6. Найти средние квадраты абсолютной величины угловой скорости и момента вращения молекулы.

Решение. С помощью найденных распределений получим

$$\langle\Omega^2\rangle = T\left(\frac{1}{I_1}+\frac{1}{I_2}+\frac{1}{I_3}\right), \quad \langle M^2\rangle = T\,(I_1+I_2+I_3).$$

§ 30. Распределение вероятностей для осциллятора

Рассмотрим тело, атомы которого совершают малые колебания относительно некоторых положений равновесия. Речь может идти о колебаниях атомов кристалла или о колебаниях атомов в молекулах газа (в последнем случае движение молекулы как целого не влияет на колебания атомов в ней и не сказывается на результатах).

Как известно из механики, функция Гамильтона (энергия) системы, состоящей из произвольного числа частиц, совершающих малые колебания, может быть представлена в виде суммы

$$E(p,\ q) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2),$$

где q_α — так называемые нормальные координаты колебаний (в точках равновесия $q_\alpha = 0$), $p_\alpha = \dot{q}_\alpha$ — соответствующие им обобщенные импульсы, а ω_α — частоты колебаний. Другими словами, $E(p,\ q)$ распадается на сумму независимых членов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию (или, как говорят, осциллятору). В квантовой механике то же самое имеет место для оператора Гамильтона системы, так что каждый осциллятор квантуется независимо, и уровни энергии системы представляются суммами

$$\sum_{\alpha}\hbar\omega_\alpha\left(n_\alpha+\frac{1}{2}\right)$$

(n_α — целые числа).

В силу этих обстоятельств распределение Гиббса для системы в целом распадается на произведение независимых множителей, каждый из которых определяет статистическое распределение для отдельного осциллятора. На этом основании мы рассматриваем ниже отдельный осциллятор.

Определим распределение вероятностей для координаты q осциллятора[1]) (индекс α, указывающий номер осциллятора, в дальнейшем везде опускаем). В классической статистике этот вопрос решался бы совсем просто: поскольку потенциальная энергия

[1]) Нормальная координата q имеет размерность $см\cdot г^{1/2}$.

осциллятора есть $^1/_2\omega^2q^2$, то распределение вероятностей дается формулой

$$d\omega_q = Ae^{-\omega^2q^2/2T}\,dq,$$

или, определяя A из условия нормировки,

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}\,e^{-\omega^2q^2/2T}\,dq \tag{30,1}$$

(интегрирование по dq можно производить ввиду быстрой сходимости интеграла в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

Обратимся к решению поставленной задачи в квантовом случае. Пусть $\psi_n(q)$—волновые функции стационарных состояний осциллятора, соответствующие уровням энергии

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

Если осциллятор находится в n-м состоянии, то квантовомеханическое распределение вероятностей для его координаты определяется квадратом ψ_n^2 (в данном случае функции ψ_n вещественны, и поэтому мы пишем просто ψ_n^2 вместо квадрата модуля $|\psi_n|^2$). Искомое статистическое распределение вероятностей получится, если умножить ψ_n^2 на вероятность w_n найти осциллятор в n-м состоянии, а затем суммировать по всем возможным состояниям.

Согласно распределению Гиббса w_n имеет вид

$$w_n = ae^{-\varepsilon_n/T},$$

где a—постоянная. Таким образом, получаем формулу

$$dw_q = a\,dq\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\,\psi_n^2, \tag{30,2}$$

которая находится, разумеется, в полном соответствии с общей формулой (5,8).

Для вычисления стоящей здесь суммы можно применить следующий прием. Вводим обозначение $dw_q = \rho_q dq$ и составляем производную

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\,\psi_n\frac{d\psi_n}{dq}.$$

Введя оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\,d/dq$ и помня, что импульс осциллятора имеет отличные от нуля матричные элементы лишь для переходов с $n \to n\pm 1$ (см. III, § 23), пишем:

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar}\hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar}(p_{n-1,\,n}\psi_{n-1} + p_{n+1,\,n}\psi_{n+1}) =$$
$$= \frac{\omega}{\hbar}(q_{n-1,\,n}\psi_{n-1} - q_{n+1,\,n}\psi_{n+1})$$

