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:

$$w(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i). \tag{16,1}$$

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.

В виде примера применения микроканонического распределения рассмотрим систему из N невзаимодействующих между собой частиц, могущих находиться в двух различных состояниях. Для определенности мы будем говорить о частицах со спином половина (в единицах $\frac{h}{2\pi}$). При этом проекция спина каждой частицы на произвольную ось может принимать два значения: $s_{\uparrow}=\frac{1}{2}$ и $s_{\downarrow}=-\frac{1}{2}$. Условно мы будем называть эти спины направленными соответственно вверх и вниз. В отсутствие внешнего магнитного поля энергия системы не зависит от ориентации спинов частиц, а также суммарного спина $S=\sum s$ системы. Поэтому данному значению энергии системы ε будет отвечать множество различных ее состояний, отвечающих разным ориентациям спинов отдельных частиц.

Согласно сказанному выше, все состояния, отвечающие данному распределению ориентаций спинов, являются равновероятными.

Применим формулу (16,1) к нахождению вероятности того, что система из N независимых частиц будет иметь суммарный спин S. Полный спин системы S равен, очевидно, $s(N_1-N_2)=sn$, где N_1 и N_2 — числа частиц со спином, ориентированным вверх и вниз соответственно, и $n=N_1-N_2$. Поскольку $N_1+N_2=N$, то суммарному спину S отвечает $\frac{N+n}{2}$ частиц со спином, направленным вверх, и $\frac{N-n}{2}$ частиц со спином, направленным вниз. Найдем число $\Omega(n)$ независимых размещений $\frac{N+n}{2}$ частиц с одной ориентацией спина и $\frac{N-n}{2}$ частиц с другой ориентацией спина при заданном полном числе частиц N.

Каждое из таких размещений приводит к одному из равновероятных состояний системы, так что вероятность интересующего нас состояния со спином S равна, согласно (16,1),

$$w \sim \Omega(n).$$

N независимых частиц можно расположить в данном порядке $N!$ способами. Перестановка между собой частиц с одной и той же ориентацией спина, т. е. $\frac{N+n}{2}$ частиц со спином вверх и $\frac{N-n}{2}$ частиц со спином вниз, не изменяет общего спина. Число таких перестановок равно $\left(\frac{N+n}{2}\right)!$ и $\left(\frac{N-n}{2}\right)!$. Поэтому число состояний системы со спином S равно числу таких независимых размещений N частиц между двумя состояниями, при которых

$\frac{N+n}{2}$ из них находятся в первом состоянии (со спином вверх) и $\frac{N-n}{2}$ во втором состоянии (со спином вниз). Соответственно,

$$w \sim \Omega(n) = \frac{N!}{\left(\frac{N+n}{2}\right)!\left(\frac{N-n}{2}\right)!}.$$

Для получения более наглядной формулы можно воспользоваться формулой Стирлинга (см. приложение IV) и предположить, что $n \ll N$. Тогда, логарифмируя, имеем

$$\ln w = \ln N! - \ln\left(\frac{N+n}{2}\right)! - \ln\left(\frac{N-n}{2}\right)! \approx$$

$$\approx N \ln\frac{N}{e} - \frac{N+n}{2}\ln\frac{N+n}{2e} - \frac{N-n}{2}\ln\frac{N-n}{2e} \approx N\ln n2 - \frac{n^2}{2N},$$

или

$$w(n) \sim e^{-\frac{n^2}{2N}}.$$

Мы пришли к вероятности состояния, выражаемой гауссовским распределением. Коэффициент пропорциональности может быть найден из условия нормирования. Очевидно, что наиболее вероятным состоянием является состояние с $n=0$, т. е. состояние, в котором числа спинов, ориентированных вверх и вниз, равны между собой. Это состояние является аналогом состояния молекулярного хаоса в газе. Распределение вероятностей имеет тем более резкий максимум в точке $n=0$, чем больше полное число частиц в системе.

