§ 5. ФУНКЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

5.1. Вероятность состояния и вероятность значения физической величины

В предыдущих параграфах было показано, что микроскопическое состояние системы определяется при классическом подходе положением изображающей точки в фазовом пространстве, а в квантовом случае — набором квантовых чисел всех микрочастиц. С течением времени положение изображающей точки в фазовом пространстве (или набор квантовых чисел) изменяется, если система переходит из одного микросостояния в другое. При этом различные параметры системы изменяют свои значения в зависимости от микросостояния системы.

Статистические закономерности в системе проявляются прежде всего в том, что имеют место различные вероятности различных микросостояний, а вместе с ними вероятности для значений физических величин, описывающих всю систему в целом.

Пусть имеется дискретный ряд состояний системы (это соответствует квантовому уровню ее рассмотрения). За большой период времени T система проходит много раз через все состояния, находясь некоторое время в каждом из них. Обозначим через t_i время пребывания в i-м состоянии. Тогда

$$W_i = \lim_{T\to\infty} \frac{t_i}{T} \tag{5.1}$$

есть вероятность этого состояния. Совокупность чисел W_i образует распределение вероятностей для состояний системы.

Пусть i-му состоянию отвечает значение L_i величины L. Тогда соотношение (5.1) определяет также и закон распределения вероятностей для значений величины L.

Введем понятие статистического ансамбля систем. Вместо одной системы можно наблюдать большое число (в пределе — бесконечное) таких одинаковых систем. Причем каждая из них будет находиться в одном из возможных для исследуемой системы микросостояний. Нас будет интересовать, как часто среди членов ансамбля встречаются объекты, представляющие какое-нибудь микросостояние изучаемой системы. Обозначим через n_i число систем в i-м квантовом состоянии и через N число членов ансамбля. Тогда вероятность обнаружить какую-нибудь систему в заданном состоянии будет равна

$$W_i = \lim_{N\to\infty} \frac{n_i}{N}. \tag{5.2}$$

Предполагается, что *закон распределения вероятностей для ансамбля систем будет тем же, что и для временной последовательности состояний одной системы.* Это положение известно под названием эргодической гипотезы и составляет один из исходных принципов статистического метода. Существенно, что исследование ансамбля систем на основе законов механики (классической или квантовой) позволяет найти вид статистического распределения (5.2).

В классической физике непрерывная последовательность состояний характеризуется значениями обобщенных координат и обобщенных импульсов. Обозначим через $dW(q, p)$ вероятность того, что указанные переменные примут значения от q до $q + dq$ и от p до $p + dp$ соответственно. В то же время $dW(q, p)$ есть вероятность того, что изображающая точка в фазовом пространстве попадет в элемент объема $d\Gamma = dqdp$ вблизи фазовой точки с координатами (q, p).

Вместо формулы (5.1) в классической статистике используется выражение

$$dW(q, p) = \lim_{T \to \infty} \frac{dt}{T},$$

где dt — время нахождения изображающей точки в элементарном фазовом объеме $d\Gamma$. Классическим аналогом соотношения (5.2) является выражение

$$dW(q, p) = \lim_{N \to \infty} \frac{dN}{N},$$

где dN — число систем, членов статистического ансамбля, фазовые координаты которых лежат в интервалах от q до $q + dq$ и от p до $p + dp$.

Введем плотность вероятности $\rho(q, p)$. Тогда

$$dW(q, p) = \rho(q, p)\, d\Gamma. \tag{5.3}$$

Физическая величина $\rho(q, p)$ играет фундаментальную роль при статистическом описании системы, так как она определяет распределение вероятностей для значений переменных q и p, задающих состояние системы. Именно эту величину называют функцией статистического распределения, нахождение этой функции — главная задача статистической физики. При известной функции $\rho(q, p)$ можно определить состояние и поведение системы как макроскопического целого.

Вероятности для значений любой физической величины находятся с помощью распределения (5.3), так как в классической физике всякая величина есть некоторая функция обобщенных координат и импульсов: $L = L(q, p)$.

5.2. Макроскопические величины как средние значения по состояниям

Зная функцию распределения вероятностей микроскопических состояний, можно вычислить средние значения физических величин — макроскопические характеристики системы. Если имеется дискретный ряд состояний, при которых величина L принимает значения L_i с вероятностью W_i, то среднее значение определяется соотношением

$$\overline{L} = \sum_i L_i W_i. \tag{5.4}$$

Сумма берется по всем допустимым квантовым состояниям системы. При этом распределение вероятностей W_i должно быть нормировано условием

$$\sum_i W_i = 1. \tag{5.5}$$

Для непрерывной величины в классической статистической физике, учитывая определяющее соотношение (5.3), получим:

$$\bar{L} = \int L(q, p)\, \rho(q, p)\, d\Gamma. \tag{5.6}$$

Интеграл берется по всему фазовому пространству. Функция статистического распределения $\rho(q, p)$ нормирована условием

$$\int \rho(q, p)\, d\Gamma = 1. \tag{5.7}$$

Физический смысл равенств (5.5) и (5.7) состоит в реализации какого-то из возможных состояний системы как достоверного события.

