

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^α . 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.

Уравнение (4.1) можно решить только приближенно. Исключением является идеальный газ, в котором взаимодействием между частицами можно пренебречь. В этом случае волновую функцию системы можно представить произведением волновых функций отдельных частиц:

$$\psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) \dots \psi_{\alpha_N}(\vec{r}_N).$$

В свою очередь $\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i)$ находятся из уравнений Шредингера для отдельных частиц:

$$\begin{cases} \widehat{H}_i \psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i), \\ \widehat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U(\lambda, \vec{r}_i). \end{cases} \quad (4.2)$$

Индексы α_i обозначают квантовые состояния, в которых могут находиться отдельные частицы. При этом $\alpha = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ и

$$E_{\alpha} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i}.$$

Рассмотрим задачу, в которой молекулы газа свободно движутся в сосуде кубической формы с ребром a . Все молекулы одинаковы и находятся в одинаковых условиях, поэтому одночастичные уравнения (4.2) имеют один и тот же вид и одни и те же решения для всех частиц. Решив одно из уравнений, найдем все состояния, в которых может находиться любая молекула. Как известно из курса квантовой механики, состояния молекулы в условиях рассматриваемой задачи определяются тройкой квантовых чисел n_1, n_2 и n_3 , принимающих независимо друг от друга значения, равные числам натурального ряда. Энергия частицы

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (4.3)$$

Очевидно, следует положить

$$\alpha_i = \{n_1, n_2, n_3\}.$$

Задание N наборов квантовых чисел (n_1, n_2, n_3) полностью определяет состояние газа. Задание микросостояния системы свелось к описанию квантового состояния каждой частицы.

Учтем теперь наличие взаимодействия между молекулами, в этом случае нельзя говорить об отдельных частицах и их состояниях, а нужно рассматривать всю систему в целом. Однако существует много задач, в которых взаимодействие между частями системы настолько слабо, что можно говорить (приближенно, но с достаточной точностью) о квантовых состояниях каждой отдельной части. Это могут быть молекулы или их группы, блоки макроскопических размеров и т. д. Назовем их квазинезависимыми подсистемами. Взаимодействие между ними проявляется только в том, что оно вынуждает подсистемы совершать переходы между допустимыми для них квантовыми состояниями. *Описание микросостояния на квантовом языке состоит в перечислении квантовых состояний всех квазинезависимых подсистем, из которых состоит система.*

При наличии взаимодействия система с течением времени будет переходить из одного микросостояния в другое. Строго говоря, состояние системы не стационарно, и поэтому согласно квантовой механике ее энергия не имеет определенного значения. Однако неопределенность энергии макроскопической системы настолько мала, что ее можно считать заданной. Кроме того, справедливо приближенное равенство

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (4.4)$$

где сумма берется по всем квазинезависимым друг от друга частям системы.

4.2. Расчет числа возможных состояний для идеального газа

В статистической физике принципиальную важность имеет такая характеристика системы, как число возможных для нее квантовых состояний при заданных значениях энергии и внешних параметров.

Найдем это число для идеального газа. В качестве отдельных подсистем здесь выступают молекулы. Для описания состояний каждой частицы воспользуемся формулой (4.3).

Определим сначала число возможных состояний одной молекулы при энергиях $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_0$. Для этого введем условное пространство квантовых состояний, в котором по осям декартовых координат откладываются числа n_1, n_2 и n_3 (рис. 5). У нас $1 \leq n_i \leq n_0$ ($i = 1, 2, 3$), а

$$n_0 = \left(\frac{2ma^2\varepsilon_0}{\pi^2\hbar^2} \right)^{1/2}$$

[см. формулу (4.3)]. Каждой точке с целыми значениями n_1, n_2 и n_3 соответствует одно состояние. Точки, изображающие состояния молекул, лежат в первом октанте в пределах сферы радиуса n_0 . Число этих точек при достаточно большом значении n_0 будет очень близко к величине объема части шара, которая заключена в первом октанте. Дело в том, что на каждую точку приходится единица объема условного пространства. Отсюда число состояний равно

$$\zeta \approx \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n_0^3 = \frac{V (2m\varepsilon_0)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3}; \quad V = a^3. \quad (4.5)$$

Сделаем оценки значений всех величин для водорода, находящегося при нормальных условиях ($P = 1$ атм, $T = 273$ К). Средняя энергия молекулы $\bar{\varepsilon} \sim kT \sim 0,02$ эВ. Если объем, занимаемый газом, равен 1 см³, а масса частицы — $m \sim 3 \cdot 10^{-24}$ г, то $n_0 \sim 10^9$ и $\zeta(\bar{\varepsilon}) \sim 10^{24}$. Таким образом, число допустимых состояний для молекул газа очень

