

К ВОПРОСУ ОБ ОБОСНОВАНИИ РАВНОВЕСНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Р. Г. ГЕВОРКЯН, А. Г. СИНАНЫАН

В настоящей работе показывается, что число энергетических переходов, совершаемых составными частями термодинамических систем в единицу времени, представляет собой важную статистическую характеристику различных состояний этих систем. Полагая, что частицы системы распределяются по энергетическим уровням пропорционально средним временам пребывания на этих уровнях, можно получить общую функцию распределения частиц по уровням, содержащую параметр, предельное значение которого соответствует равновесному состоянию.

О функции распределения для систем с дискретным спектром

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из N одинаковых подсистем, называемых в дальнейшем «частицами». Допустим, что устойчивые состояния частиц характеризуются определенными значениями энергии $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, и будем полагать, что в пределах объема системы все частицы находятся в одинаковых условиях. Частицы системы при кратковременных взаимодействиях обмениваются энергией. Пусть N_i — число частиц в состоянии с энергией ε_i , $f(\varepsilon_i) = N_i/N$ — функция распределения, а τ_i — среднее время пребывания частицы в состоянии с энергией ε_i . Если

$$P_i = \frac{N_i}{\tau_i} \quad (1)$$

представляет собой число частиц, покидающих уровень ε_i за единицу времени, то

$$P = \sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{\tau_i} \quad (2)$$

есть общее число энергетических переходов, происходящих в системе за единицу времени.

Обозначим через R число частиц, поступающих на уровень ε_i за единицу времени; это число не должно зависеть от того, сколько частиц находится в состоянии с энергией ε_i , оно будет определяться общим состоянием системы, т. е. видом функции распределения $f(\varepsilon_i)$.

Составим разность

$$\Delta P_i = |P_i - R_i| = \left| \frac{N_i}{\tau_i} - R_i \right|. \quad (3)$$

Заметим, что согласно (1) P_i прямо пропорционально N_i , тогда как зависимость τ_i и R_i от N_i может быть очень слабой или отсутствовать вовсе. Допустим, что в начальный момент времени поступление частиц на уровень ε_i превосходит уход, т. е. $R_i > P_i$. Тогда с увеличением N_i разность (3)

будет уменьшаться. Медленное изменение τ_i и R_i в связи с изменением вида функции распределения не может приостановить быстрого увеличения N_i и поэтому система будет стремиться к состоянию с $\Delta P_i = 0$. Точно также, если вначале $R_i < P_i$, то N_i будет убывать быстрее, чем τ_i и R_i , и поэтому разность (3) опять будет стремиться к нулю. Очевидно, что со временем такая система придет к определенному состоянию, при котором число частиц на каждом уровне энергии будет флуктуировать вокруг стабильных состояний, удовлетворяющих условию $\Delta P_i = 0$. Состояние системы, при котором для каждого уровня энергии соблюдается условие $\Delta P_i = 0$, будет устойчивым, т. е. равновесным. Таким образом, существование тенденции к переходу в определенное (равновесное) состояние связывается со слабой зависимостью среднего времени пребывания частиц системы в каждом состоянии от числа частиц, находящихся в этом состоянии.

Распределение частиц по временам пребывания и энергиям для систем с дискретным спектром

Для нахождения функции распределения частиц изолированной системы по энергетическим уровням в зависимости от времени пребывания на этих уровнях потребуем, чтобы при фиксированном числе частиц N и определенной полной энергии системы E , определяемых как

$$N = \sum_i N_i, \quad E = \sum_i \varepsilon_i N_i, \quad (4)$$

число энергетических переходов (2) было экстремальным. Соответствующее вариационное условие будет иметь вид

$$\delta \sum_i \left(\frac{N_i}{\tau_i} + \lambda_1 \varepsilon_i N_i + \lambda_2 N_i \right) = 0, \quad \frac{\delta N_i}{N_i} = \frac{\delta \left(\frac{1}{\tau_i} \right)}{\frac{1}{\tau_i} + \lambda_1 \varepsilon_i + \lambda_2}, \quad (5)$$

где λ_1 и λ_2 — множители Лагранжа.

