

ГЛАВА 6

КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В КЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Каноническое распределение (4.49) имеет фундаментальное значение и огромную область практического применения. Как было показано в главе 4, его можно использовать для непосредственного вычисления равновесных свойств большого числа различных систем. В качестве примера, с помощью этого распределения, мы вычислили магнитные свойства системы, состоящей из спинов, а также давление и теплоемкость идеального газа. Задачи к главе 4 также содержат несколько интересных применений канонического распределения. Обсуждение широкой области применений канонического распределения могло бы заполнить не одну книгу. В этой главе мы ограничимся тем, что покажем, как непосредственно из канонического распределения, в приближении классической механики, можно получить простые, но имеющие огромное значение результаты.

6.1. Классическое приближение

Мы знаем, что в определенных условиях квантовомеханическое описание системы частиц можно заменить приближенным описанием в терминах классической механики. В этом разделе мы постараемся получить ответ на два следующих вопроса: 1) при каких условиях статистическая теория, покоящаяся на классических представлениях, может быть хорошим приближением? 2) Если такое приближение допустимо, то как можно сформулировать статистическую теорию в классическом приближении?

Пригодность классического приближения. Классическое приближение совершенно *непригодно* при достаточно низких температурах. Действительно, допустим, что характеристическая тепловая энергия kT меньше, чем среднее значение ΔE между уровнями энергии системы (или сравнима с ним). В этом случае квантование возможных значений энергии системы весьма существенно определяет ее поведение. Например, из канонического распределения (4.49) следует, что вероятность нахождения системы в двух состояниях с энергией E и $E + \Delta E$ (где ΔE — квант энергии) в случае $\Delta E > kT$ весьма различна. С другой стороны, если $kT \gg \Delta E$, то вероятности очень мало меняются при переходе от данного к ближайшему состоянию. В этом случае дискретность состояний перестает быть существенной и классическое приближение становится оправданным. Из этих

замечаний вытекает следующее утверждение:

Классическое описание не годится, если
 $kT \leq \Delta E$.

(1)

Это описание справедливо, однако, в тех случаях, когда квантовомеханические эффекты имеют пренебрежимо малое значение. Принцип неопределенности Гейзенberга указывает нам квантовомеханический предел применимости классических концепций. Из принципа неопределенности следует, что одновременное определение координаты q и соответствующего ей импульса p не может быть сколь угодно точным и что при измерениях этих величин существуют минимальные погрешности Δq и Δp , связанные между собой соотношением

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar, \quad (2)$$

где $\hbar = h/2\pi$ представляет собой постоянную Планка, деленную на 2π . Рассмотрим теперь, при каких условиях будет допустимо классическое описание системы, находящейся при определенной температуре. Чтобы такое описание имело смысл, оно должно позволить локализовать любую принадлежащую системе частицу с некоторой точностью, которую мы обозначим через s_0 . Обозначим через p_0 импульс этой частицы. Если s_0 и p_0 настолько велики, что

$$s_0 p_0 \gg \hbar,$$

то ограничения, накладываемые принципом неопределенности, становятся несущественными и классическое приближение будет справедливым. Мы приходим поэтому к следующему выводу:

Классическое описание справедливо, если
 $s_0 p_0 \gg \hbar,$

т. е. если

$$s_0 \gg \lambda_0. \quad (3b)$$

Мы ввели здесь длину λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{p_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{h}{p_0}, \quad (4)$$

представляющую собой деброильевскую длину волны, деленную на 2π . Неравенство (3б) равносильно утверждению, что квантовомеханическими эффектами можно пренебречь, если минимальные классические расстояния велики по сравнению с деброильевской длиной волны для частицы. В этом случае волновые свойства частицы перестают быть существенными.

Классическое описание. Допустим, что классическое описание системы частиц возможно. В этом случае возникает тот же основной вопрос, который является исходным пунктом квантово-теоретичес-

кого подхода, выполненного в начале главы 3. Он заключается в следующем: как указать микросостояние системы, описываемой с помощью классической механики?

