

Глава II

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

§ 3. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКЕ

3.1. Предмет и метод статистической физики

Предмет статистической физики составляют закономерности взаимодействий и свойства макроскопических тел, обусловленные тем, что макроскопические тела состоят из большого числа частиц. Так, в объеме 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится примерно $3 \cdot 10^{19}$ молекул. Системы с таким числом частиц имеют специфические особенности, для объяснения которых оказывается недостаточным знать только законы механического движения и взаимодействия отдельных частиц.

Укажем, например, на характерную независимость состояния системы от начальных условий: каким бы способом не заполнять сосуд газом, в конечном итоге установится равновесное состояние, при котором в любой точке сосуда свойства газа будут одни и те же. При этом процесс установления равновесия является необратимым во времени. Механика же имеет дело только с принципиально обратимыми движениями.

Если использовать классическую механику для описания поведения микрочастиц в системе, то для изучения движения всех молекул газа следует записать $3 \cdot 10^{19}$ взаимосвязанных уравнений Ньютона. Представляется, что, решая эту систему уравнений, можно в принципе рассчитать поведение газа, но практически эту систему решить нельзя вследствие ее сложности. Кроме того, у нас нет информации о начальных положениях и скоростях всех частиц, и даже если бы решение и было получено, то формулы были бы столь громоздкими, что никаких сведений получить из них невозможно.

Поэтому для расчета свойств больших тел по движению составляющих их микрочастиц необходимы методы, качественно отличные от механических. Необходимо отказаться от попыток проследить в деталях за движением каждой частицы и воспользоваться представлением о неупорядоченности, хаотичности их движения. Те или иные состояния движения частицы оказываются допустимым рассматривать как случайные события. Тем самым открывается путь для применения вероятностных методов при исследовании свойств макроскопических тел. Ясно, что при таком подходе наиболее важным моментом будет установление закона распределения вероятностей для различных состояний отдельных частиц или всей системы в целом.

Общая физическая теория систем, состоящих из большого числа частиц, называется статистической физикой. Сфера ее приложений очень широка: газы и жидкости, твердые тела и плазма, электроны в металлах, электромагнитное излучение, звездные системы — самые различные макроскопические объекты и явления могут быть предметом ее изучения.

Как уже говорилось, для этой науки характерно использование вероятностно-статистических методов. В каждом случае исходят из тех или иных представлений о структуре макроскопического тела и формах взаимодействия между составляющими его элементами. Если ввести некоторый закон распределения вероятностей для состояний системы, то становится возможным рассчитать значения ее макроскопических характеристик (давления, энергии, энтропии и т. д.) при заданных внешних условиях и установить связи между ними. Таков метод статистической физики, к детальному разбору его мы сейчас и приступаем.

3.2. Микроскопическое состояние

При изучении макроскопической системы в статистической физике исходят из определенной ее модели. Сначала выделяются элементарные структурные единицы, из которых построена система. Далее необходимо указать, как они взаимодействуют друг с другом и как средствами классической или квантовой механики описывается движение частиц.

Статистическая физика рассматривает только такие виды движения внутри системы, которые имеют неупорядоченный, хаотический характер. В зависимости от интенсивности движения и взаимодействия между частицами в тепловое движение вовлекается вещество на разных структурных уровнях. При комнатных температурах это молекулы. С повышением температуры следует говорить об атомах, так как молекулы при достаточно высоких температурах интенсивно распадаются. При температурах порядка 10^4 К атомы ионизируются, а при 10^6 К начинаются ядерные превращения материи. В дальнейшем, если не будет оговорен конкретный состав, мы будем считать вещество состоящим из молекул.

