найти его в любом из двух возможных состояний не одинаковы. Этот результат не противоречит, однако, нашему основному статистическому постулату. Дело в том, что этот отдельный спин не изолирован. Он является частью большой системы, в которой он может взаимодействовать с другими спинами и обмениваться с ними энергией.

Пример II. Рассмотрим систему спинов, приведенную в табл. 3.3. Известно, что полная энергия этой системы равна $-3\mu_0 B$ и что система находится в равновесии. Это значит, что ее равновероятно найти в любом из пяти доступных состояний. Сосредоточим наше внимание на подсистеме A, состоящей из трех спинов, и обозначим через M их полный магнитный момент в направлении поля $\mathbf{B}$. Мы видим, что M может принимать два возможных значения: $3\mu_0$ или $-\mu_0$. Вероятность этих двух значений можно сразу написать, воспользовавшись таблицей. Имеем

$$P(3\mu_0) = \frac{2}{5},$$

$$P(-\mu_0) = \frac{3}{5}.$$

Среднее значение M следует из выражения

$$\overline{M} = \frac{2(3\mu_0) + 3(-\mu_0)}{5} = \frac{3}{5}\mu_0.$$

Рассмотренные примеры были очень просты, так как касались систем, состоящих всего из нескольких частиц. Их цель, однако,— дать представление об общем методе, который используется при вычислении вероятностей и средних значений для любых систем, независимо от степени их сложности. Единственное различие связано с тем, что в случае макроскопической системы, состоящей из огромного числа частиц, перечисление возможных состояний, характеризуемых определенным значением некоторого параметра, является существенно более трудным делом. В этом случае реальные вычисления могут быть весьма сложными.

3.5. Число состояний, доступных макроскопической системе

В первых четырех разделах этой главы были рассмотрены основные идеи, необходимые для построения количественной теории макроскопических систем, находящихся в равновесии, и для качественного описания приближения к равновесному состоянию. В оставшейся части главы мы познакомимся со значением этих идей и воспользуемся ими, чтобы уточнить некоторые рассуждения главы 1, имевшие качественный характер. Это предварительное рассмотрение подготовит нас к систематическому применению основных идей в оставшейся части книги.

Мы видели, что для вычисления свойств находящейся в равновесии системы необходимо подсчитать число доступных состояний этой системы в различных условиях. Такой подсчет состояний кажется очень трудным, но часто эту трудность можно обойти. В физике иногда полезнее догадаться, чем делать трудные вычисления. В частности, сейчас нам нужно понять некоторые общие свойства числа доступных состояний любой системы, состоящей из очень

большого числа частиц. Для нас достаточно качественного понимания этих свойств и некоторых довольно грубых оценок. Поэтому мы можем ограничиться приближенным рассмотрением задачи.

Рассмотрим макроскопическую систему с заданными внешними параметрами, которые определяют ее уровни энергии. Обозначим полную энергию системы через E. Чтобы подсчитать число доступных состояний, выясним, как это число зависит от энергии. Разделим шкалу энергии на малые и равные интервалы δE. Величина δE очень мала в *макроскопическом* смысле (это значит, что она очень мала по сравнению с полной энергией системы и по сравнению с ожидаемой точностью любых макроскопических измерений энергии). Но в *микроскопической* шкале величина δE огромна (она много больше энергии отдельной частицы системы и также много больше расстояния между соседними энергетическими уровнями системы). Поэтому любой интервал δE содержит очень большое число квантовых состояний. Введем обозначение:

$$\Omega(E) \equiv \text{число состояний, энергия которых лежит в интервале от } E \text{ до } E+\delta E. \tag{22}$$

Число состояний зависит от величины интервала, на который мы разбили нашу шкалу энергии. Так как δE — величина макроскопически малая, то $\Omega(E)$ просто пропорционально δE, и поэтому можно написать *)

$$\Omega(E) = \rho(E)\,\delta E, \tag{23}$$

где величина $\rho(E)$ не зависит от величины интервала δE. [Величина $\rho(E)$ называется *плотностью состояний*, так как она равна числу состояний, приходящихся на единичный интервал энергии при данном значении энергии E.] Так как на интервал δE приходится очень большое число состояний, величина $\Omega(E)$ меняется на небольшую свою часть при переходе от данного интервала энергии к соседним. Таким образом, мы можем считать величину $\Omega(E)$ медленно меняющейся функцией энергии. Нас будет интересовать, как величина $\Omega(E)$ зависит от энергии E макроскопической системы.

