

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

из очень большого числа систем, удовлетворяющих тем же условиям, которым, как мы знаем, удовлетворяет наша система. С помощью такого ансамбля мы сможем высказать различные вероятностные утверждения относительно нашей системы.

Полное макроскопическое описание системы из многих частиц определяет так называемое *макроскопическое состояние* или *макро-состояние* системы. Такое описание заключается в указании величин, которые можно определить с помощью макроскопических измерений. Поэтому макроскопическое описание содержит лишь весьма ограниченную информацию относительно частиц, образующих систему. Рассмотрим примеры макроскопического описания.

I. *Информация о внешних параметрах системы.* Существуют некоторые макроскопически измеримые параметры системы, которые влияют на движение входящих в ее состав частиц. Эти параметры называются *внешними параметрами* системы. Например, система может быть помещена во внешнее магнитное поле \mathbf{B} или электрическое поле \mathbf{E} . Так как существование этих полей влияет на движение частиц системы, то \mathbf{B} и \mathbf{E} являются внешними параметрами. В качестве другого примера рассмотрим газ, заключенный в ящик размерами L_x, L_y, L_z . Эти величины также являются внешними параметрами газа.

Так как внешние параметры влияют на движение частиц системы, они должны влиять на уровни энергии этих частиц. Поэтому обычно энергия каждого квантового состояния системы зависит от ее внешних параметров. Например, в случае системы спинов из табл. 3.1 следует, что энергии квантовых состояний зависят от величины магнитного поля B . Аналогично, в случае частиц, находящихся в ящике, из выражения (15) непосредственно следует, что любое квантовое состояние определяется квантовыми числами $\{n_x, n_y, n_z\}$ и энергия этого состояния зависит от размеров L_x, L_y, L_z ящика.

Таким образом, для определения возможных значений энергии квантовых состояний системы нужно знать ее внешние параметры.

II. *Информация о начальном состоянии системы.* Ввиду наличия законов сохранения механики начальные условия, существующие в системе, накладывают определенные ограничения на последующее движение частиц системы. Предположим, например, что мы имеем дело с изолированной системой, которая не взаимодействует ни с какими другими системами. Тогда законы механики требуют, чтобы полная энергия такой системы (т. е. полная кинетическая и потенциальная энергия всех частиц системы) оставалась постоянной. Другим возможным случаем является система, приготовленная таким образом, что ее полная энергия определена лишь с некоторой конечной точностью. Это значит, что полная энергия системы лежит в некотором небольшом интервале значений, заключенном между E и $E + \delta E$. В этом случае закон сохранения энергии требует, чтобы полная энергия системы *всегда* оставалась в этом интервале значений.

Следствием указанного ограничения будет то, что систему всегда можно обнаружить только в квантовых состояниях, энергия которых лежит в интервале от E до $E + \delta E^*$.

Мы будем называть *доступными состояниями* системы те квантовые состояния, в которых она может пребывать без нарушения заданных условий ее существования. Статистический ансамбль, созданный в соответствии с этими условиями, состоит, таким образом, из систем, находящихся в доступных состояниях. Как было сказано выше, определение макроскопического состояния системы, состоящей из большого числа частиц, содержит в себе весьма ограниченную информацию о системе. Если система находится в каком-то заданном *макросостоянии*, то обычно число доступных макросостояний очень велико (так как велико число частиц в системе). Например, в случае системы, о которой нам известно, что ее энергия лежит в пределах от E до $E + \delta E$, системе будут доступны все квантовые состояния, энергия которых лежит в этих пределах.

Принципиально проще начать с рассмотрения *изолированной* системы, которая не обменивается энергией ни с какой другой системой **).

Предположим, что макроскопическое состояние такой изолированной системы задано тем, что нам известны значения внешних параметров и узкого интервала энергии системы. Эта информация определяет энергию различных квантовых состояний системы.

Для иллюстрации сделанных замечаний мы рассмотрим некоторые простые системы, состоящие из небольшого числа частиц.