Сделаем важное предположение, которое выполняется во многих физических системах: время пребывания частицы в каком-нибудь состоянии уменьшается с увеличением энергии этого состояния. Выберем наиболее простую зависимость

$$\frac{1}{\tau_i} = \alpha + \beta \varepsilon_i, \quad (6)$$

которую можно рассматривать также как два первых члена разложения в ряд, причем коэффициенты α и β будут зависеть от общего состояния системы, т. е. от вида функции распределения. Воспользуемся (6) и исключим из (5) фиксированные значения энергии

$$\frac{\delta N_i}{N_i} = \frac{\delta \left(\frac{1}{\tau_i} \right)}{k_1 \frac{1}{\tau_i} + k_2}, \quad k_1 = 1 + \frac{\lambda_1}{\beta}, \quad k_2 = \lambda_2 + \lambda_1 \frac{\alpha}{\beta}. \quad (7)$$

В окрестности равновесного состояния коэффициенты k_1 и k_2 можно считать постоянными.

Для нахождения зависимости чисел N_i от τ_i в соотношении (7) вариации заменим через дифференциалы. Тогда

$$N_i = \frac{A}{\left(1 + \frac{1}{n} \frac{\gamma}{\tau_i}\right)^n}, \quad (8)$$

где A — некоторая постоянная величина, $n = \frac{1}{k_1}$, $\gamma = \frac{1}{k_2}$. Для определения трех неизвестных параметров A , n и γ имеются только два условия (4); третьим условием могло быть задание полного числа P энергетических переходов в системе (см. (2)), которое, однако, не известно.

Заметим, что по мере приближения к равновесному состоянию концентрация частиц на уровнях с большими временами пребывания должна возрастать, а общее число энергетических переходов (2) — убывать. Допустим, например, что некоторая группа N_i частиц оказалась на уровне, которому соответствует очень большое время пребывания τ_i . За промежутки времени, меньшие по сравнению с τ_i , указанные частицы не будут принимать участия в энергетических переходах, поэтому общее ежесекундное число переходов в системе (2) уменьшится. Вследствие этого среднее время пребывания на каждом из уровней несколько увеличится, что вызовет дальнейшее уменьшение общего числа переходов (2). Таким образом, с течением времени постепенно будет выявляться преимущество тех уровней энергии, которым соответствуют большие времена пребывания. На этих уровнях частицы будут задерживаться дольше и соответствующие им числа заполнения будут больше. Процесс перераспределения частиц по уровням в зависимости от времени пребывания приведет, согласно (2), к определенному значению числу P ; предположим, что это число при условиях (4) является минимальным.

В формуле (8) параметр n является числом, показывающим, как сильно увеличивается N_i с увеличением времени пребывания τ_i ; чем больше n , тем больше концентрация частиц на уровнях с большими временами пребывания и, следовательно, тем меньше общее число энергетических переходов в системе. При $n \rightarrow \infty$ P стремится к минимуму. Для этого предельного случая из формулы (8) получается искомая зависимость между числами заполнения уровней и средними временами пребывания частиц на этих уровнях

$$N_i = A e^{-\frac{1}{\tau_i}}. \quad (9)$$

Подставив вместо времени пребывания его значение через энергию уровня (6), получим известную формулу

$$N_i = B e^{-\mu \epsilon_i}, \quad \frac{N_i}{N} = f(\epsilon_i) = B_0 e^{-\mu \epsilon_i}. \quad (10)$$

Параметры распределения (10) могут быть теперь получены из условий (4); в частности, μ есть обратная величина энергии того уровня, на котором суммарная энергия всех частиц $\varepsilon_i N_i$ наибольшая.