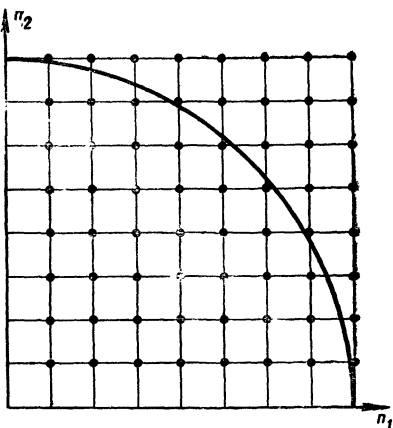
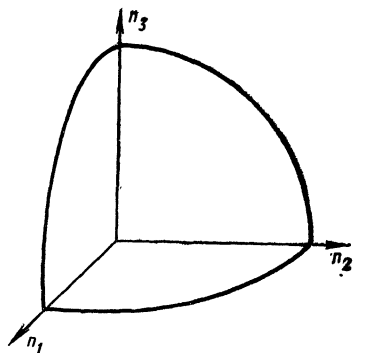


Рис. 5

велико. Более того, очень большим будет число состояний, приходящихся даже на весьма малый интервал энергии. Согласно (4.5)

$$d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{mV}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon d\varepsilon}. \quad (4.6)$$

Если $\varepsilon \sim 0,02$ эВ и $\Delta \varepsilon \sim 2 \cdot 10^{-6}$ эВ, что составляет $1/10^4$ от средней энергии теплового движения, то $\Delta \zeta \sim 10^{20}$.

Все микросостояния системы из двух независимых частиц можно получить, комбинируя каждое допустимое состояние первой частицы с каждым возможным состоянием второй. Если первая частица имеет ξ_1 различных состояний, а вторая — ξ_2 , то система обладает числом микросостояний Ω , равным $\xi_1 \xi_2$. Для совокупности N молекул идеального газа число состояний равно

$$\Omega = \prod_{i=1}^N \xi_i.$$

Если любая из молекул имеет энергию в интервале $0,02 \pm 2 \cdot 10^{-6}$ эВ, то $\Omega \sim 10^{20 \cdot N}$. При нормальных условиях $N \sim 10^{19}$ и $\Omega \sim 10^{20 \cdot 10^{19}}$. Данные оценки, в сущности, справедливы для любой системы, имеющей $3N$ степеней свободы. Отсюда видно, что число возможных микросостояний для любой макросистемы исключительно велико. Обычно имеет место быстрая смена микросостояний. Так молекула газа испытывает примерно 10^{12} столкновений в секунду, что соответствует $10^{19} \cdot 10^{12} = 10^{31}$ изменениям микросостояний всей системы.

4.3. Соотношение неопределенностей и число квантовых состояний

Расчет числа квантовых состояний облегчается, если использовать следующий приближенный метод. Обратим внимание на сходство формул (3.8) и (4.6). Сравнивая их, видим, что объем фазового пространства dg , соответствующий всем состояниям одной классической частицы с энергией, изменяющейся в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, пропорционален числу квантовых состояний той же частицы $d\zeta$. Причем

$$d\zeta = \frac{dg}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (4.7)$$

Полученный результат обобщается на любую систему, имеющую f степеней свободы. Число квантовых состояний $d\Omega$, соответствующее элементу объема фазового пространства $d\Gamma$, определяется соотношением

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}, \quad (4.8)$$

где

$$d\Gamma = dq_1, dq_2 \dots dq_f, dp_1, dp_2 \dots dp_f.$$

В обоснование формулы (4.8) напомним, что в квантовой механике пространственная координата q_i и сопряженный ей импульс p_i не могут быть одновременно точно заданы. Микроскопическому объекту значения этих величин могут быть приписаны лишь в пределах неопределенностей Δq_i и Δp_i , связанных неравенством Гейзенберга

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq \hbar. \quad (4.9)$$

Поэтому квантовому состоянию нельзя сопоставить фазовую точку.

Ему соответствует некоторый объем фазового пространства $\Delta\Gamma$, равный произведению неопределенностей

$$\prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i.$$

Согласно соотношению (4.9) $\Delta\Gamma \geq \hbar^f$. Для макроскопических систем с большой точностью выполняется приближенное равенство $\Delta\Gamma \approx (2\pi\hbar)^f$. Эта формула тем точнее, чем ближе движение частиц к классическому, что можно увидеть на примере соотношения (4.7).