Пример I. Рассмотрим систему из четырех частиц, обладающих поло-винными спинами (магнитный момент частицы равен μ_0). Частицы помещены в магнитное поле \mathbf{B} . В табл. 3.2 перечислены возможные квантовые состояния этой системы. Теперь допустим, что система изолирована и нам известно, что ее полная энергия равна $-2\mu_0 B$. В этом случае система может находиться в любом из следующих четырех доступных состояний:

$$(+ + + -), (+ + - +), (+ - + +), (- + + +).$$

Пример II. Рассмотрим систему A^* , которая состоит из двух подсистем, A и A' . Эти подсистемы могут в небольшой степени взаимодействовать и обмениваться энергией. Система A состоит из трех спинов $1/2$, которым соответствуют магнитные моменты μ_0 . Система A' образована двумя частицами со спинами $1/2$ и магнитными моментами $2\mu_0$. Вся система A^* находится в магнитном поле \mathbf{B} . Обозначим через M полный магнитный момент системы A в направлении поля \mathbf{B} , а через M' — ту же величину для системы A' . Взаимодействие между спинами будем

*) В некоторых случаях мы можем встретиться с другими ограничениями, например, с сохранением полного количества движения системы. Обычно такое ограничение не представляет интереса по следующим причинам. В большинстве лабораторных опытов мы можем считать, что система находится в некотором сосуде, жестко связанным с полом лаборатории, а следовательно, с большой массой Земли. Любое столкновение частиц системы с сосудом приводит к пренебрежимо малому изменению скорости Земли, так как последняя может поглотить любое количество движения системы, приобретя при этом пренебрежимо малую энергию (положение аналогично удару мяча о Землю).

**) Каждую неизолированную систему можно считать частью большей, изолированной системы.

считать пренебрежимо малым. При этом полная энергия всей системы A^* равна

$$E^* = -(M + M')B.$$

Система A^* состоит из пяти спинов и обладает поэтому $2^5 = 32$ возможными квантовыми состояниями, каждое из которых может быть обозначено пятью квантовыми числами. Три таких числа, σ_1 , σ_2 и σ_3 , указывают ориентацию трех магнитных моментов системы A и два квантовых числа, σ'_1 и σ'_2 , — ориентацию магнитных моментов системы A' . Предположим, что полная энергия изолированной системы A^* равна $-3\mu_0 B$. В этом случае система A^* может находиться лишь в любом из пяти доступных состояний, перечисленных в табл. 3.3. Только эти состояния совместимы с указанным значением полной энергии системы.

Таблица 3.3

r	σ_1	σ_2	σ_3	σ'_1	σ'_2	M	M'
1	+	+	+	+	-	$3\mu_0$	9
2	+	+	+	-	+	$3\mu_0$	0
3	+	-	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
4	-	+	-	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$
5	-	-	+	+	+	$-\mu_0$	$4\mu_0$

В таблице перечислены и обозначены индексом r все состояния, доступные A^* , когда ее полная энергия в магнитном поле B равна $-3\mu_0 B$. Система A^* состоит из подсистемы A с тремя спинами $1/2$, каждый из которых имеет магнитный момент μ_0 , и подсистемы A' с двумя спинами $1/2$, причем магнитный момент каждого спина равен $2\mu_0$.

Теперь мы можем точно сформулировать, для чего вводится статистическое описание макроскопических систем. Мы знаем, что в статистическом ансамбле таких систем каждая система находится в одном из доступных квантовых состояний. Мы хотели бы иметь возможность предсказать вероятность обнаружить систему в любом из этих доступных состояний. В частности, различные макроскопические параметры системы (например, ее полный магнитный момент или давление, под которым она находится) имеют значения, которые зависят от того, в каком квантовом состоянии находится система. Зная вероятность нахождения системы в любом из доступных квантовых состояний, мы могли бы ответить на следующие вопросы, представляющие большой физический интерес: Какова вероятность того, что данный параметр системы имеет заданное значение? Каково среднее значение этого параметра? Каково стандартное отклонение от этого среднего?

3.3. Статистические постулаты

Чтобы иметь возможность сделать некоторые теоретические предсказания относительно различных вероятностей и средних значений, нам следует ввести некоторые статистические постулаты. Рассмотрим простой случай *изолированной* системы (с заданными