

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

§ 1. Задачи статистической физики. Необходимые сведения из классической и квантовой механики

В ч. III мы ознакомимся с основами атомной теории макроскопических тел. Под макроскопическими телами мы будем понимать системы, построенные из весьма большого числа частиц. Обычно принято разделять атомную теорию макроскопических тел на два раздела — статистическую физику и физическую кинетику.

В статистической физике ограничиваются рассмотрением свойств макроскопических систем, состояния которых не изменяются во времени. Состояния макроскопической системы, в которых она может находиться неопределенно долгое время, называют равновесными. Поэтому можно сказать, что задачей статистической физики (ее называют иногда статистической механикой или физической статистикой) является исследование свойств и поведения макроскопических систем, находящихся в состоянии равновесия, на основании известных свойств образующих их частиц.

Частицами, из которых построены макроскопические тела, могут быть элементарные частицы — электроны, протоны, нейтроны и т. п. или их образования — ядра, атомы и молекулы. Для краткости все частицы, т. е. молекулы, атомы, электроны, протоны и т. д., мы будем называть микрочастицами. Большая часть тел в обычных физических условиях построена из атомов или молекул, как из структурных единиц. Лишь в высокотемпературной плазме (см. ч. IV) приходится учитывать возможность диссоциации (распада) атомов на электроны и ядра.

В статистической физике свойства и законы движения элементарных частиц, атомов и молекул считаются известными. Задача состоит в том, чтобы описать поведение систем, содержащих весьма большое число частиц с известными свойствами.

Исследования методами статистической физики свойств макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц, позволили выявить важную принципиальную особенность таких систем. Она заключается в том, что поведение макроскопических систем определяется закономерностями особого типа, получившими название статистических закономерностей.

Оказалось при этом, что общие равновесные свойства систем сравнительно мало зависят от конкретных свойств частиц, из которых построены тела, и законов их взаимодействия. Поэтому в статистической физике удается установить общие законы поведения всех макроскопических систем, находящихся в состоянии равновесия. В частности, статистическая физика позволяет найти универсальные законы теплового поведения макроскопических тел (законы термодинамики). Однако применение ряда общих соотношений статистической физики к конкретным системам требует некоторых, хотя и весьма ограниченных, сведений о законах, определяющих поведение атомных систем.

Мы неоднократно подчеркивали, что классическая физика оказалась неприменимой в области атомных явлений. Поэтому применение законов статистической физики к реальным системам фактически невозможно, если попытаться ограничиться классическими представлениями о движении атомных частиц. Мы будем вынуждены поэтому, забегаая вперед, привести ограниченный круг сведений из квантовой механики.

Наряду с установлением свойств макроскопических тел, находящихся в состоянии равновесия, большой интерес для физики представляет нахождение поведения тел, состояния которых изменяются во времени. Изучение свойств макроскопических систем, не находящихся в равновесии, является задачей физической кинетики. Ясно, что законы изменения состояния макроскопических систем — законы физической кинетики, являются существенно более сложными, чем законы, определяющие поведение равновесных систем. В физической кинетике практически не удалось выявить конкретные законы изменения состояния систем во времени, имеющие универсальный характер. Поэтому в настоящее время найдены законы поведения неравновесных систем, имеющих простейший характер.

Перейдем теперь к изложению необходимых сведений из классической и квантовой механики. Для наглядного описания поведения механических систем, движение которых описывается уравнениями Гамильтона,

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (1,1)$$

(где p_i и q_i — обобщенный импульс и обобщенная координата, f — число степеней свободы, равное $3N$, N — число материальных точек в системе, и H — функция Гамильтона), в механике часто пользуются графическими приемами. Одним из таких приемов служит изображение состояния механической системы в фазовом пространстве.

Фазовым пространством называется изобразительное пространство, в котором в качестве осей координат выбраны обобщенные координаты и импульсы.

Рассмотрим сначала случай системы с одной степенью свободы. Пусть нам известна зависимость координаты q и импульса p от времени. Тогда можно построить графики $q(t)$ и $p(t)$, показывающие изменение этих величин во времени. Удобнее, однако, иметь график, представляющий последовательность состояний системы, а не отдельные графики, изображающие изменения ее положения и импульса. Для получения графика последовательности состояний нужно совместить два графика

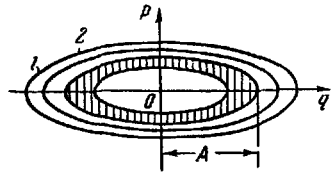


Рис. 31.

$q(t)$ и $p(t)$, исключив из них время. Выберем в качестве оси абсцисс обобщенную координату q , а в качестве оси ординат — обобщенный импульс p . Кривая на рис. 31 показывает изменение состояний системы. Так, например, в точке 1 система имела координату q_1 и импульс p_1 , в точке 2 — аналогично q_2 и p_2 и т. д. По мере возрастания времени координата системы q и ее импульс изменяются по закону, изображенному графиком. Согласно определению пространство, изображенное на рис. 31, и есть фазовое пространство. Необходимо решительно подчеркнуть, что фазовое пространство не имеет ничего общего с реальным пространством и является чисто условным понятием.

