

УДК 536.75

О ТОЖДЕСТВЕННОСТИ ЧАСТИЦ В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

М. Л. Хазин, Д. С. Чернавский

Обсуждается проблема тождественности в классической статистической физике. Актуальность ее связана, в частности, с тем, что в ряде руководств (см., например, [7], стр. 143) тождественность существенно используется при выводе распределения Максвелла–Больцмана. Возникает вопрос: является ли это условие необходимым? Для решения вопроса использовано три подхода: вероятностный, динамический и метод компьютерного моделирования. Показано, что условие тождественности не является необходимым для вывода распределения Максвелла–Больцмана и само понятие тождественности является условным и зависит от цели расчета в рамках поставленной задачи.

Вопрос о тождественности классических (макроскопических) объектов актуален по сей день, особенно в статистической физике, где рассматривается поведение ансамбля атомов или молекул. Последние, строго говоря, не являются классическими объектами. Тем не менее, в работах Больцмана, Крылова [1], Синая [2, 3] и др., а также в соответствующих вычислительных экспериментах [4 – 6], молекулы рассматриваются как упругие классические объекты, поведение которых описывается уравнениями Ньютона. Именно в этих работах были получены основные результаты: выяснен смысл понятия "энтропия", выведено распределение Максвелла–Больцмана (далее М-Б распределение) и закон возрастания энтропии. При этом шары рассматривались как тождественные. Последнее в аналитических расчетах играло важную роль в следующих аспектах.

Во-первых, в ряде работ (см., например, [7], стр. 143) тождественность существенно использовалась для вывода М-Б распределения; более того, создавалось впечатление,

что в отсутствие тождественности это распределение получить невозможно. Существуют другие методы вывода распределения М-Б. Они изложены в книге [8], в них тоже используется предположение о тождественности частиц, хотя и не в столь четкой форме.

Во-вторых, вопрос о тождественности частиц имеет прямое отношение к формулировке понятия "энтропия" и решению парадокса Гиббса. Этот парадокс был сформулирован еще до создания квантовой механики и до сих пор дискуссии по этому вопросу продолжаются. Наиболее четко этот вопрос изложен в монографии [9].

В-третьих, тождественность частиц важна при переходе от динамического описания процесса к вероятностному. В последнем важную роль играет дискретность свойств объектов. Объекты с одинаковыми свойствами считаются тождественными.

Возникает вопрос: действительно ли тождественность частиц является объективным (не условным) свойством частиц, необходимым для построения классической статистической физики?

Ниже мы покажем, что принцип тождественности не является необходимым условием и само понятие тождественности условно.

Вероятностный и динамический подходы к решению проблемы. Вероятностный подход основан на гипотезе о молекулярном хаосе и понятии числа микросостояний. Он применим к термодинамически равновесным системам, вопрос о динамике процесса установления равновесия выходит за рамки этого подхода.

Микросостоянием называется такое состояние системы, в котором зафиксированы координаты и импульсы всех частиц с точностью до δx_i и δp_i . Величина $\delta \vec{\tau}_i = \delta \vec{x}_i \delta \vec{p}_i$ является элементарным объемом ячейки фазового пространства частицы, а величина $\Delta \Gamma = \prod_i^N \delta \vec{\tau}_i = (\delta \vec{\tau})^N$ – объемом ячейки фазового пространства всей системы из N частиц. Число микросостояний, в которых может находиться вся система при заданных объеме V и энергии E , является статистическим весом.

Для подсчета числа микросостояний разобьем, следуя [7], N частиц на группы по N_j частиц ($N \gg N_j \gg 1$), такие, что импульсы и координаты этих частиц находятся в пределах $\Delta \vec{p}_j$ и $\Delta \vec{x}_j$ и их энергии ϵ_j близки в меру близости импульсов. Объем групповой ячейки $\Delta \vec{\tau}_j = \Delta \vec{p}_j \Delta \vec{x}_j \gg \delta \vec{\tau}_i = \delta \vec{x}_i \delta \vec{p}_i$, так что число элементарных ячеек в группе $G_j = \frac{\Delta \vec{\tau}_j}{\delta \vec{\tau}_i} \gg 1$. Для вывода распределения частиц по импульсам достаточно подсчитать число распределений N_j частиц по G_j ящикам, не обращая внимания на то, какая именно частица попадет в тот или иной ящик (иными словами, пренебрегая их различием, если таковые имеются), если свойства макросистемы при этом не изменяются (или изменяются мало). Это число равно