Микросостояния с течением времени изменяются, и это приводит к изменению физических характеристик системы. Соответствующие им значения макроскопических величин, т. е. средние значения величин, не равны «мгновенным» значениям.

Для количественной оценки отклонений от среднего вводится квадратичная флуктуация (среднеквадратичное отклонение):

$$\delta_L = \sqrt{\overline{(L - \bar{L})^2}}. \tag{5.8}$$

Чем меньше квадратичная флуктуация, тем ближе среднее значение к мгновенным. Это означает, что большие отклонения L от $\bar{L}$ встречаются редко и они маловероятны. Значение отклонений от среднего характеризуется относительной флуктуацией:

$$\eta_L = \frac{\delta_L}{\bar{L}}. \tag{5.9}$$

Относительная флуктуация аддитивной величины для системы, состоящей из N независимых подсистем, может быть малой, если число частей достаточно велико. Как показано в § 1.6,

$$\eta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Это соотношение является частным случаем общей закономерности: статистический метод применим лишь к системам, состоящим из большого числа частиц. Для таких систем средние значения величин объективно характеризуют состояние системы: ввиду малости флуктуаций они могут быть приняты за истинные значения.

5.3. Квазинезависимые подсистемы

Разделим систему на части, слабо взаимодействующие между собой. При определенных условиях это могут быть отдельные атомы или молекулы или подсистемы, содержащие большое число микрочастиц. Важно, чтобы выделенные подсистемы были квазинезависимыми, т. е. энергия их взаимодействия в среднем была мала по сравнению с энергией отдельной подсистемы. Иными словами, должно выполняться условие (4.4), необходимое для применения статистического метода.

Слабое взаимодействие позволяет считать такие подсистемы еще и квазизамкнутыми. Это означает, что спектр допустимых состояний каждой из них можно определить, полагая подсистему изолированной от других частей системы.

Взаимодействие вынуждает подсистемы переходить из одних дозволенных состояний в другие. Чрезвычайно сложный и запутанный характер взаимодействий между многочисленными подсистемами позволяет рассматривать попадание любой из них в то или иное состояние как случайное событие. При этом в течение небольших промежутков времени вследствие слабости взаимодействия микросостояние каждой подсистемы не зависит от остальных. Микроскопические состояния подсистем оказываются статистически не зависимыми по отношению друг к другу. Это означает, что вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояний подсистем:

$$W = W_1 W_2 \ldots \tag{5.10}$$

или

$$\rho = \rho_1 \rho_2 \ldots, \tag{5.11}$$

если через ρ обозначить плотность вероятности для непрерывного ряда состояний (см. § 1.2 и § 1.4).

С течением времени даже при сколь угодно слабом взаимодействии установится определенное распределение подсистем по состояниям. Статистическая физика в общем случае рассматривает системы, состоящие из большого числа квазинезависимых подсистем. Ее первоочередной задачей является установление вида функции статистического распределения для одной подсистемы или для всей системы в целом. С помощью этой функции можно решить следующие задачи:

1. Найти среднее число подсистем, находящихся в некотором состоянии.

2. Найти среднее значение величины, характеризующей состояние всей системы или ее отдельной подсистемы.

3. Найти отклонения величин от их средних значений.

Заметим, что в случае подсистемы, состоящей из малого числа микрочастиц, средние значения величин могут значительно отличаться от мгновенных. Для макроскопических по размерам подсистем они весьма близки к мгновенным значениям.

5.4. Состояние статистического равновесия

Рассмотрим произвольную газовую систему. В общем случае плотность газа в разных точках системы будет неодинаковой. Имеется различие и в законе распределения частиц по модулю и направлению скорости. Но, как показывает опыт, с течением времени плотность газа в системе выравнивается, устанавливается единое распределение частиц по скоростям, благодаря чему приобретают одно и то же значение во всех точках объема и другие макроскопические характеристики: давление, температура и т. д.

Аналогичные явления происходят во всех макроскопических системах. Для описания произвольного состояния разделим всю систему на малые по размерам объемы, но содержащие еще большое число частиц. Взаимодействие между микрочастицами практически мгновенно приводит к определенному распределению по координатам и скоростям в пределах каждого такого объема. Однако функции распределения в различных точках пространства, занимаемого системой, вообще говоря, будут не одни и те же. Кроме того, они изменяются со временем.