Каждой точке фазового пространства соответствует вполне определенное состояние системы. Точку, положение которой в фазовом пространстве характеризует состояние системы, называют изобразительной точкой. При изменении состояния системы, т. е. ее положения в реальном пространстве и импульса, положение изобразительной точки в фазовом пространстве изменяется, и она описывает некоторую фазовую траекторию. Форма этой траектории совершенно не похожа на форму реальной траектории. Однако она связана с ней, так же как и с законом изменения импульса, причем соответствие взаимно однозначно.

Для того чтобы представить себе все сказанное нагляднее, рассмотрим движение линейного гармонического осциллятора, движущегося под действием квазиупругой силы $F = -\kappa q$ около

начала координат $q=0$. Уравнение движения имеет вид

$$m\ddot{q} = -\kappa q. \quad (1,2)$$

Оно легко интегрируется:

$$q = A \sin(\omega t + \alpha), \quad (1,3)$$

где A — амплитуда и α -фаза, определяемые начальными условиями. При этом импульс осциллятора

$$p = m\omega A \cos(\omega t + \alpha) \quad (1,4)$$

и частота

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}.$$

Формула (1,3) представляет уравнение реального движения. Чтобы найти траекторию изобразительной точки в фазовом пространстве, нужно найти связь между p и q . Возведя уравнения (1,3) и (1,4) в квадрат и складывая, находим

$$\left(\frac{q}{A}\right)^2 + \left(\frac{p}{m\omega A}\right)^2 = 1.$$

Это — уравнение эллипса. Таким образом, при колебаниях осциллятора около точки $q=0$ с амплитудой A изобразительная точка в фазовом пространстве описывает эллипс с полуосями $a = A$ и $b = m\omega A$. Площадь эллипса $S = \oint p dq = \pi ab = \pi m\omega A^2$. С другой стороны, вычисляя энергию осциллятора ϵ , имеем

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{\kappa q^2}{2} = \frac{\kappa}{2} A^2, \quad (1,5)$$

откуда находим важное соотношение

$$\epsilon = \frac{S\kappa}{2\pi m\omega} = \nu \oint p dq. \quad (1,5')$$

Понятие о фазовом пространстве может быть введено и для системы с большим, чем одна, числом степеней свободы. В этом случае число измерений в фазовом пространстве равно, очевидно, удвоенному числу степеней свободы, так как за одну ось принимается координата, а за другую — импульс. В случае систем с большим числом степеней свободы фазовое пространство имеет очень большое число измерений и уже не может быть представлено графически. Тем не менее, и в этом случае использование представления о фазовом пространстве оказывается очень полезным. Нам в дальнейшем понадобится выражение для элемента объема в фазовом пространстве. Обобщая обычное определение элемента объема $dV = dx dy dz$ на случай мно-

гих измерений, можно написать для элемента фазового объема следующее выражение:

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}, \quad (1,6)$$

где dq_i — дифференциал i -й координаты, а dp_i — дифференциал i -го импульса, соответствующего этой координате ($i=1, 2, \dots, 3N$). В произведение в правой части выражения (1,6) входят в качестве множителей дифференциалы $3N$ обобщенных координат и столько же импульсов.

Часто наряду с фазовым пространством пользуются понятиями пространства конфигураций и пространства импульсов.

Изобразительное пространство $3N$ измерений, в котором в качестве осей выбраны обобщенные координаты, называется пространством конфигураций. Совокупность всех положений частиц системы характеризуется положением изобразительной точки в пространстве конфигураций. Элементом объема пространства конфигураций служит

$$dV_{\text{конф}} = dq_1 \dots dq_{3N}. \quad (1,7)$$

В пространстве импульсов координатными осями служат $3N$ компонент импульсов частиц $p_1, p_2 \dots p_{3N}$. Изобразительная точка характеризует значение всех импульсов частиц. Элемент объема пространства импульсов равен

$$dV_{\text{имп}} = dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (1,8)$$

так что

$$d\Gamma = dV_{\text{конф}} dV_{\text{имп}}. \quad (1,9)$$

Понятия о фазовом пространстве, а также пространстве конфигураций и импульсов, очень полезны для наглядного представления законов статистической физики.

Движение механических систем определяется так называемыми динамическими закономерностями. Характерной особенностью динамической закономерности является то, что если известно начальное состояние системы и воздействие на нее со стороны окружающих тел, состояние системы в любой последующий момент движения может быть однозначно определено. Иными словами, при заданных силах, действующих на систему, начальное состояние системы однозначно определяет все дальнейшее ее движение.

