

где  $c_v$  — теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу газа. После флуктуаций, когда в объеме  $v$  стало  $n$  частиц, энтропия газа будет

$$S = Nc_v \ln T + k(N-n) \ln \frac{V-v}{N-n} + kn \ln \frac{v}{n}.$$

Вычтем отсюда предыдущее выражение, пренебрегая при этом членами второй степени по  $v/V$  и  $n/N$ . Получим приращение энтропии газа в результате флуктуации:

$$\Delta S = k \ln \left[ \left( \frac{\bar{n}}{n} \right)^n \cdot e^{n-\bar{n}} \right].$$

По формуле Больцмана (80.3)

$$\Delta S = k \ln \frac{P}{P_0},$$

и для искомой вероятности находим

$$P_n = P_0 \left( \frac{\bar{n}}{n} \right)^n e^{n-\bar{n}}.$$

Переход к распределению Гаусса производится так же, как переход от формулы (80.18) к формуле (80.19). Выполнив этот переход, затем можно определить постоянную  $P_0$  из условия нормировки  $\sum P_n = 1$ . Для этого следует аппроксимировать сумму интегралом.

## § 81. Метод наиболее вероятного распределения в статистике Больцмана

1. Как определять микро- и макросостояния системы, их вероятности и статистические веса — это наиболее фундаментальные и труднейшие вопросы статистической термодинамики, к тому же еще не исследованные до конца. Мы не имеем возможности осветить здесь эти вопросы с исчерпывающей полнотой, так как для этого потребовались бы основательные знания математики, аналитической механики, электродинамики и квантовой механики. Остановимся только на идейной стороне, опуская те вопросы и доказательства, для которых такое знание необходимо.

Рассмотрим сначала систему  $N$  тождественных молекул, помещенных в закрытом сосуде с жесткими теплонепроницаемыми стенками. Система может находиться во внешнем постоянном потенциальном силовом поле. Ее полная энергия остается постоянной. Между молекулами должно происходить взаимодействие. Будем предполагать, что это взаимодействие *слабое*. Это значит, что энергия взаимодействия пренебрежимо мала, и имеет смысл говорить об энергии каждой молекулы в отдельности, а не только об энергии системы в целом. Такое взаимодействие необходимо, так как только благодаря ему в системе и может установиться определенное статистическое распределение.

2. Подойдем к вопросу сначала с классической точки зрения, принимая молекулы за материальные точки, подчиняющиеся законам классической механики. Динамическое состояние системы определяется заданием координат  $x, y, z$  и соответствующих им им-

пульсов  $p_x, p_y, p_z$  каждой молекулы. Для упрощения терминологии введем воображаемое шестимерное пространство, каждая точка которого характеризуется шестью координатами  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Такое пространство называется *фазовым пространством* молекулы, а его точки — *фазовыми точками*. Таким образом, мгновенное состояние отдельной молекулы полностью характеризуется положением ее фазовой точки в фазовом пространстве, а динамическое состояние всех  $N$  молекул — положением фазовых точек этих молекул в том же фазовом пространстве. Переход к микро- и макросостояниям осуществляется так же, как и в предыдущем параграфе. Только вместо объемных ячеек приходится рассматривать *фазовые ячейки*, т. е. *ячейки в фазовом пространстве*. Необходимо, однако, разъяснить, как определять шестимерные объемы фазовых ячеек и вообще конечных областей фазового пространства. Для этого рассмотрим прежде всего случай, когда фазовая ячейка имеет форму бесконечно малого шестимерного прямоугольного параллелепипеда в фазовом пространстве. Так называется совокупность фазовых точек, координаты которых лежат внутри бесконечно малых интервалов  $(x, x + dx), \dots, (p_z, p_z + dp_z)$ . Фазовым объемом такого элементарного шестимерного параллелепипеда называется произведение  $dx dy \dots dp_z$ . Складывая объемы всех элементарных параллелепипедов, заполняющих какую-либо область фазового пространства, получим *фазовый объем этой области*. Разобьем теперь все фазовое пространство молекулы на достаточно малые области с одинаковыми фазовыми объемами. Такие области и называются *фазовыми ячейками*. Число фазовых ячеек в фазовом пространстве молекулы бесконечно велико, поскольку  $p_x, p_y, p_z$  могут принимать все значения от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Занумеруем фазовые ячейки числами 1, 2, 3, ... Энергию молекулы, когда она находится в  $i$ -й ячейке, обозначим  $\epsilon_i$ . Для определенности нумерацию условимся производить в порядке возрастания энергии  $\epsilon$ , так что  $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \leq \dots$ . Для целей статистики, как мы видели, от полного динамического описания состояния молекулы надо перейти к менее полному и грубому описанию. Мы будем считать состояние отдельной молекулы описанным полностью, если указано, в какой фазовой ячейке она находится.

