

ГЛАВА 3

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ЧАСТИЦ

В предыдущей главе мы рассмотрели основные вероятностные идеи. Теперь мы подготовлены к переходу от качественного рассмотрения проблемы, выполненного в первой главе, к последовательной количественной теории систем, состоящих из очень большого числа частиц. Нашей задачей является описание макроскопических систем, основанное на применении законов статистики и механики. Созданная таким образом теория носит название *статистической механики*. Ее принципы отличаются большой общностью и простотой, и достоинство теории состоит в том, что, исходя из простых и общих идей, она предсказывает результаты, охватывающие огромную и разностороннюю область явлений.

Идеи, на которых основано рассмотрение макроскопических систем, совершенно аналогичны идеям, использованным при анализе простых опытов с монетами. Вспомним их.

I. *Перечисление состояний системы.* Мы должны иметь возможность указать все возможные результаты опыта, производимого над системой. Например, состояние данного набора монет после каждого бросания будет описано, если мы укажем, какой стороной выпала каждая монета.

II. *Статистический ансамбль.* Мы никогда не сможем обладать достаточной информацией о всех условиях бросания монет, чтобы на основании общих законов механики предсказать исход любого опыта. Поэтому мы используем статистическое описание. Вместо данного набора монет мы рассматриваем ансамбль, состоящий из очень большого числа идентичных наборов монет, над которыми производятся одинаковые опыты. При этом нас интересует вероятность появления данного экспериментального результата. Эту вероятность можно измерить, определив, в каком числе систем нашего ансамбля обнаружен данный экспериментальный результат. Задачей теории является предсказание такой вероятности.

III. *Статистические постулаты.* Теоретическое рассмотрение задачи основано на ряде постулатов. В случае обычных монет, обладающих однородной плотностью, законы механики не дают

никаких преимуществ одной стороне монеты перед другой. Поэтому мы постулируем, что *априори* (т. е. на основании наших предварительных соображений, еще не проверенных опытом) вероятности выпадания той или другой стороны монеты одинаковы. Такой постулат вполне разумен и, во всяком случае, не противоречит законам механики, но его справедливость будет проверена, если мы его используем для таких-то теоретических предсказаний и сравним эти предсказания с опытом. Мы сможем принять наш постулат лишь в том случае, если основанные на нем предсказания подтверждаются опытом.

IV. Вычисления вероятности. Приняв основной постулат, мы можем вычислить вероятность появления любого экспериментального результата, касающегося бросания нашего набора монет. Мы можем также вычислить любые интересующие нас средние значения. Таким образом, мы в состоянии ответить на любые вопросы, которые имеют смысл в статистической теории нашего опыта.

Наш подход к изучению систем, состоящих из очень большого числа частиц, весьма близок к задаче о наборе монет. В следующих разделах мы сделаем эту аналогию более ясной.

3.1. Перечисление состояний системы

Изучение атомных частиц приводит нас к выводу, что любая система таких частиц описывается законами квантовой механики. Их справедливость подтверждена всей совокупностью известных экспериментов, и эти законы образуют основу нашего рассмотрения проблемы.

Из квантовомеханического описания системы следует, что в результате точных измерений ее можно обнаружить в одном из ряда возможных дискретных *квантовых состояний*. Полное микроскопическое описание системы заключается поэтому в указании тех квантовых состояний, в которых система находится.

Каждое квантовое состояние изолированной системы обладает определенным значением энергии, которое называется *уровнем энергии* *).

Возможно, что одной и той же энергией обладает несколько различных квантовых состояний системы. (Такие квантовые состояния называются *вырожденными*.) Каждая система имеет наименьшее возможное значение энергии. Этому значению энергии обычно отвечает одно квантовое состояние; оно называется *основным состоянием* системы **).

