

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОСНОВАНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ, ч. II

Д. Тер-Хар

IV. *H*-ТЕОРЕМА В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ *)

IV.1. *H*-теорема в элементарном рассмотрении

Известно, что переход от классической механики к квантовой относительно мало повлиял на статистическую механику. Те же самые методы, которые с успехом использовались в классической термостатике, оказалось возможным перенести на случай квантовой термостатики. Статистические методы по сравнению с другими оказались наиболее пригодными к использованию в новых условиях. Известно также, что квантовая механика возникла на почве статистических рассматриваний — имеется в виду развитие Планком теории излучения чёрного тела ^{00P1, 00P2}, см. также ^{43P}, где сам Планк приводит аргументы в пользу введения кванта действия. Не удивительно поэтому, что вопросы, связанные с применением квантовой теории в статистических рассматриваниях, явились предметом ряда статей даже до появления старой квантовой теории Бора ^{13B1, 13B2}, не говоря уже о современной квантовой теории — так называемой волновой или матричной механике ^{25H, 25B, 26S1} **). Первоначально исследовался главным образом вопрос об априорных весах (см. раздел IV. 3), однако после появления волновой механики многие авторы (например, ^{27N1, 27N2, 29D, 32N3, 35D, 36D, 40H}) продемонстрировали, каким образом ансамбли Гиббса можно с успехом использовать в квантово-механическом рассматривании. Во многих отношениях термостатика

*) Окончание. Начало см. УФН 59, вып. 4 (1956).

**) Обзоры развития как старой, так и современной квантовой теории можно найти в литературе (^{19S, 33H, 38K}).

легче укладывается в рамки квантовой механики, чем классической механики; это связано с тем, что квантовомеханическим предсказаниям присущ статистический характер. Например, даже если мы получили максимум сведений о рассматриваемой физической системе, т. е. имеем дело с тем, что Нейман называл чистым случаем, то и тогда можно проверить лишь предсказания, делаемые на основе соответствующей волновой функции с использованием ансамбля *).

В квантовой статистике, так же как и в классической, имеются различные пути подхода к проблеме, которую мы рассматриваем в настоящей работе. Перед нами опять стоят вопросы (А) и (В), поставленные во Введении, и опять мы можем попытаться рассмотреть прежде всего изолированные системы либо при помощи использования квантовомеханического аналога H -теоремы, либо при помощи квантовомеханической эргодической теоремы. В качестве альтернативы можно рассмотреть ансамбли и вопрос об изображающих ансамблях. В части IV в начале [раздел IV.1] обсуждается случай изолированных систем при помощи так называемого элементарного метода рассмотрения (см. ESM, гл. IV), и прежде всего показано, каким образом изучается в этом случае равновесное распределение, а затем рассматривается H -теорема. После этого [раздел IV.2] будет обсуждена H -теорема в теории ансамблей. В заключение мы обратимся к вопросу об изображающих ансамблях и выборе априорных весов [раздел IV.3]. В следующей части V рассмотрена квантовомеханическая эргодическая теорема.

Прежде чем излагать элементарный метод, желательно кратко ознакомиться с работой Орнштейна и Крамерса²⁷⁰, посвящённой изучению равновесия в системе частиц Ферми — Дирака [ср. также статьи Нордгейма^{28N} и Гальперна и Дермана^{39H}]. В этой работе они показали, каким образом можно вывести распределение Ферми из чисто кинетических соображений без привлечения каких бы то ни было (вернее сказать, почти никаких) иных аргументов. Они рассуждали следующим образом. Рассмотрим систему независимых частиц и пусть каждая частица способна занимать энергетические уровни ϵ_k , для простоты невырожденные. Рассмотрим теперь «столкновение» между двумя частицами, причём энергии до столкновения пусть были ϵ_i и ϵ_j , а после столкновения $\epsilon_{i'}$ и $\epsilon_{j'}$. Закон сохранения энергии приводит к соотношению

$$\epsilon_i + \epsilon_j = \epsilon_{i'} + \epsilon_{j'}. \quad (\text{IV.1, 1})$$

Обозначим вероятность этого перехода через a , вероятность обратного перехода через a' , число переходов в единицу времени в одном направлении через A , число переходов в обратном направлении

*) Это, например, детально разобрано Кемблом^{37K} (особенно раздел 14в); см. также раздел IV.3.

через A' . Величины A и A' удовлетворяют соотношениям

$$A = a n_i n_j (1 - n_{i'}) (1 - n_{j'}), \quad (\text{IV.1,2})$$

$$A' = a' n_{i'} n_{j'} (1 - n_i) (1 - n_j), \quad (\text{IV.1,3})$$

где $n_i, n_j, n_{i'}$ и $n_{j'}$ — средние числа частиц в энергетических состояниях $\epsilon_i, \epsilon_j, \epsilon_{i'}$ и $\epsilon_{j'}$ соответственно. Соотношения (IV.1,2) и (IV.1,3) вытекают из того, что число переходов пропорционально не только среднему числу частиц в состояниях i и j , но и вероятности найти состояния i' и j' незанятыми, ибо в противном случае переход не может осуществиться из-за принципа Паули^{25Р, 27Р}.

Если система находится в равновесии, имеем

$$A = A'. \quad (\text{IV.1,4})$$

Предположим теперь, что

$$a = a'; \quad (\text{IV.1,5})$$

из (IV.1,2) — (IV.1,5) получим тогда

$$m_i m_j = m_{i'} m_{j'}, \quad (\text{IV.1,6})$$

где

$$m_i = n_i / (1 - n_i). \quad (\text{IV.1,7})$$

Соотношение (IV.1,6) в равновесии должно удовлетворяться для любой пары состояний ϵ_i, ϵ_j . Точно так же, как распределение Максвелла вытекает из (I.1, 12) и условия сохранения энергии, так и в нашем случае из (IV.1,6) при условии (IV.1,7) получим, что в равновесии

$$m_i = \exp(\mu - \beta \epsilon_i); \quad (\text{IV.1,8})$$

или, используя (IV.1,7),

$$n_i = 1 / [\exp(-\mu + \beta \epsilon_i) + 1], \quad (\text{IV.1,9})$$

что и является распределением Ферми^{26F1}.

