

## § 2. Статистическое распределение в квантовой статистике

Найдем зависимость статистического оператора от времени. Для этого рассмотрим среднее значение оператора  $\hat{L}$ , предполагая, что оператор  $\langle \hat{L} \rangle$  не зависит от времени явно. Из (1,8) следует, что

$$\langle \hat{L} \rangle = \text{Sp} \left( \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \hat{L} \right). \quad (2,1)$$

С другой стороны, согласно (31,2) ч. V можно написать

$$\hat{L} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{L}], \quad (2,2)$$

где  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона замкнутой подсистемы, к которой отнесен оператор  $\hat{L}$ .

Подставляя (2,2) в (1,8), получаем

$$\begin{aligned} \langle \hat{L} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{H}\hat{L}] = \frac{i}{\hbar} \{ \text{Sp} (\hat{\rho}\hat{H}\hat{L}) - \text{Sp} (\hat{\rho}\hat{L}\hat{H}) \} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \{ \text{Sp} (\hat{\rho}\hat{H}\hat{L}) - \text{Sp} (\hat{H}\hat{\rho}\hat{L}) \} = \frac{i}{\hbar} \text{Sp} [\hat{\rho}\hat{H}] \hat{L}. \end{aligned}$$

Для того чтобы оба выражения для  $\langle \hat{L} \rangle$  совпадали, необходимо принять соотношение

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}\hat{H}] = \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho}\hat{H} - \hat{H}\hat{\rho}). \quad (2,3)$$

Производная по времени от статистического оператора отличается знаком от производной по времени обычных операторов.

В матричном виде формулу (2,3) можно представить в виде

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \sum_k (\rho_{mk} H_{kn} - H_{mk} \rho_{kn}). \quad (2,4)$$

Формула (2,3) (или эквивалентная ей формула (2,4)) определяет эволюцию во времени системы, описываемой матрицей плотности. Она выражает один из самых общих законов природы.

Однако явный вид оператора  $\hat{\rho}$  (или матрицы  $\rho_{mn}$ ) неизвестен и не может быть определен только из уравнения (2,3) без использования дополнительных сведений о свойствах подсистемы. Мы ограничимся пока случаем стационарных состояний, когда матрица плотности не изменяется во времени. Ниже, в кинетике, будут обсуждаться законы изменения состояний во времени.

В стационарных условиях формула (2,4) дает

$$[\hat{\rho}\hat{H}] = 0$$

или

$$\sum_k (\rho_{mk} H_{kn} - H_{mk} \rho_{kn}) = 0. \quad (2,5)$$

Мы видим, что статистический оператор коммутирует с оператором Гамильтона и является интегралом движения.

Перейдем теперь к энергетическому представлению, когда базисные функции  $\psi_n$  в разложении (1,2) являются собственными функциями оператора Гамильтона изолированной подсистемы

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n.$$

В этом случае отличны от нуля только диагональные матричные элементы

$$H_{kn} = E_n\delta_{kn}.$$

Из формулы (2,5) следует при этом

$$\sum_k (\rho_{mk}\delta_{kn}E_n - \rho_{kn}\delta_{km}E_m) = 0. \quad (2,6)$$

Последнее соотношение показывает, что могут быть отличными от нуля только диагональные элементы статистической матрицы. Если вернуться к определению (1,6), то это означает, что

$$\overline{c_n^* c_m} = \delta_{nm} |c_n|^2. \quad (2,7)$$

Последнее равенство еще раз подчеркивает особенности описания с помощью статистической матрицы. Имеющееся взаимодействие всегда приводит подсистему в смешанное состояние и нарушает интерференцию между состояниями, характерную для систем в чистом состоянии.

Часто соотношение (2,7) именуют условием случайных фаз. Действительно, если коэффициенты  $c_n$ ,  $c_m$  зависят от времени, то фазы отдельных коэффициентов совершенно не коррелированы. Усреднение их дает (2,7).