Общие черты, характерные для динамической закономерности, проявляются не только в механике, но и в широком круге других физических явлений, в частности в электродинамике. Было бы, однако, принципиально неправильным утверждать, как это делалось рядом исследователей, начиная с Лапласа, что динамическая закономерность исчерпывает все виды причинности и взаимной обусловленности явлений в природе.

Как мы увидим ниже, поведение макроскопических тел не подчиняется динамическим закономерностям, но определяется закономерностями другого типа — статистическими закономерностями.

В дальнейшем мы будем предполагать, что атомы, молекулы и другие частицы, образующие макроскопические системы, движутся по законам квантовой механики. Изложению последних посвящена ч. V этой книги. Здесь мы без доказательства приведем самые необходимые сведения и соотношения.

Отличительной особенностью всех микросистем (атомов, молекул) является то, что в известных условиях они могут находиться в дискретных, или квантованных, состояниях. Опытное и теоретическое (см. ч. V) изучение состояний атомов и молекул показало, что их энергия может принимать дискретный ряд значений $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$, причем переход между этими состояниями, например ϵ_1 и ϵ_2 , происходит без прохождения состояний с промежуточными энергиями между ϵ_1 и ϵ_2 . Таким образом, атом может поглощать или отдавать энергию определенными порциями, квантами. Состояний с промежуточными энергиями у атома не существует.

Дискретный, квантовый, характер имеет не только энергия, но и ряд других величин, характеризующих состояние атомных систем, например, момент количества движения, который также принимает в атоме дискретный ряд значений и может изменяться лишь скачкообразно. Энергию и подобные ей величины называют квантованными, а совокупность их возможных значений — спектром. Квантованные значения энергии часто называют также уровнями энергии.

Существование квантованных состояний коренным образом противоречит законам классической механики, в которой состояния системы всегда изменяются непрерывно.

В начале развития атомной теории были получены некоторые формальные правила, с помощью которых из всех возможных с точки зрения классической механики состояний отбирались те, которые фактически могут реализоваться в атоме. Эти правила были названы квантовыми условиями Бора.

Дальнейшее развитие атомной физики показало, что представления классической физики требуют еще более глубокого изменения.

В настоящее время законы движения микрочастиц выяснены в квантовой механике с достаточной полнотой. Откладывая подробное знакомство с ними до ч. V, приведем пока некоторые из них.

1. Квантованное движение частицы в потенциальном ящике. В § 8 ч. V будет рассмотрена простейшая квантовомеханическая система — микрочастица с массой

m , заключенная в одномерном потенциальном ящике с непроницаемыми стенками. Область движения такой частицы ограничена размерами потенциального ящика (областью $0 \leq x \leq a$, где потенциальная энергия равна нулю). На границах области при $x=0$, $x=a$ потенциальная энергия отталкивания бесконечно велика и частица не может удалиться из ящика.

Из общих положений квантовой механики следует, что энергия и импульс такой частицы пробегают дискретные ряды значений. Допустимые значения энергии и импульса даются формулами:

$$p_n = \frac{nh}{2a}, \quad (1,10)$$

$$\varepsilon_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}. \quad (1,11)$$

Здесь h — величина, именуемая мировой квантовой постоянной, или постоянной Планка ($h=6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек); n — величина, пробегающая ряд целочисленных значений ($n=1, 2, 3, \dots$), именуемая квантовым числом.

Формула (1,11) показывает, что уровни энергии частицы образуют дискретный ряд или спектр; расстояние между соседними уровнями энергии равно

$$\Delta\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \frac{h^2}{8ma^2} (2n+1). \quad (1,12)$$

Мы видим, что эти расстояния тем меньше, чем больше масса частицы и размеры области движения a .

В случае движения частицы в области достаточно больших размеров расстояние между уровнями энергии настолько мало, что они образуют практически непрерывный спектр. Точно так же непрерывный спектр энергии и у любой частицы с большой, макроскопической массой.

Найдем еще относительное расстояние между уровнями энергии, которое равно, очевидно,

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} = \frac{2n+1}{n^2}. \quad (1,13)$$

При $n \gg 1$ относительное расстояние между уровнями или величина «ступенек» энергетического спектра равна

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} \approx \frac{2}{n}. \quad (1,14)$$

При больших квантовых числах относительное расстояние между уровнями быстро убывает с ростом n , так что дискретный характер спектра сглаживается.

Мы видим, таким образом, что дискретность уровней энергии квантовой частицы проявляется: 1) при малой массе, 2) при движении частицы в малой области и 3) при малых квантовых числах. Наоборот, при больших массах, при движении в большой области и больших квантовых числах квантование проявляется сравнительно слабо.

Чтобы представить себе порядки величин, рассмотрим несколько чисел. Пусть, например, протон с массой $m_p = 1,7 \cdot 10^{-24}$ г движется в ящике, сторона которого имеет размеры, близкие к атомным ($a = 10^{-8}$ см). Выражая энергию в электрон-вольтах, имеем

$$\epsilon_n = 0,02n^2 \text{ эв}$$

и

$$\Delta\epsilon_n = 0,02(2n+1) \text{ эв.}$$

При не очень больших n расстояния между уровнями энергии оказываются одного порядка величины с самими энергиями (например, при $n=3$ $\epsilon_3 \approx 0,2$ эв, $\Delta\epsilon_3 \approx 0,1$ эв).

