

равновесных 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,

происходящее с исследуемой системой, но взятое при разных начальных условиях.

Для равновесных систем функция статистического распределения $\rho(q, p)$ не зависит от времени явно. Это значит, что в любом месте фазового пространства плотность фазовых точек не изменяется со временем.

Формально движение всех фазовых точек можно рассматривать как движение «молекул газа» в $2f$ -мерном пространстве и применить к нему известное уравнение непрерывности, выражающее собой сохранение общего числа частиц (в данном случае — фазовых точек).

Уравнение непрерывности имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (6.1)$$

Обобщение операции дивергенции на многомерное пространство есть

$$\sum_i \frac{\partial a_i}{\partial x_i}.$$

В данном случае $i = 1, 2, \dots, 2f$, а координаты x_i совпадают с обобщенными координатами q_i и обобщенными импульсами p_i системы. Производные \dot{q}_i и \dot{p}_i являются компонентами вектора «скорости» фазовых точек. Уравнение непрерывности для газа фазовых точек принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\} = 0.$$

Поскольку $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, то отсюда следует:

$$\sum_{i=1}^f \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right\} = 0.$$

Выполняя дифференцирование и группируя члены, получим:

$$\sum_{i=1}^f \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (6.2)$$

Согласно (3.1) имеем:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Как следствие второе слагаемое в (6.2) обращается в нуль. Тогда приходим к соотношению

$$\sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (6.3)$$

А это означает, что функция статистического распределения постоянна вдоль траекторий изображающих точек в фазовом пространстве.

Таково содержание теоремы Лиувилля. Обсудим его подробнее. Равенство нулю полной производной от плотности газа фазовых точек по времени означает, что если перемещаться вдоль фазовой траектории вместе с какой-нибудь фазовой точкой, то значения функции $\rho(q, p)$ будут постоянными на всем пути следования. Другими словами: при движении с потоком изображающих фазовых точек его плотность не изменяется.

Это свойство фазовой плотности используется для вывода важного следствия из теоремы. Выделим dn фазовых точек, расположенных в момент времени t_1 в элементе объема $d\Gamma_1$. С течением времени все эти точки перейдут в другой малый объем $d\Gamma_2$. По определению фазовой плотности можно записать $dn = \rho_1 d\Gamma_1 = \rho_2 d\Gamma_2$. Согласно (6.3) $\rho_1 = \rho_2$. Отсюда следует равенство $d\Gamma_1 = d\Gamma_2$. Заметим, что теорема Лиувилля не запрещает изменение формы объема, заключающего в себе некоторое число движущихся фазовых точек, но сам объем остается постоянным. Таким образом, «газ» фазовых точек является несжимаемым.

Доказанная теорема (6.3) есть следствие законов классической механики, которые управляют движением микрочастиц в системе. Она до некоторой степени ограничивает вид функции распределения (5.3): физическая величина $\rho(q, p)$ является интегралом движения и поэтому может непосредственно зависеть только от таких параметров, которые сами являются интегралами механического движения системы.

Для двух квазинезависимых подсистем $\rho = \rho_1 \rho_2$, откуда следует, что

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2,$$

т. е. логарифм функции статистического распределения есть аддитивный интеграл движения. Но таких интегралов всего семь: энергия E , три проекции импульса \vec{p} и три проекции момента импульса \vec{L} . Если еще учесть, что импульс и момент импульса относятся к движению системы как целого, а в статистической физике рассматривается только внутреннее движение в системе, то оказывается, что функция статистического распределения зависит непосредственно от единственной переменной — энергии системы:

$$\rho = \rho(E(q, p)). \quad (6.4)$$

Можно доказать, что этот результат справедлив и для квантового случая: вероятность микросостояния системы определяется только значением ее энергии, т. е.

$$W_i = W_i(E). \quad (6.5)$$

По существу, в (6.4) и (6.5) содержится вся информация, которую можно получить из законов механики. Детальный анализ показывает, что для установления окончательного вида распределения необходимы дополнительные предположения, не сводящиеся к механическим.