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G + N - 1)!}{(G - 1)!N!}. \quad (1)$$

В классической физике объем элементарной ячейки $\delta\vec{\tau}_i = \delta\vec{x}_i\delta\vec{p}_i$ – величина условная и может быть принята сколь угодно малой. Тогда $G_j \gg N_j$ и (1) переходит в

$$\Delta\Gamma_j \approx \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (2)$$

Полное число микросостояний Γ равно

$$\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j. \quad (3)$$

Максимум Γ при дополнительном условии сохранения полной энергии достигается в случае, если числа заполнений $n_j = \frac{N_j}{G_j}$ распределены по закону М-Б:

$$n_j \propto e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}. \quad (4)$$

В квантовой механике объем минимальной ячейки ограничен: $\delta\vec{\tau}_i = \delta\vec{x}_i\delta\vec{p}_i = (2\pi\hbar)^3$. При этом ситуация, когда $G_j \leq N_j$, вполне возможна. Тогда из условия максимума Γ следует распределение Бозе–Эйнштейна.

Можно поставить другую задачу (или сформулировать другую цель расчета), в рамках которой свойства макросостояния будут зависеть от того, в какую именно ячейку попала та или иная частица. Такая постановка имеет смысл, если, например, система состоит из конечного числа частиц, отличающихся зарядом, цветом и т.п. признаками. Тогда число вариантов будет больше, чем (1), поскольку микросостояния, отличающиеся перестановкой частиц, необходимо считать различными. В этом случае $\Delta\tilde{\Gamma}_j = \Delta\Gamma N!$. Величина $\tilde{\Gamma} = \prod_j \Delta\tilde{\Gamma}_j$ не имеет максимума по числам заполнения и изложенный метод вывода распределения по скоростям теряет силу.

Если частицы тождественны, то вторая постановка задачи теряет смысл, формула (2) заведомо справедлива и вывод выражения (4) представляется убедительным. Если частицы не тождественны, то возникает вопрос: можно ли вообще вывести распределение М-Б в рамках вероятностного подхода?

Динамический подход состоит в следующем: рассмотрим систему из большого количества одинаковых (в смысле свойств, а не в смысле принципиальной неразличимости) частиц, расположенных в адиабатическом ящике (например, 1 моль аргона). Если взаимодействие молекул друг с другом нам известно, то эта система может быть описана

системой дифференциальных уравнений. Иными словами, ей соответствует динамическая система в фазовом пространстве исходной физической системы – (в кубе размерностью $6N$, где N – количество частиц). Динамические уравнения позволяют вычислить траектории N частиц в трехмерном пространстве и траекторию системы в $6N$ -мерном пространстве.

Слово "траектория" здесь употребляется в двух разных смыслах. Траектория частицы – зависимость ее координаты $\vec{X}(t)$ от времени t , число таких траекторий равно N . Траектория системы – зависимость положения изображающей точки системы в $6N$ -мерном фазовом пространстве от времени. При заданных начальных условиях такая траектория одна. Далее, во избежание недоразумений, будем называть ее фазовой траекторией.

В глобально неустойчивых гамильтоновых системах траектории частиц обладают следующими свойствами:

- i) Они хаотичны, что было показано еще в работах [1 – 3].
- ii) В асимптотическом по времени пределе частицы равномерно заполняют все доступное координатное пространство.
- iii) Распределение частиц в импульсном пространстве не равномерно и в асимптотическом пределе подчиняется формуле М-Б. Получить его можно двумя способами:

Во-первых, можно проследить траекторию одной (любой) частицы и зафиксировать ее скорости в моменты времени $t_1, t_2, \dots, t_k (t_1 \gg 1)$ (здесь за 1 принято среднее время соударения). Имея набор из k скоростей, можно построить распределение $n(|v|) = \frac{\Delta N}{\Delta \vec{v}}$. Здесь $\Delta \vec{v}$ – элемент фазового пространства скоростей. В случае, когда пространство двумерно (движение частиц по плоскости) $\Delta \vec{v} = \Delta v_x \Delta v_y = 2\pi |v| \Delta |v| = \pi \Delta v^2$.

Вопрос о тождественности здесь не возникает, поскольку частица одна.

Во-вторых, можно зафиксировать в определенный момент времени $t \gg 1$ скорости всех частиц и построить то же распределение. В этом случае вопрос о тождественности частиц уже имеет смысл.