Однако иначе дело обстоит в том случае, когда протон движется в области макроскопических размеров (например, $a = 1$ см). Тогда

$$\epsilon_n = 2 \cdot 10^{-18}n^2 \text{ эв} \quad (1,15)$$

и расстояние между соседними уровнями

$$\Delta\epsilon_n = 2 \cdot 10^{-18}(2n+1) \text{ эв.} \quad (1,16)$$

Пусть протон имеет энергию $2 \cdot 10^{-2}$ эв (как будет видно в дальнейшем, такую энергию имеют атомы, находящиеся в тепловом движении при нормальной температуре). Тогда из (1,15) находим: $n \approx 10^8$. При таких значениях n относительное расстояние между уровнями оказывается ничтожно малым. Таким образом, уже при движении протона в области достаточно больших размеров дискретный, квантовый, характер его состояний проявляется весьма слабо. То же самое в еще большей степени относится к макроскопическому шарикку с массой, равной, скажем, 1 г. Движение такого шарика с огромной степенью точности описывается законами классической механики.

Закономерности, проявляющиеся в рассмотренном специальном случае частицы, движущейся в потенциальном ящике, имеют общий характер.

В ч. V будет показано, что классическая механика представляет предельный случай квантовой механики, в которую последняя переходит, когда эффектами, пропорциональными постоянной Планка, можно пренебречь. Это возможно при изучении явлений сравнительно большого масштаба, когда массы частиц, размеры области движения и т. д. достаточно велики.

Оказывается, что переход от квантовой механики к классической можно сделать двояким образом: можно просто, полагая $\hbar=0$, полностью пренебречь всеми квантовыми эффектами — существованием у микрочастиц волновых свойств, квантованием энергии и других величин и т. д.; можно однако, считать \hbar малой, но все же отличной от нуля величиной. Оказывается, что в последнем приближении волновые свойства частиц проявляются очень слабо. Частицы можно считать движущимися по определенным траекториям, таким же, как в классической механике. Однако квантование состояний все еще проявляется в том, что оказываются возможными не все, а только некоторые из классических траекторий. Такое приближение называется квазиклассическим (в отличие от классического приближения, в котором квантовые свойства частиц совсем не учитываются). Чтобы представить себе, в чем состоит характер ограничений, накладываемых на классические траектории, вновь обратимся к примеру частицы в одномерном ящике. Будем считать, что можно пользоваться представлениями классической механики и рассматривать частицу как материальную точку, движущуюся между отражающими стенками. Фазовая диаграмма на рис. 32 изображает последовательность ее состояний. Учтем теперь квантование состояний и выделим из всех возможных состояний те, которые удовлетворяют условию квантования (1,10). Возможными оказываются не все состояния $p=\text{const}$, а отстоящие друг от друга на расстоянии, определяемом соотношением (1,10). На рис. 32 изображено n -е (сплошная линия) и $(n-1)$ -е (пунктирная линия) состояния. Число возможных квантовых состояний с импульсом, лежащим между $p_n = \frac{hn}{2a}$ и $p = \frac{h}{2a}$, равно n .

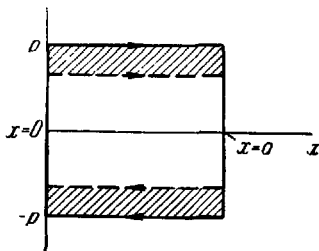


Рис. 32.

Вычислим теперь площадь S_n на фазовой плоскости, отвечающую этим n состояниям. Очевидно,

$$S_n = \oint p dx = 2p_n a = hn.$$

Интеграл $\oint p dx$ означает интеграл от p , взятый по полному периоду движения, т. е. по площади, ограниченной жирными прямыми на рис. 32. Этот интеграл равен

$$\oint p dx = \int_0^a p dx - \int_a^0 p dx = 2 \int_0^a p dx.$$

Если провести на рисунке линии, отвечающие остальным возможным состояниям, то вся плоскость разобьется на клетки. Нетрудно видеть, что площадь всех клеток одинакова и равна h . Действительно, расстояние между возможными состояниями по оси p равно

$$\frac{hn}{2a} - \frac{h(n-1)}{2a} = \frac{h}{2a}.$$

Площадь клетки (заштрихованная на рисунке) равна $2 \cdot \frac{h}{2a} \times a = h$.

Таким образом, в квазиклассическом приближении каждому возможному состоянию соответствует клетка в фазовом пространстве, имеющая площадь h . Стационарными, возможными состояниями системы являются те, для которых выполнено условие

$$\oint p dx = nh. \quad (1,17)$$

Последнее условие совпадает с условием Бора старой квантовой теории.