Макроскопически это проявится в том, что термодинамические характеристики вещества окажутся не одинаковыми во всех точках и не постоянными. Действительно, средние значения одной и той же величины не совпадают, если вычисления производить с различными распределениями вероятностей, и они будут изменяться со временем, если функция распределения зависит от времени.

Опыт показывает, что всякая ограниченная по размерам и замкнутая макросистема рано или поздно переходит в так называемое равновесное состояние, в котором отсутствуют любые макроскопические движения в системе и имеет место постоянство всех макроскопических характеристик. Причем для изолированной системы ряд параметров состояния: давление, температура и другие — оказываются одинаковыми во всех точках. Процесс перехода к равновесию называется релаксацией. Для многих, особенно небольших по размерам, систем время релаксации мало. Например, для газов в нормальных условиях оно может составлять миллионные доли секунды.

Процесс релаксации происходит самопроизвольно, и после установления равновесия система сама собой из него не выходит. Таким образом, переход к равновесию оказывается необратимым. Сказанное характерно для всех тел. Эти факты лежат в основе одного из важнейших положений статистической физики, которое называется вторым началом термодинамики. (Его строгая формулировка будет дана в дальнейшем.)

Согласно положениям статистической физики все макроскопические характеристики суть средние по распределению вероятностей для микросостояний системы. Поэтому постоянство термодинамических величин и одинаковость их значений во всех точках системы означают наличие единой для всех подсистем и стационарной, т. е. независящей от времени, функции статистического распределения. Мы увидим далее, что существуют достаточно простые и универсальные равновесные распределения, пригодные для всех систем. Это позволяет детально исследовать равновесные макроскопические системы.

Исследование неравновесных систем методами статистической физики хотя и возможно, но очень сложно. Эти вопросы будут затронуты в последней главе курса. Основное же внимание уделяется более простым объектам: системам, находящимся в статистическом равновесии.

Если неравновесную систему разбить на ряд равновесных квазизамкнутых и квазинезависимых подсистем, то неравновесный объект можно исследовать на основе сведений, известных о равновесных системах. При этом удается сделать важные заключения о поведении неравновесных систем, в частности о направлении процессов изменения их состояния.

Указанный метод позволяет изучать процесс перехода от одного макросостояния к другому. Попадание неравновесной системы в то или иное состояние рассматривается как случайное событие, имеющее определенную вероятность осуществления. При таком подходе наибольшая вероятность приписывается состоянию равновесия. С точки зрения статистической физики равновесное состояние является самоустанавливающимся и самоподдерживающимся потому, что вероятность его реализации много больше, чем всех других макроскопических состояний.

§ 6. ЗАКОНЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1. Теорема Лиувилля и зависимость функции распределения от энергии

Ранее говорилось, что функция статистического распределения играет фундаментальную роль для статистических задач. Существует несколько общих положений, ограничивающих вид функции распределения. К их изучению мы и приступаем. Но предварительно необходимо отметить важную особенность статистической физики: ее основные закономерности сравнительно мало зависят от конкретных свойств частиц и от характера их взаимодействия, в частности от того, классический или квантовый характер имеет движение микрочастиц. Это свидетельствует о наличии особого рода закономерностей, появляющихся в системах из большого числа частиц, которые и называются статистическими, о качественном их своеобразии. В то же время возникает возможность параллельного использования классического и квантового подхода в ряде случаев (чем мы и будем пользоваться в дальнейшем, оговаривая специфику и особенности классического и квантового распределений, когда в этом будет необходимость).

Предположим, что в течение длительного времени наблюдается некоторая система, являющаяся малой частью какой-то большой замкнутой системы. Разделим указанный отрезок времени на малые одинаковые интервалы Δt. В фазовом пространстве системы отметим точки, соответствующие состояниям системы в моменты, отстоящие на Δt друг от друга. Совокупность полученных точек распределится в фазовом пространстве с плотностью, пропорциональной в каждой точке значению функции распределения $\rho(q, p)$ (см. § 5.1).

Допустимо и другое толкование физического смысла этого множества точек. Можно считать, что они отображают состояние систем, входящих в статистический ансамбль в некоторый момент времени.

Пусть каждая система, входящая в ансамбль, изменяет свое состояние со временем, отображая некоторое движение реальной системы. Изображающие точки при этом перемещаются в фазовом пространстве. Все члены ансамбля суть копии одной системы. Изменение их состояния представляет собой одно и то же механическое движение,