Заметим важное обстоятельство: при вычислении статистической суммы

$$\sum e^{-\mu \varepsilon_i} = \frac{1}{B_0} \quad (11)$$

должны быть исключены те уровни энергии, для которых время пребывания бесконечно большое (как правило, эти уровни имеют очень малые значения энергии). Суммирование должно производиться только для той части спектра уровней, которые участвуют в общем энергообмене внутри системы.

О функции распределения для системы с непрерывным спектром

Для нахождения функции распределения системы, частицы которой имеют непрерывный энергетический спектр, можно воспользоваться двумя способами. Первый способ заключается в предельном переходе от очень густого дискретного спектра уровней к непрерывному. Допустим, что в узком пределе значений энергии ε , $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ имеется очень много дискретных уровней — Δn . В общем случае Δn может зависеть не только от $\Delta\varepsilon$, но и от значения ε . При малых $\Delta\varepsilon$ времена пребывания частиц τ_i , а следовательно, и числа заполнения N_i на каждом из этих Δn уровней можно полагать почти одинаковыми и поэтому число частиц ΔN , энергия которых лежит в указанных пределах, будет равно

$$\Delta N = B e^{-\mu \varepsilon} \Delta n. \quad (12)$$

Для перехода к непрерывному спектру необходимо сначала выразить Δn через $\Delta\varepsilon$

$$\Delta n = \frac{\Delta n}{\Delta\varepsilon} \Delta\varepsilon = \omega(\varepsilon) \Delta\varepsilon. \quad (13)$$

Функция $\omega(\varepsilon)$, характеризующая распределение уровней в спектре, имеет смысл и для непрерывного спектра, показывая его «плотность» в зависимости от ε . Поэтому число частиц, энергия которых лежит в пределах ε , $\varepsilon + d\varepsilon$, будет равно

$$dN = B e^{-\mu \varepsilon} \omega(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (14)$$

В частном случае, когда ω есть постоянная величина, ее можно включить в B и тогда

$$dN = B e^{-\mu \varepsilon} d\varepsilon. \quad (15)$$

Второй способ нахождения (14) и (15) заключается в повторном выводе равновесной функции распределения из условия минимума числа энергетических переходов. Рассмотрим непрерывное фазовое μ -пространство, в котором каждой частице в зависимости от ее состояния соответству-

ет одна «изображающая точка». Необходимо найти распределение N «изображающих точек» в объеме фазового пространства в равновесном состоянии системы. Согласно общему положению [1], время пребывания «изображающей точки» в определенной точке фазового пространства (т. е. время существования строго определенного состояния частицы) в точности равно нулю, однако время пребывания в пределах фазовой «поверхности энергии» $\varepsilon = \text{const}$ может быть конечной величиной. Например, время, в течение которого молекула идеального газа в отсутствии поля тяготения имеет определенные значения координат и скорости, равно нулю (вследствие непрерывного изменения координат), однако каждая молекула сохраняет определенное значение кинетической энергии в течение конечного времени свободного пробега. Полагая, что для таких систем выполняется соотношение (6), можно искать равновесную функцию распределения «изображающих точек» в фазовом пространстве по значениям энергии исходя из условия минимума числа энергетических переходов.

Для решения этой задачи необходимо разделить фазовое пространство на элементарные объемы $d\Gamma$, соответствующие определенным временам пребывания «изображающих точек». Полагая, что это время, согласно соотношению (6), зависит от энергии, можно разделить фазовое пространство на «слои», заключенные между «поверхностями энергии» ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Заметим, что если эти слои имеют одинаковую «толщину» $d\varepsilon$, то их фазовые объемы $d\Gamma$ будут, вообще говоря, различными

$$d\Gamma := Q(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (16)$$

Если же фазовое пространство делится на слои, имеющие одинаковый объем $d\Gamma$, то их «энергетическая толщина» $d\varepsilon$ может быть различной. Так как число изображающих точек в каждом таком слое может зависеть не только от значения энергии ε , но и от объема слоя $d\Gamma$ (т. е. от совокупности значений всех других параметров, соответствующих данному значению энергии), то следует рассмотреть три различных выражения для чисел заполнения:

$$dN = N f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (17)$$

$$dN = N \varphi(\varepsilon) d\Gamma, \quad (18)$$

$$dN = N \psi(\varepsilon) dL, \quad (19)$$

где dL есть элементарный «отрезок», взятый в фазовом пространстве вдоль нормали к поверхности энергии.

