в квантовомеханическом случае

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \sum_{E < E_l(N, V, x) < E + \delta E} 1. \qquad (1.17а)$$

Термодинамический вес в классической статистической механике следует определить как предел значения, полученного в квантовой статистической физике. В классическом случае он равен

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \int\limits_{E < \mathcal{H}(N, V, x) < E + \delta E} \frac{d\Gamma}{h^{3(N_A + N_B + \ldots)} N_A! N_B! \ldots}. \qquad (1.17б)$$

Выражение для знаменателя, на который делится элемент объема $d\Gamma$ фазового пространства, получено из условия соответствия классического фазового пространства совокупности квантовых состояний (см. § 5).

Статистическое определение энтропии. Энтропия, определяемая соотношением Больцмана

$$S(E, N_A, N_B, \ldots, V, x) = k \ln W(E, \delta E, N, V, x), \qquad (1.18)$$

называется статистической энтропией. Здесь k — постоянная Больцмана. Чтобы убедиться, что статистическая энтропия эквивалентна термодинамической энтропии, необходимо доказать известное термодинамическое равенство

$$dS(E, N_A, N_B, \ldots, V, x) = \frac{1}{T}\left(dE + p\,dV - \sum X\,dx - \sum \mu\,dN_i\right). \qquad (1.19)$$

Это будет сделано позднее.

З а м е ч а н и е. Величина отклонения энергии δE не влияет на численное значение энтропии S (см. § 6).

§ 5. Число состояний и плотность состояний

Число состояний. Выберем нулевое значение энергии таким образом, чтобы энергетические уровни рассматриваемой системы были неотрицательны:

$$0 \leqslant E_1 \leqslant E_2 \leqslant E_3 \ldots .$$

Число квантовых состояний с энергией, лежащей в интервале от 0 до E, обозначается через $\Omega_0(E, N, V, x)$ и называется числом состояний системы

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \sum_{0 \leqslant E_l \leqslant E} 1. \qquad (1.20а)$$

В классическом случае соответствующая величина определяется как

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \frac{1}{h^{3(N_A+N_B+\ldots)} N_A! N_B! \ldots} \int\limits_{\mathscr{H} \leqslant E} d\Gamma. \qquad (1.20б)$$

Плотность состояний. Величина

$$\Omega(E, N, V, x) = \frac{d}{dE} \Omega_0(E, N, V, x) \qquad (1.21)$$

называется плотностью состояний системы. Если значение δE достаточно мало, то можно написать

$$\Omega(E, N, V, x)\, \delta E = W(E, \delta E, N, V, x). \qquad (1.22)$$

Число состояний в классическом случае. (Фазовый интеграл.) (Соответствие между классической и квантовой механикой.) Квантовая механика переходит в классическую механику в пределе $h \to 0$, так что формулу (1.20б) следует вывести из (1.20а) с помощью этого предельного перехода. Этот вывод слишком сложен, поэтому мы его здесь не приводим (см. гл. 2, задача 33). Ниже мы дадим лишь некоторые пояснения к формуле (1.20б). При установлении соответствия между классической и квантовой механикой следует учесть два фактора, которые приводят к появлению двух множителей в формуле (1.20б).

1. Квантование фазового пространства. Для системы с f степенями свободы совокупность микроскопических состояний, заключенных в элементе объема $\Delta\Gamma$, соответствует в пределе $h \to 0$ (отвлекаясь от другого фактора, приведенного в п. 2) совокупности

$$\frac{\Delta\Gamma}{h^f} \qquad (1.23)$$

квантовых состояний (поскольку величина h постоянна, это соответствие приближенно). Это можно понять, исходя из соотношения неопределенности [1])

$$\Delta p \Delta q \sim h,$$

поскольку классические состояния, заключенные в ячейке величиной h для одной степени свободы или h^f для f степеней свободы, сливаются в одно квантовое состояние, которое уже нельзя далее детализировать (см. задачи 7 и 8).

2. Неразличимость тождественных частиц. В квантовой механике *тождественные частицы неразличимы* в принципе. Например, состояние, в котором две идентичные частицы имеют соответ-

[1]) Согласно соотношению неопределенности $\Delta p \Delta q \geqslant \hbar/2$; приведенное в тексте соотношение определяет минимальную ячейку в фазовом пространстве при переходе к квазиклассическому приближению.— *Прим. ред.*

ственно координаты (p', x') и (p'', x''), в классическом случае отличается от другого состояния, в котором вторая частица имеет координаты (p', x') и первая — координаты (p'', x''). Однако с квантовомеханической точки зрения оба эти состояния являются одним и тем же единственным состоянием. С неразличимостью частиц связано введение статистики Ферми и Бозе (см. § 15), а в пределе $h \to 0$ она приводит к появлению множителя $1/N_A!N_B! \ldots$ в формуле (1.20б). Например, выражение

$$\frac{1}{N!}\int\cdots\int\limits_{\mathscr{H}\leq E}\frac{dp_1\,dx_1\ldots dp_N\,dx_N}{h^{3N}}$$

приближенно определяет число состояний с энергией, меньшей E для системы, состоящей из N тождественных частиц. В этом выражении неразличимость тождественных частиц приводит к появлению множителя $N!$ в знаменателе, так как из-за нее $N!$ классических состояний [1]), возникающих при перестановке частиц, соответствующих данной фазовой точке $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N$, должны быть тождественны друг другу (более строгое обсуждение приведено в гл. 2 в замечании к решению задачи 33).

З а м е ч а н и е. До введения принципа неразличимости тождественных частиц в квантовую механику появление множителя $N!$ в знаменателе было очень трудно объяснить. Тем не менее уже давно была установлена необходимость введения такого члена в знаменатель, чтобы энтропия, определяемая формулой (1.18), была экстенсивной величиной, как это следует из термодинамики.

§ 6. Нормальные системы в статистической термодинамике

Асимптотические выражения для числа состояний и плотности состояний макроскопической системы. Число состояний $\Omega_0(E)$ системы, состоящей из большого числа частиц, или системы с бесконечным числом частиц и макроскопически большим объемом обладает следующими свойствами.

1. Когда число частиц N (или объем V) велико, число состояний $\Omega_0(E)$ асимптотически приближается к величине

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\varphi\left(\frac{E}{N}\right)\right\}, \quad \text{или} \quad \exp\left\{V\psi\left(\frac{E}{V}\right)\right\}, \tag{1.24а}$$

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\varphi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}\right)\right\}, \quad \text{или} \quad \exp\left\{V\psi\left(\frac{E}{V}, \frac{N}{V}\right)\right\}. \tag{1.24б}$$

[1]) Когда некоторые из состояний $(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1), (\boldsymbol{p}_2, \boldsymbol{x}_2) \ldots (\boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N)$ совпадают друг с другом, число классических состояний, возникающих при перестановке частиц, меньше $N!$. Но вероятность такого совпадения пренебрежимо мала в пределе $h \to 0$.