

неопределенности Гейзенберга), так что классическое понятие фазового пространства теряет свой точный смысл. В квантовой статистической механике микроскопическое состояние системы определяется как состояние в квантовомеханическом смысле.



Ф и г. 1

В частности, стационарное динамическое состояние системы должно быть одним из квантовых состояний, определяемых уравнением

$$\mathcal{H}\Phi_l = E_l \Phi_l \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (1.3)$$

Здесь \mathcal{H} — гамильтониан системы, E_l — энергия квантового состояния l и Φ_l — волновая функция, представляющая квантовое состояние l .

Следовательно, совокупность микроскопических состояний в квантовой статистической механике образует дискретную счетную совокупность квантовых состояний, определяемых квантовым числом l . (В статистической механике обычно рассматривают системы, ограниченные в пространстве, так что квантовое число l дискретно. Системы с неограниченными размерами рассматриваются как предельный случай конечных систем.)

§ 2. Статистическое описание

Когда система находится в равновесии и ее макроскопические параметры остаются постоянными, с микроскопической точки зрения ее состояние не фиксировано, и поэтому нельзя точно сказать, в каком микроскопическом состоянии находится система. Возможно определить лишь вероятность для совокупности всех возможных микроскопических состояний системы.

Основное предположение о наблюдаемых значениях физических величин. Предположим, что в рассматриваемой системе наблюдается физическая величина A . С микроскопической точки зрения A есть динамическая величина и является функцией микроскопических переменных. В классической механике микроскопическое значение A определяется функцией $A(q, p) = A(P)$ (P — фазовая точка), а в квантовой механике среднее значение

величины A в квантовом состоянии l выражается следующим образом¹⁾:

$$A_l = \int \psi_l^* A \psi_l dt \equiv \langle l | A | l \rangle. \quad (1.4)$$

Наблюдаемое значение $A_{\text{набл}}$ в макроскопическом смысле должно быть некоторым средним от микроскопического значения A , т. е.

$$A_{\text{набл}} = \bar{A}. \quad (1.5)$$

Вероятность реализации микроскопического состояния. Пусть \mathfrak{M} является совокупностью всех возможных микроскопических состояний, в которых может находиться система при заданных макроскопических условиях. В классическом случае \mathfrak{M} является определенным подпространством фазового пространства, а в квантовомеханическом — совокупностью квантовых состояний системы. Вероятность реализации данных микроскопических состояний системы определяется вероятностью того, что одно из микроскопических состояний реализуется в элементе объема $\Delta\Gamma$ фазового пространства:

$$Pr(\Delta\Gamma) = \int_{\Delta\Gamma} f(P) d\Gamma \quad (\Delta\Gamma \in \mathfrak{M}), \quad (1.6a)^2)$$

или вероятностью того, что реализуется квантовое состояние l :

$$Pr(l) = f(l) \quad (l \in \mathfrak{M}), \quad (1.6b)$$

т. е. задается плотностью вероятности $f(P) = f(q, p)$ или вероятностью $f(l)$. Функции $f(P)$ и $f(l)$ иногда называют просто функциями распределения³⁾. Если функции распределения заданы,

¹⁾ Интегрирование в выражении (1.4) проводится по всем переменным, характеризующим волновую функцию, скажем q_1, q_2, \dots, q_f . Здесь dt — элемент объема в пространстве этих переменных. Отметим, что квантовое состояние соответствует фазовой траектории в классической механике, и поэтому A_l соответствует среднему, взятыму по такой траектории.

²⁾ Через $d\Gamma$ обозначается элемент объема фазового пространства

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f.$$

³⁾ В математической теории вероятности функция распределения, например для одномерного случая, обычно определяется следующим образом:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(z) dz.$$

В статистической механике термин «функция распределения» обычно используется в более широком смысле.