*) Типичным примером системы с определенными уровнями энергии является водородный атом. Переход атома из состояния с данной энергией в состояние с меньшей энергией вызывает появление резких линий в спектре испускания атома. Описание, основанное на понятии об энергетических уровнях, в равной степени применимо к любой молекуле, атому или системе, состоящей из многих атомов.

**) В некоторых случаях наименьшему из возможных значений энергии системы отвечает относительно небольшое число квантовых состояний. В этом случае основное состояние системы называется *вырожденным*.

Кроме основного, система обладает большим (часто бесконечно большим) числом возможных состояний с большей энергией, которые называются *возбужденными состояниями* системы.

Предыдущие замечания имели весьма общий характер. Они применимы к любой системе, независимо от степени ее сложности. Чтобы сделать их более ясными, мы рассмотрим несколько простых систем, имеющих большое практическое значение.

I. Одиночный спин. Рассмотрим одну-единственную частицу, положение которой будем считать фиксированным. Пусть ее спин равен $\frac{1}{2}$, а величина магнитного момента равна μ_0 .

Мы говорили уже в п. 1.3, что этот магнитный момент может быть направлен либо вверх, либо вниз (т. е. параллельно или антипараллельно некоторому заданному направлению). Система, которой является

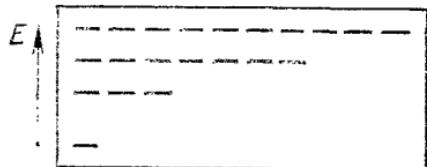


Рис. 3.1. Весьма упрощенная диаграмма первых уровней энергии для произвольной системы. Каждая черта обозначает возможное квантовое состояние системы, а положение черты по вертикали указывает на энергию системы в этом состоянии. Заметим, что на этой схеме много состояний имеют одну и ту же энергию

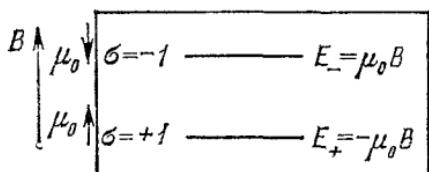


Рис. 3.2. На диаграмме показаны два уровня энергии, принадлежащие спину $\frac{1}{2}$, имеющему магнитный момент μ_0 и находящемуся в магнитном поле \mathbf{B} . Состояние, помеченное $\sigma = +1$ (или просто $+$) отвечает магнитному моменту, направленному вверх, т. е. по магнитному полю \mathbf{B} . Состояние $\sigma = -1$ (или $-$) соответствует направлению магнитного момента вниз.

Таблица 3.1

r	σ	M	E
1	+1	μ_0	$-\mu_0 B$
2	-1	$-\mu_0$	$+\mu_0 B$

Квантовые состояния частицы со спином $1/2$ и магнитным моментом μ_0 , находящейся в магнитном поле \mathbf{B} . Каждое состояние системы можно обозначить индексом r или квантовым числом σ . Составляющая магнитного момента (вдоль направления «вверх», задаваемого полем \mathbf{B}) обозначена через M , полная энергия системы — через E .

наш спин, имеет только два квантовых состояния — обозначим их квантовым числом σ . Мы можем приписать этому квантовому числу значение $\sigma = +1$, если магнитный момент частицы направлен вверх, и значение $\sigma = -1$ для противоположного направления магнитного момента.

Если частица находится в магнитном поле \mathbf{B} , то направление, представляющее физический интерес, задается полем. Если магнитный момент направлен параллельно полю, то энергия E системы оказывается меньше, чем энергия системы в случае антипараллельного направления магнитного момента. Аналогичная ситуация возникает при помещении полосового магнита во внешнее магнитное поле. В этом случае, если магнитный момент направлен вверх (т. е. параллельно полю \mathbf{B}), его магнитная энергия равна $-\mu_0 B$. Наоборот, когда магнитный момент направлен вниз (т. е. антипараллельно полю \mathbf{B}), магнитная энергия равна $\mu_0 B$. Двум квантовым состояниям системы отвечают две различные энергии.