Как мы подчеркнули уже ранее, микроканоническое распределение Гиббса, устанавливающее вероятность данного состояния замкнутой системы, имеет основное принципиальное значение. На практике, однако, значительно чаще приходится иметь дело не с замкнутыми системами, а с подсистемами, находящимися в термостате. Поэтому мы перейдем к рассмотрению таких подсистем.

Подсистема и термостат вместе образуют замкнутую систему, энергия которой (со сделанной выше оговоркой) может считаться постоянной

$$E = \text{const}.$$

Нас интересует, однако, не распределение вероятностей для сложной системы, а распределение вероятностей для подсистемы (при любом рспределении вероятностей для термостата). Для нахождения его необходимо учесть своеобразный характер взаимодействия между подсистемой и термостатом.

Как было указано выше, это взаимодействие является слабым, так что энергией взаимодействия в полном энергетическом балансе можно пренебречь, написав последний в виде

$$E = E_k^{(0)} + \varepsilon_i = \text{почти постоянная}, \tag{16,2}$$

где $E_k^{(0)}$ — энергия термостата, находящегося в k-м состоянии, ε_i — энергия подсистемы, находящейся в i-м состоянии, и слова «почти постоянная» подчеркивают тот факт, что в законе сохранения энергии (16,2) опущены члены, выражающие взаимодействие между подсистемой и термостатом, а также между сложной системой и окружающими телами.

Пренебрежение энергией взаимодействия между системой и термостатом означает, что мы можем считать квазизамкнутую систему и термостат независимыми системами в течение подавляюще большой части времени.

Подсистема может находиться в любом из $\Omega(\varepsilon_i)$ состояний с энергией ε_i, а термостат — в любом из $\Omega_0\left(E_k^{(0)}\right)$ состояний с энергией $E_k^{(0)}$.

Изменение состояния подсистемы никак не влияет на состояние термостата и, наоборот, изменение состояния термостата не влияет на состояние системы, если указанные переходы не выводят систему из группы состояний с энергией ε_i, а термостат соответственно из состояний с энергией $E_k^{(0)}$. С другой стороны, в силу закона сохранения энергии (16,2) энергии термостата и подсистемы однозначно связаны между собой. Если система обладает энергией ε_i, то термостат обязательно имеет энергию $E_k^{(0)}$.

После всех этих замечаний мы можем перейти к нахождению интересующей нас вероятности того, что подсистема находится в одном из состояний с энергией ε_i.

В силу последнего замечания эта вероятность w_i равна вероятности того, что сложная система (подсистема+термостат) находится в таком состоянии, когда подсистема имеет энергию ε_i, а термостат — энергию $E_k^{(0)}$. Поскольку w_i есть вероятность данного состояния замкнутой системы, она выражается через число состояний по формуле (16,1):

$$w_i \sim \Omega(E) = \Omega\left(E_k^{(0)} + \varepsilon_i\right). \tag{16,3}$$

С другой стороны, число состояний замкнутой системы, состоящей из двух независимых частей, равно произведению числа состояний обеих частей, т. е.

$$\Omega\left(E_k^{(0)} + \varepsilon_i\right) = \Omega_0\left(E - \varepsilon_i\right)\Omega\left(\varepsilon_i\right). \tag{16,4}$$

При этом в выражении для числа состояний термостата Ω_0 мы написали в качестве аргумента выражение $E-\varepsilon_i$ на основании (16,2).

Подставляя выражение (16,4) в (16,3), находим

$$w_i \sim \Omega_0(E-\varepsilon_i)\,\Omega(\varepsilon_i). \qquad (16,5)$$

Весьма слабое взаимодействие между системой и средой служит причиной переходов системы из одного состояния в другое. Поскольку размеры термостата весьма велики по сравнению с размерами системы, мы можем считать, что его энергия $E_k^{(0)}$ при всех значениях k также весьма велика по сравнению с энергией последней. Поэтому, каковы бы ни были изменения энергии системы, энергию термостата можно считать почти неизменной. Все различные состояния, в которых оказывается термостат, когда система переходит из одних энергетических состояний в другие, можно считать принадлежащими к одной и той же энергии.

