

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

внешними параметрами), энергия которой лежит в заданном небольшом интервале значений от E до $E + \delta E$. Как указывалось, такая система может находиться в одном из большого числа доступных состояний. Рассмотрим статистический ансамбль таких систем и попробуем выяснить, что можно сказать относительно вероятности нахождения системы в любом из таких доступных состояний?

Для решения этой проблемы мы используем простые физические соображения, подобные тем, которые были рассмотрены в п. 1.1 и 1.2. Мы имели там дело с идеальным газом и рассуждали о том, как молекулы, находящиеся в ящике, распределены по возможным положениям в пространстве. Аналогично, наши более абстрактные рассуждения касаются теперь вопроса о распределении систем ансамбля по их возможным состояниям. Эти рассуждения приведут к формулировке общих постулатов, являющихся основой статистической теории.

Начнем с простой ситуации, когда известно, что рассматриваемая система в некоторый момент времени имеет равную вероятность находиться в любом из доступных ей состояний. Другими словами, системы статистического ансамбля в некоторый момент времени равномерно распределены по доступным состояниям. Что будет происходить с ними по истечении некоторого времени? Система, разумеется, не будет всегда находиться в данном состоянии.

В конце п. 3.1 мы выяснили, что она будет совершать переходы между различными доступными состояниями. Таким образом, мы имеем дело с динамическим процессом. Но в законах механики нет ничего, что давало бы преимущество любому из доступных состояний перед другими. Таким образом, рассматривая ансамбль систем во времени, мы не можем ожидать, чтобы число систем в данной подгруппе доступных состояний уменьшилось, а в другой подгруппе увеличилось бы *). Действительно, законы механики позволяют дать исчерпывающее доказательство того, что если системы изолированного ансамбля сначала были равномерно распределены по всем доступным состояниям, то они всегда будут равномерно распределены по этим состояниям **). Равномерное распределение остается, таким образом, неизменным во времени.

*) Этот довод является обобщением сказанного в п. 1.1 об идеальном газе. Если молекулы газа сначала равномерно распределены по объему ящика, то нельзя ожидать, что с течением времени они самопроизвольно окажутся в части этого ящика. Иными словами, в законах механики нет ничего, что дало бы преимущество одной части ящика перед другой.

**) Этот результат является следствием так называемой «теоремы Лиувилля». Ее рассмотрение требует знания аналитической механики и остается поэтому за пределами нашей книги. (Читатель может обратиться, например, к книге Ландау и Лифшиц «Статистическая физика», «Наука», 2-е изд., 1964, стр. 22, или Голдстейн «Классическая механика», Гостехиздат, 1957, стр. 289. — Прим. ред.).

При мер. Чтобы рассмотреть очень простой случай, вернемся к примеру I из п. 3.2. Там мы имели дело с изолированной системой четырех спинов, полная энергия которых равна $-2\mu_0B$. Предположим, нам известно, что в некоторый момент времени систему можно с равной вероятностью найти в каждом из четырех доступных состояний:

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

В соответствии с приведенными выше доводами, законы механики не дают преимущества ни одному из этих состояний по сравнению с другими. Поэтому нет оснований ожидать, что в более позднее время окажется более вероятным найти систему преимущественно в каком-то одном из указанных состояний, например, в состоянии $(+++ -)$. Начальная ситуация не будет, таким образом, меняться с течением времени и систему с равной вероятностью можно будет обнаружить в любом из четырех доступных состояний.

Рассмотренные соображения позволяют высказать следующее утверждение об ансамбле изолированных систем: если системы такого ансамбля равномерно распределены по доступным состояниям, то ансамбль оказывается не зависящим от времени. В понятиях теории вероятностей это утверждение имеет следующий вид. Если изолированная система может быть с равной вероятностью найдена в любом из своих доступных состояний, то вероятность нахождения системы в каждом из этих состояний не зависит от времени.

Таким образом, изолированная система, по определению, находится в *равновесии*, если вероятность ее нахождения в любом из доступных состояний не зависит от времени. В этом случае среднее значение любого измеримого макроскопического параметра системы также оказывается не зависящим от времени *). Имея такое определение равновесия, мы можем представить высказанные выше выводы в виде следующего утверждения:

Если изолированная система с равной вероятностью находится в любом из доступных состояний, она находится в состоянии равновесия.

Допустим сначала, что рассматриваемая изолированная система в некоторый начальный момент занимала лишь какую-то часть (*подгруппу*) доступных ей состояний. Статистический ансамбль таких систем содержал бы в этот же момент времени большое число систем в этой подгруппе доступных состояний и не имел бы систем в остальных доступных состояниях, не входящих в подгруппу. Что будет происходить с течением времени? Мы отмечали уже, что в законах механики нет ничего, что могло бы заставить систему отдать предпочтение одним состояниям перед другими. По определению, доступные состояния обладают тем свойством, что законы

*) Действительно, чтобы экспериментально установить, что система находится в равновесии, мы должны убедиться в том, что все наблюдаемые макроскопические параметры системы не зависят от времени.

