

Мы видим, что хотя термодинамика в основу своих рассуждений кладет постулат, устраняющий возможность учета флуктуаций, постулат, заведомо неверный с точки зрения статистики, тем не менее все выводы термодинамики практически сохраняют свою полную применимость и важность, так как они относятся к объектам, построенным из большого числа молекул, для которых, при теоретической возможности флуктуаций, практически с этими флуктуациями можно не считаться.

#### 5.4. Определение термодинамической вероятности по методам Больцмана, Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Обратимся к обзору способов вычисления термодинамической вероятности, т. е. способов подсчета микросостояний, посредством которых данное макросостояние может быть реализовано. Здесь нет единства в трудах различных авторов. В зависимости от принятой методики подсчета микросостояний, охватываемых данным макросостоянием, статистика разветвляется на статистику *классическую* и на статистику *квантовую*. Другое деление статистики, также по методам подсчета термодинамической вероятности, заключается в следующем: мы имеем, с одной стороны, *комбинаторную статистику* — метод Больцмана, с другой стороны, — *метод ансамблей*, предложенный и развитый Гиббсом.

В комбинаторной статистике для подсчета микросостояний пользуются непосредственно законами теории вероятности. Здесь существует разный подход к *пониманию возможных и различимых микросостояний* и в связи с этим имеются три выражения для термодинамической вероятности: 1) Больцмана, 2) Бозе — Эйнштейна и 3) Ферми — Дирака. Для пояснения различия в подсчете микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние, прибегнем к наглядной аналогии.

Удобнее всего, как обычно и делают в комбинаторной статистике, представлять состояние отдельной молекулы положением ее в той или иной ячейке в шестимерном пространстве координат и импульсов. Представим, что аналогом такого фазового пространства является аудитория, аналогом ячеек — отдельные ряды этой аудитории, аналогом частиц — слушатели. По Больцману, макросостояние задается указанием числа частиц  $N_1, N_2, N_3, \dots$ , находящихся в первой, во второй, в третьей и т. д. фазовых ячейках, при этом, что важно, перестановки молекул из одной ячейки в другую ячейку отвечают одному и тому же макросостоянию, но представляют собой различные микросостояния. Стало быть, если ячейками являются ряды, а слушатели символизируют частицы, то какое-либо макросостояние будет задано указанием, что, например, в первом ряду слушателей имеется 10, во втором ряду 15, в третьем 20 и т. д. Очевидно, что 10 человек в первом ряду могут рассесться по-разному, но такие перемены мест не учитываются как новое микросостояние, потому что это — аналог перемещения частиц внутри одной фазовой ячейки. Но если какой-либо слушатель из первого ряда пересядет в другой ряд, с тем чтобы один из слушателей этого ряда занял его место, то такое перемещение, не нарушая заданного макросостояния, должно учитываться как отдельное микросостояние.

Для большей ясности возьмем меньшее число объектов, скажем, шесть частиц в двух ячейках (табл. 4). Каково может быть здесь число макросостояний и сколько микросостояний отвечает каждому макросостоянию? В первом столбце расположим число частиц, имеющих в первой ячейке, во втором — число частиц, находящихся во второй ячейке.

Таким образом, если имеются шесть частиц и они распределяются между двумя ячейками, то в понимании Больцмана можно иметь семь макросостояний. Каждому из них отвечает некоторое число микросостояний. Первому и второму макросостояниям может отвечать только одно микро-

Количество макро- и микросостояний для системы из шести частиц

Макросостояния	Число частиц в ячейках		Число микросостояний		Макросостояния	Число частиц в ячейках		Число микросостояний	
	в первой	во второй	по Больцману	по Бозе		в первой	во второй	по Больцману	по Бозе
Первое . . . . .	6	0	1	} 2	Пятое . . . . .	4	2	15	} 2
Второе . . . . .	0	6	1		Шестое . . . . .	2	4	15	
Третье . . . . .	5	1	6	} 2	Седьмое . . . . .	3	3	20	1
Четвертое . . . . .	1	5	6						

состояние, потому что перемещения внутри ячейки не идут в счет как отдельные микросостояния, а переместить частицы из одной ячейки в другую мы не можем, так как во второй ячейке ноль частиц. Для третьего и четвертого макросостояний возможно по шести перемещений из одной ячейки в другую. В нашем аналоге было бы, что один слушатель сидит в первом ряду и пять слушателей — во втором; очевидно, может быть сделано шесть перемещений. Для пятого и шестого макросостояний число микросостояний будет равно 15 и, наконец, для седьмого 20.