Удобно обозначить отличные от нуля диагональные элементы статистической матрицы как

$$\rho_{nn} = \overline{c_n^* c_n} = \omega_n. \quad (2,8)$$

При этом формула для статистического среднего приобретает знакомый вид

$$\langle \hat{L} \rangle = \sum_n \omega_n L_{nn}. \quad (2,9)$$

Формула (2,9) показывает, что величины  $\omega_n$  представляют распределение вероятностей того, что рассматриваемая подсистема попадает в  $n$ -е энергетическое состояние.

Нашей дальнейшей задачей является нахождение распределения вероятностей  $w_n$ .

Рассмотрим прежде всего случай замкнутой системы. В квантовой механике не существует замкнутых систем в прямом смысле этого слова. Всякая реальная система, состоящая из атомов, испытывает взаимодействие с окружающим миром. Это может быть, например, взаимодействие с электромагнитным полем. Более того, в § 34 ч. V мы видели, что полная энергия замкнутой системы не может иметь определенного, постоянного во времени значения. Поэтому состояния замкнутой системы, содержащей большое число частиц, можно считать смешанными. Имеющиеся взаимодействия, не изменяющие существенно энергии системы, приводят к нарушению интерференции между состояниями и случайному распределению фаз. Энергию замкнутой системы можно считать заключенной в интервал  $\delta\epsilon_i \ll \epsilon_i$ , но постоянно изменяющейся в этом интервале.

Гипотеза о том, что макроскопическая система находится в смешанном состоянии, лежит в основе статистической физики. Однако для нахождения явного вида  $w_n$  необходимо высказать вторую гипотезу. Именно, следует принять, что все состояния замкнутой системы являются равновероятными. Отсюда следует, что  $w_n$  можно представить в виде микроканонического распределения

$$w_n = \Omega(\epsilon_i). \quad (2,10)$$

Мы не будем повторять здесь рассуждений § 15 и 16 ч. III, где достаточно подробно обсуждалась гипотеза о равных вероятностях состояний замкнутой системы. Вывод канонического распределения из микроканонического, данный в § 16 ч. III, имеет вполне общий характер.

В этом выводе предполагалось лишь, что квазизамкнутая подсистема является малой частью замкнутой системы, описываемой микроканоническим распределением. Дискретный характер энергетических условий был уже учтен в приведенном в ч. III выражении для канонического распределения.

В квантовой статистике удобнее представить нормированное каноническое распределение в виде

$$w_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{Z}, \quad (2,11)$$

где суммирование ведется по всем состояниям. Функция состояний (статистическая сумма) имеет вид

$$Z = \sum w_n = \sum \rho_{nn} = \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}. \quad (2,12)$$

Каждое вырожденное состояние вносит в  $Z$  число слагаемых, равное кратности вырождения. Для статистического оператора, отвечающего распределению вероятностей (2,11), получаем выражение

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}. \quad (2,13)$$

Действительно, если  $\psi_n$  — собственная функция оператора  $\hat{H}$ , то можно написать равенство

$$\begin{aligned} \hat{\rho}\psi_n &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \psi_n = \frac{1}{Z} \left( 1 - \frac{\hat{H}}{kT} + \frac{\hat{H}^2}{2(kT)^2} - \dots \right) \psi_n = \\ &= \frac{1}{Z} \left( 1 - \frac{\varepsilon_n}{kT} + \frac{\varepsilon_n^2}{2(kT)^2} - \dots \right) \psi_n = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{Z} \psi_n = \omega_n \psi_n. \end{aligned} \quad (2,14)$$

Средние значения и функция состояний (статистическая сумма) с помощью оператора  $\hat{\rho}$  могут быть представлены как

$$\langle \hat{L} \rangle = \frac{\text{Sp } \hat{L} e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}}{\text{Sp } e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}} \quad (2,15)$$

и

$$Z = \text{Sp } e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}. \quad (2,16)$$

При вычислении шпура суммирование ведется по всем состояниям подсистемы.