Первое выражение может быть использовано для таких систем, у которых время пребывания $\tau(\varepsilon)$ зависит только от энергии и от вида функции распределения $f(\varepsilon)$, но не зависит от остальных параметров, определяющих величину фазового объема $d\Gamma$. Второе выражение должно быть применено в более общем случае, когда $\tau(\varepsilon)$ зависит не только от ε и вида функции $\varphi(\varepsilon)$, но и от $d\Gamma$, т. е. от диапазона значений остальных параметров, соответствующих данной энергии частиц. В этом случае $N\varphi(\varepsilon)$ означает число изображающих точек в единице объема фазового пространства. Третье выражение должно применяться тогда, когда τ можно счи-

тат одинаковым только вдоль поверхности энергии, поэтому следует искать распределение изображающих точек вдоль нормалей к этим поверхностям; при этом предполагается, что числа заполнения dN относятся ко всей поверхности энергии и не зависят от размеров этих поверхностей, а определяются только значениями энергии. В соответствии с (17—19) число энергетических переходов и условия (4) запишутся в виде

$$P = \int \frac{Nf(\varepsilon)}{\tau(\varepsilon)} d\varepsilon = \int \frac{N\varphi(\varepsilon)}{\tau(\varepsilon)} d\Gamma = \int \frac{N\psi(\varepsilon)}{\tau(\varepsilon)} dL, \quad (21)$$

$$N = \int Nf(\varepsilon) d\varepsilon = \int N\varphi(\varepsilon) d\Gamma = \int N\psi(\varepsilon) dL, \quad (22)$$

$$E = \int N\varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \int N\varepsilon\varphi(\varepsilon) d\Gamma = \int N\varepsilon\psi(\varepsilon) dL. \quad (23)$$

Применяя рассуждения, использованные при выводе (8—10), для всех трех функций распределения получим одинаковый вид

$$f(\varepsilon) = \varphi(\varepsilon) = \psi(\varepsilon) = B_0 e^{-\varepsilon/\varepsilon_0}. \quad (24)$$

Однако, распределения частиц по значениям энергии согласно (17—19) будут различными; из них только распределение (18) соответствует гиббсовскому. Здесь также необходимо подчеркнуть, что при вычислении статистического интеграла $1/B_0$ те состояния, для которых время пребывания равно бесконечности, должны быть исключены; интегрирование должно производиться только по той части фазового объема, в пределах которой происходит перемещение «изображающих точек».

Изложенные выше рассуждения могут быть использованы и в тех случаях, когда время пребывания частицы в каком-нибудь состоянии зависит не от полной энергии частицы, а только от ее части. Например, время свободного пробега двухатомной молекулы газа, имеющей среднюю энергию

$w = \frac{5}{2} kT$, зависит только от энергии поступательного движения

$\varepsilon = \frac{3}{2} kT$, причем $\varepsilon = \frac{3}{5} w$. В общем случае $\varepsilon = \alpha w$ и если α есть из-

вестное число, то в найденной функции распределения частиц по значениям ε можно произвести замену и таким образом найти распределения частиц по значениям полной энергии w .

Заметим также, что вместо «энергетических переходов» аналогичным образом можно было бы исследовать любые скачкообразные изменения состояния частиц, даже если при этом энергия частицы остается постоянной. Допустим, что состояния частицы характеризуются некоторой величиной x , причем время пребывания частицы в данном состоянии зависит от значения x , согласно (6). Тогда, повторяя использованные выше рассуждения, можно найти сначала функцию распределения частиц по значениям времени пребывания (9), а затем уже по значениям x .

