

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

механике, разумеется, столь же безнадежен, как и в классической механике. При таком подходе требовалось бы решать уравнение Шредингера для системы, состоящей из всех частиц тела, — задача, если можно так выразиться, еще более безнадежная, чем интегрирование классических уравнений движения. Но даже, если бы оказалось возможным в том или ином случае найти общее решение уравнения Шредингера, было бы абсолютно невозможным выбрать и записать удовлетворяющее данным конкретным условиям задачи частное решение, характеризующееся определенными значениями грандиозного числа различных квантовых чисел. Больше того, мы увидим ниже, что для макроскопического тела понятие о стационарных состояниях вообще становится в известном смысле условным, — обстоятельство, имеющее существенное, принципиальное значение.

Выясним предварительно некоторые особенности, которые характеризуют с чисто квантовомеханической точки зрения макроскопические тела по сравнению с системами, состоящими из сравнительно малого числа частиц.

Эти особенности сводятся к необычайной густоте распределения уровней в спектре собственных значений энергии макроскопического тела. Причину такой густоты легко понять, если заметить, что благодаря колоссальному числу частиц в теле всякая энергия может быть, грубо говоря, «распределена» по различным частицам бесчисленным числом способов. Связь этого обстоятельства с густотой уровней становится в особенности ясной, если рассмотреть для примера макроскопическое тело, представляющее собой «газ» из N совершенно невзаимодействующих частиц, заключенных в некотором объеме. Уровни энергии такой системы представляют собой просто суммы энергий отдельных частиц, причем энергия каждой частицы пробегает бесконечный ряд дискретных значений¹⁾. Ясно, что, выбирая всеми различными способами значения N членов этой суммы, мы получим во всяком сколько-нибудь заметном конечном участке спектра огромное число возможных значений энергии системы, которые, следовательно, будут расположены очень близко друг к другу.

Можно показать (см. (7,18)), вообще, что число уровней в заданном конечном интервале энергетического спектра макроскопического тела возрастает с увеличением числа содержащихся в нем частиц по экспоненциальному закону, а расстояния между уровнями выражаются числами вида 10^{-N} (где N — число порядка величины числа частиц в теле), безразлично в каких единицах,

¹⁾ Интервалы между соседними уровнями энергии отдельной частицы обратно пропорциональны квадрату линейных размеров L объема, в котором она заключена ($\sim \hbar^2/mL^2$, где m — масса частицы, \hbar — квантовая постоянная).

так как разница между различными единицами энергии совершенно не существенна для такого чудовищно малого числа ¹⁾).

Вследствие чрезвычайной густоты уровней макроскопическое тело никогда не может фактически находиться в строго стационарном состоянии. Прежде всего ясно, что значение энергии системы во всяком случае будет «размытым» на величину порядка энергии взаимодействия системы с окружающими телами. Но последняя неизмеримо велика по сравнению с расстояниями между уровнями, причем не только для «квазизамкнутых» подсистем, но и для таких систем, которые мы со всякой иной точки зрения могли бы считать строго замкнутыми. В природе, разумеется, нет полностью замкнутых систем, взаимодействие которых с любым другим телом равно в точности нулю; всякое же фактически остающееся взаимодействие, которое может быть даже настолько малым, что не отражается ни на каких других свойствах системы, будет все еще чрезвычайно велико по сравнению с исчезающе малыми интервалами ее энергетического спектра.

Но и помимо этого существует другая глубокая причина, в силу которой макроскопическое тело не может фактически находиться в стационарном состоянии. Как известно из квантовой механики, состояние системы, описываемое некоторой волновой функцией, возникает в результате некоторого процесса взаимодействия этой системы с другой системой, которая с достаточной точностью подчиняется классической механике. Особыми свойствами обладает при этом возникновение стационарного состояния. Здесь необходимо различать значение энергии системы до взаимодействия E и энергию E' состояния, возникающего в результате взаимодействия. Как известно (см. III, § 44), неточности ΔE и $\Delta E'$ величин E и E' связаны с продолжительностью Δt процесса взаимодействия соотношением

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

Обе погрешности ΔE и $\Delta E'$, вообще говоря, одинакового порядка величины, и анализ показывает, что нельзя добиться, чтобы было $\Delta E' \ll \Delta E$. Поэтому можно утверждать, что и $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. Но для того чтобы состояние можно было рассматривать как стационарное, неточность $\Delta E'$ должна во всяком случае быть малой по сравнению с расстояниями до соседних уровней. В силу чрезвычайной

¹⁾ Следует оговорить, что изложенные рассуждения неприменимы к самому начальному участку энергетического спектра; расстояния между первыми уровнями энергии макроскопического тела могут даже оказаться не зависящими от размеров тела. Это обстоятельство, однако, совершенно не существенно для дальнейших выводов: будучи отнесены к одной частице, расстояния между первыми уровнями для макроскопического тела ничтожно малы, и указанная в тексте густота уровней достигается уже при совершенно незначительных, отнесенных к одной частице, энергиях.

