

степени оправдали деление функции состояний на $M!$. Однако непоследовательность этой операции очевидна. Действительно, мы считали вначале, что все частицы отличимы друг от друга, так что их можно в принципе последовательно переинумеровать, приписать каждой частице определенный номер или метку. Исходя из этой точки зрения, мы провели подсчет возможных состояний системы, состоящей из N независимых частиц, интегрируя по координатам и импульсам первой, второй и так далее частиц. После этого мы, в противоречие с исходной предпосылкой о возможности нумерации частиц, объявили часть состояний, отличающихся друг от друга только перестановкой частиц, совершенно тождественными и потребовали, чтобы каждое из них учитывалось один раз.

Опыт и теория показывают, однако, что тождественность атомных частиц имеет гораздо более глубокий характер. Полная тождественность атомных частиц приводит к тому, что теряет физический смысл первая из произведенных нами операций — нумерация частиц. Не имеет смысла называть одну из частиц первой, другую — второй и так далее и интегрировать по их состояниям, поскольку нет никаких физических различий между первой, второй и так далее частицами. Если назвать первой частицу, находящуюся в начальный момент в определенном состоянии, то в следующий момент уже нельзя было бы утверждать, что в этом состоянии находится именно первая частица, так как отличить первую частицу от «не первой» было бы невозможно. Поэтому нужно с самого начала отказаться от попытки различать между собой отдельные атомные частицы, т. е. от принятой нами характеристики системы атомных частиц¹⁾.

Мы посмотрим сейчас, к каким изменениям в статистическом распределении приводит последовательный учет полной тождественности атомных частиц. Все дальнейшие рассуждения будут относиться только к одноатомному идеальному газу.

§ 71. Другой метод вывода статистического распределения

Для вывода статистического распределения в газе с учетом принципа тождественности элементарных частиц мы прибегнем к особому приему, могущему служить прекрасной характеристикой гибкости и общности статистических методов. Чтобы сделать различие между классическим и квантовым рассмотрением особенно рельефным, мы сначала еще раз выведем

¹⁾ Исключения составляют так называемые системы локализованных частиц, отделенных друг от друга непроницаемыми барьерами. Такие системы мы рассматривать не будем.

классическое распределение (распределение Максвелла) с помощью этого метода.

Предположим, что молекулы в газе могут находиться в индивидуальных квантовых состояниях с энергиями поступательного движения $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ (для удобства рассуждений мы будем пока считать уровни энергии дискретными). В газе имеется некоторое распределение частиц по состояниям, так что в первом состоянии находится n_1 частиц, во втором n_2 частиц и т. д. С классической точки зрения мы должны описывать состояния газа следующим образом:

частицы № 1, 2, 3, ..., n_1 находятся в состоянии с энергией ϵ_1 ,

частицы № n_1+1, \dots, n_1+n_2 находятся в состоянии с энергией ϵ_2 ,

частицы № $n_1+n_2+1, \dots, n_1+n_2+n_3$ находятся в состоянии с энергией ϵ_3 и т. д.

Далее, выберем в качестве квазизамкнутой подсистемы все частицы, находящиеся в некотором произвольно выбранном квантовом состоянии с энергией ϵ_k . Все остальные газовые частицы, находящиеся в других энергетических состояниях, при этом образуют некоторый термостат.

Выбор в качестве подсистемы группы частиц, находящихся в данном состоянии, подходит в полном согласии с теми требованиями, которым должна удовлетворять квазизамкнутая подсистема (§ 13). Действительно, в результате столкновений частицы, обладающие энергией ϵ_k , переходят в другие состояния. Наоборот, благодаря тому же механизму в это состояние попадают другие молекулы, ранее имевшие отличную от ϵ_k энергию и принадлежавшие, следовательно, к термостату. Если число молекул, входящих или выходящих из подсистемы в единицу времени, мало по сравнению с числом частиц, в нем находящихся, то можно считать, что взаимодействие между подсистемой и термостатом является слабым. Это условие будет удовлетворено, если столкновения между частицами, вызывающие соответствующие переходы, происходят достаточно редко, т. е. когда газ разрежен. Поскольку взаимодействие подсистемы с термостатом состоит в переходе частиц из подсистемы в термостат и обратно, выбранная нами подсистема представляет пример подсистемы с переменным числом частиц. Отличие ее от общего случая подсистемы с переменным числом частиц и переменной энергией состоит в том, что энергия каждой частицы в подсистеме фиксирована. Однако энергия подсистемы, складывающаяся из энергии всех содержащихся в ней частиц, также, разумеется, изменяется с изменением числа частиц в ней.

Во избежании недоразумений подчеркнем, что сейчас мы говорим не о состояниях реально существующей системы, а о состояниях условно введенной подсистемы. Нашей подсистемой является совокупность частиц с определенной энергией, находящихся в различных местах газа и не связанных между собой, а не какая-либо единая система.

В процессе изменения состояния реальной системы изменяется число частиц, попадающих в состояние с данной энергией ϵ_k . В этом смысле изменяется состояние нашей подсистемы. Энергия подсистемы равна

$$\epsilon = \epsilon_k n_k, \quad (71,1)$$

где n_k — число частиц в подсистеме. Величина ϵ изменяется вместе с изменением n_k .