В статистике, построенной по методу Больцмана, числа микросостояний, отвечающие данному макросостоянию, обычно называют *комплексиями*; они же определяют собой термодинамическую вероятность каждого данного макросостояния. При распределении шести частиц по двум ячейкам наиболее вероятным, по Больцману, оказывается последнее, седьмое, распределение, когда в каждой ячейке находится поровну частиц. Как мы увидим, трактовка макро- и микросостояний по Бозе — Эйнштейну и Ферми — Дираку приводит к другим результатам.

Если в рассматриваемой системе общее число молекул есть  $N$ , то число всех возможных перестановок мест этих молекул с учетом как тех, когда одна молекула переходит из одной ячейки в другую, так и тех, когда меняются местами молекулы, находящиеся в одной ячейке, — по теории сочетаний равно произведению натурального ряда чисел от единицы до  $N$  ( $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N = N!$ ). Для определения термодинамической вероятности мы должны исключить все те перестановки, которые могут быть получены обменом мест молекул внутри каждой ячейки. Таких перестановок внутри первой ячейки может быть сделано  $N_1!$ , внутри второй ячейки  $N_2!$  и т. д. Все эти перестановки входят в  $N!$  Очевидно, что для получения термодинамической вероятности по Больцману нужно  $N!$  разделить на произведение  $N_1! N_2! \dots$  Таким образом получаем следующее выражение:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (5.5)$$

Термодинамически равновесное состояние является наименее вероятным. Как будет показано в следующем разделе данной главы, для газа наименее вероятным распределением частиц по фазовым ячейкам в аспекте классической статистики является то состояние, когда молекулы газа занимают предоставленный им объем с равномерной плотностью и когда скорости молекул распределены по известному закону Максвелла

$$n_c = A \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mc^2}{kT}\right) c^2 dc, \quad (5.6)$$

где  $n_c$  — число молекул со скоростями от  $c$  до  $c + dc$ ,  $k$  — Больцмановская постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $m$  — масса молекулы и  $A$  — константа ( $A = n4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3}$ , где  $n$  — общее число молекул).

В случае наличия поля тяжести или иного поля сил наиболее вероятное распределение молекул газа, как мы увидим, определяется  $e$ -теоремой Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Phi - \Phi_0}{kT}\right), \quad (5.7)$$

где  $n$  и  $n_0$  — числа молекул в единице объема в тех участках газа, в которых молекула газа имеет потенциальную энергию  $\Phi$  и соответственно  $\Phi_0$  («барометрическое распределение»).

Больцмановское понимание микросостояния не является единственным. Ему можно противопоставить трактовки микросостояния по Бозе и Эйнштейну и по Ферми и Дираку. Чтобы разобраться в существе вопроса, мы должны прежде всего выяснить, какую роль в расчете вероятности играет объем  $H$  ячеек в фазовом пространстве. Оказывается, что если производить подсчет термодинамической вероятности и энтропии по формуле Больцмана, то размер ячейки хотя и сказывается на результате, но влияет только на аддитивную постоянную энтропии, так что, если сопоставлять рассматриваемое состояние с некоторым стандартным состоянием  $0$

$$S - S_0 = k \ln \frac{W}{W_0}, \quad (5.8)$$

то отношение  $W/W_0$  и прирост энтропии  $S - S_0$  при переходе из стандартного состояния в рассматриваемое от размера фазовой ячейки не зависят. Поэтому (поскольку классическая статистика иллюстрирует обычные формулы термодинамики без учета следствий, получаемых из теплового закона Нернста) проблема величины фазовой ячейки для классической статистики несущественна.