6.2. Микроканоническое и каноническое распределения

Вид функции статистического распределения задается аксиомой, постулатом статистической физики, имеющим свое оправдание в том, что все следствия из него подтверждаются экспериментально. При этом различают два подхода. При первом рассматривается ансамбль, состоящий из одинаковых систем с равными энергиями, т. е. рассматривается вероятность различных состояний замкнутой системы, находящейся в равновесии. Ансамбль в этом случае называют микроканоническим и распределение — микроканоническим. При втором подходе рассматривается ансамбль из квазинезависимых подсистем замкнутой системы, находящейся в состоянии равновесия. Члены ансамбля различаются и по энергии, т. е. изучаются вероятности микросостояний квазинезависимой подсистемы при разных энергиях. Ансамбль в этом случае называют каноническим и распределение — каноническим.

Постулат о микроканоническом распределении гласит: *все микросостояния равновесной замкнутой системы являются равновероятными*. Согласно микроканоническому распределению система за большой промежуток времени пройдет все доступные для нее микросостояния. В среднем время пребывания системы в любом микросостоянии одно и то же. Эта новая формулировка микроканонического распределения эквивалентна ранее приведенной в силу эргодической гипотезы.

Выразим микроканоническое распределение в классической статистической физике математической формулой. Геометрическое место точек, соответствующих всем возможным состояниям системы с фиксированной энергией E_0 , определяется уравнением $E_0 = E(q, p)$. Точки заполняют некоторую поверхность в фазовом пространстве. Плотность вероятности должна быть отлична от нуля на этой фазовой поверхности и равна нулю в остальных точках фазового пространства. Учтем, кроме этого, что функция статистического распределения представляет собой плотность вероятности, отнесенную к объему фазового пространства. Тогда становится ясным, что микроканоническое распределение следует записать так:

$$\rho(q, p) = \text{const } \delta(E_0 - E(q, p)), \quad (6.6)$$

где символ δ обозначает δ -функцию Дирака. При вычислении средних с функцией (6.6) вклад в интеграл (5.6) вносят только точки поверхности постоянной энергии $E(q, p) = E_0$.

Выше установлено, что для подсистемы, как части замкнутой системы, $\ln \rho$ есть аддитивная функция энергии. Но существует единственный способ удовлетворить требованию аддитивности, выбирая для $\ln \rho$ линейную зависимость

$$\ln \rho = \alpha + \beta E(q, p),$$

где α и β — постоянные, причем β одинакова для всех членов ансамбля. Потенцируя, получим:

$$\rho = e^\alpha e^{\beta E(q, p)},$$

или, вводя новые обозначения констант, окончательно запишем:

$$\rho = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q, p)}{\Theta}}; \quad dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q, p)}{\Theta}} d\Gamma. \quad (6.7)$$

Эта формула выражает классическое каноническое распределение Гиббса.

Может показаться, что распределение Гиббса (6.7) выведено из механики без дополнительных принципиальных предположений. Однако это не так: распределение (6.7) опирается на те же аксиоматические положения, что и микроканоническое распределение: вероятность состояния подсистемы определяется энергией только при условии равновероятности всех микросостояний с одной и той же энергией.

В основу статистической физики может быть положено как микроканоническое, так и каноническое распределение. В теоретических рассуждениях удобно исходить из свойств замкнутой системы, как относительно более простого объекта. Поэтому в дальнейшем изложении, как это обычно и делается, мы будем считать основным постулат о микроканоническом распределении. Каноническое же распределение будет заново выведено из микроканонического и детально проанализировано в § 7.

Остановимся еще на качественном сходстве обоих типов распределений. Если каноническое распределение описывает макроскопическую систему, то для него характерна острота пика, означающая концентрацию наиболее часто реализующихся микросостояний около некоторого значения энергии ($E_{н,в}$ на рис. 6). Ширина пика обычно настолько мала по сравнению с высотой, что его можно сравнивать с δ -функцией микроканонического распределения (см. рис. 7).

Оба распределения на практике дают совпадающие результаты. Различие между ними проявляется только в вопросе о флуктуациях энергии. Для микроканонического распределения $\delta_E = 0$, для канонического — малая, но конечная величина.