Для того чтобы полностью характеризовать состояние выбранной нами подсистемы, нужно знать среднее число частиц в подсистеме, т. е. среднее число частиц, находящихся на выбранном нами уровне энергии. Для вычисления можно воспользоваться общей формулой (59,11), дающей среднее число частиц в подсистеме с переменным числом частиц. В нашем специальном случае эту формулу можно существенно упростить. Нам не нужно вести двойного суммирования по возможным значениям энергии и числа частиц, так как в нашей системе значение энергии однозначно определяется числом содержащихся в ней частиц по формуле (71,1). При суммировании по возможным значениям числа частиц в подсистеме мы автоматически производим суммирование по возможным значениям ее энергии. С этим упрощением, в сущности, и был связан сделанный нами выбор подсистемы. Таким образом, среднее число частиц в подсистеме \bar{n}_k выражается формулой

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right)^{n_k} \Omega(n_k), \quad (71,2)$$

где вместо ϵ мы подставили ее выражение по формуле (71,1).

Суммирование в (71,2) ведется по всем возможным значениям числа частиц в подсистеме n_k . Для фактического проведения суммирования в формуле (71,2) необходимо знать явное выражение для статистического веса (числа состояний) $\Omega(n_k)$ состояния системы, когда в ней содержится n_k частиц. В квазиклассической статистике, когда все частицы можно последовательно пронумеровать, состояния нашей системы всегда будут вырожденными, если только она содержит более одной частицы данного сорта. Действительно, если в системе содержится N одинаковых частиц, то она может находиться в различных

состояниях, отличающихся друг от друга перестановкой частиц. Пусть, например, в нашем газе имеются две молекулы № 1 и 2 с энергией ϵ_k . В первом состоянии молекула № 1 находится в точке 1, а молекула № 2 в точке 2, во втором состоянии они переставлены местами. В обоих состояниях энергия подсистемы одинакова и равна $2\epsilon_k$. Таким образом, имеется два состояния системы с энергией $2\epsilon_k$ или, иными словами, состояния системы двукратно вырождены. В общем случае состояния системы, содержащей n_k частиц, являются $n_k!$ — кратно-вырожденными.

Если мы не хотим считать различными состояния, отличающиеся только перестановкой частиц (что заведомо привело бы нас к неправильным выражениям для термодинамических функций), то для Ω следует воспользоваться общей формулой (1,26) и разделить полный объем фазового пространства на число возможных перестановок молекул $n_k!$ и размер ячейки h^3 .

Объем фазового пространства, отвечающего одному квантовому состоянию с энергией ϵ_k , равен, очевидно, h^3 . Поэтому окончательно для $\Omega(n_k)$ получаем

$$\Omega(n_k) = \frac{1}{n_k!}. \quad (71,3)$$

Подставляя выражение (71,3) в формулу (71,2), находим

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k=0}^N \frac{1}{n_k!} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{\theta}} \right)^{n_k}. \quad (71,4)$$

Число частиц, входящих в состав подсистемы n_k , может изменяться от нуля до полного числа частиц в газе N . Однако вероятность того, что все частицы газа соберутся в одно энергетическое состояние, бесконечно мала. Поэтому при n_k , близких к N , члены суммы (71,4) также бесконечно малы и сумма быстро сходится. Мы не совершим поэтому ошибки, если заменим верхний предел N в сумме бесконечностью. Это соответствует добавлению к сумме бесконечно малых слагаемых. При такой замене сумма (71,4) обращается в простой ряд:

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{\theta}} \right)^{n_k} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = e^x, \quad (71,5)$$

где через x мы временно обозначили $e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{\theta}}$. Таким образом,

$$\bar{n}_k = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln e^x = kT \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}}. \quad (71,6)$$

В частности, если состояния молекулы и ее энергия изменяются непрерывным образом, что всегда справедливо в клас-

сической статистике, то вместо данного уровня энергии ϵ_k нужно рассматривать состояния с энергией, лежащей между ϵ и $\epsilon + \delta\epsilon$. При этом вместо числа частиц в данном квантовом состоянии n_k нужно выражение для среднего числа частиц с энергией между ϵ и $\epsilon + \delta\epsilon$, которое мы обозначим через dn . Очевидно,

$$dn = \bar{n} \frac{d\gamma}{h^3} = e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}} \frac{d\gamma}{h^3}, \quad (71,7)$$

где $d\gamma$ — объем фазового пространства, отвечающий энергии между ϵ и $\epsilon + \delta\epsilon$ и $d\gamma/h^3$ — число состояний с этой энергией. Формула (71,7) совпадает с распределением Максвелла в той форме, которая была ему придана в формуле (60,10).

В следующих параграфах мы воспользуемся статистическим распределением (71,2) для получения квантовых законов распределения молекул в идеальном газе.

В заключение заметим, что описанный здесь метод вывода распределения Максвелла — Больцмана часто называется методом ячеек в фазовом пространстве.

§ 72. Квантовые распределения для идеального газа

Как мы только что подчеркнули, из принципа тождественности частиц следует, что нельзя различать между собой отдельные микроскопические частицы — электроны, фотоны, протоны и другие элементарные частицы, а также атомы и молекулы¹⁾.

Последовательно проводя точку зрения тождественности частиц, следует отказаться от нумерации частиц. При этом нельзя больше говорить «о двух состояниях, отличающихся перестановкой двух частиц» или «об $n!$ совпадающих состояниях, отличающихся перестановкой n частиц». Мы должны говорить о «состоянии с энергией ϵ_k , в котором находятся соответственно две частицы или n_k частиц».

Вместо того чтобы указывать состояние всего газа, задав номера частиц, находящихся в различных энергетических состояниях, следует указать число частиц в этих состояниях, т. е. указать, что имеется

n_1 частиц в состоянии с энергией ϵ_1 ,

n_2 частиц в состоянии с энергией ϵ_2 .

¹⁾ В последнем случае тождественны между собой действительно одинаковые атомы или молекулы, которые ведут себя идентично во всех возможных силовых полях. Поэтому атомы или молекулы, отличающиеся по какому-либо признаку, например, содержащие ядра разных изотопов или находящиеся в разных вращательных состояниях, нужно считать частицами совершенно разного сорта.