Заметим, что величину $\Omega(E)$ можно получить, если нам известна величина

$$\Phi(E) \equiv \text{полное число состояний, обладающих энергией, } \textit{меньшей } E. \tag{24}$$

Действительно, число состояний, энергия которых лежит между E и $E+\delta E$, будет равно

$$\Omega(E) = \Phi(E+\delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE}\,\delta E. \tag{25}$$

---

*) Здесь мы имеем ситуацию, аналогичную рассмотренной в п. 2.6, где обсуждался вопрос о непрерывном распределении вероятности. Число состояний $\Omega(E)$ стремится к нулю, когда к нулю стремится δE, и величину $\Omega(E)$ можно разложить в ряд Тейлора по степеням δE. Когда δE достаточно мало, этот ряд сводится к (23), так как членами с высокими степенями δE можно пренебречь.

Прежде чем рассмотреть общие свойства величины $\Omega(E)$ для макроскопической системы, полезно на нескольких примерах показать, как подсчитать число состояний крайне простых систем, состоящих всего лишь из одной частицы.

Пример I. Одиночная частица в одномерном ящике. Рассмотрим частицу с массой m, которая может свободно двигаться в одном измерении в ящике длиной L. Возможные уровни энергии такой системы [см. (8)] равны

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}n^2, \qquad (26)$$

где $n=1, 2, 3, 4, \ldots$ Если L — макроскопическая величина, то коэффициент при n^2 очень мал, а квантовое число n очень велико *) для энергий, обычно представляющих интерес. Из (26) следует, что величина n для данной энергии E равна

$$n=\frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2}. \qquad (27)$$

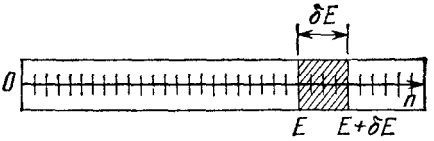

Рис. 3.6. Метки на прямой обозначают возможные значения $n=1, 2, 3, 4, \ldots$ квантового числа n, определяющего состояние одиночной частицы в одномерном ящике. Значения n, соответствующие энергии E и $E+\delta E$ обозначены двумя вертикальными линиями, и область между этими линиями заключает в себе все значения n, для которых энергия лежит в интервале от E до $E+\delta E$. Область слева от E заключает в себе все значения n, для которых энергия частицы меньше E.

Соседние квантовые состояния соответствуют значениям n, отличающимся на единицу. Поэтому полное число квантовых состояний $\Phi(E)$, энергия которых меньше E, а квантовые числа соответственно меньше n, просто равно $(n/1)=n$:

$$\Phi(E)=n=\frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2}, \qquad (28)$$

и с помощью (25) после дифференцирования мы получаем**) число доступных состояний в интервале энергии δE:

$$\Omega(E)=\frac{L}{2\pi\hbar}(2m)^{1/2}E^{-1/2}\delta E. \qquad (29)$$

Пример II. Одиночная частица в трехмерном ящике. Рассмотрим частицу с массой m, которая может свободно перемещаться в трехмерном ящике. Для простоты допустим, что ящик представляет собой куб с длиной ребра L. Возможные значения энергии такой системы следуют из формулы (15), если положить $L_x=L_y=L_z=L$:

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2). \qquad (30)$$

где $n_x, n_y, n_z=1, 2, 3, \ldots$ Вообразим «пространство чисел», заданное тремя взаимно перпендикулярными осями n_x, n_y, n_z. В таком пространстве возможные значения

*) Например, если $L=1$ *см* и $m=5\cdot10^{-23}$ *г* [(масса молекулы азота, см. (1.29)], то этот коэффициент равен 10^{-32} *эрг*. В то же время среднее значение энергии такой молекулы при комнатной температуре имеет порядок 10^{-14} *эрг*. Таким образом, при таких энергиях n имеет порядок 10^9.