II. Идеальная система из N спинов. Рассмотрим систему из N частиц, положения которых фиксированы. Пусть спин каждой частицы

равен $1/2$, а магнитный момент μ_0 . Система находится во внешнем магнитном поле **B**. Взаимодействием между частицами можно пренебречь *).

Магнитный момент каждой частицы может быть направлен либо по полю, либо против поля. Ориентацию частицы можно задать квантовым числом σ_i так, что $\sigma_i = +1$, если магнитный момент направлен вверх, и $\sigma_i = -1$ в противоположном случае. Чтобы описать некоторое состояние всей системы, необходимо указать ориентацию каждого из N моментов. Для этого нужно задать значения последовательности квантовых чисел $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$. Это позволит нам пронумеровать и обозначить каким-нибудь индексом r все возможные состояния полной системы, что и сделано в табл. 3.2 для частного случая $N=4$. Полный магнитный момент системы равен сумме магнитных моментов отдельных спинов. Так как мы пренебрегаем взаимодействием между спинами, то полная энергия E системы равна просто сумме энергий отдельных спинов.

Таблица 3.2

r	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	M	E
1	+	+	+	+	$4\mu_0$	$-4\mu_0 B$
2	+	+	+	-	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
3	+	+	-	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
4	+	-	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
5	-	+	+	+	$2\mu_0$	$-2\mu_0 B$
6	+	+	-	-	0	0
7	+	-	+	-	0	0
8	+	-	-	+	0	0
9	-	+	+	-	0	0
10	-	+	-	+	0	0
11	+	-	+	+	0	0
12	+	-	-	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
13	-	+	-	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
14	-	-	+	-	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
15	-	-	-	+	$-2\mu_0$	$2\mu_0 B$
16	-	-	-	-	$-4\mu_0$	$4\mu_0 B$

Квантовые состояния идеальной системы из четырех спинов $1/2$, помещенных в магнитное поле **B**. Каждому спину соответствует магнитный момент μ_0 . Каждое квантовое состояние всей системы обозначается индексом r , или, эквивалентно, последовательностью четырех чисел $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$. Для краткости мы обозначаем знаком \pm число $\sigma = \pm 1$. Полный магнитный момент (точнее, его составляющая по полю **B**) обозначается через M , полная энергия системы — через E .

*) Это означает, что можно пренебречь магнитным полем, которое все остальные частицы создают в точке, где расположена данная частица.

III. Частица в одномерном ящике. Рассмотрим частицу с массой m , свободно перемещающуюся в одном направлении. Пусть, например, эта частица находится в ящике длиной L , так что ее координата лежит в пределах $0 \leq x \leq L$. Внутри ящика на частицу не действуют никакие силы.

Квантовомеханическое описание приписывает частице некоторые волновые свойства. Так, если частица находится в ящике и может свободно перемещаться между стенками ящика, то этой частице соответствует волновая функция Ψ , имеющая форму стоячей волны. Амплитуда этой волны обращается в нуль на границах ящика (так как Ψ исчезает за пределами ящика)*). Таким образом, волновая функция должна иметь вид

$$\Psi(x) = A \sin Kx \quad (1)$$

(где A и K — константы) и удовлетворять граничным условиям

$$\Psi(0) = 0 \text{ и } \Psi(L) = 0. \quad (2)$$

Очевидно, что выражение (1) удовлетворяет условию $\Psi(0)=0$. Чтобы оно удовлетворяло также и условию $\Psi(L)=0$, константу K следует выбрать такой, чтобы

$$KL = \pi n,$$

или

$$K = \frac{\pi}{L} n, \quad (3)$$

где n может принимать любые целые значения **):

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (4)$$

Постоянная K в (1) играет роль *волнового числа*, характеризующего частицу. Этому волновому числу соответствует длина волны λ (так называемая *деброильевская длина волны*):

$$K = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (5)$$

Таким образом, (3) эквивалентно равенству

$$L = n \frac{\lambda}{2},$$

которое выражает знакомое условие образования стоячей волны: длина ящика должна быть равна целому числу полуволн.