малости последних мы видим, что для приведения макроскопического тела в какое-либо определенное стационарное состояние потребовалось бы неизмеримо большое время $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$. Другими словами, мы снова приходим к выводу о невозможности осуществления строго стационарных состояний макроскопического тела.

Вообще описание состояния макроскопического тела с помощью волновой функции неосуществимо, ибо фактически возможный запас данных о состоянии такого тела далеко не соответствует полному набору данных, необходимому для построения его волновой функции. Положение здесь в известном смысле аналогично тому, которое имеет место в классической статистике, где невозможность учета начальных условий для всех частиц тела приводит к невозможности точного механического описания его поведения; аналогия, впрочем, неполная, так как невозможность полного квантово-механического описания и отсутствие волновой функции, описывающей макроскопическое тело, могут, как мы видели, иметь гораздо более глубокие основания.

Квантовомеханическое описание, основанное на неполном наборе данных о системе, осуществляется, как известно, посредством так называемой *матрицы плотности* (см. III, § 14). Знание матрицы плотности позволяет вычислять среднее значение любой величины, характеризующей систему, а также вероятности различных значений этих величин. Неполнота описания заключается при этом в том, что результаты различного рода измерений, которые можно предсказать на основании знания матрицы плотности с некоторой долей вероятности, могли бы, возможно, быть предсказаны с большей или даже полной достоверностью на основании полного набора сведений о системе, достаточного для построения ее волновой функции.

Мы не станем выписывать здесь известных из квантовой механики формул, относящихся к матрице плотности в координатном представлении, так как это представление фактически не применяется в статистике. Покажем, однако, каким образом можно непосредственно ввести матрицу плотности в энергетическом представлении, необходимом для статистических применений.

Рассмотрим некоторую подсистему и введем понятие о ее «стационарных состояниях» как о состояниях, получающихся при полном пренебрежении всеми взаимодействиями данной подсистемы с окружающими частями замкнутой системы. Пусть $\psi_n(q)$ будут нормированные волновые функции этих состояний (без временного множителя), где q условно обозначает совокупность всех координат подсистемы, а индекс n — совокупность всех квантовых чисел, отличающих различные стационарные состояния; энергии этих состояний будем обозначать посредством E_n .

Предположим, что в данный момент времени подсистема находится в некотором полно описанном состоянии с волновой функ-

цией ψ . Последнюю можно разложить по образующим полную систему функций $\psi_n(q)$. Напишем это разложение в виде

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (5,1)$$

Среднее значение любой величины f в данном состоянии может быть, как известно, вычислено по коэффициентам c_n с помощью формулы

$$\bar{f} = \sum_{nm} c_n^* c_m f_{nm}, \quad (5,2)$$

где

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq \quad (5,3)$$

— матричные элементы величины f (\hat{f} — соответствующий ей оператор).

Переход от полного к неполному квантовомеханическому описанию подсистемы можно рассматривать в некотором смысле как усреднение по ее различным ψ -состояниям. В результате такого усреднения произведения $c_n^* c_m$ дадут двойной (по двум индексам) набор некоторых величин, которые мы обозначим посредством w_{mn} и которые не могут уже быть выражены в виде произведений каких-либо величин, образующих ординарный набор. Среднее значение величины f выразится теперь формулой вида

$$\bar{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}. \quad (5,4)$$

Совокупность величин w_{mn} (вообще говоря, функций времени) и представляет собой матрицу плотности в энергетическом представлении; в статистике ее называют *статистической матрицей*¹⁾,

Если рассматривать w_{mn} как матричные элементы некоторого *статистического оператора* \hat{w} , то сумма $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ будет диагональным матричным элементом произведения операторов $\hat{w}\hat{f}$, а среднее значение \bar{f} напишется в виде следа (суммы диагональных элементов) этого оператора

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{w}\hat{f})_{nn} = \text{Sp}(\hat{w}\hat{f}). \quad (5,5)$$

Такая форма записи обладает тем преимуществом, что дает воз-

¹⁾ Мы говорим об энергетическом представлении, так как именно оно обычно применяется в статистике. Однако до сих пор мы еще нигде не воспользовались непосредственно тем, что ψ_n — волновые функции стационарных состояний. Ясно поэтому, что тем же самым способом можно определить матрицу плотности по отношению к любой полной системе волновых функций.