**) Так как n очень велико, изменение n на единицу вызывает пренебрежимо малое относительное изменение n и E. Поэтому, несмотря на то, что n и E принимают только дискретные значения, мы можем считать эти переменные непрерывными. При дифференцировании нужно иметь в виду, что любое изменение n должно быть много больше единицы ($dn\gg1$), но, с другой стороны, это изменение должно быть достаточно мало, чтобы выполнялось условие $dn\ll n$.

трех квантовых чисел изображаются точками, лежащими в центре кубиков единичных размеров, как это показано на рис. 3.7. Как и в предыдущем примере, эти квантовые числа очень велики, если ящик имеет макроскопические размеры. Из (30) следует:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2 2mE \equiv R^2.$$

Значения n_x, n_y, n_z, удовлетворяющие этому равенству при данном значении E, лежат на сфере радиусом R, показанной на рис. 3.7:

$$R = \frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2}.$$

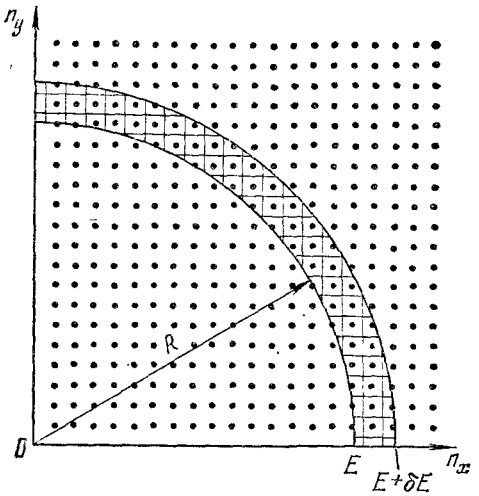

Рис. 3.7. Точками схематически (в двух измерениях) показаны возможные значения n_x, n_y, $n_z = 1, 2, 3, 4, \ldots$ квантовых чисел, определяющих состояние одиночной частицы в трехмерном ящике. (Ось n_x направлена перпендикулярно к плоскости рисунка.) Значения n_x, n_y и n_z, соответствующие энергии частицы в интервале от E до $E+\delta E$, лежат между двумя сферическими поверхностями. Точки внутри сферы соответствуют всем значениям n, для которых энергия меньше E.

Число $\Phi(E)$ состояний с энергией, меньшей E, равно числу единичных кубиков, лежащих внутри этой сферы и обладающих положительными значениями величин n_x, n_y, n_z, т. е. оно равно объему одного октанта сферы радиусом R. Таким образом,

$$\Phi(E) = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 (2mE)^{3/2}. \quad (31)$$

Как следует из (25), число состояний с энергией от E до $E+\delta E$ равно

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\delta E, \quad (32)$$

где V — объем ящика.

Теперь мы произведем грубую оценку, цель которой—получить зависимость числа $\Omega(E)$ доступных состояний макроскопической системы, состоящей из большого числа частиц, от полной энергии системы E. Любая такая система может быть описана с помощью набора f квантовых чисел. Число f носит название *числа степеней свободы* системы; по порядку величины оно близко к числу Авогадро. С каждым данным квантовым числом связан определенный вклад ε в полную энергию системы E. Обозначим через $\varphi(\varepsilon)$ полное число возможных значений этого квантового числа для энергий, *меньших* данной энергии ε. Число φ равно единице (или порядка единицы), когда ε принимает наименьшее из возможных значений ε_0, и быстро растет с ростом ε (хотя может достигнуть постоянного значения в определенном случае) *). Обычно величина φ растет

*) Исключением является система, имеющая конечное число возможных состояний и верхний предел для возможного значения энергии. (Такое положе-

пропорционально отклонению энергии ε от ε_0, и мы можем написать

$$\varphi(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\alpha}, \tag{33}$$

где α — некоторое число порядка единицы *).