Здесь необходимо отметить (1), что соотношение (IV.1, 2) основано на чисто кинетических соображениях и не использует никаких квантовомеханических аргументов и (2), что соотношение (IV.1,5) введено в качестве предположения, заменяющего гипотезу о числе столкновений, рассмотренную в разделе I.1.

Можно упомянуть, что Орнштейн и Крамерс обсуждали вопрос о том, можно ли вывести соотношение (IV.1,5) из фундаментальных принципов и указали, что из рассмотрения Гайзенберга^{26H} и Иордана^{26J} следует, что вместо (IV.1,5), исходя из квантовой механики, можно получить лишь гораздо более слабое соотношение

$$\sum_{ij} (a_{ij; i'j'} - a_{i'j'; ij}) = 0. \quad (\text{IV.1,10})$$

В (IV.1,10) $a_{ij; i'j'}$ и $a_{i'j'; ij}$ обозначают вероятности переходов, до

сих пор обозначавшиеся через a и a' ; суммирование ведётся по всем парам значений $\varepsilon_i, \varepsilon_j$, для которых $\varepsilon_i + \varepsilon_j$ одинаково. Вопрос о том, в какой степени соотношение (IV.1,5) следует из (IV.1,10), связан с вопросами, рассмотренными в разделе (IV.3) и Приложении V, к которым мы и отошлём читателя*).

Мы не показали, что распределение, отличное от распределения, задаваемого соотношением (IV.1,9) будет стремиться к последнему. Это легко усмотреть, используя выражение для энтропии системы независимых ферми-дираковских частиц**) [см., например, ESM, стр. 406, выражение (I.3,6), а также (IV.1,28)]; имеем

$$H = -S/k = \sum_i [(1 - n_i) \ln(1 - n_i) + n_i \ln n_i]. \quad (\text{IV.1,11})$$

Скорость изменения H даётся выражением

$$\begin{aligned} dH/dt &= \sum_i \ln [n_i/(1 - n_i)] dn_i/dt = \\ &= \sum_{ij, i'j'} \ln [n_i/(1 - n_i)] \{a_{i'j'; ij} n_i n_{j'} (1 - n_i) (1 - n_j) - \\ &\quad - a_{ij, i'j'} n_j (1 - n_i) (1 - n_{j'})\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.1,12})$$

В (IV.1,12) суммирование ведётся сначала по всем энергетическим уровням ε_i , затем по всем энергетическим уровням ε_j , с которыми могут происходить столкновения, и далее по всем парам энергетических уровней $\varepsilon_{i'}$ и $\varepsilon_{j'}$, которые могут быть получены в результате столкновений между частицами в состояниях ε_i и ε_j . Для того чтобы получить симметричное выражение, в котором суммирование проводилось бы как по парам ε_i и ε_j , так и по парам $\varepsilon_{i'}$ и $\varepsilon_{j'}$, напомним

$$\begin{aligned} dH/dt &= \sum_{ij, i'j'} a [n_i n_{j'} (1 - n_i) (1 - n_j) - n_i n_j (1 - n_{i'}) (1 - n_{j'})] \times \\ &\quad \times \{\ln [n_i n_{j'}/(1 - n_i) (1 - n_j)]\}, \end{aligned} \quad (\text{IV.1,13})$$

где использовано соотношение (IV.1,5). Если взять теперь полусумму выражения в правой части (IV.1,13) и выражения, получаемого из него путём перестановки ij и $i'j'$ [ср. обсуждение выражения (I.1,9)], то получим

$$\begin{aligned} dH/dt &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij, i'j'} a \{\ln [n_i n_{j'} (1 - n_{i'}) (1 - n_{j'})/(1 - n_i) (1 - n_j) n_i n_{j'}]\} \times \\ &\quad \times [n_i n_{j'} (1 - n_i) (1 - n_j) - n_i n_j (1 - n_{i'}) (1 - n_{j'})] \leq 0; \end{aligned} \quad (\text{IV.1,14})$$

*) Интересно отметить, что соотношения (IV.1,10) достаточно для вывода распределения Максвелла — Больцмана, если, конечно, в (IV.1,2) и (IV.1,3) отсутствуют множители $(1 - n_{j'})$ и т. д.; ср. в этой связи также ^{54K} раздел 14, ^{53T} и ^{54L}.

**) Такие частицы иногда называют фермионами, а частицы Бозе — Эйнштейна бозонами.

здесь знак равенства имеет место лишь если n_i удовлетворяют (IV.1,9). Из сказанного, таким образом, ещё раз явствует, что приближение к равновесному распределению можно доказать при использовании предположения о числе переходов. Обсуждение вывода выражения (IV.114) мы проведём после того, как будет изложен элементарный метод рассмотрения.

В элементарном методе энергетические уровни берутся группами, причём уровни одной группы соответствуют приблизительно одинаковой энергии. Пусть i -я группа содержит Z_i уровней и пусть в системе имеется N_i частиц с энергиями, лежащими внутри этой группы; пусть, далее, E_i — приближённое значение энергии для уровней группы. Прежде всего мы хотим найти равновесное распределение N_i ; определим его ещё раз (см. раздел I.3), как наиболее вероятное распределение. Нам необходимо тогда найти априорные вероятности $W(N_i)$ для данного распределения, в соответствии с $W(Z)$ выражения (I.3,1). В этом месте необходимо провести различие между статистиками Больцмана (Бо), Ферми — Дирака (Ф. — Д.) и Бозе — Эйнштейна (Б. — Э.). Необходимо прежде всего помнить, что квантовая механика связана с учётом двух обстоятельств, не имеющих места в классической механике, а именно диффракционных эффектов и эффектов симметрии*). Первые из них появляются уже в старой квантовой механике и ответственны за существование квантования энергии, углового момента и т. д. Вторые связаны с необходимостью принимать во внимание, что в природе, очевидно, существуют лишь такие системы тождественных частиц, для которых волновые функции либо полностью симметричны по всем частицам (Б. — Э.), либо полностью антисимметричны (Ф. — Д.)**).