Иначе дело обстоит, когда мы переходим к квантовой теории. Там по принципиальным соображениям фазовой ячейке должен быть приписан вполне определенный размер. Фазовая ячейка должна быть взята весьма малой, имеющей объем  $H = h^3$ . В связи с этим возникает трудность, которая, как мы увидим, и приводит к необходимости новой трактовки микросостояния.

Пусть имеется некоторый объем газа, содержащий определенное число молекул, и состояние каждой молекулы изображается точкой в шестимерном фазовом пространстве. Очевидно, что при нагревании газа объем фазового пространства, допустимый для каждой данной молекулы, будет расти в связи с тем, что будет расти ее энергия. Таким образом, для высоких температур число ячеек в фазовом пространстве окажется значительно превышающим общее число молекул. Если повышать температуру еще выше, то доминирующими распределениями окажутся такие, когда большая часть ячеек пуста, а в наиболее «счастливых» фазовых ячейках находится по одной молекуле. Очевидно, что эта температура тела будет достигнута тем скорее, чем меньше объем фазовой ячейки. Но когда число фазовых ячеек благодаря увеличению энергии системы значительно превышает число молекул и в большинстве фазовых ячеек оказывается нуль молекул, а в других одна молекула, то термодинамическая вероятность состояния становится равной  $N!$ . Действительно, в этом случае числа  $N_1, N_2, N_3, \dots$  — или единицы или нули; стало быть, знаменатель выражения (5.5) превращается в единицу (следует помнить, что  $0! = 1$ ); термодинамическая вероятность становится равной  $N!$  и, следовательно, энтропия оказывается не зависящей от температуры. Чтобы преодолеть эту принципиальную трудность, возникшую

при пересмотре статистики на основе квантовой теории в связи с малой величиной фазового объема, нужно внести существенное изменение в подсчет микросостояний, реализующих макросостояние. Решение этой задачи, найденное Бозе, заключается в следующем.

Принципиальное отличие статистики Бозе (а также и Ферми) от статистики Больцмана заключается в том, что *в этих статистиках частицы считаются неразличимыми*. Поэтому при подсчете микросостояний не приходится учитывать взаимоперемещений частиц из одной ячейки в другую; такая перестановка не изменяет микросостояния. В связи с этим в табл. 4 каждому из указанных там макросостояний по Бозе соответствует только одно микрораспределение. Далее, следуя Бозе и Эйнштейну и учитывая, что объем фазовой ячейки весьма мал, мы должны признать, что для характеристики макросостояния излишне указывать распределение молекул по ячейкам; достаточно указать, как распределены молекулы по более или менее крупным *участкам* фазового пространства (под «участком» здесь подразумевается то или иное число смежных ячеек). Когда мы придерживаемся трактовки Больцмана, то, задав макросостояние числами молекул  $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots$ , мы не должны учитывать в качестве отдельных микросостояний перемещения частиц внутри ячейки, но зато учитываем перестановки молекул между ячейками, считая молекулы различимыми. Теперь, когда те же числа относятся к участкам фазового пространства, нужно при подсчете микросостояний учесть возможные распределения частиц внутри участка по ячейкам, из которых слагается участок, но подсчет этих распределений, как и возможных распределений частиц между участками, проводится в предположении, что частицы неразличимы (т. е. перестановки во внимание не принимаются). Естественно, что все это приводит к совершенно иному выражению для термодинамической вероятности. А именно, если число ячеек, из которых слагается  $i$ -й участок фазового пространства, мы обозначим через  $Y_i$ , а число молекул в нем для интересующего нас макросостояния будет  $N_i$ , то, по Бозе и Эйнштейну, термодинамическая вероятность будет выражаться формулой

$$W = \prod \frac{(N_i + Y_i - 1)!}{N_i! (Y_i - 1)!}, \quad (5.9)$$

где знак  $\prod$  указывает, что нужно взять произведение величин, стоящих за этим знаком, для всех участков фазового пространства.