Распределения, полученные этими способами, совпадают, что является следствием эргодичности системы. Они имеют форму

$$n(|v|) = \frac{\Delta N}{\Delta \vec{v}} \propto e^{-\frac{v^2}{2kT}}. \quad (5)$$

Выражение (5) представляет собой распределение М-Б по скоростям частиц единичной массы (при этом импульсы совпадают со скоростями) при температуре T (k – постоянная Больцмана, kT – средняя кинетическая энергия).

Распределение (5) является следствием закона сохранения энергии. При повышении энергии (и, следовательно, температуры T) распределение становится более пологим и при $T \rightarrow \infty$ импульсное пространство заполняется равномерно. Этот результат является грубым (в смысле Андронова) или, что то же, структурно устойчивым (в смысле Арнольда). Это значит, что распределение М-Б сохраняется при любом малом изменении параметров.

Свойства (i) – (iii) являются асимптотическими, т.е. они появляются при $t \rightarrow \infty$. В начальный и промежуточные моменты эти свойства, вообще говоря, не имеют места. Иными словами, эти свойства характерны для термодинамически равновесных систем.

Фазовая траектория системы обладает следующими свойствами:

i) Она хаотична.

ii) С течением времени она равномерно заполняет все доступное $3N$ -мерное подпространство.

iii) Импульсное $3N$ -мерное подпространство заполняется не равномерно, так, что распределение по импульсам имеет вид

$$\Delta n(|p|) = \frac{\Delta N(|p|)}{\Delta \Gamma} \propto e^{-\frac{p^2}{2kT}}, \quad (6)$$

где $\Delta N(|p|)$ – число случаев, попавших в интервал $\Delta \Gamma = \Delta \vec{p}$ из набора величин $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$, который представляет собой координату изображающей точки в момент времени $t \gg 1$ в импульсном подпространстве.

Выражение (6) совпадает с распределением по скоростям (5) при использовании второго способа расчета. Оно тоже представляет собой распределение М-Б. Этот результат также структурно устойчив.

Теми же свойствами обладает ансамбль фазовых траекторий, т.е. набор изображающих точек, отличающихся начальными условиями. Даже если в начальный момент они были расположены в малой области фазового пространства, с течением времени они равномерно заполняют все координатное подпространство, а в импульсном подпространстве распределяются в соответствии с (5) и (6).

До сих пор эти результаты были получены в расчетах (как аналитических, так и компьютерных) в предположении о том, что частицы тождественны. Вопрос о том, сохраняются ли они в случае, когда частицы не тождественны (например, отличаются, хотя и не сильно, их массы) мы рассмотрим ниже.

Компьютерный эксперимент. Обсуждаемые проблемы можно решить с помощью

метода молекулярной динамики, который является компьютерным вариантом динамического подхода [4 – 6]. В рамках этого метода задаются начальные скорости и координаты N частиц ($N \gg 1$) и потенциалы взаимодействия между ними. Затем решаются уравнения движения и вычисляются траектории частиц. В случае, когда потенциал имеет достаточно резкий отталкивающий "кор", движение частиц неустойчиво и хаотично. Такая динамическая система является моделью эргодической системы. Расчеты такого рода делались ранее, но в предположении о том, что частицы тождественны. Ниже приводятся результаты компьютерного эксперимента, в котором частицы не тождественны, хотя отличия их малы.

Вычислялись траектории взаимодействующих частиц в двумерном пространстве с отражающими стенками (конкретно, квадрат со сторонами $L = 51.2$). Использовалась схема Nordsic четвертого порядка, разработанная для расчета свойств газообразного и жидкого аргона. Удобные для этой цели единицы таковы: масса измеряется в массах аргона ($m_{Ar} = 1$), расстояния – в ангстремах и время в атомных единицах, так, что постоянная Больцмана в этих единицах равна $k = 0.0015$. Взаимодействие частиц описывалось потенциалом $U(r)$. Были рассмотрены два варианта:

1. Потенциал $U_1(r)$ с отражающим кором вида

$$U_1(r) = 10^5 \frac{(r - r_{max})^4}{r^2} \theta(r_{max} - r); \quad r_{max} = 3.3.$$

Такой потенциал имитирует соударения шаров радиуса r_{max} .

2. Потенциал Ленарда–Джонса $U_2(r)$

$$U_2(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]; \quad \epsilon = 0.3, \quad \sigma = 3.3.$$

Было показано, что результаты в этих двух вариантах одинаковы. Поэтому мы приведем результаты, полученные в первом варианте.