3. Принципиальный недостаток такого описания состояния молекулы состоит в том, что объемы фазовых ячеек не фиксированы. И такая неопределенность в последовательно классической теории не может быть устранена, так как классическая теория допускает только непрерывные изменения состояния. Фазовые ячейки, как бы малы они ни были, можно дробить бесконечно на более мелкие части, и все же в каждой такой части может еще поместиться бесконечное и непрерывное множество фазовых точек. Но классический способ описания состояния частицы заданием ее координат и импульсов имеет принципиальные границы применимости, определяемые

соотношением неопределенности Гайзенберга. Координата  $x$  и соответствующий ей импульс  $p_x$  могут быть заданы только с неопределенностями  $\delta x$  и  $\delta p_x$ , подчиняющимися условию  $\delta x \cdot \delta p_x \gtrsim h$ . Поэтому естественно выбрать объем фазовой ячейки равным  $ch^3$ , где  $c$  — постоянная порядка единицы. Уточнение значения этой постоянной несущественно. Так называемая *полуклассическая теория* полагала  $c = 1$ . Как выяснилось позднее, при таком выборе число квантовых состояний частицы в полуклассической теории совпадает с числом состояний ее в последовательной квантовой механике. Это обстоятельство и делает целесообразным указанный выбор.

Последовательная квантовая механика вообще отказалась от описания динамических состояний координатами и импульсами частиц. Здесь нет необходимости вдаваться в подробности, как в квантовой механике описываются состояния частиц или их систем. Существенно только, что квантовая механика допускает *дискретные состояния*. Система или частица не может перейти из одного состояния в соседнее непрерывно, так как промежуточных состояний не существует. Переход совершается скачком. Говоря о квантовых состояниях, в дальнейшем мы имеем в виду квантовые состояния отдельной молекулы. При этом молекула не обязательно должна рассматриваться как точечная частица, а может иметь и внутреннюю структуру. Для наших целей достаточно ограничиться так называемыми *стационарными состояниями*, т. е. состояниями, не изменяющимися во времени. Они характеризуются определенными значениями или уровнями энергии молекулы  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  Уровни энергии могут быть *простыми* и *кратными*. Уровень энергии и соответствующее ему квантовое состояние называются *кратными* или *вырожденными*, если существует несколько состояний молекулы с тем же значением энергии, отличающихся друг от друга значениями других физических величин. В противном случае уровень и квантовое состояние называются *простыми* или *невырожденными*. Число подуровней, из которых состоит кратный уровень, называется *кратностью уровня* или *кратностью вырождения*. Не теряя общности, мы будем считать все уровни простыми. Если это не так, то достаточно разделить каждый кратный уровень на соответствующие простые подуровни, чтобы свести этот случай к предыдущему.

Описание с помощью квантовых состояний есть *предельно подробное описание*, допускаемое принципами квантовой механики. В этом смысле оно соответствует *динамическому описанию* классической механики. И если квантовые состояния дискретны, то при переходе от квантовой механики к статистике отпадает необходимость в замене этих состояний более грубыми, что необходимо делать в классической статистике. В этом и состоит преимущество квантовой статистики перед классической.

4. Дальнейшие рассуждения не зависят от того, какая принята точка зрения — квантовая или классическая. Чтобы их формально

объединить вместе, будем применять квантовую терминологию и в классической теории. Будем говорить, что классическая частица находится в  $i$ -м квантовом состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ , если она находится в  $i$ -й ячейке своего фазового пространства. Будем предполагать в этом параграфе, что частицы *принципиально различимы*, хотя бы они и были абсолютно тождественны. Это предположение лежит в основе так называемой *статистики Больцмана*. Если его принять, то частицы можно занумеровать, как это делалось в предыдущем параграфе. В последовательно квантовой теории микросостояние системы совпадает с квантовым состоянием ее. Здесь эти понятия тождественны. Микросостояние газа характеризуется числами частиц в каждом квантовом состоянии с указанием их номеров. Для характеристики макросостояния надо указать только числа частиц  $N_1, N_2, \dots$  в каждом квантовом состоянии.

