

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.

на ω_{mn} . Таким образом, получаем искомое уравнение

$$\dot{\omega}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \omega_{mn}. \quad (6,1)$$

Это уравнение можно переписать в общем операторном виде, заметив, что

$$(E_n - E_m) \omega_{mn} = \sum_l (\omega_{ml} H_{ln} - H_{ml} \omega_{ln}),$$

где H_{mn} — элементы матрицы гамильтониана \hat{H} системы, диагональной в принятом нами энергетическом представлении. Поэтому

$$\dot{\hat{\omega}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\omega} \hat{H} - \hat{H} \hat{\omega}). \quad (6,2)$$

(Обратим внимание на то, что это выражение отличается знаком от обычного квантомеханического выражения для оператора производной от величины по времени.)

Мы видим, что для обращения в нуль производной по времени от статистической матрицы, оператор $\hat{\omega}$ должен быть коммутативен с гамильтонианом системы. Этот результат и представляет собой квантовомеханический аналог теоремы Лиувилля: в классической механике требование стационарности функции распределения приводит к тому, что ω оказывается интегралом движения; коммутативность же оператора какой-либо величины с гамильтонианом как раз и является квантовомеханическим выражением сохранности этой величины.

В интересующем нас энергетическом представлении условие стационарности формулируется в особенности просто: как видно из (6,1), матрица ω_{mn} должна быть диагональной, — опять-таки в соответствии с обычным матричным выражением квантовомеханической сохраняемости величины (матрица сохраняющейся величины приводится к диагональному виду одновременно с гамильтонианом).

Подобно тому как это было сделано в § 3, мы можем теперь применить полученные результаты к квазизамкнутым подсистемам, рассматривая промежутки времени, в течение которых они ведут себя с достаточной точностью как замкнутые. Поскольку статистические распределения (здесь — статистические матрицы) подсистем должны быть по самому определению статистического равновесия стационарными, то мы, прежде всего, заключаем, что матрицы ω_{mn} всех подсистем диагональны¹⁾. Задача об определении статистиче-

¹⁾ Поскольку это утверждение связано в известном смысле с пренебрежением взаимодействиями подсистем друг с другом, то точнее можно сказать, что недиагональные элементы ω_{mn} стремятся к нулю по мере уменьшения относительной роли этих взаимодействий, а следовательно, по мере увеличения числа частиц в подсистемах.

ского распределения сводится, следовательно, к вычислению вероятностей $\omega_n = \omega_{nn}$, которые и представляют собой «функцию распределения» в квантовой статистике. Формула (5,4) для среднего значения какой-либо величины f упрощается и гласит:

$$\bar{f} = \sum \omega_n f_{nn}; \quad (6,3)$$

в нее входят теперь только диагональные матричные элементы f_{nn} .

Далее, учитывая, что ω должно быть квантовомеханическим интегралом движения и используя квазинеzáвисимость подсистем, аналогично выводу формулы (4,5) найдем, что логарифм функции распределения подсистем должен иметь вид

$$\ln \omega_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \quad (6,4)$$

(индекс a отличает различные подсистемы). Таким образом, вероятности ω_n могут быть выражены в виде функции только от величины уровня энергии: $\omega_n = \omega(E_n)$.

Наконец, полностью сохраняют свою силу все изложенные в § 4 соображения о роли аддитивных интегралов движения, в особенности энергии, как определяющих все статистические свойства замкнутой системы. Это снова дает возможность составить для замкнутой системы простую функцию распределения, пригодную для описания ее статистических свойств, хотя отнюдь и не являющуюся (как и в классическом случае) истинной функцией распределения.

Для математической формулировки этого «квантового микроканонического распределения» надо применить следующий прием. Имея в виду «почти непрерывность» энергетического спектра макроскопических тел, введем понятие о числе квантовых состояний замкнутой системы, «приходящихся» на определенный бесконечно малый интервал значений ее энергии¹⁾. Обозначим это число посредством $d\Gamma$; оно играет здесь роль, аналогичную роли элемента фазового объема $dpdq$ в классическом случае.

Если рассматривать замкнутую систему как состоящую из подсистем, пренебрегая при этом взаимодействием последних, то каждое состояние системы в целом можно характеризовать заданием состояний всех отдельных подсистем, и число $d\Gamma$ представится в виде произведения

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (6,5)$$

чисел $d\Gamma_a$ квантовых состояний подсистем (таких, чтобы сумма

¹⁾ Напомним, что мы условились (§ 4) полностью исключить из рассмотрения импульс и момент системы как целого, для чего достаточно представлять себе систему заключенной в твердый «ящик», рассматриваемый в системе координат, в которой он покоится,

энергий всех подсистем лежала как раз в рассматриваемом интервале значений энергии всей замкнутой системы).

Мы можем теперь сформулировать микроканоническое распределение в виде, аналогичном классическому выражению (4,6), написав для вероятности $d\omega$ нахождения системы в каком-либо из $d\Gamma$ состояний следующее выражение:

$$d\omega = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (6,6)$$

§ 7. Энтропия

Будем рассматривать замкнутую систему в течение времени, большего по сравнению с ее временем релаксации; тем самым подразумевается, что система находится в полном статистическом равновесии.

Проведем нижеследующие рассуждения сначала для квантовой статистики. Разделив систему на большое число макроскопических частей (подсистем), будем рассматривать какую-либо одну из них. Пусть ω_n есть функция распределения этой подсистемы; для упрощения формул будем пока опускать у ω_n (и других величин) индекс, отличающий подсистемы. С помощью функции ω_n можно, в частности, вычислить распределение вероятностей для различных значений энергии E подсистемы. Мы видели, что ω_n может быть написано как функция только от энергии $\omega_n = \omega(E_n)$. Для того чтобы получить вероятность $W(E) dE$ подсистеме иметь энергию в интервале между E и $E + dE$, надо умножить $\omega(E)$ на число квантовых состояний с энергиями, лежащими в этом интервале; мы пользуемся здесь тем же представлением о «размазанном» энергетическом спектре, которое было введено в конце предыдущего параграфа. Обозначим посредством $\Gamma(E)$ число квантовых состояний с энергиями, меньшими и равными E ; тогда интересующее нас число состояний с энергией между E и $E + dE$ можно написать в виде

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE,$$

а распределение вероятностей по энергии будет

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \omega(E). \quad (7,1)$$

Условие нормировки

$$\int W(E) dE = 1$$

означает геометрически, что площадь, заключенная под кривой $W = W(E)$, равна единице.

В соответствии с общими утверждениями, сделанными в § 1, функция $W(E)$ имеет чрезвычайно резкий максимум при $E = \bar{E}$,