6.3. Термодинамическая вероятность, или статистический вес макросостояния системы. Статистическое определение энтропии

Как уже говорилось, состояние статистического равновесия достигается замкнутой системой самопроизвольно, как результат движения и взаимодействия микрочастиц ее составляющих. Можно рассматривать процесс перехода системы в равновесное состояние как последовательность ряда неравновесных макроскопических состояний с одинаковой энергией, но с различными другими

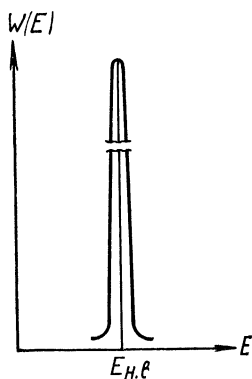


Рис. 6 Условный график канонического распределения

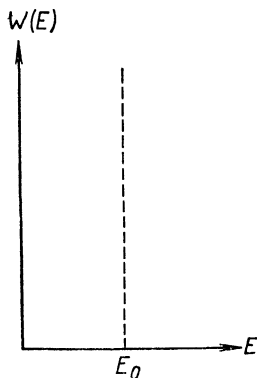


Рис. 7 Условный график микроканонического распределения

параметрами, например непостоянной по объему плотностью, температурой и т. д. Необходимо найти такую макроскопическую величину, которая характеризовала бы отклонение состояния системы от равновесного и описывала бы направленность процессов в замкнутой системе.

Прежде всего заметим, что всякому макросостоянию соответствует свой набор микросостояний, с ним совместимых. Например, если газ сосредоточен на одной половине сосуда, то невозможны микросостояния, когда хотя бы одна молекула находится в другой половине.

Назовем термодинамической вероятностью макроскопического состояния величину, равную числу микросостояний системы (не обязательно равновесной), посредством которых данное макросостояние осуществляется. Обозначим термодинамическую вероятность через W_T .

$$W_T = \Omega. \quad (6.8)$$

Число микросостояний Ω называется еще статистическим весом макросостояния. Как правило, эта величина принимает очень большие значения. Термодинамическую вероятность обычно не нормируют на единицу.

Если исходить из допущения равновероятности всех микросостояний произвольной изолированной системы, то справедливо утверждение: вероятность осуществления макроскопического состояния системы пропорциональна числу микросостояний, с ним совместимых:

$$W \sim \Omega. \quad (6.9)$$

В самом деле, произвольную систему можно разбить на множество квазинезависимых подсистем, каждая из которых в некотором приближении является равновесной. На основании постулата о микроканоническом распределении все микросостояния любой подсистемы считаются равновероятными.

Какое-нибудь микросостояние всей системы получаем, задав определенные микросостояния подсистем. По теореме умножения вероятностей вероятность данного микросостояния всей системы равна произведению вероятностей для микросостояний подсистем. В наших условиях все такие произведения численно равны, что означает равную вероятность всех микросостояний системы.

Отсюда вытекает следствие. В хаотической смене микросостояний проявляется закономерность: система будет дольше находиться в тех макроскопических состояниях, которые обеспечиваются большим числом микросостояний. Из всех возможных одни макросостояния будут наблюдаться чаще, другие — реже. Поэтому отношения термодинамических вероятностей (или статистических весов) макросостояний несут информацию о вероятностях их реализации.

Проведенные рассуждения относятся к дискретным состояниям, соответственно к дискретным уровням энергии. Однако их можно обобщить и на непрерывный ряд состояний. С помощью формулы (4.8) можно найти число квантовых состояний для какого-то интервала изменения непрерывных классических параметров:

$$\Delta W_{\tau} = \Delta \Omega = \frac{\Delta \Gamma}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Отсюда видно, что в классической области мерой термодинамической вероятности является фазовый объем $\Delta \Gamma$, отвечающий определенному непрерывному множеству микросостояний классической системы, совместимых с данным макросостоянием.

Указанные определения вероятности макросостояния распространяются на квазизамкнутые системы, энергия которых изменяется в очень узких пределах (от E до $E + \Delta E$) и практически считается точно заданной.