Действительно, любое распределение  $N$  молекул по  $Y$  ячейкам можно символизировать посредством ряда  $N$  точек (изображающих молекулы) и черточек, перегораживающих этот ряд; чтобы промежутки между черточками изобразили  $Y$  ячеек, нужно провести  $Y + 1$  черточек. Осуществляя перестановки между точками и черточками, получаем различные распределения. Поскольку ряд должен начинаться и оканчиваться черточкой, то, следовательно, число элементов, между которыми осуществляются перестановки, равно  $N + Y - 1$ ; среди них имеется  $N$  одинаковых неразличимых элементов одного сорта (точки) и  $Y - 1$  одинаковых элементов другого сорта (черточки). По теории соединений в этом случае число возможных перестановок равно

$$\frac{(N + Y - 1)!}{N! (Y - 1)!}.$$

Каждое из этих распределений в  $i$ -м участке фазового пространства ( $N = N_i$  и  $Y = Y_i$ ) может иметь место при любом распределении  $N_1$  молекул по  $Y_1$  ячейкам первого участка,  $N_2$  молекул по  $Y_2$  ячейкам второго участка и т. д. Стало быть, когда макросостояние задано числами молекул  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ , относящимися к участкам фазового пространства, то число всевозможных распределений этих молекул по ячейкам внутри этих участков

определится произведением согласно формуле (5.9). Возможные перестановки какой-либо молекулы из ячейки одного участка в ячейку другого участка с тем, чтобы находившаяся там другая молекула заняла место первой молекулы, — теперь, в отличие от метода Больцмана, в расчет не принимаются, так как молекулы считаются неразличимыми. Следовательно, в (5.9) уже учтены все возможные микросостояния.

Различие между методами Больцмана и Бозе выступает, пожалуй, еще явственнее в том определении термодинамической вероятности, которым Бозе воспользовался в своей первой работе и которое равноценно вышеприведенному (аналитически оно оказалось менее удобным, хотя на первый взгляд, как мы сейчас увидим, оно кажется более простым). Наряду с числами молекул в участках фазового пространства  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ , характеризующими макросостояние, введем еще для каждого участка ряд новых чисел  $Z_0, Z_1, Z_2, \dots$ , указывающих: сколько имеется в данном участке ячеек, содержащих нуль молекул (число  $Z_0$ ); сколько имеется ячеек, содержащих по одной молекуле (число  $Z_1$ ); сколько имеется ячеек, содержащих по две молекулы (число  $Z_2$ ), и т. д. Тогда термодинамическую вероятность по Бозе можно выразить формулой

$$W = \prod \frac{Z_i!}{Z_i! Z_1! Z_2! \dots}, \quad (5.9')$$

где  $Z$  — общее число ячеек в фазовом участке (по обозначениям предыдущей формулы это  $Y$ ).

Обратившись к табл. 4, мы сразу обнаружили бы, что (если обе ячейки считать относящимися к одному участку) в понимании Бозе первое и второе макросостояния по Больцману есть одно макросостояние, характеризующее тем, что  $Z_0$  равняется единице,  $Z_1$  равняется нулю,  $Z_2$  равняется нулю и т. д., а  $Z_3$  равняется единице. Аналогично не приходится также различать и третье и четвертое макросостояния, по Бозе — Эйнштейну — это одно макросостояние, пятое и шестое распределения тоже дают одно макросостояние и, наконец, седьмое распределение есть четвертое макросостояние.

Итак, комбинация шести частиц, распределяемых в двух фазовых ячейках, по Бозе — Эйнштейну дает четыре макросостояния. Если подсчитать по (5.9') термодинамические вероятности указанных четырех макросостояний, то оказывается, что для первого, второго и третьего  $W = 2$ , а для четвертого  $W = 1$ . В данном случае термодинамическая вероятность определяется просто числом микросостояний Больцмана, реализующих макросостояние Бозе — Эйнштейна. Замечательно, что то макросостояние, которое по Больцману было наиболее вероятным, по Бозе оказалось наименее вероятным. В применении к тепловому равновесному излучению, если его рассматривать как «фотонный газ», статистика Бозе дает для распределения энергии в спектре известную, прекрасно оправдывающуюся на опыте формулу Планка.

