

Глава 4. Элементы статистической физики

§20. Фазовое пространство.

Задача статистической физики заключается в том, чтобы установить законы поведения макроскопических систем, исходя из представления о молекулярном строении вещества.

Для того чтобы понять существо методов статистической физики, рассмотрим находящуюся в равновесии изолированную систему, состоящую из большого числа молекул N , которые будем считать материальными точками с массой m . Молекулы находятся в некотором сосуде объемом V . С сосудом свяжем декартову систему координат для определения пространственного положения и импульсов молекул. Через \vec{q}_i и \vec{p}_i обозначим соответственно радиус-вектор пространственного положения и вектор импульса i -той молекулы ($i = 1, 2, \dots, N$). Каждый вектор имеет три компоненты. Для радиус-вектора пространственного положения i -той молекулы это $q_{i,x}, q_{i,y}, q_{i,z}$. С течением времени положение и импульсы молекул системы меняются согласно уравнениям механики.

В общем случае молекулы взаимодействуют между собой, со стенками сосуда и, возможно, с внешним полем. Последнее для простоты исключим из рассмотрения. Взаимодействие со стенками сосуда учтем, запретив частицам выходить за пределы сосуда и сделав для них доступным все его внутреннее пространство. Взаимодействие молекул друг с другом **часто моделируется** с помощью, так называемого, парного потенциала, когда энергия взаимодействия представляется в виде суммы потенциальных энергий пар молекул. Потенциальная энергия взаимодействия i -той и j -той молекул $\phi(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$ равна работе, которую совершила бы сила их взаимодействия при мысленном процессе удаления молекул друг от друга из точек с радиусами-векторами \vec{q}_i и \vec{q}_j на большое расстояние (формально, бесконечно большое), когда взаимодействием молекул можно пренебречь. Потенциальная энергия взаимодействия разделенных большим расстоянием молекул принимается нами за ноль. Во многих случаях потенциальную энергию (или пар-

ный потенциал) $\varphi(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$ можно считать зависящей лишь от взаимного расстояния $|\vec{q}_i - \vec{q}_j|$ между молекулами.

Условимся для сокращения записи всю совокупность пространственных координат молекул системы (компонент радиус-векторов \vec{q}_i) обозначать одной буквой q , а всю совокупность компонент импульсов молекул (компонент радиус-векторов \vec{p}_i) – одной буквой p . С учетом сказанного для полной энергии $U(q, p)$ рассматриваемой системы, как функции координат и импульсов ее молекул, запишем представление

$$U(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(\vec{q}_i, \vec{q}_j). \quad (20.1)$$

Первое слагаемое в правой части (20.1) есть сумма кинетических энергий молекул. Второе слагаемое представляет суммарную потенциальную энергию взаимодействия молекул. Присутствие множителя $1/2$ в этом слагаемом связано с тем, что при указанном способе вычисления двойной суммы, энергия взаимодействия каждой пары молекул учитывается дважды. Полная энергия изолированной системы $U(q, p)$ при изменении координат и импульсов молекул во времени согласно уравнениям механики есть сохраняющаяся величина, которую следует отождествить (если система как целое покоится) с внутренней энергией рассматриваемой термодинамической системы. Если система неизолированная, например, находится в тепловом контакте с термостатом, то ее полная энергия флуктуирует (становится случайной величиной). В таких случаях под внутренней энергией системы понимается среднее значение полной энергии.

Одним из важнейших элементов статистической физики является **фазовое пространство** изучаемой системы. Это пространство имеет размерность $6N$ и служит для отображения мгновенных состояний системы из N молекул. Мгновенному состоянию сопоставляется точка фазового пространства, координатами которой являются $3N$ пространственных координат всех молекул системы и $3N$ компонент импульсов всех молекул. Условно можно представить фазовое про-

пространство в виде плоскости с двумя координатными осями, по одной из которых откладывается символическая переменная q , представляющая всю совокупность пространственных координат молекул, а по другой – символическая переменная p , представляющая всю совокупность компонент импульсов молекул. На рис. 8 точка a изображает одно из возможных мгновенных состояний системы. С течением времени такая точка, ее называют фазовой точкой системы, будет перемещаться согласно уравнениям механики, описывая некоторую траекторию в фазовом пространстве. Не все области фазового пространства доступны для фазовой точки. Если система изолированная, закон сохранения полной энергии предполагает, что координаты и импульсы молекул системы могут принимать лишь такие значения, при которых полная энергия $U(q, p)$ имеет заданную величину. Кроме того, очевидно, что пространственные координаты фазовой точки не должны выходить за пределы объема V .