Заметим, что операторная форма записи (2,13)—(2,15) не зависит от выбора представления.

Точно так же, не повторяя вывода § 59 ч. III, можно рассмотреть системы с переменным числом частиц.

Статистический оператор в большом каноническом распределении имеет вид

$$\hat{\rho} = \frac{e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}}}{\text{Sp } e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}}}, \quad (2,17)$$

где  $\hat{N}$  — оператор числа частиц и  $\mu$  — парциальный потенциал. Большая статистическая сумма

$$\tilde{Z} = \text{Sp } e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}} \quad (2,18)$$

или, в матричной форме,

$$\omega_{n, \epsilon_i} = \frac{1}{\tilde{Z}} e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{kT}}, \quad (2,19)$$

$$\tilde{Z}(V, T, \mu) = \sum_{n, i} e^{\frac{\mu n - \epsilon_i}{kT}} = \sum_n z^n Z_n, \quad (2,20)$$

где  $n$  — числа заполнения, а  $z$  — активность (ср. § 59 ч. III),  $Z_n$  — функция состояний (2,12) для подсистемы из  $n$  частиц, т. е.

$$z = e^{\frac{\mu}{kT}}; \quad Z_n = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}.$$

С помощью большого канонического распределения могут быть найдены средние значения по формуле (1,8). В частности, среднее значение числа частиц в подсистеме

$$\langle N \rangle = \text{Sp } \hat{\rho} \hat{n} = \frac{\text{Sp} \left( e^{\frac{\mu \hat{n} - \hat{H}}{kT}} \hat{n} \right)}{\text{Sp} e^{\frac{\mu \hat{n} - \hat{H}}{kT}}} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \tilde{Z}. \quad (2,21)$$

Уравнение состояния согласно (59,14) ч. III имеет вид

$$pV = kT \ln \tilde{Z}. \quad (2,22)$$

Мы рассмотрим сначала случай идеального газа, заключенного в сосуде  $V$ .

В идеальном газе оператор  $\hat{H}$  сводится к оператору кинетической энергии

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \sum \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (2,23)$$

Соответственно, нормированные волновые функции свободных частиц имеют вид

$$\psi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}. \quad (2,24)$$

Импульсы частиц в большом объеме можно считать изменяющимися практически непрерывно.

Полная симметризованная волновая функция газа (ср. (65,6') ч. V) дается общей формулой

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (\mp 1)^p |\psi_{p_1}(\mathbf{r}) \dots \psi_{p_N}(\mathbf{r})|. \quad (2,25)$$

Очевидно, что  $\Psi$  является собственной функцией оператора  $H_0$ , т. е.

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi, \quad (2,26)$$

где  $E$  — энергия всего газа.

Суммирование ведется по всем перестановкам, знак (+) относится к бозе- и знак (—) к ферми-частицам.

Статистическая сумма согласно (2,15) и (2,23) приобретает вид

$$Z = \text{Sp} e^{-\frac{\hat{H}_0}{kT}} = \sum \Psi^* e^{-\frac{\hat{H}_0}{kT}} \Psi. \quad (2,27)$$

Поскольку  $\Psi$  является собственной функцией оператора  $\hat{H}_0$ , можно написать, аналогично (2,14),

$$e^{-\frac{\hat{H}_0}{kT}} \Psi = e^{-\frac{E}{kT}} \Psi. \quad (2,28)$$

Так что

$$Z = \sum e^{-\frac{E}{kT}} |\Psi|^2. \quad (2,29)$$

Суммирование ведется по всем состояниям, т. е. по всем возможным значениям импульсов частиц газа. Поскольку импульсы изменяются практически непрерывно, суммирование можно заменить интегрированием, написав

$$\begin{aligned} Z &= \int e^{-\frac{E}{kT}} |\Psi|^2 \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} |\Psi|^2 dp_1 \dots dp_{3N} d\Gamma_V = \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\sum \frac{p^2}{2mkT}} |\Psi|^2 d\Gamma_p. \quad (2,30) \end{aligned}$$

Для вычисления интеграла проще всего написать  $\Psi$  для системы из двух частиц. Обобщение на  $N$  частиц можно получить без труда.