С первого взгляда может показаться, что, следовательно, допустимы лишь статистики Б. — Э. или Ф. — Д. Однако имеются случаи, как, например, система частиц решётки кристалла, когда тождественные частицы могут быть различимы; скажем, в случае кристалла, по месту, занимаемому в решётке [ср. ^{49R}, гл. III, раздел 1]. Тогда мы имеем дело со статистикой Больцмана — с одним небольшим отличием, которое будет указано ниже. Статистика Б. — Э. была введена Бозе ^{24B ***}) для световых квантов; он использовал её для вывода закона излучения Планка. Эйнштейн ^{24E2, 25E1, 25E2} применил статистику Б. — Э. к идеальному газу и показал, каким образом

*) Обсуждение важности этого различия дано в ^{54H3}.

**) Для анализа причин, почему некоторые из частиц подчиняются статистике Б. — Э., а другие статистике Ф. — Д., отсылаем к литературе (например, ^{39B2, 40P1, 40P2, 49W2}).

***)) Эта работа была переведена Эйнштейном, добавившим следующее замечание: «Вывод формулы Планка, сделанный Бозе, по моему мнению, представляет собой важный шаг вперёд. Используемая здесь методика может быть применена также и к квантовой теории идеальных газов, как это я покажу в другом месте».

получается так называемая эйнштейновская конденсация — явление, могущее иметь отношение к λ -переходам в жидком гелии (ср. гл. IX ESM). Ферми ^{26F1} ввёл в статистические рассуждения принцип исключения Паули ^{25P}, ^{27P}, а Дирак ^{26D} проанализировал связь между статистикой и волновой механикой. Эренфест и Уленбек (^{27E}, см. также ^{27U}) показали, каким образом статистику Больцмана можно включить в квантовую статистику.

Приступим теперь к вычислению $W(N_i)$. Пусть n_j — число частиц на энергетическом уровне ε_j и пусть $W(n_j)$ — вероятность для распределения n_j . Имеем тогда

$$W(N_i) = \Sigma W(n_j); \quad (\text{IV.1,15})$$

здесь суммирование распространено по всем n_j -распределениям, причём для каждой группы

$$\Sigma n_j = N_i, \quad (\text{IV.1,16})$$

где ε_j , по которым ведётся суммирование, принадлежат группе Z_i . Наша проблема сведена теперь к нахождению $W(n_j)$, т. е. вероятности того, что N частиц распределены по различным энергетическим уровням, по предположению не вырожденным, причём на уровне ε_j имеется n_j частиц.

В случае статистики Б. — Э. для любого заданного распределения имеется лишь одна волновая функция и, следовательно,

$$W_{\text{Б. — Э.}}(n_j) = 1. \quad (\text{IV.1,17})$$

В случае статистики Ф. — Д. возможны лишь полностью антисимметричные функции. Это значит, что каждый уровень может быть либо занят одной частицей, либо свободен, но не может быть занят более чем одной частицей. В этом случае, следовательно, имеется либо одна возможная волновая функция, либо ни одной

$$\left. \begin{aligned} W_{\text{Ф. — Д.}}(n_j) &= 1, \text{ если все } n_j = 0 \text{ или } 1, \\ W_{\text{Ф. — Д.}}(n_j) &= 0, \text{ если по крайней мере одно из } n_j > 1. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.1,18})$$

Наконец, в случае статистики Больцмана любая из $N!$ перестановок переменных N частиц в волновой функции ведёт снова к допустимой волновой функции. Поскольку перестановка n_j частиц на одном и том же уровне не меняет волновой функции, можно положить

$$W'_{\text{Б.о}} = N! \Pi_j (1/n_j!). \quad (\text{IV.1,19})$$

При этом не принимается во внимание тот факт, что хотя иногда можно перенумеровать частицы, но проследить путь каждого отдельного атома мы не в состоянии и таким образом преувеличивается вес каждого n_j -распределения в $N!$ раз, что является числом различных микросостояний, соответствующих одному и тому же

макросостоянию*). Следовательно, в случае статистики Больцмана необходимо использовать вместо (IV.1,19) выражение

$$W_{\text{Б.о}}(n_j) = P_j (1/n_j!). \quad (\text{IV.1, 20})$$

Мы можем теперь использовать соотношения (IV.1,15) — (IV.1,18) и (IV.1,20) для вычисления $W(N_i)$. В случае статистики Больцмана легко получаем (ср. ESM, стр. 74), что

$$W_{\text{Б.о}}(N_i) = P_i \frac{1}{N_i!} \sum \frac{N_i!}{\prod n_j!} = P_i (Z_i^{N_i}/N_i!). \quad (\text{IV.1, 21})$$

В случае статистики Б. — Э. нам нужно найти число различных способов, какими N_i частиц могут быть распределены по Z_i уровням; получаем

$$W_{\text{Б. — Э.}}(N_i) = P_i [(N_i + Z_i - 1)!/N_i! (Z_i - 1)!]. \quad (\text{IV.1, 22})$$

Наконец, в случае статистики Ф. — Д. нужно найти число различных способов, какими N_i частиц могут быть распределены по Z_i уровням, причём на каждом из уровней не должно быть более одной частицы; получаем

$$W_{\text{Ф. — Д.}}(N_i) = P_i [Z_i!/N_i! (Z_i - N_i)!]. \quad (\text{IV.1, 23})$$

Предположим теперь, что все Z_i , N_i и $Z_i - N_i$ (в случае Ф. — Д.) являются большими числами, так что для факториалов можно использовать выражение (I.3, 3). Получаем

$$\ln W(N_i) = \Sigma_i \{ (N_i + \alpha Z_i) \ln [(Z_i/N_i) + \alpha] - \alpha Z_i \ln (Z_i/N_i) \}, \quad (\text{IV.1, 24})$$

где

$$\alpha_{\text{Б.о}} = 0, \quad \alpha_{\text{Б. — Э.}} = 1, \quad \alpha_{\text{Ф. — Д.}} = -1; \quad (\text{IV.1, 25})$$

отметим, что в случае Больцмана опущен член $\Sigma N_i (=N)$, не существенный для нашего рассмотрения. Из (IV.1,24) можно усмотреть, что в пределе $N_i/Z_i \rightarrow 0$, т. е. для чрезвычайно разреженных систем или для систем при очень высоких температурах, эти три выражения совпадают.

Равновесное распределение находится путём максимизации $\ln W(N_i)$ при условиях постоянства полной энергии и полного числа частиц

$$\Sigma N_i = N, \quad \Sigma N_i E_i = E; \quad (\text{IV.1, 26})$$

в результате находим [ср. рассмотрение в разделе I. 3]

$$\ln [(Z_i + \alpha N_i)/N_i] = -\mu + \beta E_i, \quad (\text{IV.1, 27})$$

*) Важность опускания множителя $N!$ упоминается также в монографии Гиббса^{02G} (гл. XV) и работе Нордгейма^{24N}.