Рассмотренный пример является типичным, и найденное условие (1,17) имеет общий характер. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим другой пример — линейный осциллятор. Примером осциллятора, совершающего малые колебания около положения равновесия, как мы увидим ниже, может служить двухатомная молекула. В квантовой механике (см. § 10 ч. V) показывается, что состояние осциллятора характеризуется квантовым числом k , могущим принимать ряд полуцелых значений:

$$k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, \text{ т. е. } k = n + \frac{1}{2}$$

(n — целое число). Энергия осциллятора принимает ряд значений (см. (10,18) ч. V)

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1,18)$$

При переходе осциллятора из данного квантового состояния в соседнее он излучает свет с частотой

$$\nu_{mn} = \frac{\epsilon_m - \epsilon_n}{h} = \nu,$$

равной собственной частоте колебаний классического осциллятора ¹⁾.

¹⁾ В квантовой механике показывается, что у осциллятора возможны переходы только между соседними состояниями, так что $m = n + 1$. См. § 106 ч. V.

Сравнивая (1,18) с формулой (1,5'), мы видим, что квантовое условие (1,18) выделяет в качестве возможных те состояния осциллятора, для которых имеет место соотношение

$$\oint p dq = h \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1,19)$$

Все возможные орбиты изобразительной точки осциллятора, отвечающие квантовым состояниям n_1, n_2, \dots , изображаются подобными эллипсами. При этом площадь эллипса, отвечающего состоянию n , отличается от площади эллипса, отвечающего состоянию $n-1$, на величину:

$$\oint_n p dx - \oint_{n-1} p dx = h,$$

где индекс означает номер состояния. На рис. 32 эта площадь заштрихована.

Мы приходим к выводу, что каждому квантовому состоянию осциллятора отвечает клетка в фазовом пространстве, площадь которой равна h .

Таким образом, в квазиклассическом приближении (при больших квантовых числах или размерах области движения и больших массах частиц) условие квантования состояний заключается в том, что каждому квантовому состоянию произвольной системы отвечает клетка, или ячейка в фазовом пространстве, имеющая площадь h . Можно показать, что форма ячейки является произвольной.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением систем, имеющих одну степень свободы. Однако оказывается, что полученные результаты имеют общий характер и могут быть перенесены на систему с произвольным числом f степеней свободы. Состояние подобной системы характеризуется заданием f квантовых чисел (примеры см. ниже). Фазовое пространство системы с f степенями свободы имеет $2f$ измерений.

Вновь в качестве иллюстративного примера рассмотрим движение свободной частицы в ящике с идеально отражающими стенками, но имеющем уже три измерения. Для простоты будем считать, что ящик имеет форму куба с ребром a . Поскольку движение в любом из трех направлений является независимым и все они принципиально равноправны, для каждой из компонент импульса можно написать

$$|p_x| = \frac{hn_1}{2a}, \quad |p_y| = \frac{hn_2}{2a}, \quad |p_z| = \frac{hn_3}{2a}. \quad (1,20)$$

Движение частицы в трех измерениях характеризуется тремя квантовыми числами n_1, n_2, n_3 , могущими принимать ряд целых

значений. Энергия частицы равна

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (1,21)$$

Она характеризуется числом $n = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$, но при данном n не зависит от того, каков вклад в это n каждого из квантовых чисел n_1, n_2, n_3 в отдельности. Благодаря этому одному и тому же значению энергии может отвечать несколько различных квантовых состояний. Пусть, например, $n_1=1, n_2=2, n_3=2$ и $n_1=2, n_2=1, n_3=2$. В обоих случаях $n=3$, так что оба состояния имеют одну и ту же энергию. Если нескольким различным состояниям отвечает одна и та же энергия, то такие состояния называются вырожденными.

Число состояний с одной и той же энергией носит название кратности вырождения или статистического веса.

Фазовое пространство частицы в потенциальном ящике имеет шесть измерений, так что изобразить его графически невозможно. Однако можно сказать, что оно распадается на три подпространства двух измерений, отвечающие движению в соответствующем направлении. Простой подсчет приводит нас тогда к выводу, что каждому состоянию (тройке чисел n_1, n_2 и n_3) частицы отвечает объем h^3 .

В самом общем случае произвольной системы, имеющей f степеней свободы, можно показать, что при переходе к квазиклассическому приближению движение системы можно рассматривать так же, как в классической механике, но налагая на возможные состояния ограничение: каждому квантовому состоянию системы с f степенями свободы в квазиклассическом приближении соответствует ячейка в ее фазовом пространстве, имеющая объем h^f . Доказательство этого утверждения будет дано в § 41 ч. V.

При изложении статистической физики нам придется в большинстве случаев рассматривать движение сравнительно тяжелых частиц (например, молекул), движущихся в макроскопических объемах, а также поведение макроскопических тел, содержащих огромное число молекул.