В ы в о д ы

Важные для статистической физики распределения (10) и (14) получены при следующих ограничениях:

1) составные части системы («частицы») являются тождественными и в пределах объема системы находятся в одинаковых условиях;

2) все параметры системы (состав, структура частиц, объем и т. п.), кроме чисел заполнения уровней и вида функции распределения, остаются неизменными при перераспределении частиц по уровням;

3) каждая из N частиц участвует в энергетических переходах; частицы, которые постоянно находятся в одном и том же состоянии, не должны включаться в число N ;

4) уровни энергии (или состояния), на которых частицы могут пребывать бесконечно долго, должны быть исключены из рассматриваемого спектра уровней ε_i и не должны входить в статистическую сумму $\sum e^{-\beta \varepsilon_i}$; такие уровни обычно находятся в области очень малых энергий и их необоснованное включение в состав статистической суммы может заметно отразиться на ее величине;

5) в наших расчетах $E = \sum \varepsilon_i N_i$ есть не полная энергия системы, а только та ее часть, которая «участвует» в энергетических переходах, т. е. соответствует «активной части» спектра уровней;

6) структура спектра уровней (активной части) не изменяется при перераспределении частиц по уровням, т. е. не зависит от вида функции распределения;

7) время перехода частиц из одного уровня на другой очень мало по сравнению с временами пребывания на уровнях;

8) время внутренней релаксации частиц при изменении их энергии мало по сравнению с временами пребывания на уровнях.

Выявление и отчетливая формулировка этих ограничений является еще одним достоинством приведенного выше вывода основной функции распределения статистической физики. Особенно важными являются утверждения 4 и 5, вносящие существенные коррективы в расчет статистической суммы состояний и «внутренней энергии» термодинамической системы. Для некоторых систем, у которых не соблюдаются условия 7 и 8, применение распределения Гиббса или распределений (10) и (14) следует полагать необоснованным.

Поступила 3.III.1973

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Геворкян. Неравновесные и маловероятные процессы в классической механике, Труды Университета дружбы народов им. П. Лумумбы, том XI, Физика, вып. I, 1965.

ՍՏԱՏԻՍՏԻԿ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՅԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ՅՈՒՆԿՑԻԱՅԻ
ԲԱՇԽՄԱՆ ՀԻՄՆԱՎՈՐՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՁԸ

Ռ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ՍԻՆԱՆՅԱՆ

Աշխատանքում ցույց է արվում, որ թերմոդինամիկական սխտեմների բաղադրիչ մասերում միավոր ժամանակում կատարված անցումների քանակը հանդիսանում է սխտեմի վիճակի կարևոր ստատիստիկ բնութագիրը: Ենթադրելով, որ սխտեմի մասնիկները բաշխվում են էներգիայի մակարդակներով նրանց այդ մակարդակներում գտնվելու միջին ժամանակին ուղիղ համեմատական, կարելի է ստանալ էներգիայի մակարդակներում մասնիկների բաշխման ընդհանուր ֆունկցիան: Այդ ֆունկցիան պարունակում է պարամետր, որի սահմանային արժեքը համապատասխանում է սխտեմի հավասարակշռության վիճակին:

ON THE EQUILIBRIUM DISTRIBUTION FUNCTION
OF STATISTICAL THERMODYNAMICS

R. G. GEVORKIAN, L. H. SINANIAN

It is shown in the paper that the number of transitions performed by the components of thermodynamical system per a unit time is an important statistical characteristic of the state of system. Assuming that the particles of the system are distributed on the energy levels proportionally to the mean intervals of their stay on these levels, it is possible to obtain a general function of particle distribution on the energy levels. This formula contains a parameter the limiting value of which corresponds to the equilibrium state of the system.