

## 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  $V$ .

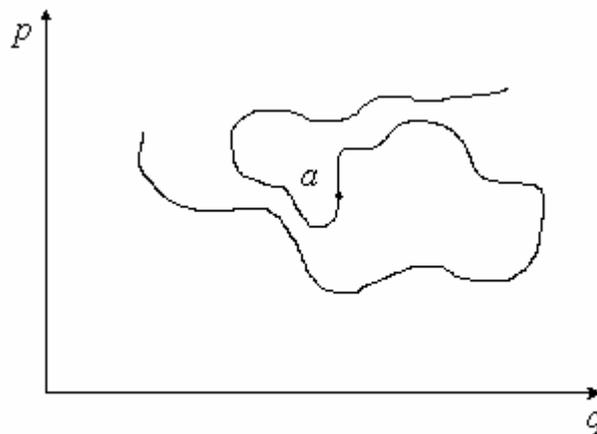


Рис. 8. Траектория движения системы в фазовом пространстве

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  $\tau$  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  $\delta U$ . Это предположение не имеет количественных последствий и делается для сохранения единой структуры основных соотношений, типа (20.5) в разных ансамблях.

Согласно квантовой механике, объему  $\Omega$  части фазового пространства, доступной нашей системе, отвечает число различных состояний изучаемой системы  $\Gamma$ , 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  $\Delta q_x$  и  $\Delta p_x$ , 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  $\Gamma$  рассматриваемой системы и о вероятности  $dW$  обнаружения системы в данном элементе фазового пространства сводится к нахождению объема  $\Omega$  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.