Итак, вычислим вспомогательный интеграл:

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \frac{1}{2} \int e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}} |\psi_{p_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{p_2}(\mathbf{r}_2) \mp \psi_{p_2}(\mathbf{r}_1) \psi_{p_1}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 = \\
 &= \frac{1}{2V^2} \int e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}} \left| e^{\frac{i(\mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2)}{\hbar}} \mp e^{\frac{i(\mathbf{p}_2 \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_1 \mathbf{r}_2)}{\hbar}} \right|^2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 = \\
 &= \frac{1}{2V^2} \int e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2mkT}} \left( 2 \mp e^{\frac{i\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} e^{-\frac{i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} \mp e^{-\frac{i\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} e^{\frac{i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} \right) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 = \\
 &= \frac{1}{2V^2} \left[ 2(2\pi mkT)^3 \mp \int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} e^{\frac{i\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} d\mathbf{p}_1 \times \right. \\
 &\quad \times \int e^{-\frac{p_2^2}{2mkT}} e^{-\frac{i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} d\mathbf{p}_2 \mp \int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} e^{-\frac{i\mathbf{p}_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} d\mathbf{p}_1 \times \\
 &\quad \left. \times \int e^{-\frac{p_2^2}{2mkT}} e^{\frac{i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}} d\mathbf{p}_2 \right] = \frac{1}{V^2} (2\pi mkT)^3 \left[ 1 \mp e^{-\frac{mkT|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2}{2\hbar^2}} \right] = \\
 &= \frac{(2\pi mkT)^3}{V^2} \left[ 1 \mp e^{-\frac{2\pi r_{12}^2}{\lambda_T^2}} \right], \quad (2,31)
 \end{aligned}$$

где  $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$  — длина волны частицы с энергией («тепловая длина волны» частицы с массой  $m$ ) и  $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ .

Если обозначить через  $f_{ik}$  выражение

$$f_{ik} = e^{-\frac{\pi(r_{ik})^2}{\lambda_T^2}}, \quad (2,32)$$

то (2,31) можно представить в виде

$$I_2 = \frac{(2\pi mkT)^3}{V^2} [1 \pm f_{12} f_{21}]. \quad (2,33)$$

По аналогии с (2,31), пользуясь (2,32) и подставляя в (2,29) значение  $\Psi$  из (2,25), легко написать общее выражение для функции состояний:

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \left[ 1 \pm \sum_{i < k} f_{ik}^2 + \sum f_{ik} f_{kl} f_{lm} \pm \dots \right] d\Gamma_V = \\
 &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma_p \int \left[ 1 + \sum f_{ik}^2 + \sum f_{ik} f_{kl} f_{lm} \pm \dots \right] d\Gamma_V. \quad (2,34)
 \end{aligned}$$

Интегрирование ведется по координатам всех частиц. Мы видим прежде всего, что выражение для функции состояний идеального газа не сводится к квазиклассическому выражению

$$Z_{\text{кв. кл}} \approx \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma_p d\Gamma_V, \quad (2,35)$$

которым мы пользовались в ч. III.

Если, однако, плотность газа так мала, что имеет место неравенство

$$\lambda_T \ll \bar{r}, \quad (2,36)$$

то из (2,32) видно, что величины  $f_{ik}$  оказываются весьма малыми по сравнению с единицей.

Пренебрегая величинами  $f_{ik}$  в (2,34), мы приходим к равенству

$$Z \simeq Z_{\text{кв. кл.}} \quad (2,37)$$

Нетрудно видеть, что для атомных или молекулярных газов неравенство (2,36) является гораздо более мягким, чем условие пренебрежения взаимодействием между частицами.