Поясним понятие термодинамической вероятности на примере идеального газа. При прочих равных условиях $\Delta \Gamma \sim V^N$ [см. (3.12)]. Если принять вероятность состояния, при котором газ заполняет весь объем, за 1, то вероятность состояния, при котором газ заполняет половину объема, равна $\frac{1}{2^N}$. Если $N = 4$, то $W\left(\frac{V}{2}\right) = 1/16$. В системах с малым числом частиц переход газа в одну половину сосуда должен наблюдаться часто. Однако при $N = 10^{19}$ $W\left(\frac{V}{2}\right) = 1/2^{10^{19}}$, а это практически нуль.

Даже малые отклонения от состояния, в котором газ занимает весь объем, имеют ничтожно малую вероятность, а поэтому фактически не реализуются в природе. Рассмотрим случай, когда заполнено 0,999999 объема. Вероятность такого состояния $W = (1 - 10^{-6})^N$. Учигывая, что

$$\ln(1 - 10^{-6})^N = N \ln(1 - 10^{-6}) \approx -10^{-6}N,$$

получаем:

$$W \approx e^{-10^{-6}N} = e^{-10^{13}}.$$

Таким образом, для систем, состоящих из большего числа частиц, существует макросостояние, которое осуществляется как достоверное. Вероятность же всех других состояний с той же степенью точности можно считать равной нулю. Естественно, что любая замкнутая система самопроизвольно переходит в указанное состояние и практически никогда сама по себе из него не выходит. В равновесном состоянии термодинамическая вероятность максимальна. Характерно, что наибольшая вероятность свойственна именно тому макросостоянию, при котором достигается полная однородность системы во всех возможных отклонениях.

Внутреннее движение при равновесии не прекращается. Однако смена микросостояний происходит таким образом, что макроскопическое состояние остается неизменным. Снова обратимся к идеальному газу. Для замкнутой системы смене состояний соответствует движение фазовой точки по фазовой поверхности постоянной энергии. Любые перемещения изображающей точки не должны выходить за пределы зоны, соответствующей равновесному состоянию. Это легко увязать с равной вероятностью любых микросостояний. Представим себе, что

мы стреляем по мишени с равной вероятностью попасть в любую точку. На мишени есть зона, которая, скажем, в $2^{10^{19}}$ раз превосходит по площади все остальные. Ясно, что в нее и будут попадать практически все пули.

Вернемся к термодинамической вероятности. Если одна из двух независимых систем может находиться в любом из Ω_1 микросостояний, а вторая — в любом из Ω_2 микросостояний, то число микросостояний объединенной системы равно $\Omega_1\Omega_2$. Поэтому для нее $W_T = W_T^1 W_T^2$. Таким образом, термодинамическая вероятность мультипликативна для независимых систем.

В расчетах удобнее применять аддитивную величину, каковой является логарифм W_T . Величина

$$S = k \ln W_T \quad (6.10)$$

называется энтропией системы, k — постоянная Больцмана. Она равна $k = 1,380622 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ (см. § 16.2).

При переходе к непрерывному спектру величин необходимо говорить об интервале состояний системы. Так, энтропия для полосы энергий шириной ΔE определяется формулой

$$S_{\Delta E} = k \ln \Delta W_T = k \ln \frac{d\Omega}{dE} \Delta E,$$

где $\Omega(E)$ — число состояний при всех энергиях от 0 до E . Учитывая объем ячейки в фазовом пространстве, приходящийся на одно квантовое состояние, имеем:

$$\Omega(E) = \frac{\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^f}$$

и

$$S_{\Delta E} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} \frac{\Delta E}{(2\pi\hbar)^f}.$$

В классической статистике для заданной энергии системы полагают:

$$S_{\text{кл}} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} + \text{const.} \quad (6.11)$$

Поэтому энтропия $S_{\text{кл}}$ всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной.

Предоставленная самой себе замкнутая система будет переходить от менее вероятных состояний к более вероятным макроскопическим состояниям, пока не достигнет наиболее вероятного, равновесного состояния. В то же время будет расти энтропия системы. В равновесии она имеет максимум.

§ 7. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

7.1. Вывод канонического распределения из микроканонического

Каноническое распределение может быть выведено из микроканонического.