Благодаря этому мы можем разложить $\Omega_0(E-\varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i и ограничиться первым членом разложения. Нужно, однако, заметить, что разлагать в ряд по степеням непосредственно саму функцию $\Omega_0(E-\varepsilon_i)$ нельзя. Действительно, мы знаем, что число состояний является мультипликативной функцией, а энергия — аддитивной функцией. Число состояний системы, составленной из независимых частей, равно произведению числа состояний этих частей, а энергия равна сумме соответствующих энергий. Если бы мы разложили $\Omega_0(E-\varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i, то мы получили бы выражение

$$\Omega_0(E-\varepsilon_i) \approx \Omega_0(E) - \frac{\partial \Omega_0}{\partial E}\varepsilon_i, \qquad (16,6)$$

которое не обладает требуемыми свойствами. Если бы, например, мы рассмотрели две системы с числом состояний $\Omega_0^{(1)}$ и $\Omega_0^{(2)}$ и энергиями $\left[E^{(1)}-\varepsilon_i^{(1)}\right]$ и $\left[E^{(2)}-\varepsilon_i^{(2)}\right]$, то число состояний должно было бы равняться $\Omega_0^{(1)}\cdot\Omega_0^{(2)}$, а энергия $-\left[E^{(1)}-\varepsilon_i^{(1)}+E^{(2)}-\varepsilon_i^{(2)}\right]$ Между тем при перемножении левых частей разложения (20,6) • правые части не перемножаются.

Поэтому прежде чем разлагать число состояний $\Omega_0(E-\varepsilon_i)$ в ряд, представим его в виде

$$\Omega_0(E-\varepsilon_i) = e^{\sigma\,(E-\varepsilon_i)}, \qquad (16,7)$$

где $\sigma(E-\varepsilon_i)$ — новая функция аргумента $(E-\varepsilon_i)$. Такое представление всегда возможно, поскольку по самой своей природе число состояний — существенно положительная величина, значения которой заведомо не меньше единицы.

Написав $\sigma(E-\varepsilon_i)$ в виде

$$\sigma(E-\varepsilon_i)=\ln\Omega_0(E-\varepsilon_i), \tag{16,8}$$

мы видим, что $\sigma(E-\varepsilon_i)$, подобно энергии, является аддитивной функцией.

Разлагая $\sigma(E-\varepsilon_i)$ в ряд по степеням малой величины ε_i и ограничиваясь первым членом, имеем

$$\sigma(E-\varepsilon_i)\approx\sigma(E)-\frac{\partial\sigma}{\partial E}\varepsilon_i=\sigma-\frac{\varepsilon_i}{\theta},$$

где через θ обозначена величина

$$\theta=\left(\frac{\partial E}{\partial\sigma}\right)_{\varepsilon_i=0}. \tag{16,9}$$

Тогда для $\Omega_0(E-\varepsilon_i)$ находим

$$\Omega_0(E-\varepsilon_i)\approx e^{\sigma(E)}e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}. \tag{16,10}$$

Нетрудно видеть, что (16,10) удовлетворяет указанному требованию мультипликативности Ω при сложении энергий независимых систем.

Подставляя выражение (16,10) в (16,5), имеем

$$w_i=\text{const}\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}\Omega(\varepsilon_i), \tag{16,11}$$

где под const подразумевается произведение коэффициента пропорциональности и величины $e^{\sigma(E)}$, не зависящее от значения ε_i и свойств подсистемы.

Формула (16,11) определяет вероятность того, что некоторая система, представляющая малую слабо взаимодействующую часть некоторого собрания (ансамбля) произвольных физических систем, будет находиться в одном из $\Omega(\varepsilon_i)$ состояний с энергией, лежащей между ε_i и $\varepsilon_i+\delta\varepsilon_i$, а термостат — в одном из состояний с энергией, лежащей между $E-\varepsilon_i$ и $E-(\varepsilon_i+\delta\varepsilon_i)$. Поскольку состояние термостата не представляет интереса, для краткости мы будем говорить, что w_i является вероятностью того, что подсистема находится в одном из состояний с энергией ε_i.