Укажем также, что обычная координатная матрица плотности $\rho(q, q')$ (см. III, § 14) выражается через матрицу w_{mn} формулой

$$\rho(q, q') = \sum_{mn} w_{mn} \psi_n^*(q') \psi_m(q).$$

возможность производить вычисления с помощью произвольного полного набора взаимно ортогональных и нормированных волновых функций: след оператора не зависит от выбора системы функций, по отношению к которым определяются матричные элементы (см. III, § 12).

Аналогичным образом видоизменяются и другие квантовомеханические выражения, в которые входят величины c_n , — всякий раз произведения $c_n^* c_m$ должны заменяться на «усредненные значения» ω_{mn} :

$$c_n^* c_m \rightarrow \omega_{mn}.$$

Так, вероятность подсистеме находиться в n -м состоянии будет равна соответствующему диагональному элементу ω_{nn} матрицы плотности (вместо квадрата модуля $c_n^* c_n$). Очевидно, что эти элементы, которые мы будем обозначать ниже посредством ω_n , всегда положительны

$$\omega_n = \omega_{nn} > 0 \quad (5,6)$$

и удовлетворяют условию нормировки

$$\text{Sp } \hat{\omega} = \sum_n \omega_n = 1 \quad (5,7)$$

(соответствующему условию $\sum_n |c_n|^2 = 1$).

Необходимо подчеркнуть, что усреднение по различным ψ -состояниям, которые мы ввели с целью сделать наглядным переход от полного квантовомеханического описания к неполному, имеет лишь весьма условный смысл. В частности, было бы совершенно неправильным считать, что описание с помощью матрицы плотности соответствует тому, что подсистема может с различными вероятностями находиться в различных ψ -состояниях, а производимое усреднение есть усреднение по этим вероятностям; такое утверждение вообще противоречило бы основным принципам квантовой механики.

Состояния квантовой системы, описываемые волновыми функциями, иногда называют *чистыми состояниями* в отличие от *смешанных состояний*, описываемых матрицей плотности. Следует, однако, предостеречь от неправильного понимания последних в указанном выше смысле.

Усреднение с помощью статистической матрицы, определяемое формулой (5,4), имеет двойную природу. Оно включает в себя как усреднение, связанное с вероятностным характером квантового описания — даже наиболее полного — самого по себе, так и статистическое усреднение, необходимость в котором возникает в результате неполноты наших сведений о рассматриваемом объекте. В случае чистого состояния остается лишь первое усреднение, в статистических же случаях всегда присутствуют оба элемента усреднения. Необходимо, однако, иметь в виду, что эти элементы

отнодь не могут быть отделены друг от друга; все усреднение производится единым образом, и его невозможно представить как результат последовательно производимых чисто квантовомеханического и чисто статистического усреднений.

Статистическая матрица заменяет в квантовой статистике функцию распределения классической статистики. Все сказанное в предыдущих параграфах применительно к классической статистике по поводу практически определенного характера делаемых ею предсказаний полностью относится и к квантовой статистике. Изложенное в § 2 доказательство стремления к нулю (при увеличении числа частиц) относительных флуктуаций аддитивных физических величин вообще не использовало каких-либо особенностей, специфических для классической механики, и потому полностью относится и к квантовому случаю. Мы можем, следовательно, по-прежнему утверждать, что макроскопические величины остаются практически равными своим средним значениям.

В классической статистике функция распределения $\rho(p, q)$ непосредственно дает распределение вероятностей различных значений координат и импульсов частиц тела. В квантовой же статистике это не так: величины ω_n дают лишь вероятности найти тело в том или ином квантовом состоянии, без всякого непосредственного указания на значения координат или импульсов частиц.

В силу самой природы квантовой механики, в основанной на ней статистике речь может идти лишь о нахождении распределения вероятностей для координат или импульсов в отдельности, а не тех и других вместе, поскольку координаты и импульсы частицы вообще не могут одновременно иметь определенных значений. Искомые распределения вероятностей должны учитывать как статистическую неопределенность, так и неопределенность, присущую квантовомеханическому описанию самому по себе. Для нахождения этих распределений снова воспользуемся примененным выше способом рассуждений. Предположим сначала, что тело находится в чистом квантовом состоянии с волновой функцией (5,1). Распределение вероятностей для координат определяется при этом квадратом модуля:

$$|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m,$$

так что вероятность координатам иметь значения в данном интервале $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$ равна $d\omega_q = |\psi|^2 dq$. Переход к смешанному состоянию производится путем замены произведений $c_n^* c_m$ элементами ω_{mn} статистической матрицы, в результате чего $|\psi|^2$ переходит в сумму

$$\sum_n \sum_m \omega_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

Но по определению матричных элементов можно написать:

$$\sum_m \omega_{mn} \psi_m = \hat{\omega} \psi_n.$$

Поэтому

$$\sum_n \sum_m \omega_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{\omega} \psi_n.$$

Таким образом, находим следующую формулу для распределения вероятностей по координатам:

$$d\omega_q = \sum_n \psi_n^* \hat{\omega} \psi_n \cdot dq. \quad (5,8)$$

В написанном в такой форме выражении можно пользоваться в качестве функций ψ_n любой полной системой нормированных волновых функций.

