Написав уравнения механики в форме Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

где $H = H(p, q)$—функция Гамильтона рассматриваемой подсистемы, мы видим, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Поэтому второй член в (3,1) тождественно обращается в нуль. Первый же член есть не что иное, как полная производная от функции распределения по времени. Таким образом, имеем:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \tag{3,2}$$

Мы приходим, следовательно, к существенному выводу, что функция распределения постоянна вдоль фазовых траекторий подсистемы (так называемая *теорема Лиувилля*); напомним, что поскольку мы говорим о квазизамкнутых подсистемах, то полученный результат справедлив лишь для не слишком больших промежутков времени, в течение которых подсистема с достаточной точностью ведет себя как замкнутая.

§ 4. Роль энергии

Из теоремы Лиувилля непосредственно следует, что функция распределения должна выражаться лишь через такие комбинации переменных p, q, которые при движении подсистемы, как замкнутой, остаются постоянными. Это—так называемые механические инварианты или *интегралы движения*, являющиеся, как известно, первыми интегралами уравнений движения. Можно, следовательно, сказать, что функция распределения, являясь функцией механических инвариантов, сама есть интеграл движения.

Оказывается возможным чрезвычайно сузить число интегралов движения, от которых может зависеть функция распределения. Для этого надо учесть, что распределение ρ_{12} для совокупности двух подсистем равно произведению функций распределения ρ_1 и ρ_2 этих подсистем в отдельности: $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$. Поэтому

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \tag{4,1}$$

т. е. логарифм функции распределения есть величина аддитивная. Мы приходим, следовательно, к заключению, что логарифм функции распределения должен быть не просто интегралом движения, но и аддитивным интегралом движения.

Как известно из механики, существует всего семь независимых аддитивных интегралов движения: энергия, три компоненты вектора импульса и три компоненты вектора момента импульса. Обозначим эти величины для a-й подсистемы (как функции координат и импульсов ее частиц) соответственно посредством $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$. Единственная аддитивная же комбинация этих величин есть линейная комбинация вида

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma \mathbf{P}_a(p, q) + \delta \mathbf{M}_a(p, q) \qquad (4,2)$$

с постоянными коэффициентами α_a, β, γ, δ, причем β, γ, δ должны быть одинаковыми для всех подсистем данной замкнутой системы.

К подробному изучению распределения (4,2) мы вернемся в дальнейшем (глава III). Здесь же для нас существенно лишь следующее обстоятельство. Коэффициент α_a есть просто нормировочная постоянная, определяющаяся условием $\int \rho_a \, dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$. Постоянные же β, γ, δ — всего семь независимых величин — могут, очевидно, быть определены по семи же постоянным значениям аддитивных интегралов движения всей замкнутой системы.

Таким образом, мы приходим к важнейшему для статистики выводу. Значения аддитивных интегралов движения — энергии, импульса и момента — полностью определяют статистические свойства замкнутой системы, т. е. статистические распределения любых ее подсистем, а с ними и средние значения любых их физических величин. Эти семь аддитивных интегралов движения заменяют собой то невообразимое множество данных (начальных условий), которое требовалось бы при механическом подходе.

Изложенные соображения непосредственно позволяют составить для замкнутой системы простую функцию распределения, пригодную для описания ее статистических свойств. Поскольку, как мы теперь знаем, значения неаддитивных интегралов движения не оказывают влияния на эти свойства, то для описания последних можно воспользоваться любой функцией ρ, зависящей только от значений аддитивных интегралов движения системы и удовлетворяющей теореме Лиувилля. Простейшей такой функцией является функция, равная $\rho = \mathrm{const}$ для всех точек фазового пространства, соответствующих заданным постоянным значениям энергии (E_0), импульса ($\mathbf{P}_0$) и момента ($\mathbf{M}_0$) системы (вне зависимости от значений неаддитивных интегралов), и $\rho = 0$ для всех прочих точек. Ясно, что определенная таким образом функция во всяком случае остается постоянной вдоль фазовой траектории системы, т. е. удовлетворяет теореме Лиувилля.

Данная формулировка, впрочем, не вполне точна. Дело в том, что точки, определяемые уравнениями

$$E(p, q) = E_0, \quad \mathbf{P}(p, q) = \mathbf{P}_0, \quad \mathbf{M}(p, q) = \mathbf{M}_0, \qquad (4,3)$$

образуют некоторое многообразие всего $2s - 7$ измерений (а не $2s$ измерений, как фазовый объем). Поэтому, для того чтобы интеграл

$\int \rho\, dp\, dq$ был отличен от нуля, функция $\rho(p, q)$ должна обращаться в этих точках в бесконечность. Правильная запись функции распределения замкнутой системы гласит:

$$\rho = \mathrm{const}\cdot\delta(E-E_0)\,\delta(\mathbf{P}-\mathbf{P}_0)\,\delta(\mathbf{M}-\mathbf{M}_0). \qquad (4,4)$$

Наличие δ-функций[1]) обеспечивает обращение ρ в нуль во всех точках фазового пространства, в которых хотя бы одна из величин E, $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$ не равна своему заданному значению E_0, $\mathbf{P}_0$, $\mathbf{M}_0$. Интеграл же от ρ по всякому фазовому объему, заключающему в себе хотя бы часть указанного выше многообразия точек, конечен. Распределение (4,4) называется *микроканоническим*[2]).