Для таких систем квантовые явления играют сравнительно малую роль. Тем не менее, как выяснится в дальнейшем, ими нельзя полностью пренебрегать. Поэтому мы будем учитывать их в квазиклассическом приближении, основываясь на приведенном правиле квантования. В остальном же там, где это не оговорено особо, движение систем будет рассматриваться классически. Разумеется, в некоторых случаях, когда масса системы достаточно велика, от квазиклассического способа рассмотрения можно перейти к чисто классическому и полностью пренебрегать

квантовыми эффектами. Так мы будем поступать в гл. III. Однако при общих рассуждениях и выводах будем считать состояния системы дискретными.

2. Число квантовых состояний. Во всем дальнейшем изложении важную роль будет играть понятие о числе квантовых состояний, отвечающих энергиям системы, лежащим в заданном интервале между ϵ и $\epsilon + \Delta\epsilon$. Будем обозначать его через $\Omega(\epsilon)\Delta\epsilon$.

Вычислим это число сначала для частицы, свободно движущейся в ящике. Согласно сказанному выше, каждому состоянию отвечает объем h^3 фазового пространства. Поэтому искомое число состояний мы найдем, если вычислим объем фазового пространства, отвечающий энергиям частицы, лежащим между ϵ и $\epsilon + \Delta\epsilon$, и разделим его на h^3 .

При вычислении фазового объема воспользуемся тем, что в квазиклассическом приближении квантовые скачки малы, и будем считать импульс изменяющимся почти непрерывно. Тогда элемент фазового пространства можно написать в виде (1,6). Объем фазового пространства, отвечающий энергиям частицы, меньшим данной величины, получается интегрированием выражения (1,6) по всем координатам и всем импульсам, удовлетворяющим соотношению $0 \leq p \leq \sqrt{2m\epsilon}$. Переходя к сферическим координатам, можем написать

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = \\ &= 4\pi V \int_0^{\sqrt{2m\epsilon}} p^2 dp = \frac{4\pi p^3 V}{3} \Big|_0^{\sqrt{2m\epsilon}} = \frac{4\pi (2m)^{3/2} \epsilon^{3/2} V}{3}. \end{aligned} \quad (1,22)$$

Объем фазового пространства, отвечающий энергиям между ϵ и $\epsilon + \Delta\epsilon$, равен

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial\epsilon} \Delta\epsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\epsilon} \Delta\epsilon. \quad (1,23)$$

Число состояний частицы, энергии которой лежат между ϵ и $\epsilon + \Delta\epsilon$, равно

$$d\Omega = \Omega(\epsilon) \Delta\epsilon = \frac{1}{h^3} \frac{\partial\Gamma}{\partial\epsilon} \Delta\epsilon = \frac{4\pi m V \sqrt{2m\epsilon}}{h^3} \Delta\epsilon. \quad (1,24)$$

Поскольку все величины в квазиклассическом приближении изменяются почти непрерывно, мы часто вместо $\Delta\epsilon$ будем в формуле (1,24) писать $d\epsilon$, считая $d\epsilon$ бесконечно малой.

Нужно иметь в виду, что при больших значениях (больших квантовых числах) число состояний, отвечающих даже очень малому интервалу $\Delta\epsilon$, оказывается огромным. Так, например,

в случае атомов водорода при $\Delta\varepsilon=0,005 \text{ эв}$, $\varepsilon=0,025 \text{ эв}$ и $V=1 \text{ см}^3$ величина $\Omega\Delta\varepsilon$ оказывается равной около $4 \cdot 10^{28}$. Эта величина, таким образом, практически не очень отличается от своего классического предела — бесконечности (при $\hbar \rightarrow 0$). Тем не менее, конечность числа квантовых состояний, как мы увидим в дальнейшем, играет большую роль.

В случае произвольной системы, имеющей f степеней свободы, можно написать

$$\Delta\Gamma = \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} \Delta\varepsilon, \quad (1,25)$$

где $\Delta\Gamma$ определяется формулой (1,6). Соответственно для числа состояний имеем

$$\Delta\Omega = \Omega(\varepsilon) \Delta\varepsilon = \frac{1}{h^f} \frac{\partial\Gamma}{\partial\varepsilon} \Delta\varepsilon, \quad (1,26)$$

или

$$\Omega = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\Delta\varepsilon} d\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{h^f}. \quad (1,26')$$

Величина $\Omega(\varepsilon)$ может быть названа плотностью числа состояний, отнесенных к единичному интервалу изменения энергии. В дальнейшем для краткости будем $\Omega(\varepsilon)$ условно именовать просто числом состояний с данной энергией. Это не должно привести к недоразумениям.

Для дальнейшего нам понадобится еще одно довольно очевидное свойство Ω . Именно, если имеется система, состоящая из двух независимых частей, и число состояний каждой из них равно Ω_1 и Ω_2 , то число состояний сложной системы равно $\Omega = \Omega_1\Omega_2$. Действительно, фазовый объем сложной системы по определению равен $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$, откуда сразу следует указанное свойство.