механики не ограничивают возможность системы находиться в любом из этих состояний. Поэтому крайне невероятно, чтобы с течением времени наша система продолжала оставаться в первоначальной подгруппе состояний и избегала бы других состояний, которые для нее в равной степени доступны *). Действительно, благодаря малым взаимодействиям между частицами, образующими систему, последняя с течением времени будет совершать переходы между всеми доступными состояниями. В результате каждая система ансамбля будет проходить через все доступные состояния. Конечный эффект этих непрерывно происходящих переходов аналогичен тому, что возникает при многократно повторяющемся тасовании колоды карт. Если такое тасование производить достаточно долго, карты перемешаются настолько, что каждая карта будет иметь равную вероятность занять любое положение в колоде, независимо от того, как была подготовлена колода перед началом тасования. Аналогично, в случае ансамбля систем следует ожидать, что системы ансамбля окажутся равномерно (т. е. случайно) распределенными по всем доступным состояниям **). После того как такое состояние достигнуто, распределение, в соответствии с положением (17), остается равномерным. Конечная ситуация отвечает, таким образом, не зависящему от времени состоянию равновесия.

Мы можем подвести итог приведенным выше рассуждениям:

Если изолированную систему нельзя обнаружить с равной вероятностью в любом из ее доступных состояний, то она *не находится в равновесии*. При этом она будет изменяться с течением времени таким образом, чтобы достичь равновесного состояния, при котором она может быть с равной вероятностью найдена в любом из доступных ей состояний.

(18)

Заметим, что эти утверждения аналогичны утверждению (1.7) главы 1. Они являются более точной и общей формулировкой свойства изолированной системы стремиться и достигать наиболее случайного распределения.

*) Это рассуждение, основанное на понятиях о квантовых состояниях и о переходах между ними, опять представляет собой обобщение аргументов, рассмотренных в п. 1.2 в связи с идеальным газом. Ситуация, при которой все молекулы собраны в левой половине ящика, очень незероятна и в дальнейшем молекулы быстро заполняют весь объем ящика.

**) В некоторых предположениях, присущих статистическому описанию, это ожидание вытекает из законов механики и является следствием так называемой «*H*-теоремы». Простое рассмотрение этой теоремы и дальнейшие ссылки можно найти в книге Р. Кубо «Статистическая механика», перев. с англ., «Мир», М., 1967.

При мер. Сделанные выше замечания можно пояснить с помощью старого примера изолированной системы из четырех спинов. Предположим, что нам известно ее начальное состояние $(+++ -)$. Полная энергия системы равна при этом $-2\mu_0 B$ и остается неизменной. Имеются, однако, еще три состояния:

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

с той же энергией, в равной мере доступные для системы. И действительно, в результате небольших взаимодействий между магнитными моментами возникнут процессы, когда один момент изменит свою ориентацию из положения «вверх» в положение «вниз», а другой из «вниз» — «вверх». (При этом полная энергия останется, конечно, неизменной.) В результате каждого такого процесса система переходит из одного начального состояния в другое состояние. После повторения многих переходов такого типа мы сможем в конце концов с равной вероятностью обнаружить систему в любом из четырех доступных состояний:

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

Мы примем утверждения (17) и (18) за основные постулаты нашей статистической теории. Они могут быть получены из законов механики. Постулат (17) строго следует из законов механики, а постулат (18) требует, кроме положений механики, некоторых дополнительных предположений. Постулат (18) имеет особенно важное значение, так как из него, в частности, следует:

Если изолированная система находится в равновесии, то ее можно обнаружить с равной вероятностью в любом из доступных состояний.

(19)

Это утверждение обратно утверждению (17). Справедливость (19) следует непосредственно из (18). Действительно, если вывод (19) неверен, то из (18) следует, что предпосылка утверждения (19) будет нарушена.

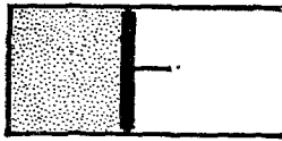
Совершенно ясно, что наиболее простой статистической ситуацией является ситуация, не зависящая от времени, которая соответствует состоянию равновесия изолированной системы. Утверждение (19) дает для этого случая однозначное указание о вероятности обнаружения системы в каждом из доступных состояний. Поэтому утверждение (19) является основным постулатом, на базе которого мы можем построить полную теорию равновесных макроскопических систем. Этот основной постулат статистической механики равновесных систем иногда называют *постулатом равной априорной вероятности*. Заметим, что смысл этого постулата предельно прост. Действительно, он полностью аналогичен постулату (равная вероятность выпадения «орла» или «решки»), использованному нами при обсуждении эксперимента с бросанием монет. Справедливость постулата (19) может быть подтверждена сравнением следующих из него предсказаний с результатами опыта. Действительно, вычисления, сделанные на основе этого постулата, всегда дают результаты, находящиеся в очень хорошем согласии

с опытом. Поэтому существует большая степень уверенности в том, что он справедлив.