Импульс и момент замкнутой системы связаны с ее движением как целого — равномерным поступательным движением и равномерным вращением. Поэтому можно сказать, что статистическое состояние системы, совершающей заданное движение, зависит только от ее энергии. Благодаря этому энергия приобретает в статистике совершенно исключительную роль.

Для того чтобы в дальнейшем совсем исключить из рассмотрения момент и импульс, можно применить следующий прием: будем представлять себе систему заключенной в твердый «ящик» и пользоваться системой координат, в которой «ящик» покоится. В таких условиях момент и импульс вообще не будут уже интегралами движения, и единственным аддитивным интегралом движения останется энергия; в то же время на статистических свойствах малых частей системы (подсистем) наличие «ящика», очевидно, вообще не скажется. Поэтому для логарифмов функций распределения подсистем будем иметь вместо (4,2) еще более простые выражения

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q). \qquad (4,5)$$

Микроканоническое же распределение для всей системы напишется в виде

$$\rho = \mathrm{const}\cdot\delta(E-E_0). \qquad (4,6)$$

До сих пор мы предполагали, что вся замкнутая система находится в статистическом равновесии. Другими словами, мы рассматривали ее в течение времен, больших по сравнению с ее временем релаксации. На практике, однако, обычно возникает необходимость рассматривать систему в течение времен, сравнимых или даже малых по сравнению со временем релаксации. Для

---

[1]) Определение и свойства δ-функции — см., например, III, § 5.

[2]) Подчеркнем лишний раз, что это распределение отнюдь не является истинным статистическим распределением замкнутой системы. Признание его истинным эквивалентно утверждению, что фазовая траектория замкнутой системы в течение достаточно длительного времени пройдет сколь угодно близко к любой точке многообразия, определяемого уравнениями (4,3). Но такое утверждение (известное под названием *эргодической гипотезы*) в общем случае заведомо неправильно.

больших систем это оказывается возможным благодаря существованию наряду с полным статистическим равновесием всей замкнутой системы так называемых неполных (или частичных) равновесий.

Дело в том, что время релаксации растет с увеличением размеров системы. В силу этого обстоятельства отдельные малые части системы сами по себе приходят в равновесное состояние значительно быстрее, чем происходит установление равновесия между различными малыми частями. Это значит, что каждая малая часть системы описывается своей функцией распределения вида (4,2), но значения параметров распределения β, γ, δ различны для разных частей. В таком случае говорят, что система находится в *неполном равновесии*. С течением времени неполное равновесие постепенно переходит в полное, причем параметры β, γ, δ для каждой малой части, медленно изменяясь со временем, в конце концов становятся одинаковыми вдоль всей замкнутой системы.

Часто приходится иметь дело с неполными равновесиями также и другого рода. Это — неполные равновесия, происхождение которых связано не с большой разницей в длительности времен релаксации для всей системы и ее малых частей, а с разницей в скоростях всевозможных процессов, идущих во всей системе. Наглядным примером может явиться неполное равновесие в смеси нескольких веществ, между которыми идет химическая реакция. Благодаря сравнительной медленности течения химических реакций равновесие по отношению к движению молекул устанавливается, вообще говоря, значительно быстрее, чем равновесие по отношению ко взаимным превращениям молекул, т. е. по отношению к составу смеси. Это обстоятельство дает возможность рассматривать неполные равновесия смеси как равновесия при заданном (в действительности неравновесном) ее химическом составе.

Наличие неполных равновесий позволяет ввести понятие о *макроскопических состояниях* системы. Именно, в отличие от механического микроскопического описания (т. е. задания координат и импульсов всех частиц системы), макроскопическим называется описание системы заданием средних значений физических величин, определяющих то или иное ее неполное равновесие. Например, это могут быть средние значения величин, характеризующих отдельные достаточно малые, но макроскопические части системы, каждую из которых можно считать находящейся в некотором своем частном равновесии.

§ 5. Статистическая матрица

Переходя к вопросу об особенностях квантовой статистики, отметим, прежде всего, что чисто механический подход к задаче об определении поведения макроскопического тела в квантовой