В заданных условиях, в которых находится газ, не все мыслимые микросостояния возможны. Например, если стенки сосуда непроницаемы для частиц, а частицы рождаться и уничтожаться не могут, то будет невозможно микросостояние, в котором одна или несколько частиц находятся вне сосуда. Если система замкнута и ее энергия равна  $E$ , то невозможно микросостояние с энергией, отличающейся от  $E$ . Все возможные микросостояния системы называются *допустимыми*. Основная гипотеза, принимаемая в статистической механике, состоит в том, что *все допустимые микросостояния замкнутой системы равновероятны*. Если в предыдущем параграфе, когда речь шла только о положениях, но не о скоростях частиц, аналогичная гипотеза не вызывала сомнений и была почти самоочевидной, то здесь ее обоснование потребовало бы весьма сложных и тонких рассуждений. Мы будем считать, что доказательством введенной гипотезы является то, что ее выводы подтверждаются опытом. После всего изложенного ясно, что статистический вес макросостояния и здесь определяется формулой (80.7), т. е.

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \quad (81.1)$$

5. Найдем теперь такое распределение частиц по квантовым состояниям, которому соответствует максимальное значение статистического веса  $G$ , а следовательно, и максимальное значение энтропии  $S$ . Это и будет состояние статистического равновесия системы, около которого происходят малые флуктуации. При отыскании максимума надо учесть два дополнительных условия:

$$N_1 + N_2 + \dots = N = \text{const}, \quad (81.2)$$

$$N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots = E = \text{const}. \quad (81.3)$$

Первое из них выражает постоянство числа частиц в системе, второе — постоянство ее полной энергии. Только микросостояния, удовлетворяющие этим условиям, являются допустимыми, и только

они должны приниматься во внимание. Все прочие микросостояния являются невозможными.

Будем предполагать, что очень велико не только общее число молекул  $N$  в сосуде, но и числа молекул  $N_1, N_2, \dots$  в каждом квантовом состоянии. Правда, это условие не может быть выполнено для всех  $N_i$ . Дело в том, что общее число молекул  $N$ , хотя и очень велико, но все же конечно. Поэтому целые числа  $N_i$  при достаточно больших номерах  $i$  неизбежно станут малыми и даже обратятся в нуль при дальнейшем возрастании  $i$ . Однако такие молекулы составляют лишь ничтожную долю от общего числа молекул  $N$ , и их наличие никак не скажется на статистическом поведении всего газа. Если целые числа  $N$  и  $N_i$  очень велики, то они могут быть аппроксимированы непрерывно меняющимися аргументами. Для вычисления факториалов можно воспользоваться формулой Стирлинга (1692—1770)

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot e^{\frac{\theta}{12N}}, \quad (81.4)$$

где  $0 < \theta < 1$  \*). Эту точную формулу мы заменим приближенной

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (81.5)$$

Относительная ошибка при вычислениях по этой формуле не превосходит  $e^{1/(12N)} - 1 \approx 1/(12N)$ . Уже при  $N = 10$  она меньше одного процента. Подставляя выражение (81.5) в формулу (81.1) и учитывая соотношение (81.2), получим

$$G = \frac{C(N)}{\prod_i (N_i)^{N_i + 1/2}}, \quad (81.6)$$

где постоянная  $C$  может зависеть только от  $N$ . Для энтропии найдем

$$S = -k \sum_i \left(N_i + \frac{1}{2}\right) \ln N_i + \text{const.}$$

Здесь можно пренебречь  $1/2$  по сравнению с  $N_i$ . Тогда

$$S = -k \sum_i N_i \ln N_i + \text{const.} \quad (81.7)$$

Вместо того чтобы отыскивать максимум статистического веса, удобнее отыскивать максимум энтропии (81.7) при дополнительных условиях (81.2) и (81.3). Применяя метод Лагранжа, варьируем эти выражения и получаем в максимуме

$$\sum \ln N_i \cdot dN_i = 0, \quad \sum dN_i = 0, \quad \sum \epsilon_i dN_i = 0. \quad (81.8)$$

\*) См., например, Г. М. Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления, т. II, «Наука» (любое издание).

Отсюда

$$\sum (\ln N_i + \beta + \alpha \epsilon_i) dN_i = 0,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — лагранжевы множители, не зависящие от всех переменных  $N_i$ . Их выбираем так, чтобы коэффициенты при  $dN_1$  и  $dN_2$  обратились в нуль. Тогда будут равны нулю и коэффициенты при всех остальных  $dN_i$ , так как переменные  $N_3, N_4, \dots$  можно принять за независимые. Итак,

$$\ln N_i + \beta + \alpha \epsilon_i = 0,$$

откуда

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\alpha \epsilon_i}, \quad (81.9)$$

где  $N_0 = e^{-\beta}$  — новая постоянная. Черта над  $N_i$  поставлена для того, чтобы подчеркнуть, что речь идет о средних значениях чисел  $N_i$ , точнее, об их значениях в наиболее вероятном состоянии.