(использованы соотношения

$$p_{n-1,\,n} = -i\omega q_{n-1,\,n}, \qquad p_{n+1,\,n} = i\omega q_{n+1,\,n}$$

между матричными элементами импульса и координаты). Таким образом, имеем

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar}\left\{\sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,\,n}\psi_n\psi_{n-1}e^{-\varepsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,\,n}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}\right\}.$$

В первой сумме меняем обозначение индекса суммирования ($n \to n+1$) и, принимая во внимание соотношения

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \hbar\omega, \qquad q_{n+1,\,n} = q_{n,\,n+1}, \qquad q_{-1,0} = 0,$$

находим

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar}\left(1 - e^{-\hbar\omega/T}\right)\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Аналогичным образом найдем равенство

$$q\rho_q = a\left(1 + e^{-\hbar\omega/T}\right)\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,\,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Сравнив оба равенства, получим уравнение

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)q\rho_q,$$

откуда

$$\rho_q = \mathrm{const}\cdot\exp\left(-q^2\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Определяя постоянную из условия нормировки, получим окончательно следующую формулу (*F. Bloch*, 1932):

$$dw_q = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left(-q^2\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\right)dq. \qquad (30,3)$$

Таким образом, и в квантовом случае вероятности различных значений координаты осциллятора распределены по закону вида $\exp(-\alpha q^2)$, но с другим по сравнению с классической статистикой значением коэффициента α. В предельном случае $\hbar\omega \ll T$, когда квантование уже не играет роли, формула (30,3), как и следовало, переходит в (30,1).

В обратном предельном случае $\hbar\omega \gg T$ формула (30,3) переходит в

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}}\,e^{-q^2\omega/\hbar}\,dq,$$

т. е. в чисто квантовое распределение вероятностей координаты в нормальном состоянии осциллятора[1]). Это соответствует тому, что при $T \ll \hbar\omega$ колебания осциллятора практически не возбуждены.

Распределение вероятностей для импульса осциллятора можно написать по аналогии с (30,3), не проводя вычислений заново. Дело в том, что задача о квантовании осциллятора полностью симметрична в отношении координаты и импульса, и волновые функции осциллятора в p-представлении совпадают с его обычными координатными волновыми функциями (с заменой q на p/ω; см. III, § 23, задача 1). Поэтому искомое распределение есть

$$dw_p = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega} \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{p^2}{\hbar\omega} \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\right) dp. \tag{30,4}$$

В классическом предельном случае ($\hbar\omega \ll T$) оно переходит в обычное распределение Максвелла

$$dw_p = (2\pi T)^{-1/2} e^{-p^2/2T} dp. \tag{30,5}$$

Задача

Определить координатную матрицу плотности гармонического осциллятора.

Решение. Координатная матрица плотности осциллятора, отвечающая статистическому равновесию, определяется формулой

$$\rho(q, q') = a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T} \psi_n(q') \psi_n(q)$$

(ср. примечание на стр. 31). Положим $q = r + s$, $q' = r - s$ и вычислим производную $(\partial\rho/\partial s)_r$. Подобно аналогичному вычислению в тексте, получим

$$\frac{\partial\rho}{\partial s} = \frac{\partial\rho}{\partial q} - \frac{\partial\rho}{\partial q'} = -\frac{a\omega}{\hbar}\left(1 + e^{-\hbar\omega/T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n, n+1} [\psi_{n+1}(q)\psi_n(q') - \psi_n(q)\psi_{n+1}(q')].$$

Вычислив таким же образом величину $s\rho = (q - q')\rho/2$ и сравнив с найденной производной, получим

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial s}\right)_r = -s\rho \frac{2\omega}{\hbar} \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T},$$

откуда

$$\rho(q, q') = A(r) \exp\left(-s^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Функция $A(r)$ определяется требованием, чтобы при $s = 0$, т. е. $q = q' = r$ «диагональные элементы» матрицы плотности $\rho(q, q)$ совпадали с (30,3). Окончательно:

$$\rho(q, q') = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{\omega(q+q')^2}{4\hbar} \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T} - \frac{\omega(q-q')^2}{4\hbar} \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}.$$

---

[1]) Это есть квадрат модуля волновой функции нормального состояния осциллятора.