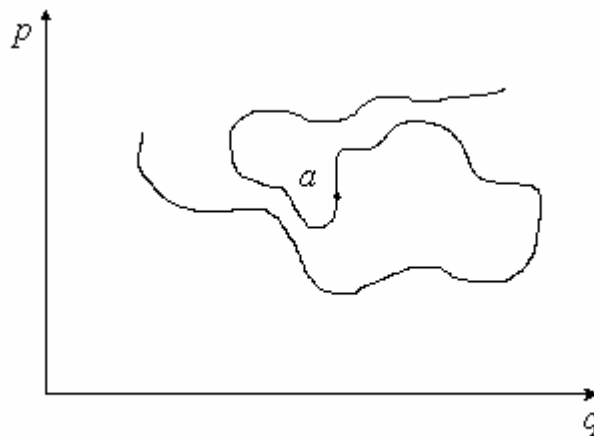


Рис. 8. Траектория движения системы в фазовом пространстве

Введем в рассмотрение элемент объема (или элементарный объем) $d\Omega$ фазового пространства с фазовой точкой a внутри, положив

$$d\Omega = d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N. \quad (20.2)$$

где символы $d^3 q_i$ и $d^3 p_i$ представляют соответственно произведения малых приращений координат: $d^3 q_i = dq_{i,x} dq_{i,y} dq_{i,z}$, и импульсов: $d^3 p_i = dp_{i,x} dp_{i,y} dp_{i,z}$. Зададимся вопросом, с какой вероятностью dW фазовая точка системы в произвольные моменты времени будет обнаруживаться в элементе объема $d\Omega$. Можно представить себе два способа получения ответа на этот вопрос. Первый заключается в наблюдении за движением фазовой точки системы по фазовому пространству. Если за длительный промежуток времени наблюдения τ фазовая точка провела в общей сложности время $d\tau$ в данном элементе $d\Omega$, то представляется естественным положить искомую вероятность равной

$$dW = \frac{d\tau}{\tau}. \quad (20.3)$$

При втором способе следует взять большое число M систем, идентичных по внутреннему устройству и по внешним условиям исходной системе, и **в один момент времени** определить положение в фазовом пространстве фазовых точек всех систем. Если при этом в элементе $d\Omega$ окажется dM фазовых точек, то наряду с (20.3) можно написать

$$dW = \frac{dM}{M}. \quad (20.4)$$

Можно рассуждать о тождественности обоих способов определения вероятности dW и это составляет содержание эргодической теории в математике, но ясно, что практически воспользоваться ни тем, ни другим не возможно. Вместе с тем, второй способ содержит возможность развития, которая реализуется в виде идеи о статистических ансамблях.

Множество систем, идентичных рассматриваемой, в совокупности которых реализованы всевозможные состояния рассматриваемой системы, называется **статистическим ансамблем**. Существует несколько стандартных статистических ансамблей, отличающихся типом контакта изучаемой системы с термостатом. Одним из них является ансамбль систем с фиксированным значением энергии (изолированных систем), называемый **микрoканоническим**. Именно с таким ансамблем мы сейчас и будем иметь дело. Заметим сразу, что, предполагая внутрен-

ную энергию U фиксированной, формализм микроканонического ансамбля, тем не менее, допускает ее некоторый разброс δU . Это предположение не имеет количественных последствий и делается для сохранения единой структуры основных соотношений, типа (20.5) в разных ансамблях.

Согласно квантовой механике, объему Ω части фазового пространства, доступной нашей системе, отвечает число различных состояний изучаемой системы Γ , равное

$$\Gamma = \frac{\Omega}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (20.5)$$

Множитель $N!$ в знаменателе правой части (20.5) исключает из рассмотрения **тождественные** состояния, отличающиеся перестановкой одинаковых молекул.

Множитель $(2\pi\hbar)^{3N}$ представляет собой «объем» элементарной квантовой ячейки фазового пространства системы из N неразличимых молекул. Происхождение этого множителя связано с соотношением неопределенностей Гейзенберга, согласно которому соответствующие компоненты координат и импульса молекулы, например x -компоненты, могут быть одновременно определены лишь с неопределенностями Δq_x и Δp_x , удовлетворяющими неравенству $\Delta q_x \Delta p_x \gtrsim 2\pi\hbar$. В **классической** теории существование множителя $(2\pi\hbar)^{3N}$ в определении (20.5) никак не проявляется при вычислении значений наблюдаемых физических величин.

Основная **статистическая гипотеза** микроканонического ансамбля заключается в утверждении – в равновесии все состояния системы с данным значением энергии **равновозможны**. На первый взгляд это утверждение представляется уязвимым. К числу равновозможных относятся, например два таких состояния. В одном все молекулы системы движутся с различными (**но известными**) скоростями, близкими к средней скорости, в другом при том же значении полной энергии все молекулы, кроме одной **неподвижны**, а эта выделенная молекула движется с такой скоростью, чтобы у всей системы было **нужное** значение полной энергии. В действительности же, оба состояния равноценны. Если скорости молекул имеют

известные значения (неважно, что некоторые молекулы неподвижны), то ни одно из состояний не имеет преимущества перед другим. Подчеркнем, что гипотеза о равновозможности различных состояний системы в равновесии является именно статистической гипотезой и не может быть доказана в механике.

Опираясь на основную статистическую гипотезу микроканонического ансамбля и определив по аналогии с (20.5) число различных состояний $d\Gamma$, отвечающих элементу объема $d\Omega$ как

$$d\Gamma = \frac{d\Omega}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (20.6)$$

для вероятности dW будем иметь

$$dW = \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{d\Omega}{\Omega}. \quad (20.7)$$

Решение вопроса о числе состояний Γ рассматриваемой системы и о вероятности dW обнаружения системы в данном элементе фазового пространства сводится к нахождению объема Ω части фазового пространства, доступной нашей системе. В общем случае это чрезвычайно сложная задача статистической физики. Ее решение проведем для простого, но во многих отношениях важного случая идеального газа, когда в выражении для полной энергии (20.1) можно опустить второе слагаемое в правой части, представляющее энергию взаимодействия молекул газа.