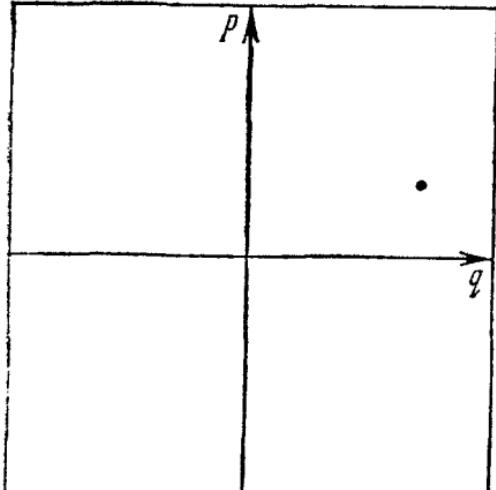


Рис. 6.1. Классическое фазовое пространство для частицы, положение которой задается одной координатой.

ность однозначно предсказать значения, соответствующие момент времени. В этом и заключается классическая механика.) Рассматриваемая ситуация допускает геометрическое истолкование. Для этого следует воспользоваться декартовыми координатами p и q (рис. 6.1). Задание величин p и q эквивалентно заданию точки в двумерном пространстве (пространство координат q и p называется *фазовым пространством*).

Переменные q и p принимают непрерывные значения, и нам следует найти способ сделать возможные состояния системы счетными. Для этого мы можем использовать метод, примененный в п. 2.6: разобъем область изменения

Начнем с очень простого случая системы, образованной единственной частицей, движущейся в одном измерении. Положение такой частицы задается единственной координатой, которую мы обозначим через q . Полное описание нашей системы с точки зрения классической механики заключается в указании координаты q и импульса p *) частицы. (В классической механике возможно точное измерение координаты и импульса в любой момент времени. Законы механики дают также возможность

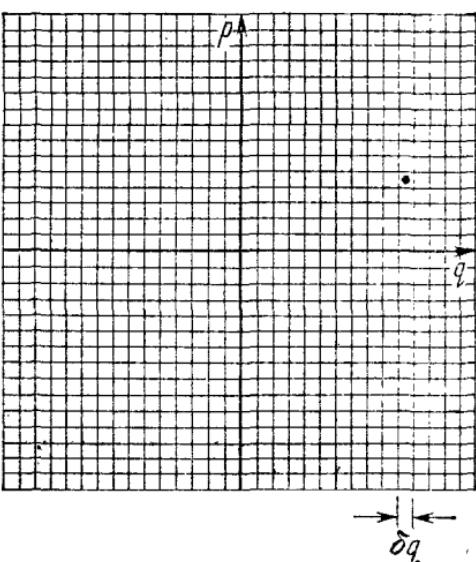


Рис. 6.2. Двумерное фазовое пространство предыдущего рисунка разделено на ячейки равного «объема» $\delta q \delta p = \hbar_0$.

*) Если мы используем обычную декартову координату и если магнитное поле отсутствует импульс p следующим образом связан со скоростью и массой частицы: $p = mv$. В общем случае более удобно использовать для описания частицы ее импульс, а не скорость.

переменных q и p на произвольно малые дискретные интервалы. Например, ось q мы разобьем на интервалы δq , а ось p — на интервалы δp . Таким образом, все фазовое пространство окажется разбитым на элементарные ячейки, «объем» (т. е. площадь) которых равен

$$\delta q \delta p = h_0,$$

где h_0 — небольшая постоянная величина (она имеет размерность момента количества движения). Теперь для полного описания состояния частицы достаточно указать, что ее координата лежит в некоторой ячейке между q и $q + \delta q$, а ее импульс — в интервале от p до $p + \delta p$, т. е. пара чисел (q, p) лежит в некотором определенном интервале. Геометрически это означает, что точка, соответствующая координатам (q, p) , лежит в определенной ячейке фазового пространства.

З а м е ч а н и е о в е л и ч и н е h_0 . Описание состояния системы будет тем более точным, чем меньше размеры ячеек, на которые разбито фазовое пространство, т. е. чем меньше величина h_0 . При классическом описании эта величина может быть произвольно малой. Кvantovomechanicheskoe описание устанавливает, однако, определенный предел для точности одновременного измерения координаты и импульса частицы: предельные точности измерения этих величин, Δq и Δp , связаны принципом неопределенности Гейзенberга: $\Delta q \Delta p > \hbar$. Поэтому разделение фазового пространства на ячейки, объем которых меньше \hbar , физически бессмысленно. Действительно, выбор $h_0 < \hbar$ означал бы, что состояние системы может быть задано более точно, чем это возможно в квантовой теории.