В общем случае

$$\Omega = \prod_i \Omega_i, \quad (1,27)$$

где произведение \prod_i берется по всем частям системы.

Воспользуемся этим свойством Ω для того, чтобы оценить число состояний системы, состоящей, например, из 100 независимых частиц, движущихся в объеме $V=1 \text{ см}^3$ с энергией в интервале $\Delta\varepsilon=0,005 \text{ эв}$ при $\varepsilon=0,025 \text{ эв}$ и массе, равной массе протона. Имеем

$$\Omega = \Omega_1\Omega_2 \dots = (4 \cdot 10^{28})^{100} \sim 10^{2809}.$$

3. С п и н. До сих пор, рассматривая отдельную микроскопическую частицу (например, электрон или протон), мы считали,

что ее состояние полностью характеризуется заданием трех квантовых чисел в соответствии с тремя степенями свободы. Оказывается, однако, что для полной характеристики состояния элементарной частицы необходимо указать еще одно квантовое число.

Оказывается, что большая часть частиц помимо момента количества движения в пространстве орбитального движения обладает дополнительным, собственным моментом количества движения, не связанным с пространственным перемещением. Он получил название спинового момента, или коротко, спина. Спином элементарной частицы называют наименьший механический момент (момент количества движения), которым она может обладать. Большая часть элементарных частиц (электроны, нейтроны, протоны) обладают спином s , равным $\frac{\hbar}{2}$. Это означает, что проекция спина s_z на произвольную, выделенную в пространстве ось z может иметь два значения: $\frac{\hbar}{2}$ и $-\frac{\hbar}{2}$. Говорят, что спиновая координата принимает два значения: $\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Спин сложных частиц может быть как целым, так и полуцелым, в зависимости от входящих в них элементарных частиц. Спин — чисто квантовое свойство частиц, не имеющее аналогии в классической физике (см. ч. V). Наличие спина увеличивает число степеней свободы частицы с трех до четырех.

4. Принцип тождественности элементарных частиц. Оказывается, что учет дискретного характера состояний системы и, в частности, дискретных уровней энергии позволяет охватить широкий круг вопросов, оставшихся нерешенными в классической физике. Однако помимо этого необходимо будет учитывать и некоторые другие особенности квантовых систем, существенно влияющие на поведение реальных макроскопических систем. В дальнейшем нам часто придется иметь дело с системами, состоящими из некоторого числа одинаковых частиц (например, электронов или атомов данного типа). Законы поведения таких систем в квантовой механике резко отличаются от классических законов. В классической физике, как бы ни были сходны те или иные физические тела по своим свойствам, принципиально всегда можно проследить за их движением и отличить их друг от друга.

В квантовой механике положение коренным образом изменяется. Причина заключается в том, что в квантовой механике имеет место принцип тождественности одинаковых частиц. Согласно этому принципу все одинаковые частицы данного вида

(например, электроны), входящие в данную квантовомеханическую систему, являются совершенно тождественными. В системе, состоящей из частиц одного вида, состояния не изменяются при взаимной замене частиц.

Пусть, например система состоит из двух электронов, причем первый электрон находится в состоянии, характеризующемся совокупностью квантовых чисел n_1 , а второй электрон — в состоянии с квантовыми числами n_2 . Если поменять состояниями эти электроны, то получим состояние системы с той же энергией. На первый взгляд может возникнуть впечатление, что состояния системы являются двукратно вырожденными. Однако совокупность целого ряда данных, как основанных на общих положениях квантовой механики, так и следующих из статистических соображений, позволяет утверждать, что это не так (см. § 37 и § 64 ч. V).

Тождественность частиц одного сорта является настолько полной, что замена, например, одного электрона в данном состоянии другим не является физическим событием. Поэтому не имеет смысла говорить, что электрон № 1 находится в состоянии 1, а электрон № 2 находится в состоянии 2. Следует указать, что система из двух электронов находится в определенном состоянии. Из этого утверждения, непосредственно вытекающего из ряда опытных фактов, получаются весьма важные для статистической физики следствия, с которыми мы познакомимся в гл. V и, особенно, в гл. X.

Свойства систем частиц с целым и полуцелым спинами столь существенно отличаются, что, строго рассуждая, нужно говорить о двух различных видах квантовой механики: для частиц с целым и полуцелым спинами. Это видно из следующего: для частиц с полуцелым спином имеет место так называемый принцип запрета Паули, который гласит: «в каждом квантовом состоянии может находиться только одна частица с полуцелым спином».

Часто принцип запрета формулируют несколько иначе: «в каждом квантовом состоянии может находиться не более двух электронов с различной ориентацией спина». Эквивалентность обеих формулировок очевидна.

Для частиц с целым спином не существует никакого ограничения на число одинаковых частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии. Ниже будет показано, что это обстоятельство радикальным образом влияет на статистическое поведение систем, состоящих из частиц с целым или полуцелым спином.