Импульс частицы p связан с длиной волны знаменитым соотношением де-Броиля:

$$p = \hbar K = \frac{\hbar}{\lambda}, \quad (6)$$

где $\hbar = h/2\pi$, а h — постоянная Планка. Энергия частицы в данном случае равна ее кинетической энергии, так как потенциальная энергия, связанная с действием внутренних сил, отсутствует. Выраженная через импульс или скорость частицы,

*) Физический смысл волновой функции заключается в том, что $|\Psi(x)|^2 dx$ дает вероятность того, что частица находится в пределах координат x и $x+dx$.

**) Значение $n=0$ не годится, так как ему отвечает $\Psi=0$, т. е. отсутствие волновой функции (а значит, отсутствие частиц в ящике). Отрицательные целые значения n не ведут к появлению новых волновых функций, так как изменение знака n , а значит, и знака K , вызывает лишь изменение знака Ψ в (1), тогда как вероятность $|\Psi|^2 dx$ не изменяется. Таким образом, положительные целые значения n исчерпывают все возможные волновые функции вида (1). Физически это означает, что в данной задаче имеет значение только величина $\hbar K$ импульса частицы, так как в результате последовательных отражений частицы от стенок ящика импульс имеет равную вероятность быть положительным или отрицательным.

ее энергия E равна

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \quad (7)$$

Возможным значениям (3) постоянной K отвечают следующие значения энергии:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} n \right)^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m L^2}. \quad (8)$$

Мы пришли бы к аналогичным результатам, рассмотрев эту задачу более строго, исходя из фундаментального уравнения Шрёдингера для волновой функции Ψ . Для свободной частицы в нашем одномерном ящике это уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi.$$

Волновая функция (1) удовлетворяет этому уравнению и обеспечивает связь между энергией и величиной K , описываемую формулой (7). Действительно, условие (2), заключающееся в том, что волновая функция должна исчезать на границах ящика, опять приводит к (3), и таким образом, к выражению (8) для энергии.

Итак, мы видим, что все возможные квантовые состояния частицы в ящике могут быть заданы указанием возможных значений (4) квантового числа n . Соответствующие этим значениям n энергии состояний (т. е. соответствующие уровням энергии частицы) даны формулой (8).

Из (8) следует, что расстояние между соседними уровнями энергии частицы очень мало, если длина ящика L имеет макроскопический размер. Наименьшее из возможных значений энергии частицы, т. е. ее основное энергетическое состояние, отвечает значению $n=1$. Заметим, что это значение энергии отлично от нуля *).

IV. Частичка в трехмерном ящике. Обобщение рассмотренной выше задачи на случай свободной частицы в пространстве трех измерений не представляет затруднений. Предположим, что частица находится в ящике, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда со сторонами L_x , L_y и L_z . Таким образом, координаты, характеризующие положение частицы, лежат в пределах

$$0 \leq x \leq L_x; \quad 0 \leq y \leq L_y; \quad 0 \leq z \leq L_z.$$

Частичка имеет массу m и, находясь в ящике, не испытывает действия сил.

В этом случае волновая функция частицы представляет собой трехмерную стоячую волну:

$$\Psi = A (\sin K_x x) (\sin K_y y) (\sin K_z z), \quad (9)$$

где постоянные K_x , K_y , K_z можно считать тремя компонентами вектора \mathbf{K} , который называется *волновым вектором* частицы. Согласно де-Бройлю связь между импульсом частицы и волновым вектором имеет вид

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{K}. \quad (10)$$

*) Такой вывод находится в согласии с принципом неопределенности Гейзенберга ($\Delta x \Delta p > \hbar$), согласно которому частица, положение которой ограничено линейным размером L (т. е. $\Delta x \sim L$), имеет некоторое минимальное возможное значение импульса порядка $p \sim \hbar/L$. Поэтому минимальное возможное значение энергии частицы в ящике — это кинетическая энергия порядка $p^2/2m = \hbar^2/2mL^2$.