то среднее значение (1.5) записывается в явном виде

$$A_{\text{анабл}} = \bar{A} = \int_{\mathcal{M}} A(P) f(P) d\Gamma, \quad (1.7a)$$

$$\bar{A} = \sum_{\mathcal{M}} A_l f(l). \quad (1.7b)$$

Статистические ансамбли. Чтобы яснее представить понятие вероятности, рассмотрим гипотетический ансамбль, состоящий из большого числа систем, каждая из которых имеет ту же самую структуру, как и рассматриваемая система, и предположим, что вероятность обнаружения системы, произвольно выбранной из этого ансамбля, в определенном микроскопическом состоянии определяется формулами (1.6а) и (1.6б). Для этого гипотетического ансамбля определение (1.5) может быть записано в виде

$$A_{\text{анабл}} = \text{Среднее по ансамблю от } A \equiv \bar{A}. \quad (1.8)$$

Статистический ансамбль определяется функцией распределения, характеризующей его. Основным ансамблем является микроканонический ансамбль, который мы рассмотрим далее, но можно рассмотреть также много других ансамблей, соответствующих различным физическим условиям.

Идеальный газ. Г-пространство и μ -пространство. До сих пор предметом статистического описания являлась вся рассматриваемая система. Этот общий подход статистической механики был установлен в основном Гиббсом¹⁾. Если рассматриваемая система представляет собой идеальный газ или почти идеальный газ, то каждую молекулу можно принять за статистическую единицу и рассматривать газ как реальный ансамбль, состоящий из таких единиц. Эта точка зрения была принята в кинетической теории газов, которая явила прототипом статистической механики. С этой точки зрения в классической статистической механике основной определяющей величиной является функция распределения координат x и импульсов p отдельной молекулы, т. е. вероятность того, что молекула, выбранная из ансамбля молекул газа, находится в состоянии со значениями координат и импульсов, лежащими соответственно между x и $x + dx$ и между p и $p + dp$, равна

$$f(x, p) dx dp. \quad (1.9)$$

Большинство свойств разреженных газов может быть получено с помощью этой функции распределения. Это распределение

¹⁾ Всем изучающим статистическую механику можно рекомендовать монографию Дж. Гиббса [8], содержащую наиболее глубокое и оригинальное, не устаревшее до настоящего времени изложение основ статистической механики.— Прим. ред.

задано в шестимерном пространстве, которое часто называют μ -пространством. Фазовое пространство N молекул газа называется Γ -пространством.

Распределение Максвелла. В состоянии теплового равновесия при высоких температурах функция распределения для разреженного газа имеет вид

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2m k T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right\}, \quad (1.10)$$

где T — абсолютная температура, m — масса молекулы и k — постоянная Больцмана. Это распределение Максвелла может быть выведено различными методами. Наиболее общий вывод будет дан в § 15 [см. (1.100)].

§ 3. Принцип равной вероятности и микроканонический ансамбль

Если система, состоящая из большого числа частиц (или вообще система, имеющая большое число степеней свободы), в течение долгого времени изолирована от окружающей среды, то она в конце концов приходит в состояние теплового равновесия. В этом случае энергия системы постоянна, так что можно положить равной величине E с определенным отклонением в пределах δE . Этим задаются макроскопические условия. Совокупность $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ микроскопических состояний, удовлетворяющих данным условиям¹⁾, образует в классическом случае подпространство в виде оболочки в фазовом пространстве, заключенное между двумя поверхностями постоянной энергии $\mathcal{H} = E$ и $\mathcal{H} = E + \delta E$, а в квантовомеханическом случае — совокупность квантовых состояний, собственные значения энергий которых лежат в интервале $E < E_l < E + \delta E$.

Принцип равной вероятности. В изолированной системе, находящейся в состоянии теплового равновесия, каждое микроскопическое состояние, принадлежащее совокупности $\mathfrak{M}(E, \delta E)$, реализуется с одной и той же вероятностью, а именно:

в классическом случае

$$f(P) = \text{const} = \left[\int_{E-\delta E/2 < \mathcal{H} < E+\delta E} d\Gamma \right]^{-1}, \quad P \in \mathfrak{M}(E, \delta E), \quad (1.11a)$$

в квантовомеханическом случае

$$f(l) = \text{const} = \left[\sum_{E < E_l < E + \delta E} 1 \right]^{-1}, \quad l \in \mathfrak{M}(E, \delta E). \quad (1.11b)$$

¹⁾ При других обстоятельствах макроскопические условия могут определяться другими интегралами движения, например полным импульсом поступательного движения, полным моментом количества движения системы. В таких случаях на совокупность \mathfrak{M} накладываются дополнительные ограничения.