6. Для определения постоянной  $\alpha$  заменим адиабатические стенки сосуда теплопроводящими, сохраняя объем сосуда неизменным. Газ в сосуде перестанет быть изолированной системой, но его макроскопическое состояние останется тем же, если только температура окружающей среды равна температуре газа  $T$  и поддерживается постоянной. Появятся лишь малые флуктуации энергии, которые при полной изоляции системы были бы невозможны. Но флуктуации не принимаются во внимание при термодинамическом описании систем. Будем теперь бесконечно медленно (квазистатически) изменять температуру окружающей среды. Так как объем газа сохраняется неизменным, то газ не совершает работы, а только обменивается теплом с окружающей средой. Поэтому  $dE = \delta Q = T dS$ . Энергии квантовых уровней  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  в таком процессе останутся неизменными. Они зависят лишь от внутренней структуры молекулы и от положения стенок сосуда, которое во время процесса не изменяется. Будет происходить лишь *перераспределение молекул между различными уровнями*, т. е. будут меняться средние числа заполнения  $\bar{N}_i$ . Для изменения энергии газа получаем  $dE = \sum \epsilon_i d\bar{N}_i$ , а для изменения энтропии, согласно формуле (81.7),  $dS = -k \sum \ln \bar{N}_i d\bar{N}_i = k\alpha \sum \epsilon_i d\bar{N}_i$ . Подставляя эти значения в соотношение  $dE = T dS$ , получаем

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \quad (81.10)$$

а потому

$$\bar{N}_i = N_0 e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (81.11)$$

Это — *распределение Максвелла — Больцмана*. С изложенной здесь точки зрения оно может быть охарактеризовано как *наиболее вероятное распределение*. Кроме того показано, что *это распределение верно не только в классической, но и в квантовой статистике*. Постоянная  $N_0$  найдется из условия нормировки

$$\sum \bar{N}_i = N_0 \sum e^{-\epsilon_i/kT} = N. \quad (81.12)$$

Если квантовые уровни молекулы вырождены, то вместо формулы (81.11), очевидно, следует писать

$$\bar{N}_i = N_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (81.13)$$

где  $g_i$  — кратность  $i$ -го уровня.

7. Найдем еще выражение для энтропии идеального газа через функцию распределения в классической статистике. С этой целью разделим фазовое пространство молекулы на ячейки с равными фазовыми объемами  $\Delta\Omega$ . Среднее число частиц в  $i$ -й ячейке будет  $\bar{N}_i = N f(\varepsilon_i) \Delta\Omega$ . Подставляя в (81.7) и принимая во внимание, что  $\ln \Delta\Omega$  есть величина постоянная, получим

$$S = -kN \sum f(\varepsilon_i) \ln f(\varepsilon_i) \Delta\Omega + \text{const},$$

или, заменяя сумму интегралом, —

$$S = -kN \int f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) d\Omega + \text{const}. \quad (81.14)$$

8. Заметим, наконец, что формула (81.11) применима для статистического описания не только отдельных молекул, но и макроскопических систем. Возьмем большую изолированную макроскопическую систему  $\Sigma$ , которую можно мысленно разделить на одинаковые малые, но макроскопические подсистемы  $\sigma$ , слабо взаимодействующие между собой. Благодаря такому взаимодействию подсистемы могут обмениваться энергией и находиться в различных квантовых состояниях с энергиями  $\varepsilon_i$ . К подсистемам применимы все рассуждения, проведенные выше для отдельных молекул. Среднее число подсистем, находящихся в  $i$ -м квантовом состоянии, будет по-прежнему определяться формулой (81.11). Но равновесное состояние подсистемы не зависит от того, какой средой она окружена, а зависит только от температуры этой среды. Поэтому можно изменить постановку вопроса. Пусть  $\sigma$  — произвольная макроскопическая система, окруженная любой протяженной средой, температура которой поддерживается постоянной. Такую среду называют *термостатом*, а о  $\sigma$  говорят как о «системе в термостате». Формула (81.11) применима и к этому случаю. Число  $\bar{N}_i$  определяет относительную вероятность того, что система  $\sigma$  при термодинамическом равновесии находится в  $i$ -м квантовом состоянии. Понимаемая в таком смысле формула (81.11) называется *каноническим распределением Гиббса*. Это распределение представляет наиболее общую и удобную основу для построения статистической механики.

## § 82. Статистики Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна

1. Согласно современной квантовой механике все элементарные и сложные частицы разделяются на два класса. К первому классу относятся электроны, протоны, нейтроны и все частицы с так называемым *полуцелым спином*. Эти частицы подчиняются *статистике*