что приводит к общеизвестным выражениям для распределений Больцмана, Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.

Докажем теперь приближение к равновесию *). Используя соотношение $H = -S/k$ и соотношение Больцмана — Планка $S = k \ln W$, имеем для нашей H -функции

$$H = \sum_i \{ \alpha Z_i \ln (Z_i/N_i) - (N_i + \alpha Z_i) \ln [(Z_i + \alpha N_i)/N_i] \}. \quad (\text{IV.1,28})$$

Пусть N_{ij}, i, j' — число таких переходов в единицу времени, когда каждая из групп Z_i и Z_j теряет одну частицу, а каждая из групп $Z_{i'}$ и $Z_{j'}$ приобретает одну частицу. Такие переходы возможны лишь в случае сохранения энергии, или если

$$E_i + E_j = E_{i'} + E_{j'}. \quad (\text{IV.1,29})$$

В Приложении V будет показано, что N_{ij}, i, j' удовлетворяют уравнению

$$N_{ij}, i, j' = A_{ij}, i, j' N_i N_j (Z_{i'} + \alpha N_{i'}) (Z_{j'} + \alpha N_{j'}), \quad (\text{IV.1,30})$$

причём мы будем предполагать [ср. (IV.1,5)], что

$$A_{ij}, i, j' = A_{i'j'}, i, j. \quad (\text{IV.1,31})$$

Теперь совершенно так же, как было получено выражение (IV.1,14), найдём **)

$$\begin{aligned} dH/dt &= \sum_i (dN_i/dt) \ln [N_i/(Z_i + \alpha N_i)] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij, i', j'} A [N_{i'} N_{j'} (Z_{i'} + \alpha N_{i'}) (Z_j + \alpha N_j) - \\ &\quad - N_i N_j (Z_{i'} + \alpha N_{i'}) (Z_{j'} + \alpha N_{j'})] \times \\ &\quad \times \ln [N_i N_j (Z_{i'} + \alpha N_{i'}) (Z_{j'} + \alpha N_{j'}) / N_{i'} N_{j'} \times \\ &\quad \times (Z_i + \alpha N_i) (Z_j + \alpha N_j)] \leq 0. \quad (\text{IV.1,32}) \end{aligned}$$

Знак равенства имеет место лишь в случае выполнения соотношения (IV.1,27).

Мы ещё раз получили уравнение, из которого видно, что H монотонно убывает до тех пор, пока не установится равновесие. Как (IV.1,32), так и (IV.1,14) выведены при использовании гипотезы о числе столкновений и с помощью рассмотрения вероятностей переходов. Обсуждение при этом, очевидно, можно вести в плане раздела 1.3; в частности, можно и в настоящем случае рассмотреть

*) Мы следуем здесь рассмотрению Паули ^{28P}; ср. также рассмотрение Нордгейма ^{28N}. Нордгейм в особенности интересовался распределением электронов в металлах (ср. также ^{29P}).

**) Следует отметить, что $Z_i + \alpha N_i$ никогда не отрицательно, так как в Ф. — Д. случае $N_i \leq Z_i$.

ожидаемую частоту появления флуктуаций. Точно так же, как использование выражения (I.3,1) для вероятности осуществления состояния было основано на выборе равных априорных вероятностей для равных объёмов фазового пространства, также и использование выражений (IV.1,21) — (IV.1,23) основано на предположении о равенстве априорных вероятностей для всех невырожденных квантовых состояний, что можно усмотреть из вывода этих выражений. Это предположение будет обсуждено в разделе IV.3; там же будет рассмотрен и вопрос о том, в какой степени можно оправдать соотношения (IV.1,31), исходя из фундаментальных принципов *).

IV.2. H -теорема в квантовой теории ансамблей **)

Рассмотрение в предыдущем разделе соответствовало рассмотрению раздела I.3 в классическом случае. Теперь мы будем иметь дело с квантовомеханическим аналогом части III. Прежде всего в настоящем разделе будет рассмотрена мелкоструктурная плотность. Затем будет введена крупноструктурная плотность и рассмотрена величина Σ , связанная с Σ раздела III.1, причём будет обращено внимание на некоторые обстоятельства, в которых выступают небольшие отличия от классического случая. После этого будет кратко рассмотрено влияние измерений ***). Вопрос об изображающих ансамблях и об априорных вероятностях перенесён в раздел IV.3.

Известно, что так называемая матрица плотности ρ ****), введённая Нейманом (²⁷N1; см. также ²⁷N2, ²⁹D, ³⁰D1, ³⁰D2, ³¹D, ³²N³, ³³P, ³⁵D, ³⁵D, ³⁷K, ⁴⁰N, ⁵⁴T ESM, гл. VII), играет в квантовой статистике роль плотности ансамбля ρ классической статистики. Эта матрица плотности играет важную роль также и в других квантовомеханических рассмотрениях, однако здесь не место обсуждать использование матрицы плотности для каких-либо иных, не статистических целей.

Мелкоструктурная матрица плотности ρ вводится следующим образом. Пусть ψ^k — нормированная волновая функция, описывающая k -ю систему ансамбля, и пусть φ_n — полный набор ортонормированных функций в гильбертовом пространстве волновых функций *****)).

*) Недавно Штюкельберг с сотрудниками ²⁵S2, ⁵⁴I обосновал убывание H при помощи унитарности так называемой S -матрицы.

**) Сравни ³⁸Г, гл. XII, часть А; в нашем рассмотрении в значительной степени используется эта работа.

***) Для подробного рассмотрения этого вопроса отошлём к книге Неймана ³²N3 и к недавней работе Греневольда ⁴⁶G2.

****) Все матрицы обозначаем жирным шрифтом.

*****) Для простоты предположим, что φ_n образуют дискретную последовательность, так что в (IV.2,1) будет сумма. Нетрудно распространить формулы на случай, когда сумму следует заменить интегралом (интегралом Стильтьеса, в случае необходимости); предоставим это читателю.