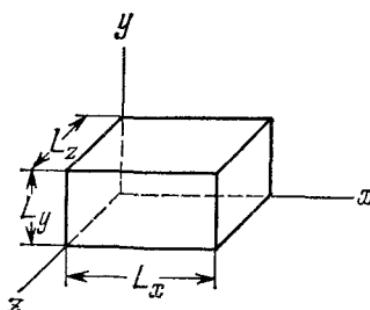


Рис. 3.3. Ящик в форме прямоугольного параллелепипеда со сторонами длиной L_x , L_y и L_z .

Таким образом, величина p и величина K (или длина волны) по-прежнему связаны формулой (6). Энергия частицы теперь равна

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2). \quad (11)$$

Легко проверить, что формула (9) действительно является решением не зависящего от времени уравнения Шредингера для свободной частицы в трехмерном случае:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = E\Psi.$$

Это уравнение дает связь энергии с волновым вектором, выражаемую формулой (11).

Из того факта, что функция Ψ должна исчезать на границах ящика, вытекают следующие граничные условия: $\Psi=0$ на плоскостях

$$\begin{aligned} x &= 0, & y &= 0, & z &= 0, \\ x &= L_x, & y &= L_y, & z &= L_z. \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (12)$$

Выражение (9) для волновой функции действительно обращается в 0 при $x=0$, $y=0$, $z=0$. Чтобы оно исчезало и при $x=L_x$, $y=L_y$, $z=L_z$, постоянные K_x , K_y , K_z должны удовлетворять следующим условиям:

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \quad (13)$$

где каждое из чисел n_x , n_y , n_z может принимать любое из целых положительных значений:

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (14)$$

Таким образом, каждое данное квантовое состояние частицы может быть задано указанием набора квантовых чисел (n_x, n_y, n_z) . Этим квантовым числам отвечает определенная энергия, равная, согласно (11) и (13),

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (15)$$

V. Идеальный газ из N частиц в ящике. Пусть система, состоящая из N частиц, помещена в ящик, рассмотренный в предыдущем примере. Допустим, что взаимодействием между частицами можно пренебречь, так что частицы образуют идеальный газ. В таком случае полная энергия газа просто равна сумме энергий отдельных частиц, т. е.

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N, \quad (16)$$

где ε_i означает энергию i -й частицы. Из рассмотренного выше примера следует, что состояние каждой частицы определяется заданием трех квантовых чисел (n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}) ; при этом энергия частицы определяется выражением, аналогичным (15). Каждое возможное квантовое состояние *всего газа в целом* будет определено, если мы укажем $3N$ квантовых чисел

$$\{n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \dots; n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}\}.$$

Соответствующая этому состоянию газа энергия следует из суммы (16), где каждое слагаемое имеет вид (15).

Рассмотренные выше примеры типичны для квантовомеханического описания, и мы привели их для иллюстрации общих замечаний, сделанных в начале главы. Мы можем следующим образом подвести итог сказанному. Каждое возможное квантовое состояние

системы определяется заданием f квантовых чисел. Число f называется числом степеней свободы системы и оно равно числу независимых координат (включая спиновые координаты), необходимых для описания системы *). Любое из возможных квантовых состояний системы может быть указано заданием соответствующих квантовых чисел. Для простоты каждое такое состояние можно обозначить одним индексом r и, таким образом, все возможные квантовые состояния могут быть перечислены в определенном порядке $r=1, 2, 3, 4, \dots$. Наш вопрос о наиболее полном квантовомеханическом описании системы имеет следующий ответ:

Микроскопическое состояние системы определяется указанием квантового состояния r , в котором находится система.