Поступательное движение молекул идеального газа является квазиклассическим. Поэтому для одноатомного газа справедливы формулы

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (4.10)$$

и

$$\Omega = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (4.11)$$

Здесь Ω — число квантовых состояний, а Γ — фазовый объем, охватывающий все точки фазового пространства системы. Существенно, что интервалы изменения координат и импульсов рассчитываются по законам классической механики.

Заметим, что выражения (4.8), (4.10) и (4.11) выведены на основе учета некоторых связей между классическим и квантовым описанием движения частиц и не отражают всех квантовых особенностей поведения микроробъектов. В частности, формула (4.8) включает только те степени свободы, которые относятся к движению частиц в пространстве, и не учитывает внутренних степеней свободы, например их спина.

Пусть, например, частица имеет ξ различных ориентаций вектора спина. Если с помощью формул (3.8) и (4.7) вычислить число ее состояний, приходящееся на интервал энергии $d\epsilon$, то мы не получим правильного результата. На самом деле число состояний будет в ξ раз больше. Окончательное выражение записывается в виде

$$d\xi^* = aV \sqrt{\epsilon} d\epsilon, \quad (4.12)$$

где

$$a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}.$$

Если s — квантовое число, определяющее спин частицы, то $\xi = 2s + 1$. Для электронов, протонов и нейтронов $s = \frac{1}{2}$ и $\xi = 2$. При $s = 1$ $\xi = 3$. Исключение представляют фотоны. У них при единичном спине существуют только две возможные ориентации вектора спина относительно направления их движения. Поэтому для фотонов $\xi = 2$.

Далее укажем, что формула (4.8) и следующие из нее соотношения (4.10) и (4.11) не учитывают тождественности частиц. Если микроча-

стицы неразличимы, то все состояния системы, отличающиеся только перестановкой частиц по возможным для них квантовым состояниям, принимаются за одно микросостояние. Кроме того, в системах, состоящих из одинаковых фермионов (частиц с полуцелым спином), реализуются только те микросостояния, в которых все частицы находятся в разных квантовых состояниях. Следовательно, нельзя записать общего выражения для числа квантовых состояний для всех без исключения систем.

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из частиц без спина. Если движение молекул близко к классическому, то можно воспользоваться формулой (4.11), введя в нее поправку на тождественность частиц.

Микросостояние газа определяется совокупностью квантовых состояний отдельных молекул. Его можно описать выражением

$$(1)_{\alpha_1}, (2)_{\alpha_2} \dots (N)_{\alpha_N},$$

где цифры в скобках обозначают частицы, а индексы α_i — их квантовые состояния. Допустим, что все молекулы находятся в различных квантовых состояниях (нет совпадающих индексов α_i). Такая ситуация является типичной для «почти классического» газа (см. § 21.5).

Каждый набор индексов $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ отвечает некоторому микросостоянию. Среди всевозможных наборов есть такие, которые отличаются только перестановкой индексов. Если все частицы различны, то любая перестановка индексов приводит к новому микросостоянию. Для такой системы число микросостояний равно числу различных наборов чисел α_i , умноженному на $N!$. Если же имеет место тождественность частиц, то число микросостояний совпадает с числом неодинаковых наборов индексов α_i , т. е. оказывается в $N!$ раз меньше.

Молекуле газа, находящейся в α -м квантовом состоянии, можно приписать определенные значения координат и импульсов (в пределах точности, которые вытекают из соотношений неопределенности Гейзенберга). Пусть частица a имеет значения обобщенных координат и импульсов q_1 и p_1 , а частица b — q_2 и p_2 . Переставим частицы местами. Теперь состояние молекулы a характеризуется величинами q_2 и p_2 , а молекулы b — q_1 и p_1 . Для классической системы микросостояния $(a)_{q_1, p_1} (b)_{q_2, p_2}$ и $(a)_{q_2, p_2} (b)_{q_1, p_1}$ различны. Для квантовой системы мы имеем дело в обоих случаях с одним и тем же микросостоянием.

Когда формула (4.11) применяется к системе из двух частиц, то в фазовый объем Γ входит как точка $q_a = q_1, p_a = p_1, q_b = q_2, p_b = p_2$, так и точка $q_a = q_2, p_a = p_2, q_b = q_1, p_b = p_1$. Поэтому вычисление дает вдвое большее число микросостояний, чем оно есть на самом деле. Для системы из N частиц результат будет завышен в $N!$ раз. Число микросостояний идеального газа определяется формулой

$$\Omega^* = \frac{\Gamma}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Аналогичным образом вместо формулы (4.10) следует использовать соотношение

$$d\Omega^* = \frac{d\Gamma}{N! (2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (4.13)$$