Можно тогда следующим образом разложить ψ^k :

$$\psi^k = \sum_n a_n^k \varphi_n, \quad (\text{IV.2,1})$$

где

$$a_n^k = \int \varphi_n^* \psi^k d\tau; \quad (\text{IV.2,2})$$

здесь звёздочка обозначает комплексное сопряжение, а $d\tau$ — элемент объёма в пространстве координат*).

Для описания k -й системы мы можем использовать a_n^k вместо ψ^k . Эти два представления эквивалентны; если ψ^k удовлетворяли уравнению Шредингера

$$\mathbf{H}\psi^k = i\hbar\dot{\psi}^k, \quad (\text{IV.2,3})$$

то a_n^k удовлетворяют преобразованному уравнению Шредингера

$$i\hbar\dot{a}_n^k = \sum_m H_{nm} a_m^k; \quad (\text{IV.2,4})$$

здесь H_{nm} — матричный элемент оператора Гамильтона $\mathbf{H}$

$$H_{nm} = \int \varphi_n^* \mathbf{H} \varphi_m d\tau. \quad (\text{IV.2,5})$$

Физическое значение величин a_n^k состоит в том, что они являются амплитудами вероятности; $|a_n^k|^2$ есть вероятность того, что k -я система описывается функцией φ_n . Из нормировки ψ^k и того факта, что φ_n образуют полный ортонормированный набор, вытекает, что

$$\sum_n |a_n^k|^2 = 1. \quad (\text{IV.2,6})$$

Мы можем теперь ввести оператор плотности ρ или матрицу плотности, определив его соответствующими матричными элементами

$$\rho_{mn} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N a_m^k a_n^{k*}, \quad (\text{IV.2,7})$$

где N — число систем в ансамбле.

Среднее значение $\langle G \rangle$ физической величины G , которая теперь соответствует оператору $\mathbf{G}$, даётся выражением

$$\langle G \rangle = N^{-1} \sum_k \int \psi^{k*} \mathbf{G} \psi^k d\tau, \quad (\text{IV.2,8})$$

*) В наших формулах мы ограничиваемся случаем, когда волновые функции являются скалярами. Нетрудно распространить формулы на случай, когда они являются спинорами или ундорами^{39В1}.

причём усреднение проводится дважды: сначала по волновой функции и затем по ансамблю.

Вводя величины a_n^k , получаем *)

$$\langle G \rangle = N^{-1} \sum_k \sum_{m,n} a_m^k a_n^{k*} G_{nm} = \sum_{m,n} n p_{mn} G_{nm} = \text{Tr}(\rho G). \quad (\text{IV.2,9})$$

В качестве примера, из отношения (IV.2,9) следует нормировка ρ . Полагая $G = I$, имеем

$$1 = \text{Tr} \rho; \quad (\text{IV.2,10})$$

это же соотношение следует непосредственно из (IV.2,6).

Показатель вероятности η снова связан с ρ соотношением

$$\rho = \exp \eta, \quad (\text{IV.2,11})$$

где правая часть представляет собой сокращённую запись бесконечного экспоненциального ряда

$$\exp \eta = \sum (n!)^{-1} \eta^n. \quad (\text{IV.2,12})$$

Здесь можно указать, что введение в квантовую статистику больших ансамблей не вызывает никаких дополнительных затруднений. Мы можем предположить, что вторичное квантование проведено **) и таким образом все волновые функции выражены в виде произведений матриц Иордана — Клейна и Иордана — Вигнера. Используемый формализм при этом остаётся без изменений.

Введём теперь величину σ соотношением

$$\sigma = \langle \eta \rangle, \quad (\text{IV.2,13})$$

или, используя (IV.2,11) и (IV.2,9),

$$\sigma = \text{Tr}(\rho \ln \rho). \quad (\text{IV.2,14})$$

Как и в разделе III.1, мы можем показать, что σ обладает рядом минимальных свойств (ср. ^{36D}). Для этого выберем вначале в качестве полной ортонормированной системы φ_n полную ортонормированную систему собственных функций гамильтоновского оператора и оператора числа частиц ***). Состояние, соответствующее ν частицам

*) $\text{Tr} A$ — сокращённое обозначение следа, или шпура, оператора A , т. е. суммы его диагональных элементов: $\text{Tr} A = \sum_n A_{nn}$.

**) Метод вторичного квантования (^{28J}; см. также ^{27J2, 34F}) изложен, например, в монографии Крамерса ^{38K}, раздел 72.

***)) Опять мы ограничимся случаем, когда присутствуют частицы одного сорта. Настоящее рассмотрение легко распространить на случай частиц различных сортов.

с энергией системы $E_k(\nu)^*$, будем обозначать двойным индексом k, ν ; матричный элемент перехода между двумя состояниями, скажем, k, ν_1 и l, ν_2 , будем обозначать $(k, \nu_1; l, \nu_2)$, например

$$H(k, \nu_1; l, \nu_2).$$

Величина σ обладает следующими свойствами:

а) Если ансамбль таков, что все системы состоят из одинакового числа частиц N и энергии всех систем лежат внутри заданного интервала $E, E \pm \delta E$, то σ будет минимальна, если ρ определено соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \rho(k, \nu_1; l, \nu_2) &= c \delta_{kl} \delta_{\nu_1 N} \delta_{\nu_2 N} \text{ при } E \leq E_k(N) \leq E \pm \delta E; \\ \rho(k, \nu_1; l, \nu_2) &= 0 \text{ в иных случаях;} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.2,15})$$

здесь δ_{kl} — символ Кронекера, а c — постоянная.

б) Если ансамбль таков, что все системы состоят из одинакового числа частиц N , но задана лишь средняя энергия, т. е. ρ удовлетворяет условию

$$\text{Tr}(\rho H) = E, \quad (\text{IV.2,16})$$

то σ будет минимальна, если ρ определено соотношением

$$\rho(k, \nu_1; l, \nu_2) = \delta_{kl} \delta_{\nu_1 N} \delta_{\nu_2 N} \exp \{ \beta [\psi - E_k(N)] \}. \quad (\text{IV.2,17})$$

в) Если заданы только среднее число частиц и средняя энергия систем ансамбля, т. е. ρ удовлетворяет условию (IV.2,16) и условию

$$\text{Tr}(\rho \nu) = N, \quad (\text{IV.2,18})$$

где ν — оператор числа частиц, то σ будет минимальна, если ρ определено соотношением **)

$$\rho(k, \nu_1; l, \nu_2) = \delta_{kl} \delta_{\nu_1 \nu_2} \exp [-q \pm \nu_1 \mu - \beta E_k(\nu_1)]. \quad (\text{IV.2,19})$$

Докажем последнее из сделанных утверждений; доказательство остальных двух проводится совершенно аналогично. Как и в разделе III.1, плотности, определяемые выражениями (IV.2,15), (IV.2,17) и (IV.2,19), соответствуют ансамблю с энергетическим слоем, макроканоническому ансамблю и каноническому большому ансамблю соответственно, а величины β , ψ и μ имеют прежний смысл.