Приведенные выше рассуждения легко обобщить на произвольно сложную систему. Такая система может быть описана с помощью набора координат q_1, \dots, q_f и соответствующих импульсов p_1, \dots, p_f , т. е. с помощью $2f$ чисел. (Как обычно, число независимых координат f , необходимых для описания системы, называется *числом ее степеней свободы*.) Чтобы сделать возможные состояния системы счетными, несмотря на непрерывный характер переменных q_i и p_i , мы опять разделим возможную область значений каждой координаты q_i на интервалы δq_i и каждого импульса p_i — на интервалы δp_i . Для каждого i величина интервалов может быть сделана такой, что

$$\delta q_i \delta p_i = h_0, \quad (5)$$

где h_0 — фиксированная, произвольно малая величина, не зависящая от i . Теперь, чтобы задать состояние системы, достаточно указать, что переменные

$$(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$$

лежат в определенных интервалах. В обычной геометрической интерпретации этим переменным опять соответствует «точка» в $2f$ -мерном *фазовом пространстве*, каждая ось которого отвечает определенной координате q_i или импульсу p_i *). Разделяя координаты на

*) Это $2f$ -мерное фазовое пространство совершенно аналогично рассмотренному в п. 6.2 двумерному пространству, хотя, привыкнув к пространству трех измерений, нам трудно это представить.

интервалы, мы тем самым делим все фазовое пространство на равные и малые ячейки, объем которых равен $(\delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_f) (\delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_f) = h_0^f$. Теперь состояние системы будет задано, если мы укажем, в каком из возможных наборов интервалов (т. е. в какой ячейке фазового пространства) лежат координаты q_1, q_2, \dots, q_f и импульсы p_1, p_2, \dots, p_f системы. Для удобства каждый такой набор интервалов (или каждую ячейку фазового пространства) можно обозначить некоторым индексом r , так что все доступные системы ячейки могут быть пронумерованы и подсчитаны с помощью этого индекса $r = 1, 2, 3, \dots$. Мы можем следующим образом подвести итог нашим рассуждениям.

В классической механике состояние системы можно задать, указав номер r ячейки в фазовом пространстве, в которой находятся координаты и импульсы системы.

(6)

Таким образом, указание состояния системы в классической механике происходит так же, как в квантовой механике: ячейка фазового пространства при классическом описании аналогична квантовому состоянию при квантовомеханическом описании. Однако следует обратить внимание на важное различие. В классическом случае имеет место элемент произвола, а именно, размер ячеек в фазовом пространстве (т. е. величина постоянной h_0) может быть выбран по желанию; при квантовом же рассмотрении квантовое состояние определяется однозначно (это связано с тем, что квантовая теория имеет дело с постоянной h , имеющей определенное значение).

Классическая статистическая механика. После введения ячеек в фазовом пространстве статистическое описание системы в терминах классической механики становится аналогичным квантовомеханическому описанию. Различие заключается в интерпретации: в квантовой теории микросостояние означает некоторое квантовое состояние системы, тогда как при классическом рассмотрении под микросостоянием понимают определенную ячейку в фазовом пространстве. Основные постулаты классической теории для статистического ансамбля систем совпадают с соответствующими постулатами (3.17) и (3.18) квантовой теории. В частности, утверждение (3.19) в классическом случае принимает следующий вид:

Находящаяся в равновесии изолированная система с равной вероятностью может быть обнаружена в любом из своих доступных состояний, т. е. в любой из доступных ячеек фазового пространства.