Далее, определим распределение вероятностей для импульсов. Квантовые состояния, в которых все импульсы имеют определенные значения, соответствуют свободному движению всех частиц. Обозначим волновые функции этих состояний посредством $\psi_p(q)$, где индекс p условно обозначает совокупность значений всех импульсов. Как мы знаем, диагональные элементы матрицы плотности представляют собой вероятности нахождения системы в соответствующих квантовых состояниях. Поэтому, определив матрицу плотности по отношению к системе функций ψ_p , мы получим искомое распределение вероятностей для импульсов по формуле ¹⁾

$$d\omega_p = \omega_{pp} dp = dp \cdot \int \psi_p^* \hat{\omega} \psi_p dq, \quad (5,9)$$

где $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$.

Любопытно, что оба распределения—по координатам и по импульсам—могут быть получены интегрированием одной и той же функции

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \hat{\omega} \psi_p(q). \quad (5,10)$$

Проинтегрировав ее по dq , мы получим распределение по импульсам (5,9). Интегрирование же по dp дает

$$d\omega_q = dq \cdot \int \psi_p^*(q) \hat{\omega} \psi_p(q) dp \quad (5,11)$$

в согласии с общим определением (5,8). Отметим также, что функция (5,10) может быть выражена через координатную матрицу плотности $\rho(q, q')$ согласно

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \int \rho(q, q') \psi_p(q') dq'. \quad (5,12)$$

Подчеркнем, однако, что сказанное отнюдь не означает, что функцию $I(q, p)$ можно рассматривать как распределение веро-

¹⁾ Функции $\psi_p(q)$ — плоские волны в конфигурационном пространстве системы; они предпологаются нормированными на δ -функции всех импульсов.

ятностей для координат и импульсов одновременно; не говоря уже о том, что такая точка зрения вообще противоречила бы основным принципам квантовой механики, выражение (5,10) комплексно¹⁾.

§ 6. Статистическое распределение в квантовой статистике

В квантовой механике можно доказать теорему, аналогичную теореме Лиувилля, полученной в § 3 на основании классической механики.

Для этого выведем предварительно общее квантовомеханическое уравнение, определяющее производную по времени от статистической матрицы любой (замкнутой) системы²⁾. Следуя методу, примененному в предыдущем параграфе, предположим сначала, что система находится в чистом состоянии с волновой функцией, представленной в виде ряда (5,1). Ввиду замкнутости системы ее волновая функция будет иметь такой же вид и во все последующие моменты времени, причем только коэффициенты c_n будут теперь функциями времени, пропорциональными множителям $\exp(-iE_n t/\hbar)$. Поэтому имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_m = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

Переход к статистической матрице в общем случае смешанных состояний производится теперь путем замены произведений $c_n^* c_m$

¹⁾ Ввиду отсутствия у $I(q, p)$ прямого физического смысла естественно, что определение функции, обладающей указанными свойствами, неоднозначно. Так, распределения по q и по p могут быть получены тем же способом из функции

$$I_W(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho\left(q + \frac{\xi}{2}, q - \frac{\xi}{2}\right) \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) d\xi, \quad (5,10a)$$

где ξ обозначает совокупность вспомогательных переменных ξ_1, \dots, ξ_s , а $d\xi = d\xi_1 \dots d\xi_s$ (*E. Wigner, 1932*). Действительно, поскольку

$$\int \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) dp = \delta\left(q + \frac{\xi}{2} - q + \frac{\xi}{2}\right) = \delta(\xi),$$

интеграл $\int I_W dp = \rho(q, q)$. Интеграл же $\int I_W dq$ после замены переменных $q + \xi/2 \rightarrow q$, $q - \xi/2 \rightarrow q'$ совпадает с интегралом $\int I dq$. В отличие от $I(q, p)$, функция $I_W(q, p)$ вещественна (в чем легко убедиться с учетом эрмитовости матрицы $\rho(q, q')$), но, вообще говоря, не везде положительна.

²⁾ В предыдущем параграфе мы говорили о матрице плотности подсистемы, имея в виду ее основные статистические применения. Разумеется, матрицей плотности может описываться и замкнутая система, находящаяся в смешанном состоянии.