждения являются обобщением принципа молекулярного хаоса, которым мы пользовались в кинетической теории газов. Нужно, однако, подчеркнуть, что приведенное рассуждение является скорее физически

---

[1]) См. ч. V, § 56.

правдоподобным, чем строго обоснованным. Поэтому эргодная гипотеза должна быть принята как некоторый постулат, справедливость которого доказывается сравнением теории с опытом. Во всяком случае для статистики достаточно, чтобы эта гипотеза выполнялась приближенно для большинства состояний.

§ 16. Распределение Гиббса

Поставим теперь вопрос о том, какова вероятность w_i найти нашу систему в состояниях с энергией, заключенной между ε_i и $\varepsilon_i+\delta\varepsilon_i$ (где $\delta\varepsilon_i \ll \varepsilon_i$ и индекс i пробегает ряд значений 1, 2, 3, ...). Каждому значению энергии ε_i отвечает некоторая группа $\Omega(\varepsilon_i)$ квантовых состояний.

Рассмотрим прежде всего случай замкнутой системы, которая не взаимодействует с окружающими телами. В действительности в природе не может существовать совершенно замкнутых систем. Какова бы ни была физическая природа системы, она всегда, хотя бы и очень слабо, взаимодействует с окружающими ее телами. В квантовой механике показывается, что при этом система может иметь строго постоянную энергию только тогда, когда она находится в основном состоянии (что для макроскопической системы отвечает состоянию при абсолютном нуле; см. § 34 ч. V).

Под замкнутой системой мы поэтому условно будем понимать такую систему, энергия которой за все время наблюдения остается заключенной в заданных узких пределах $\delta\varepsilon_i$.

Поскольку все состояния с данной энергией равновероятны, вероятность того, что замкнутая система находится в одном из состояний с данной энергией, будет просто пропорциональна числу состояний с данной энергией:

$$w(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i). \qquad (16,1)$$

Формула (16,1) получила название микроканонического распределения Гиббса. Микроканоническое распределение показывает, что вероятность нахождения замкнутой системы в одном из состояний с данной энергией пропорциональна кратности его вырождения.

Микроканоническое распределение Гиббса является принципиальной основой статистической физики. Оно показывает, что замкнутая система находится с большей вероятностью в таком состоянии, которое имеет бо́льшую кратность вырождения.

В фазовом пространстве состояния замкнутой системы, лежащие в узком интервале $\delta\varepsilon$, образуют весьма тонкий слой, который при $\delta\varepsilon \to 0$ вырождается в поверхность постоянной энергии. Каждому возможному квантовому состоянию отвечает клетка в слое (поверхности) постоянной энергии.