Для описания движения микрочастиц применяется квантовая механика, но для описания поступательного движения молекул можно применять и классическую механику. (Даже для легчайшей из молекул — молекулы водорода — длина волны де Бройля меньше, чем 10^{-10} м.) Мы используем представление о частице как материальной точке. Считаем, что в каждый момент времени частица имеет определенное положение в пространстве и импульс, которые задаются векторами $\vec{r} = (x, y, z)$ и $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Вместо декартовых координат и декартовых проекций импульса можно взять шесть других величин: три обобщенные координаты q_i и три обобщенных импульса p_i , — это в ряде случаев упростит выкладки. Система из N частиц целиком описывается $6N$ переменными. *Одновременное задание $3N$ координат частиц*

и $3N$ импульсов определяет микроскопическое состояние системы. Микроскопическое состояние, микроскопическое описание системы сопоставим с макроскопическим состоянием, макроскопическим описанием системы, которые сводятся к заданию немногих термодинамических параметров. Это два уровня информации о системе — детальный и крупноплановый.

С течением времени координаты и импульсы частиц изменяются, — следовательно, изменяется и микросостояние системы. В статистической физике движение системы удобно описывать уравнениями Гамильтона:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N). \end{cases} \quad (3.1)$$

Функция Гамильтона (для свободных от связей частиц и потенциальных сил, действующих на них) есть энергия системы, выраженная через обобщенные координаты и обобщенные импульсы:

$$H = E(q_i, p_i).$$

В декартовых координатах

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Первое слагаемое есть суммарная кинетическая энергия частиц, второе — потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом и внешними телами. λ обозначает параметры внешнего воздействия на систему (например, характеристики наложенных полей, объем и т. д.). Часто потенциальную энергию можно представить в виде суммы последовательных членов, первый из которых определяет взаимодействие каждой из частиц с внешними полями, второй — задает потенциальную энергию попарного взаимодействия частиц, последующие относятся к более сложным видам взаимодействий:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) + \dots$$

Если взаимодействие между молекулами отсутствует или оно пренебрежимо мало, то

$$U = \sum_{i=1}^N U_i(\lambda, \vec{r}_i). \quad (3.2)$$

Система, потенциальная энергия которой выражается формулой (3.2), в статистической физике называется идеальным газом.

3.3. Фазовое пространство

Для математического описания состояния системы из N частиц вводится условное пространство $6N$ измерений, в котором по осям декартовых координат откладываются обобщенные координаты и импульсы всех частиц системы. Оно называется фазовым пространством. Каждая точка в нем имеет $6N$ координат (q_i, p_i) и изображает опре-

деленное микросостояние всей системы в целом. Изображающая, или фазовая, точка с течением времени меняет свое положение в фазовом пространстве. Линия ее движения называется фазовой траекторией. Уравнение фазовой кривой можно задать $6N$ функциями

$$q_i = q_i(t); p_i = p_i(t); i = 1, 2, \dots, 3N, \quad (3.3)$$

которые являются решениями уравнений Гамильтона (3.1). Фазовая траектория описывает последовательную во времени смену микросостояний системы. Ее не следует путать с перемещением частиц в реальном трехмерном физическом пространстве.

Элемент объема фазового пространства $d\Gamma$ равен

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \quad (3.4)$$

или, в кратком обозначении,

$$d\Gamma = dq dp. \quad (3.5)$$

Если q_i — декартовы координаты точек в реальном пространстве, то

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N (dx dy dz dp_x dp_y dp_z)_i$$

или

$$d\Gamma = dr dp. \quad (3.6)$$

Фазовое пространство можно разбить на два подпространства: пространство импульсов и пространство конфигураций. В первом из них по $3N$ осям координат откладываются обобщенные импульсы, а во втором — обобщенные координаты частиц, входящих в систему. Иногда фазовое пространство разбивают на N подпространств, соответствующих каждой частице. Эти подпространства 6 -мерны. При любых разбиениях на подпространства элемент объема $d\Gamma$ равен произведению соответствующих элементов объема подпространств.

Все микросостояния изолированной системы лежат в конечном объеме фазового пространства. Это связано с тем, что координаты и импульсы частиц изменяются в ограниченных пределах.