*) Для простоты предположим, что все энергетические уровни невырождены.

**) В этом случае в действительности нет необходимости производить специальный выбор φ_l . В общем случае (IV.2, 19) будет иметь вид

$$\rho = \exp [-q \pm \nu \mu - \beta H].$$

Доказательство (в) проводится следующим образом (ср. ^{36D}, раздел 8):

Рассмотрим две матрицы плотности ρ_1 и ρ_2 , причём ρ_1 пусть задана выражением (IV.2,19), а ρ_2 соотношением

$$\rho_2 = \rho_1 \exp(\Delta\eta). \quad (\text{IV.2, 20})$$

Величина $\sigma_2 - \sigma_1$ имеет вид

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \text{Tr}(\eta_2 \exp \eta_2 - \eta_1 \exp \eta_1). \quad (\text{IV.2, 21})$$

Правую часть выражения (IV.2,21) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \text{Tr}[(\eta_2 - \eta_1) \exp \eta_2] + \text{Tr}[\eta_1 (\rho_2 - \rho_1)] = \\ = \text{Tr}[(\eta_2 - \eta_1) \exp \eta_2] + \text{Tr}[-q + \nu\mu - \beta H] (\rho_2 - \rho_1) = \\ \text{Tr}[(\eta_2 - \eta_1) - \exp \eta_2]; \end{aligned}$$

здесь использовано то, что ρ_1 и ρ_2 удовлетворяют условиям (IV.2,16), (IV.2,18) и нормировочному условию (IV.2,10), (IV.2,11), кроме того, использованы соотношения (IV.2,19) и (IV.2,11). Имеем, стало быть,

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \text{Tr}[(\eta_2 - \eta_1) \exp \eta_2]. \quad (\text{IV.2, 22})$$

Правая часть выражения (IV.2,22) положительна, за исключением случая $\eta_2 = \eta_1$. Это видно из следующего. Заметим прежде всего, что для любого эрмитовского оператора A справедливо неравенство (ср. ^{38P})

$$[\exp A]_{kk} \geq \exp A_{kk}, \quad (\text{IV.2, 23})$$

причём знак равенства имеет место в случае, если оператор A диагонален.

Соотношение (IV.2,23) доказывается при помощи рассмотрения унитарного преобразования U , которое приводит A к диагональному виду с диагональными элементами (собственными значениями) A_k . При этом имеем

$$A_{kk} = \sum_l |U_{kl}|^2 A_l, \quad \sum_l |U_{kl}|^2 = 1 \quad (\text{IV.2, 24})$$

и

$$\begin{aligned} [f(A)]_{kk} &= \sum_l |U_{kl}|^2 f(A_l) = \\ &= \sum_l |U_{kl}|^2 \left\{ f(A_{kk}) + (A_l - A_{kk}) f'(A_{kk}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (A_l - A_{kk})^2 f''(A_{kk}) + \theta_{kl} [A_l - A_{kk}] \right\} = \\ &= f(A_{kk}) + \frac{1}{2} \sum_l |U_{kl}|^2 (A_l - A_{kk})^2 f'', \quad (\text{IV.2, 25}) \end{aligned}$$

($0 \leq \theta_{kl} \leq 1$), причём использованы соотношения (IV.2,24). Полагая $f(\mathbf{A})$ экспоненциальной функцией, получаем (IV.2,23).

Выберем теперь представление, в котором η_2 имеет диагональный вид. Так как из (IV.2,10) следует, что

$$\text{Tr}(\exp \eta_1) = \text{Tr}(\exp \eta_2) (= 1), \quad (\text{IV.2,26})$$

получаем

$$\begin{aligned} \text{Tr}[(\eta_2 - \eta_1) \exp \eta_2] &= \text{Tr}[(\eta_2 - \eta_1) \exp \eta_2 - \exp \eta_2 + \exp \eta_1] = \\ &= \sum [(\eta_{2i} - \eta_{1ii}) \exp \eta_{2i} - \exp \eta_{2i} + (\exp \eta_{1i})_{ii}] \geq \\ &\geq \sum [(\eta_{2i} - \eta_{1ii}) \exp \eta_{2i} - \exp \eta_{2i} + \exp \eta_{1ii}] = \\ &= \sum (\exp \eta_{1ii}) [(\eta_{2i} - \eta_{1ii} - 1) \exp (\eta_{2i} - \eta_{1ii}) + 1] \geq 0, \end{aligned}$$

где использовано (IV.2,23), а затем использованы свойства функции y , определённой согласно (III.1,13).

Опять σ не будет изменяться со временем. Это следует из того факта, что от одного момента (t') мы можем перейти к другому моменту (t'') при помощи унитарного преобразования. Это означает, что если ρ' и ρ'' — матрицы плотности в моменты t' и t'' , то они связаны соотношением

$$\rho'' = U^+ \rho' U, \quad (\text{IV.2,27})$$

где U^+ — эрмитовски сопряжённая от матрицы U , причём

$$U + U = UU^+ = 1. \quad (\text{IV.2,28})$$

Любое среднее значение $\langle G \rangle$ инвариантно относительно унитарного преобразования. Это следует из того, что

$$\text{Tr}(\mathbf{A}\mathbf{B}) = \text{Tr}(\mathbf{B}\mathbf{A})$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho'' G'') &= \text{Tr}(U^+ \rho' U U^+ G' U) = \text{Tr}(U^+ \rho' G' U) = \\ &= \text{Tr}(G' U U^+ \rho') = \text{Tr}(G' \rho') = \text{Tr}(\rho' G'). \end{aligned} \quad (\text{IV.2, 29})$$

Поскольку σ является средним значением от η , то, как и в классическом случае, имеем $\sigma' = \sigma''$.