П р и м е р. В качестве простого примера классического рассмотрения статистической задачи обратимся к частице, находящейся в ящике длиной L , движение которой ограничено одним измерением. Если обозначить координату частицы через x , то ее движение ограничено условием $0 < x < L$. Пусть на частицу не действуют

никакие силы и вся ее энергия исчерпывается кинетической энергией:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m},$$

где v — скорость, m — масса и $p=mv$ — импульс частицы. Предположим, что частица изолирована; тогда она обладает постоянной энергией, лежащей в узком интервале между E и $E+\delta E$, а ее импульс должен лежать в малом интервале импульсов dP вблизи значений $p = \pm \sqrt{2mE}$. Доступная для частицы часть фазового пространства показана заштрихованной областью на рис. 6.3. Если фазовое пространство разделить на малые ячейки $\delta x \delta p = h_0$, то заштрихованная область будет содержать большое число таких ячеек, представляющих собой доступные состояния нашей системы.

Допустим, что частица находится в равновесии. Тогда на основании статистического постулата можно утверждать, что координата x и импульс частицы p принимают такие значения, что частица с равной вероятностью может быть обнаружена в любой из ячеек заштрихованной области. Это означает, что с равной вероятностью частица будет иметь импульс, лежащий в интервале dp вблизи значения $\pm \sqrt{2mE}$ и в таком же интервале dp вблизи $-\sqrt{2mE}$. Это также означает, что с равной вероятностью координата частицы x принимает любое значение в пределах от 0 до L . Например, вероятность того, что частица находится в левой трети ящика, равна $1/3$, так как число доступных состояний, для которых $0 < x < 1/3 L$, составляет одну треть полного числа доступных состояний.

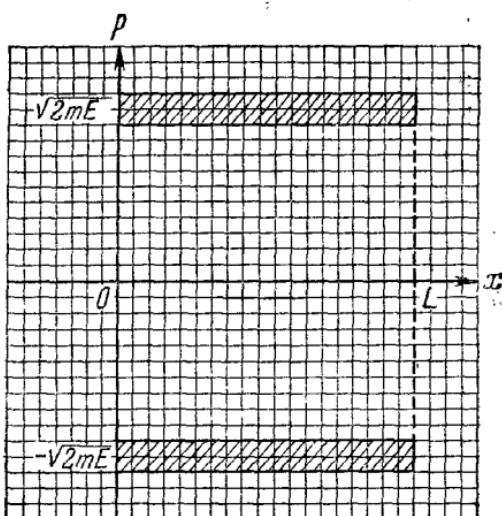


Рис. 6.3. Классическое фазовое пространство частицы, движущейся в одном измерении в ящике длиной L . Состояние частицы характеризуется координатой x и импульсом p ; ее энергия лежит между E и $E+\delta E$. Состояния, доступные частице, соответствуют ячейкам, находящимся в заштрихованных областях.

Из замечаний, сделанных выше, становится ясно, что все общие соображения, основанные на статистических постулятах и на подсчете числа состояний, в равной степени применимы и при классическом описании. В частности, остается справедливым и вывод канонического распределения, выполненный в п. 4.5. Если описываемая классическая система A находится в равновесии с тепловым резервуаром при абсолютной температуре $T=(k\beta)^{-1}$, то вероятность обнаружить эту систему в данном состоянии r с энергией E_r , согласно (4.49)

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \quad (7)$$

Здесь состояние r означает определенную ячейку фазового пространства, для которой координаты и импульсы системы имеют заданное значение $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$. Соответственно энергия системы A , когда координаты и импульсы частиц принимают указанные значения, равна

$$E_r = E(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f), \quad (8)$$

так как энергия системы A зависит от координат и импульсов.

Обычно каноническое распределение (7) удобно выражать через плотность вероятности. Это можно сделать тем же способом, что и в п. 2.6. Постараемся найти значение следующей вероятности:

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f =$$

= вероятность того, что у системы A , находящейся в контакте с тепловым резервуаром, первая координата лежит в интервале от q_1 до $q_1 + dq_1$, ..., f -я координата лежит в интервале от q_f до $q_f + dq_f$; первый импульс лежит в интервале от p_1 до $p_1 + dp_1$, ... и f -й импульс лежит в интервале от p_f до $p_f + dp_f$. (9)