Были проведены расчеты с числом частиц $N_1 = 64$ и с числом частиц $N_2 = 177$.

Было принято, что массы частиц различны, но эти отличия очень малы (отличаются лишь в шестом знаке). $m_i = 1.0 + k_i \cdot 10^{-8}$, где k_i – случайные числа в интервале от 1 до 100.

Таким образом, частицы были практически одинаковыми, но не тождественными.

Начальные условия задавались в различных формах, как близких к термодинамическому равновесию, так и далеких от него. Было исследовано три варианта, в которых средние энергии частиц в начальном состоянии соответствовали температурам

$T = 20\text{ K}$, $T = 100\text{ K}$ и $T = 300\text{ K}$. Таким образом, для каждого варианта потенциала было проведено 6 численных экспериментов с различным числом частиц и разными начальными условиями. В каждом из них были вычислены траектории частиц, т.е. величины $x_i(t)$ и $v_i(t)$.

Распределение по скоростям строилось следующим образом. В момент времени $t = 1$ (что соответствовало 100 шагам разностной схемы с $h = 0.01$) фиксировались скорости частиц. Вычислялось число частиц $\Delta N(v)$, скорости которых попали в интервал импульсного пространства (равный в нашем случае $\Delta\tau = 2\pi v\Delta v = \pi\Delta v^2$) и величина $n(v) = \Delta N(v)/\Delta v^2$.

Результаты сопоставления полученных данных с распределением М-Б приведены в таблице.

В табл. 1 приведены критерии соответствия компьютерных результатов и распределения М-Б. Из таблицы видно, что во всех случаях имеет место достаточно хорошее соответствие.

Т а б л и ц а 1

Номер	N	T	E_n	E_x	E_y	D_x	D_y	$3D_2^2/D_4 _x$	$3D_2^2/D_4 _y$
1	177	300	140.21	-0.080	-0.017	0.6334	0.7397	0.95	1.06
2	177	100	63.43	-0.016	-0.028	0.2067	0.2438	0.96	1.04
3	177	20	29.24	-0.008	-0.017	0.0423	0.0768	0.8304	1.049
4	64	20	0.015	-0.040	0.0367	0.0323	0.0323	1.1742	1.3149
5	64	100	16.6	0.036	0.116	0.1361	0.1428	1.1510	0.8151
6	64	300	39.05	0.023	0.078	0.3825	0.5833	0.8185	1.0644

Здесь: N – число частиц, T – абсолютная температура. E_n – полная энергия, равная $E_n = NkT + NU$ (U – суммарная потенциальная энергия).

E_x, E_y – суммарные значения импульсов p_x и p_y .

D_2, D_4 – второй и четвертый моменты распределения по импульсам.

Информативными критериями сходства являются отношения $3(D_2)^2/D_4$, которые в М-Б распределении должны быть равны единице с точностью до членов порядка $1/\sqrt{N}$.

Из таблицы видно, что полученные распределения в пределах точности согласуются с распределением М-Б.

Аналогичные расчеты были проведены при $t < 1$ и показали, что равновесное распределение М-Б устанавливается достаточно быстро, за время нескольких соударений.

Из изложенного следует, что система из нетождественных (но близких по свойствам) частиц обладает всеми свойствами эргодичности. Иными словами, тождественность частиц не является необходимым условием установления распределения М-Б.

Из изложенного следует, что тождественность частиц в классической физике – понятие условное и не является необходимым для вывода основных положений статистической физики. Отсюда следует, что понятие "энтропия" столь же условно и в свете этого парадокс Гиббса находит естественное разрешение. Однако, эти вопросы заслуживают специального обсуждения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Крылов Н. С. Работы по обоснованию статистической физики, М., Наука, 1948.
- [2] Синай Я. Г. ДАН СССР, **158**, 1261 (1963).
- [3] Аносов Д. В., Синай Я. Г. Успехи Мат. Наук. **22**, N 5, 107 (1967).
- [4] Гривцов А. Г. Молекулярная динамика, М., Наука, 1985.
- [5] Сб. Метод молекулярной динамики в физической химии (посвящен памяти Гривцова А. Г.), редактор Товбин Ю. А., М., Наука, 1996.
- [6] Хазин Л. Г., Хазин М. Л. Препринт ИПМ N 51, М., ИПМ, 1992.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, М., Наука – Физматгиз, 1995.
- [8] Хуанг К. Статистическая механика. М., Мир, 1996.
- [9] Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике, М., Наука, 1975.

Поступила в редакцию 10 октября 2000 г.