При переходе к статистическим ситуациям, меняющимся во времени, т. е. к системам, не находящимся в состоянии равновесия, возникают значительно более сложные теоретические проблемы. В этом случае мы располагаем только утверждением (18). Этот постулат дает указание о *направлении*, в котором будет развиваться



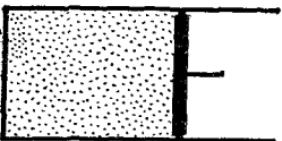
а)



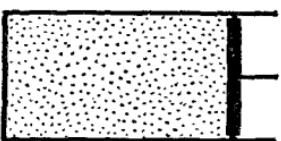
а)



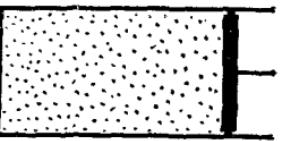
б)



б)



б)



б)

Рис. 3.4. Внезапное расширение газа. а) Начальное положение. б) Положение немедленно после удаления поршня. в) Конечное положение.

Рис. 3.5. Очень медленное (квазистатическое) расширение газа. а) Начальное положение. б) Промежуточное положение. в) Конечное положение.

система (это направление таково, что система стремится достичь равновесного состояния, характеризующегося равномерным статистическим распределением по всем доступным состояниям). В постулате нет, однако, никаких указаний о времени, в течение которого система достигнет этого предельного равновесного состояния (так называемое *время релаксации*). Это время может быть меньше микросекунды или больше столетия, в зависимости от характера взаимодействия между частицами системы и от частоты, с которой совершаются переходы между различными доступными состояниями системы. Но статистическое описание неравновесной ситуации может оказаться весьма затруднительным, так как оно требует знания того, как вероятность нахождения системы в каждом доступном состоянии зависит от времени. С дру-

той стороны, задачи о равновесных состояниях требуют всего лишь применения простого постулата (19) о равной априорной вероятности.

Замечания о применимости соображений о равновесии. Необходимо указать, что идеализированное понятие о равновесии на практике имеет относительный характер. Чтобы судить о наступлении равновесия, важно сравнить время релаксации τ_r (характеристическое время, которое необходимо системе, первоначально находившейся в неравновесном состоянии, чтобы достичь равновесия) и время τ_e , представляющее интерес в данной практической ситуации.

Допустим, что когда мы внезапно отодвинем поршень (рис. 3.4), газу потребуется около 10^{-3} сек, чтобы равномерно распределиться по всему объему сосуда. Это значит, что $\tau_r \sim 10^{-3}$ сек. Теперь предположим, что мы передвигаем поршень чрезвычайно медленно, как показано на рис. 3.5, скажем, с такой скоростью, что полное перемещение поршня происходит за $\tau_e \sim 100$ сек. Строго говоря, все это время газ не будет в равновесии, так как его объем меняется. Но поскольку $\tau_e \gg \tau_r$, то в каждый данный момент молекулы имеют достаточно времени, чтобы равномерно распределиться по всему доступному им в данный момент объему. Поэтому, несмотря на непрерывное перемещение поршня, практически газ в течение всего времени перемещения находится в состоянии равновесия.

В качестве обратного примера, когда $\tau_e \ll \tau_r$, рассмотрим кусок медленно ржавеющего железа. Допустим, что полное превращение его в окись железа произойдет за $\tau_r \sim 100$ лет. Строго говоря, этот кусок железа не находится в равновесном состоянии. Но если время τ_e , представляющее для нас практический интерес, равно, скажем, двум дням, то мы можем считать, что окисление приостановилось и кусок железа находится в равновесном состоянии.

Таким образом, зависимость поведения системы от времени имеет значение только в случае $\tau_e \sim \tau_r$ (т. е. когда время, представляющее практический интерес с точки зрения экспериментатора, сравнимо со временем релаксации системы), и задача оказывается более сложной, так как ее нельзя свести к рассмотрению равновесного или почти равновесного состояния.

3.4. Вычисление вероятностей

Основной постулат (19) о равной априорной вероятности дает возможность статистически вычислить все не зависящие от времени свойства любой системы, находящейся в равновесии. Эти вычисления в принципе весьма просты. Рассмотрим находящуюся в равновесии изолированную систему и обозначим через Ω число ее доступных состояний. Из нашего постулата следует, что вероятность нахождения системы в любом из доступных состояний одна и та же и равна $1/\Omega$ (очевидно, что вероятность нахождения системы в любом из недоступных ей состояний равна нулю). Предположим далее, что нас интересует некий параметр системы, который мы обозначим через y . Например, y может быть магнитным моментом системы или давлением. Когда система находится в данном состоянии, параметр y принимает определенное значение. Обозначим через y_1, y_2, \dots, y_n возможные значения y *). Среди Ω

*) В случае непрерывных параметров мы должны поступить так же, как в п. 2.6, и разделить область возможных значений y на очень малые интервалы постоянной величины dy . Пронумеровав эти интервалы, мы можем обозначить через y_i значение параметра, попавшего в i -й интервал. После этого задача сводится к задаче с дискретным числом значений y .