Подсчет термодинамической вероятности по Ферми — Дираку производится на иных принципиальных основаниях, чем по Бозе — Эйнштейну. В основе концепции Ферми лежит принцип Паули, согласно которому *в ячейке фазового пространства или не имеется молекул, или имеется максимум одна молекула*. Следовательно, в приведенном примере распределения шести частиц по двум фазовым ячейкам, где, с точки зрения Больцмана, имеются семь макросостояний, по Бозе и Эйнштейну имеются четыре макросостояния, по Ферми и Дираку вообще нет ни одного возможного макросостояния, потому что для шести частиц по принципу Паули требуется по меньшей мере шесть фазовых ячеек.

При понижении температуры частицы занимают ячейки низших энергетических уровней. По статистике Ферми — Дирака все эти ячейки низших энергетических уровней окажутся «занятыми», когда в каждой из них будет находиться по одной молекуле; тогда дальнейшее убывание энергии

термодинамической системы делается невозможным. Таким образом, по статистике Ферми — Дирака при понижении температуры до абсолютного нуля энергия термодинамической системы, в частности и идеального газа, не стремится к нулю, но убывает до некоторого, вполне определенного для каждого вещества предела  $E_0$ , называемого *нулевой энергией*. Эта нулевая энергия равна сумме энергий такого числа «низших энергетических» ячеек фазового пространства, каково число частиц в системе. В противоположность этому по статистике Бозе — Эйнштейна энергия термодинамической системы, в частности и идеального газа, делается равной нулю несколько раньше, чем температура упадет до абсолютного нуля.

Чтобы получить выражение термодинамической вероятности по Ферми — Дираку, рассуждаем так. Пусть некоторый участок фазового пространства состоит из  $Y$  ячеек и содержит при заданном макросостоянии  $N$  частиц. В пределах этого участка какое-либо микрораспределение можно символизировать рядом цифр 0 и 1, причем цифра 0 будет означать пустую ячейку, а цифра 1 — заполненную ячейку, т. е. ячейку, содержащую одну частицу; следовательно, этот ряд будет содержать  $N$  единиц и  $(Y - N)$  нулей. Любая перестановка единиц и нулей даст символическое изображение нового микрораспределения. По теории соединений число таких перестановок из  $Y$  элементов, когда имеется  $N$  одинаковых элементов одного сорта и  $(Y - N)$  одинаковых элементов другого сорта, равно

$$\frac{Y!}{N!(Y-N)!}.$$

Каждое из этих распределений в  $i$ -м участке фазового пространства ( $N = N_i$  и  $Y = Y_i$ ) может иметь место при любом возможном распределении  $N_1$  частиц по  $Y_1$  ячейкам первого участка,  $N_2$  частиц по  $Y_2$  ячейкам второго участка и т. д., причем перестановки частиц между какими-либо двумя ячейками разных участков уже не приходится принимать во внимание, поскольку частицы считаются неразличимыми. Таким образом, общее число микрораспределений, реализующих макросостояние, заданное числами частиц  $N_1, N_2, \dots, N_i$  в фазовых участках, т. е. термодинамическая вероятность выражается формулой

$$W = \prod \frac{Y_i!}{N_i!(Y_i - N_i)!}. \quad (5.10)$$

Статистике Ферми — Дирака, в частности, подчинен «электронный газ», в связи с чем эта статистика получила широкое применение в теории металлического состояния.

### 5.5. Метод Гиббса

В настоящее время главное место в статистике занимает не комбинаторный метод, а метод ансамблей, установленный Гиббсом. В этом случае пользуются не шестимерным фазовым пространством, а пространством  $6N$  измерений, где  $N$  — число молекул в системе, причем  $3N$  осей фазового пространства служат для изображения координат молекул и столько же осей служит для изображения импульсов молекул. Мгновенное механическое состояние термодинамической системы изобразится точкой в таком  $6N$ -мерном пространстве. Зная положение фазовой точки, можно судить о пространственном расположении всех  $N$  частиц системы и об их мгновенных скоростях. Любое изменение состояния системы изображается в гиббсовском фазовом пространстве *движением фазовой точки* по некоторой траектории, которая может быть предугадана по законам механики.

Сущность метода заключается в том, что вместо изучения одной системы рассматривают одновременно весьма большое число тождественных термо-