Рассмотрим теперь систему, имеющую f степеней свободы. Ее полная энергия (сумма кинетической и потенциальной энергий всех частиц, образующих систему) является суммой энергий, соответствующих каждой степени свободы. Поэтому полная энергия E (точнее, ее избыток над минимальным значением E_0) будет по порядку величины в f раз больше средней энергии ε, приходящейся на одну степень свободы (за вычетом минимальной энергии ε_0). Таким образом,

$$E - E_0 \sim f(\varepsilon - \varepsilon_0). \tag{34}$$

Если полная энергия системы равна или меньше E, то мы имеем приблизительно $\varphi(\varepsilon)$ квантовых состояний, связанных с первым квантовым числом, $\varphi(\varepsilon)$ возможных состояний, связанных со вторым квантовым числом,..., и, наконец, $\varphi(\varepsilon)$ возможных состояний, связанных с последним, f-м квантовым числом. Полное число возможных комбинаций этих квантовых чисел, т. е. полное число состояний, отвечающих энергии, равной и меньшей E, мы получим, если помножим число возможных состояний для первого квантового числа на число возможных состояний для второго квантового числа, на число возможных состояний для третьего квантового числа,..., и, наконец, на число возможных состояний для f-го квантового числа. Таким образом,

$$\Phi(E) \sim [\varphi(\varepsilon)]^f, \tag{35}$$

где ε связано с E выражением (34). Число $\Omega(E)$ состояний с энергией в пределах от E до $E+\delta E$ мы найдем согласно (25) дифференцированием:

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE}\delta E \sim f\varphi^{f-1}\frac{d\varphi}{dE}\delta E = \varphi^{f-1}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\delta E, \tag{36}$$

так как из (34) следует, что $d\varphi/dE = f^{-1}(d\varphi/d\varepsilon)$.

Нашего приближенного рассмотрения задачи совершенно достаточно для некоторых замечательных выводов, основанных на том, что f — очень большое число. Действительно, если мы имеем дело с макроскопическими системами, то f — порядка числа Авогадро, т. е. $f \sim 10^{24}$. Числа такого порядка фантастически велики и их свойства трудно понять, если исходить из обычного доступного нам опыта.

ние возникает, если мы будем игнорировать кинетическую энергию частиц системы и рассматривать только спины). В этом случае число возможных состояний с возрастанием $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ вначале увеличивается, а затем достигает постоянного значения.

*) Например, при движении частицы в одномерном ящике, как это следует из (28), $\varphi \propto \varepsilon^{1/2}$. (В этом случае минимальное значение ε_0 возможной энергии пренебрежимо мало́ по сравнению с ε и его можно считать равным нулю.)

При возрастании энергии системы E возрастает и энергия ε, приходящаяся на одну степень свободы [см. формулу (34)]. В соответствии с этим относительно медленно растет и число состояний $\varphi(\varepsilon)$, приходящихся на одну степень свободы. Но так как показатели степени в формулах (35) и (36) имеют порядок f, т. е. являются чрезвычайно большими числами, число возможных состояний $\Phi(E)$ или $\Omega(E)$ системы с f степенями свободы возрастает с фантастической скоростью. Мы приходим, таким образом, к следующему выводу:

Число состояний $\Omega(E)$, доступных любой обычной макроскопической системе, является крайне быстро возрастающей функцией ее энергии E.	(37)

Действительно, объединяя (36) с (33) и (34), мы получаем следующее приближенное выражение для зависимости Ω от E:

$$\Omega(E) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0)^{\alpha f - 1} \propto \left(\frac{E - E_0}{f}\right)^{\alpha f - 1}.$$

Таким образом, мы можем принять, что для обычных систем *)

$$\boxed{\Omega(E) \propto (E - E_0)^f.} \qquad (38)$$

Здесь мы пренебрегли единицей по сравнению с f и положили $\alpha = 1$. Формула (38) дает приближенную зависимость Ω от E. На характер этой зависимости не влияет, равен ли показатель степени в (38) f, половине f или другому числу порядка f.