В этой формуле интервалы dq_i и dp_i малы в том смысле, что энергия E системы A незначительно меняется, если q_i и p_i изменяются в пределах этих интервалов. Эти интервалы, однако, велики по сравнению с интервалами, разделяющими фазовое пространство, т. е. $dq_i \gg \delta q_i$ и $dp_i \gg \delta p_i$. Поэтому элемент объема $(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$ фазового пространства содержит много элементарных ячеек объема $(\delta q_1 \dots \delta q_f \delta p_1 \dots \delta p_f) = h_0^f$ (рис. 6.4). В каждой из этих ячеек энергия

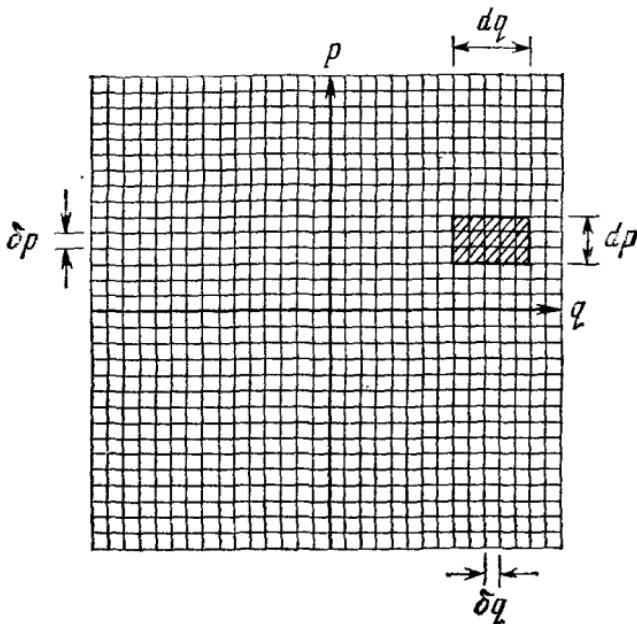


Рис. 6.4. Пример двумерного фазового пространства, разделенного на малые ячейки равного «объема» $\delta q \delta p = h_0$. Заштрихованная область соответствует элементу объема величиной $dq dp$, содержащему много ячеек.

системы A , а следовательно, и вероятность (7) имеют приблизительно одинаковое значение. Поэтому, чтобы найти искомую вероятность (9), следует умножить вероятность (7) нахождения системы A в данной ячейке фазового пространства на полное число $(dq_1 \dots dp_f)/h_0^f$ таких

ячеек, т. е.

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f \propto e^{-\beta E_r} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h_0^f},$$

или

$$\mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E_r} dq_1 \dots dp_f, \quad (10)$$

где C — коэффициент пропорциональности (включающий в себя постоянную h_0^f). Значение этого коэффициента определяется из условия нормировки, которое заключается в том, что сумма всех вероятностей (10) по всем доступным значениям координат и импульсов системы A равна единице:

$$\int \mathcal{P}(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = 1.$$

Здесь интегрирование производится по всей области фазового пространства, доступного системе A . Отсюда непосредственно следует:

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f. \quad (11)$$

В следующем параграфе мы применим развитые здесь общие соображения к имеющему большое значение простому случаю одиночной молекулы в трехмерном пространстве.

6.2. Максвелловское распределение скоростей

Рассмотрим идеальный газ, помещенный в сосуд объемом V и находящийся в равновесии при абсолютной температуре T . Этот газ может состоять из молекул различных типов. Допустим, что условия, в которых находится газ, таковы, что классическое рассмотрение возможно. В конце нашего рассмотрения мы выясним, в чем они заключаются, а пока будем рассуждать в терминах классической механики и сосредоточим внимание на одной из газовых молекул. Такую молекулу можно считать малой системой, находящейся в термическом контакте с тепловым резервуаром, который образован остальными молекулами газа и находится при температуре T . К такому случаю можно сразу же применить каноническое распределение. Допустим для начала, что мы имеем дело с одноатомной молекулой. Если пренебречь всеми внешними силами (например, силой тяжести), то вся энергия этой молекулы является кинетической энергией:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}. \quad (12)$$

Здесь v — скорость, m — масса и $p = mv$ — импульс молекулы. Мы считаем, что газ достаточно разрежен, чтобы его можно было считать идеальным; тогда потенциальной энергией взаимодействия с другими молекулами можно пренебречь. В этих условиях энергия