Объем g фазового пространства одной частицы, свободно движущейся в объеме V физического пространства и имеющей энергию ϵ в интервале от 0 до ϵ_0 , равен

$$g = \int dg = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Пределы изменения координат x , y и z ограничены объемом сосуда, в котором находится газ. Положение частицы в пространстве никак не связано с ее импульсом. Поэтому по пространственным переменным можно интегрировать независимо от интегрирования по проекциям импульса:

$$g = \int_V dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z = V \int dp_x dp_y dp_z.$$

Для нахождения пределов изменения проекций импульса учтем связь между энергией и импульсом:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Если $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$, то $0 \leq p \leq p_0$, где $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$. Возможны любые направления движения, поэтому

$$-p_0 \leq p_x \leq p_0; \quad -p_0 \leq p_y \leq p_0; \quad -p_0 \leq p_z \leq p_0.$$

Но в любой момент

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2.$$

Отсюда видно, что все допустимые микросостояния частицы заполняют в подпространстве импульсов сферу радиусом p_0 . Ее объем равен

$$\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi}{3} p_0^3.$$

Для фазового объема g получаем выражение

$$g = \frac{4\pi}{3} V (2m\varepsilon_0)^{3/2}. \quad (3.7)$$

Отсюда следует, что всем микросостояниям частицы с энергиями от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ соответствует элементарный фазовый объем

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \quad (3.8)$$

Пусть в сосуде объемом V находится N одинаковых частиц. Требуется найти фазовый объем Γ для всей системы, если суммарная энергия частиц может принимать любые значения от 0 до E .

Каждая частица может находиться в любом месте объема V и иметь любое направление движения. Взаимодействие между молекулами вызывает изменение их энергии, но все допустимые значения энергии одной частицы лежат в пределах от 0 до E .

Разобьем фазовое пространство на подпространства координат и импульсов:

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i \int \prod_{i=1}^N (dp_x dp_y dp_z)_i. \quad (3.9)$$

Координаты всех частиц изменяются независимо в пределах объема, занимаемого газом. Поэтому

$$\int \prod_{i=1}^N (dx dy dz)_i = \prod_{i=1}^N \int (dx dy dz)_i = V^N.$$

Энергия системы равна сумме кинетических энергий частиц. При этом должно выполняться неравенство

$$0 \leq \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i \leq E. \quad (3.10)$$

Это неравенство показывает, что изменения проекций импульсов

нельзя считать независимыми. Каждая из проекций пробегает весь интервал значений между $-\sqrt{2mE}$ и $\sqrt{2mE}$. Отсюда видно, что неравенство (3.10) выделяет в пространстве импульсов сферу, имеющую радиус R , равный $\sqrt{2mE}$, центр которой помещается в начале координат. Интеграл по импульсам в (3.9) равен объему этой сферы.

Число измерений в импульсном пространстве равно $3N$. Из соображений размерности следует, что объем $3N$ -мерного шара должен быть пропорционален R^{3N} . Числовое значение коэффициента пропорциональности нам не требуется.

Таким образом, получаем, что

$$\Gamma = D_N E^{\frac{3N}{2}} V^N, \quad (3.11)$$

где D_N — постоянный множитель, не зависящий от энергии и объема системы. Найдем еще фазовый объем газовой системы, приходящийся на интервал энергии dE . Он равен

$$d\Gamma = \text{const } V^N E^{\frac{3N}{2} - 1} dE. \quad (3.12)$$

§ 4. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ КВАНТОВОЙ СИСТЕМЫ

4.1. Задание микросостояния квантовой системы

Для замкнутой системы, находящейся в стационарных внешних условиях, возможны состояния с определенной энергией E . Эти состояния описываются волновыми функциями ψ_α , которые вместе с допустимыми значениями E_α находятся из уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi_\alpha = E_\alpha\psi_\alpha, \quad (4.1)$$

где

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \right) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

Оператор Δ_i есть оператор Лапласа по координатам i -й частицы. Оператор потенциальной энергии совпадает с выражением для потенциальной энергии, находимой по правилам классической механики. Функции состояния ψ_α зависят от координат всех частиц. Знание волновых функций в статистической физике не обязательно: достаточно знать уровни энергии E_α , кратность их вырождения и найти набор квантовых чисел α , полностью определяющих состояние системы.

¹ Система изолирована, если не подвергается внешним воздействиям. В замкнутой системе сохраняется энергия и число частиц, но это понятие шире понятия изолированной системы: замкнутая система может находиться в консервативном внешнем поле.