Из определения вероятности вытекает, что должно иметь место следующее условие нормирования:

$$\sum w_i=1, \tag{16,12}$$

где суммирование ведется по всем возможным квантовым состояниям системы.

Из условия нормирования и вида w_i сразу вытекает, что введенный формально коэффициент θ является существенно положительной величиной. Только в этом случае вероятность состояний сколь угодно больших энергий оказывается стремящейся к нулю, как это и должно быть по самому смыслу понятия физической вероятности и следует формально из условия нормирования. Постоянная в (16,11) может быть найдена из условия нормирования. Подставляя (16,11) в (16,12), находим

$$\text{const} = \frac{1}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}.$$

Поэтому распределению вероятностей можно придать окончательный вид:

$$w_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}. \tag{16,13}$$

Распределение (16,13) является искомым распределением и послужит основой для всего дальнейшего изложения. Оно было впервые найдено Гиббсом в 1901 г. для систем, подчиняющихся законам классической механики. Это распределение получило название распределения Гиббса или канонического распределения. Переход от квантовых систем, обладающих дискретным набором уровней энергии, к классическим системам не представляет труда и будет сделан в одном из следующих параграфов. Входящая в распределение Гиббса величина θ получила название модуля распределения, или статистической температуры.

Распределение Гиббса описывает распределение вероятностей различных состояний подсистемы, составляющей малую квазинезависимую часть произвольной системы, находящейся в состоянии статистического равновесия. Подчеркнем, что если система не находится в состоянии равновесия, то все предыдущие рассуждения теряют силу. В неравновесной системе неприменим принцип равной вероятности состояний с данной энергией.

Сумма $\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)$, стоящая в знаменателе (16,13), будет играть большую роль в дальнейшем. Мы введем для нее специальное обозначение

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \tag{16,14}$$

и назовем ее функцией состояний, поскольку все состояния системы вносят в нее свой вклад. В литературе она обычно именуется суммой по состояниям, или статистической суммой. Однако эта терминология кажется нам не совсем удачной. С введением функции состояний распределение Гиббса можно записать в виде

$$w_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i). \tag{16,15}$$

Распределение Гиббса для какой-либо конкретной физической системы можно считать известным, если известны уровни энергии системы, т. е. возможные значения энергии ε_i, и кратность вырождения состояний системы, т. е. числа различных состояний $\Omega(\varepsilon_i)$, отвечающих данному значению энергии ε_i. Для ряда систем, которые будут рассмотрены ниже, можно найти эти физические характеристики.

Замечательной особенностью распределения Гиббса является то, что в нем никак не фигурирует механизм взаимодействия подсистемы со средой.

При помощи распределения Гиббса можно вычислить среднее значение любой величины, зависящей от состояния системы. Если $L(\varepsilon_i)$ — значение некоторой физической величины для состояний, отвечающих энергии ε_i, то по общим законам нахождения среднего значения можно написать

$$\overline{L} = \sum L(\varepsilon_i) w_i = \frac{1}{Z} \sum L(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) = \frac{\sum L(\varepsilon_i) e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}. \tag{16,16}$$

§ 17. Статическая температура

Рассмотрим прежде всего свойства введенного нами модуля распределения θ. Из самого определения его следует, что он характеризует свойства всего собрания систем — термостата, а не выделенной нами подсистемы. Действительно, в формуле (16,9) фигурируют только величины, относящиеся ко всему собранию подсистем, — его энергия E и функция σ, значение $\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right)$ которой берется при $\varepsilon_i=0$, так что $\sigma=\sigma(E)$. Поэтому модуль θ всегда относится к макроскопической системе и является функцией состояния этой системы. При изменении состояния, в частности, энергии всей системы, изменяется модуль распределения θ. Поскольку функция σ, определенная по формуле (16,8) и представляющая логарифм числа состояний с данной энергией, является однозначной функцией состояния (энергии) системы,