Введём теперь, как и в разделе III.1, крупноструктурную плотность, или в настоящем случае крупноструктурную матрицу плотности $\mathbf{P}$. Выберем в качестве полной ортонормированной системы функций собственные функции гамильтониана системы $\mathbf{H}$. Подразделим, далее, стационарные состояния на группы, как и прежде, однако теперь будем предполагать группировку осуществлённой в соответствии с неточностью наших наблюдений, т. е. будем предполагать, что при помощи доступных нам методов наблюдений мы можем

устанавливать отличия между различными группами, но не внутри них *). Пусть S_i — число уровней в i -й группе. Определим крупноструктурную матрицу плотности $\mathbf{P}$ её матричными элементами в том частном представлении, которое мы только что рассматривали; имеем

$$P_{kl} = \delta_{kl} \sum_j \rho_{jj} / S_i, \quad (\text{IV.2,30})$$

где энергетический уровень E_k принадлежит i -й группе и суммирование ведётся по всем состояниям i -й группы. Поскольку ρ_{jj} есть вероятность найти систему ансамбля в состоянии, характеризуемом функцией φ_j , то видно, что $S_i P_{kk}$ есть вероятность найти систему ансамбля в состоянии, принадлежащем i -й группе. Выражение (IV.2,30) определяет крупноструктурную плотность в выбранном нами частном представлении; соответствующие матричные элементы в любом другом представлении получаются при помощи обычных правил преобразований **).

Из (IV.2,30) и (IV.2,10) следует, что $\mathbf{P}$ также нормировано

$$\text{Tr } \mathbf{P} = 1. \quad (\text{IV.2,31})$$

Определим теперь величину Σ выражением

$$\Sigma = \text{Tr} (\mathbf{P} \ln \mathbf{P}) = \sum_k P_{kk} \ln P_{kk}, \quad (\text{IV.2,32})$$

если придерживаться выбранного нами представления. Используя (IV.2,30), можем написать

$$\Sigma = \sum \rho_{kk} \ln P_{kk} = \text{Tr} (\rho \ln \mathbf{P}) = \langle \ln \mathbf{P} \rangle. \quad (\text{IV.2,33})$$

Имеется несколько различных путей изучения поведения Σ во времени. Вероятно, самым грубым является путь, использованный Борном и Грином^{48B1, 48B2, 49B1, 49B2, 49B3}, которые, по нашему мнению, не провели должного различия между мелкоструктурной и крупноструктурной плотностями и, более того, не приняли во внимание тот факт, что крупноструктурные плотности вводятся в качестве необходимого шага для сохранения соответствия между используемым формализмом и экспериментальными возможностями. В своих работах они определяют в качестве энтропии величину, которая не пропорциональна ни $-\sigma$, ни $-\Sigma$, а пропорциональна некоторой комбинации из них, которую мы назовём $-\sigma\Sigma$. Величину $\sigma\Sigma$ можно получить

*) Имеется различие между разбиением на группы здесь и в разделе IV.1. Раньше мы группировали энергетические уровни частиц, составляющих систему, теперь группируются уровни всей системы.

**) Обсуждение выбора крупноструктурной плотности дано также в недавней работе ван-Кампена^{54K}.

из Σ , полагая все S_i равными единице, или из σ , предполагая ρ всегда диагонализированной

$$\sigma\Sigma = \sum \rho_{kk} \ln \rho_{kk}. \quad (\text{IV.2,34})$$

Ниже мы увидим, что $\sigma\Sigma$ и Σ иногда совпадают, а именно в случае ансамбля, изображающего систему, над которой только что проведено измерение.

Второй шаг их рассуждений состоит в замечании, что обычно интересуются такими системами, которые находятся в контакте со своим окружением, так что гамильтониан системы состоит из двух частей

$$H = H_0 + V, \quad (\text{IV.2,35})$$

где H_0 — гамильтониан системы при пренебрежении взаимодействием с внешним окружением, а V — оператор энергии взаимодействия. Из квантовомеханической теории возмущений хорошо известно, что переходы между собственными состояниями H_0 могут происходить под влиянием V . Выберем теперь в качестве φ_n собственные функции H_0 и любых других коммутирующих с H_0 операторов. По причинам, которые сейчас будут ясны [ср. выражения (IV.2,37) и (IV.2,41)], нас особенно интересует случай, когда собственные значения энергии вырождены. Для указания на вырождение припишем φ_n два индекса: $\varphi_{k,l}$, причём первый индекс указывает значение энергии E_k , а второй индекс различает состояния, принадлежащие одному и тому же E_k .

Поскольку мы имеем дело лишь с диагональными элементами ρ , которые, как мы только что видели, являются вероятностями найти систему ансамбля в конкретном состоянии, постольку можно использовать квантовомеханические формулы для зависимости этих вероятностей от времени; получаем *)

$$\rho(kl, kl; t) = \rho(kl, kl; t_0) + \\ + \sum_{k'l'} J(kl, k'l') \{ \rho(k'l', k'l'; t_0) - \rho(kl, kl; t_0) \}, \quad (\text{IV.2,36})$$

где

$$J(kl, k'l') = \delta_{kk'} (4\pi^2/\hbar) |V(kl, k'l')|^2 (t - t_0). \quad (\text{IV.2,37})$$

В выражении (IV.2,37) величина $\delta_{kk'}$ показывает, что J равно нулю, если энергия не сохраняется, т. е. переходы осуществляются лишь между состояниями с одинаковой энергией; $\hbar$ — постоянная Планка, $V(kl, k'l')$ — матричный элемент от V , удовлетворяющий соотношению

$$V(kl, k'l') = V^*(k'l', kl) \quad (\text{IV.2,38})$$

ввиду эрмитовости матрицы V . В силу (IV.2,38) имеем

$$J(kl, k'l') = J(k'l', kl). \quad (\text{IV.2,39})$$

*) Ср. Приложение V.