5. Энергетические зоны системы, состоящей из большого числа частиц. Рассмотрим некоторую систему, состоящую из N одинаковых атомов или молекул, при-

чем будем считать, что N — большое число. Из общих соображений ясно, что поскольку система является макроскопической, внутренняя энергия системы должна изменяться непрерывно и квантовые эффекты не должны иметь существенного значения. Мы посмотрим сейчас, каким образом при объединении атомов с дискретными уровнями энергии возникает непрерывное распределение энергетических уровней.

Для простоты рассмотрим два атома водорода, расположенных на большом расстоянии друг от друга (по сравнению с их размерами) и находящихся в одном и том же невырожденном состоянии с энергией ϵ_0 . На бесконечно большом расстоянии атомы не взаимодействуют друг с другом и энергия всей системы ϵ равна сумме энергий обоих атомов, т. е.

$$\epsilon = 2\epsilon_0.$$

Состояние системы будет двукратно вырожденным; состояние системы, когда один электрон находится у первого ядра, а другой электрон — у второго, будет обладать той же энергией, что и состояние с переставленными электронами.

Сблизим теперь атомы на такое расстояние, чтобы они начали взаимодействовать между собой. Расчет показывает, что при возникновении взаимодействия уровень энергии системы расщепляется и распадается на два уровня, лежащих близко друг от друга. Говорят, что взаимодействие сняло вырождение. Этот вопрос будет подробно освещен в § 54 ч. V.

Если продолжать сблизать атомы, образующие молекулу, расщепление уровней будет увеличиваться (рис. 33, нижний уровень). Очень часто уровни энергии каждого из атомов сами по себе являются вырожденными. Тогда из одного уровня энергии возникает не два, а большее число уровней системы взаимодействующих частиц (рис. 33, два верхних уровня). Мы видим, что число уровней энергии в системе взаимодействующих частиц оказывается большим, чем в системе разделенных частиц. Вырождение уровней снимается взаимодействием. Этот

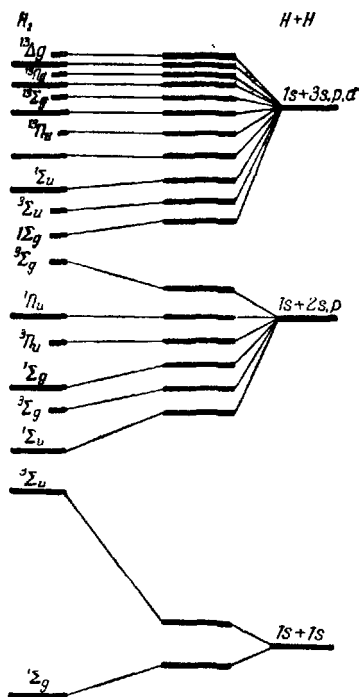


Рис. 33.

результат не является специфическим для системы из двух атомов, но имеет общий характер. Если система представляет собой систему атомов, характеризующихся квантовыми числами, то при образовании системы сильно взаимодействующих частиц, например, кристалла, все уровни энергии отдельных атомов расщепляются, распадаясь на отдельные уровни энергии системы как целого. Последние, вообще говоря, являются невырожденными.

Если число атомов в системе (или, точнее, число f) велико, то полное количество энергетических уровней в системе оказывается огромным. С увеличением энергии они быстро сближаются (как это видно из рис. 33; сравнить первый, второй и третий уровни), и при больших f и больших энергиях возбуждения практически полностью сливаются, образуя сплошные полосы дозволённых уровней энергии.

Из сказанного ясно, что утверждение о непрерывном изменении энергии макроскопического тела является не вполне точным. Самые нижние уровни энергии являются дискретными. По мере роста энергии происходит быстрое сближение уровней и энергия системы становится непрерывной. Мы увидим в дальнейшем, что дискретность самых нижних уровней энергии в макроскопических системах существенно сказывается на их свойствах.

§ 2. Необходимые сведения из теории вероятностей

Нашей дальнейшей задачей будет служить исследование статистических закономерностей в системах, состоящих из весьма большого числа частиц.

В основу этих исследований будет положен математический аппарат теории вероятностей.

Мы не будем излагать теории вероятностей в том виде, как она излагается в математических курсах. Мы с самого начала введем специальное определение вероятности, которое вполне эквивалентно принятому в математической теории вероятностей, но является более наглядным и удобным при рассмотрении вероятностных процессов в статистической физике. Определение это тесно связано с представлением о зависимости между вероятностью и частотой появления события, принятым в повседневной практике.

Рассмотрим некоторую совершенно произвольную физическую систему, могущую находиться в различных физических состояниях. Предположим сначала, что эти состояния образуют дискретный ряд, и условно пронумеруем их цифрами 1, 2, 3, ... Обозначим любую величину, зависящую от состояния системы, через L . Величина L может представлять, например, энергию,