Таким образом, в не слишком плотных атомных газах всегда можно пренебречь квантовыми поправками. В плотных газах эти поправки малы по сравнению с поправками на неидеальность газа.

Тем не менее характер квантовых поправок к квазиклассическому выражению для функции состояния имеет большой принципиальный интерес.

Считая величины  $f_{ik}$  малыми, мы можем, очевидно, написать

$$1 \pm \sum_{i < k} f_{ik}^2 \simeq \prod_{i < k} (1 \pm f_{ik}^2) = e^{-\frac{U(r_{ik}, T)}{kT}}. \quad (2,38)$$

По определению

$$U(r_{ik}, T) = -kT \ln(1 \pm f_{ik}^2) = -kT \ln \left[ 1 \pm e^{-\frac{2\pi |r_i - r_k|^2}{\lambda_T^2}} \right]. \quad (2,39)$$

Подставляя выражение (2,38) в функцию состояний, находим

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma_p \int e^{-\frac{U(r_{ik}, T)}{kT}} d\Gamma_V. \quad (2,40)$$

Мы видим, что квантовая поправка сводится в нашем приближении к появлению эффективного взаимодействия между частицами. Это взаимодействие характеризуется потенциальной энергией  $U(r_{ik}, T)$ , зависящей от расстояния между парами частиц  $i$  и  $k$ , а также от температуры. Последнее обстоятельство сразу показывает, что функцию  $U(r_{ik}, T)$  можно рассматривать



лишь как эффективную, но не истинную потенциальную энергию.

Необходимо далее подчеркнуть, что эффективное взаимодействие является чисто квантовым эффектом, исчезающим при  $\hbar \rightarrow 0$ . Существование эффективного взаимодействия обсуждалось нами в § 67 части V. Это эффективное взаимодействие не связано с появлением новых сил, но обусловлено исключительно симметрией волновой функции. В случае бозе-частиц  $U(r_{ik}, T)$  отрицательно при всех значениях  $r_{ik}$ , т. е. эффективное взаимодействие имеет характер притяжения. У ферми-частиц эффективное взаимодействие представляет отталкивание, в соответствии со сказанным в § 67 ч. V.

Обратимся теперь к обсуждению условия (2,36).

Если подставить в него значение тепловой длины волны  $\lambda_T$ , мы можем переписать его в виде

$$\frac{(2\pi\hbar)}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \quad (2,36')$$

Сравнивая это с формулой (72,16) ч. III, мы видим, что условие (2,36) представляет не что иное, как условие того, что идеальный газ можно считать невырожденным. Таким образом, критерию вырождения можно придать наглядный смысл: идеальный газ можно считать невырожденным, если тепловая длина волны частиц мала по сравнению со средним расстоянием между ними. Выполнение обратного условия соответствует сильному вырождению. В этом случае величины  $f_{ik}$  оказываются порядка единицы и квантовые эффекты имеют уже не характер поправок, но приобретают основное значение. В частности, эффективное квантовое взаимодействие между частицами в значительной мере определяет свойства системы как целого. Это мы видели в ч. III на примере вырожденного ферми-газа. Во избежание недоразумений подчеркнем, что при этом формулой (2,39) пользоваться уже нельзя, поскольку она была получена на основе неравенства (2,36). Можно показать, что аналогичная ситуация имеет место в системах взаимодействующих частиц<sup>1)</sup>. Однако критерий применимости соотношения (2,36), т. е. критерий применимости квазиклассического приближения в статистической физике, имеет вид

$$\lambda_T \ll d, \quad (2,41)$$

где  $d$  — некоторое эффективное расстояние взаимодействия между частицами. Этот критерий выполняется в газах и в конденсированных системах, построенных из атомных и молекулярных частиц (за исключением жидкого гелия II, см. ниже).

<sup>1)</sup> К. Хуанг, Статистическая механика, «Мир», 1966.