Полное и точное описание поведения изолированной системы должно учитывать все взаимодействия между частицами и давать в качестве результата точное квантовое состояние системы. Если система находится в каком-то из таких состояний, она останется в нем навсегда. В действительности не существует таких полностью изолированных систем, которые не взаимодействовали бы со своим окружением. Далее, нет ни возможности, ни смысла рассматривать задачу с такой точностью, чтобы принимать во внимание все возможные взаимодействия между частицами, независимо от их относительного значения. Поэтому квантовые состояния, практически применяемые для описания системы, являются *приближенными* квантовыми состояниями, определенными с учетом всех важных динамических свойств частиц, но в пренебрежении некоторыми менее важными остаточными взаимодействиями. Система, первоначально находившаяся в одном из своих приближенных квантовых состояний, не останется в нем навсегда. Действительно, с течением времени под влиянием малых остаточных взаимодействий система перейдет в другие квантовые состояния (за исключением тех, в которые она не может перейти без нарушения известных ограничений, налагаемых законами механики).

Атом водорода является хорошо известным примером, иллюстрирующим эти рассуждения. Квантовые состояния, используемые для описания атома водорода, получены при рассмотрении одного лишь кулоновского притяжения между ядром и электроном. Остаточные взаимодействия атома с окружающим его электромагнитным полем вызывают переходы между этими состояниями. Результатом этих переходов является испускание или поглощение

*) Например, в случае N частиц, не обладающих спином, число степеней свободы равно $f=3N$.

электромагнитного излучения, в результате чего возникают резкие спектральные линии.

Примером, имеющим для нас большее значение, является изолированная идеальная система спинов или изолированный идеальный газ. Если в такой системе частицы совсем не взаимодействуют друг с другом, то квантовые состояния, определенные в примерах этого раздела, являются точными квантовыми состояниями и никаких переходов не происходит. Однако такая ситуация не соответствует действительности. Следует иметь в виду, что даже в идеальной системе спинов или в идеальном газе взаимодействие между частицами *почти* отсутствует, но не отсутствует полностью. В системе спинов эти небольшие взаимодействия существуют благодаря тому, что каждый магнитный момент создает какое-то магнитное поле, действующее на соседние магнитные моменты. Аналогично и в газе существуют небольшие взаимодействия между частицами, проявляющиеся в тех случаях, когда две частицы приходят в достаточно близкое соприкосновение (мы называем это столкновением). Если принять во внимание эти взаимодействия, то квантовые состояния, определенные в примерах II и V, окажутся приближенными квантовыми состояниями. Взаимодействия вызовут переходы между этими состояниями (частота этих переходов будет тем меньше, чем слабее величина взаимодействий). Рассмотрим, например, систему, состоящую из четырех спинов. Ее квантовые числа приведены в табл. 3.2. Допустим, что эта система вначале находилась в состоянии $(+---++)$. Существует конечная, не исчезающе малая, вероятность того, что в результате взаимодействия между спинами через некоторое время система окажется в каком-то другом состоянии, например, $(++--+)$, в которое она может перейти без нарушения законов сохранения энергии.

Мы рассматривали состояния системы, исходя из квантовомеханических идей. Действительно, атомы и молекулы, составляющие любую систему, описываются законами квантовой механики. В некоторых условиях достаточно хорошим приближением может оказаться описание системы в рамках классической механики. Применимость такого приближения рассматривается в главе 6.

3.2. Статистический ансамбль

Если бы мы точно знали микроскопическое состояние, в котором система частиц находится в данный момент времени, то в принципе можно было бы, применив законы механики, вычислить все возможные свойства нашей системы в любой последующий момент времени. В действительности мы не располагаем точным знанием микроскопического состояния макроскопической системы и нас даже не интересует столь детальное описание ее свойств. Поэтому мы перейдем к рассмотрению свойств систем с точки зрения понятия о вероятности. Вместо единственной интересующей нас макроскопической системы мы сосредоточим внимание на ансамбле, состоящем