Мы можем высказать некоторые утверждения относительно величины $\ln \Omega$. Из (36) следует, что

$$\ln \Omega(E) = (f - 1) \ln \varphi + \ln\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\,\delta E\right). \qquad (39)$$

Заметим, что если мы имеем дело с таким большим числом, как f, то его логарифм будет порядка десятков, т. е. он пренебрежимо мал по сравнению с самим числом f. Например, если $f = 10^{24}$, то $\ln f = 55$, т. е. $\ln f <<< f$. Рассмотрим теперь члены в правой части (39). Первый член имеет порядок f **). Величина $(d\varphi/d\varepsilon)\,\delta E$ (где δE — интервал

*) Мы употребили выражение «для обычных систем», чтобы исключить особые случаи (см., например, примечание к стр. 124), когда нас не интересует кинетическая энергия частиц системы и когда магнитная энергия спина достаточно велика. (Такое приближенное рассмотрение оказывается достаточным, если поступательное движение частиц слабо влияет на ориентацию их спинов. В этом случае ориентация спинов и поступательное движение частиц могут рассматриваться отдельно.)

**) Это всегда верно, если только энергия E системы не очень близка к энергии основного состояния E_0, когда $\varphi \sim 1$ для всех степеней свободы. Действительно, из общих замечаний, сделанных в начале п. 3.1, нам известно, что когда система приближается к основному состоянию энергии, число доступных квантовых состояний имеет порядок единицы, так что $\Omega \sim 1$.

энергии, большой по сравнению с расстоянием между уровнями энергии системы) представляет собой число возможных значений, которое может принимать отдельное квантовое число в интервале δE, и зависит от δE. Но при любом значении δE самые неблагоприятные оценки показывают, что величина $(d\varphi/d\varepsilon)\,\delta E$ не может превышать, скажем, 10^{100} и не может быть меньше 1. Логарифм этой величины лежит, следовательно, где-то между 0 и 230 и пренебрежимо мал по сравнению с первым членом, который имеет порядок 10^{24}. Таким образом, в правой части (39) вторым членом можно пренебречь. Мы приходим к выводу, что для макроскопической системы число состояний в интервале энергий от E до $E+\delta E$ обладает следующими свойствами:

$$\boxed{\text{Для } E \not\approx E_0 \quad \begin{array}{ll} \ln\Omega(E) \text{ не зависит от } \delta E; & (40) \\ \ln\Omega(E) \sim f. & (41) \end{array}}$$

Это значит, что если энергия E достаточно далека от энергии основного состояния системы, $\ln\Omega$ не зависит от величины выбранного интервала энергии и по порядку величины равен числу степеней свободы системы.

3.6. Ограничения, равновесие и необратимость

Подведем итог нашим выводам, которые будут неоднократно использованы при рассмотрении макроскопических систем. Исходной точкой наших рассуждений является изолированная система *).

Мы знаем, что такая система удовлетворяет определенным условиям, которые можно задать, указав значения некоторых макроскопических параметров системы. Эти условия ограничивают число возможных состояний, в которых может находиться система, сводя их к некоторому числу *доступных состояний*, согласующихся с ограничениями, наложенными на систему. Число доступных состояний Ω оказывается зависящим от наложенных на систему ограничений, так что $\Omega=\Omega(y)$ есть функция некоторых макроскопических параметров системы.

Пример. Рассмотрим показанную на рис. 3.8, *а* систему. Это идеальный газ, находящийся в левой части сосуда V_i. Правая часть сосуда пуста. В этом случае перегородка, разделяющая обе части сосуда, действует как ограничение, уменьшающее число доступных состояний до значения, при котором все молекулы находятся в левой части сосуда. Поэтому число доступных состояний газа зависит от объема левой части сосуда, т. е. $\Omega=\Omega(V_i)$.

Статистическое описание системы заключается в вероятностных утверждениях об *ансамбле* систем, каждая из которых подвержена одинаковым ограничениям. Если система находится в равновесии, то с равной вероятностью ее можно найти в любом из Ω доступных

*) Любую неизолированную систему можно считать частью изолированной системы.