Подставляя (IV.2,36) в (IV.2,34), получаем*) в первом порядке по J

$$\sigma\Sigma(t) = \sigma\Sigma(t_0) - \frac{1}{2} \sum_{kl, k'l'} J(kl, k'l') Q(kl, k'l'), \quad (\text{IV.2,40})$$

где

$$Q(kl, k'l') = [\rho(kl, kl; t_0) - \rho(k'l', k'l'; t_0)] \times \\ \times \ln[\rho(kl, kl; t_0)/\rho(k'l', k'l'; t_0)]. \quad (\text{IV.2,41})$$

Так как Q не отрицательна, а J всегда положительна и, более того, монотонно растущая функция t , для $\sigma\Sigma$ имеем монотонно убывающую функцию.

Против приведённой аргументации можно было бы возразить, что выражение (IV.2,37) справедливо лишь для малых $(t - t_0)$; однако, как было показано Гринсом, рассмотрение можно изменить таким образом, чтобы оно было справедливо при любых значениях $(t - t_0)$. Наиболее существенное возражение направлено против использования функции $\sigma\Sigma$ в качестве меры энтропии. Как было указано Паули^{49P}, если такой выбор всё же сделать, то всё остальное будет следовать из этого, что видно из работы Клейна^{31K}, излагаемой в Приложении VI (см. также ниже в настоящем разделе).

Второй метод изучения поведения Σ предложен Паули^{28P}. Пусть P_i — вероятность найти систему ансамбля в i -й группе. Имеем тогда следующее соотношение **):

$$P_i = S_i P_{kk}, \quad (\text{IV.2,42})$$

где P_{kk} — один из S_i равных диагональных элементов, принадлежащих i -й группе. Из (IV.2,32) имеем, выражая Σ через P_i ,

$$\Sigma = \sum_i \sum (P_i/S_i) \ln(P_i/S_i) = \sum_i P_i \ln(P_i/S_i), \quad (\text{IV.2,43})$$

где во втором члене первое суммирование ведётся по всем группам, а второе — по всем S_i членам группы.

Производная от Σ по времени дается выражением

$$d\Sigma/dt = \sum_i (\ln P_i - \ln S_i) (dP_i/dt), \quad (\text{IV.2,44})$$

где использовано, что $\sum P_i = 1$, или $\sum dP_i/dt = 0$, что следует из (IV.2,31) и (IV.2,42).

*) Соотношение (IV.2,39) используется здесь 1) для того, чтобы показать, что сумма $\sum J(kl, k'l') [\rho(k'l', k'l'; t) - \rho(kl, kl; t)]$ равна нулю и 2) для того, чтобы получить сумму в правой части (IV.2,40) [ср. вывод уравнения (IV.1,14), появление множителя $1/2$ при этом очевидно].

**) Ср. обсуждение соотношения (IV.2,30).

Пусть N_{ij} — средняя вероятность перехода из группы S_i в группу S_j . В Приложении V будет доказано, что N_{ij} даётся соотношением

$$N_{ij} = A_{ij} S_j P_i, \quad (\text{IV.2,45})$$

и мы предположим, что

$$A_{ij} = A_{ji}. \quad (\text{IV.2,46})$$

Имеем тогда

$$dP_i/dt = \sum_j (N_{ji} - N_{ij}) = \sum_j A_{ij} [S_i P_j - S_j P_i], \quad (\text{IV.2,47})$$

и таким же способом, как выводилось выражение (IV.2,40), получим

$$d\Sigma/dt = \frac{1}{2} \sum_{i,j} A_{ij} [P_j S_i - P_i S_j] \ln(P_i S_j / P_j S_i). \quad (\text{IV.2,48})$$

Опять из вида правой части выражения (IV.2,48) вытекает, что $d\Sigma/dt$ не может быть положительной.

Можно обратить внимание на тот факт, что $d\Sigma/dt$ будет равно нулю лишь в случае

$$P_j S_i = P_i S_j \quad \text{или} \quad P_j / S_j = P_i / S_i, \quad (\text{IV.2,49})$$

или, используя (IV.2,45) и (IV.2,46),

$$N_{ij} = N_{ji}; \quad (\text{IV.2,50})$$

мы видим, что в равновесии имеется столько же переходов из группы S_i в группу S_j , сколько и наоборот. Это является частным случаем так называемого принципа детального равновесия, более подробно обсуждаемого в Приложении VII.

Прежде чем вернуться к обсуждению второго метода исследования изменения Σ со временем, рассмотрим третий метод, который полностью аналогичен анализу изменения Σ со временем в разделе III.1*).

Предположим, что над нашей системой в момент t' произведено наблюдение, дающее нам крупноструктурную плотность $\mathbf{P}$. Мелкоструктурная плотность ρ в момент t' даётся равенством (ср. раздел IV.3)

$$\rho' = \mathbf{P}', \quad (\text{IV.2,51})$$

в то время как для Σ' имеем

$$\Sigma' = \text{Tr}(\mathbf{P}' \ln \mathbf{P}') = \text{Tr}(\rho' \ln \rho'). \quad (\text{IV.2,52}),$$

Если состояние в момент t' не соответствует равновесию, так что ρ' (или $\mathbf{P}'$) не удовлетворяет соотношениям (IV.2,15), (IV.2,17) или (IV.2,19), то равенство (IV.2,51) в последую-

*) Выражаю благодарность проф. О. Клейну за обсуждение ряда вопросов, связанных с этим методом рассмотрения.

щий момент t'' , вообще говоря, не будет выполняться, а будем иметь

$$\rho'' \neq P'' \quad (\text{IV. 2, 53})$$

и в результате

$$\Sigma'' < \Sigma'. \quad (\text{IV. 2, 54})$$

Рассмотрим несколько подробнее, каким образом из (IV. 2, 53) вытекает соотношение (IV. 2, 54)*). Возьмём выражение

$$\begin{aligned} \Sigma' - \Sigma'' &= \text{Tr}(\mathbf{P}' \ln \mathbf{P}') - \text{Tr}(\mathbf{P}'' \ln \mathbf{P}'') = \text{Tr}(\rho' \ln \rho') - \\ &- \text{Tr}(\rho'' \ln \mathbf{P}'') = \sum_k \rho'_{kk} \ln \rho'_{kk} - \sum_n \rho''_{nn} \ln P''_{nn}, \quad (\text{IV. 2, 55}) \end{aligned}$$

где использован тот факт, что крупноструктурная плотность всегда является диагональной матрицей [см. (IV. 2, 30)]. Добавим теперь к правой части (IV. 2, 55) выражение

$$\sum_n \rho''_{nn} \ln \rho''_{nn} - \sum_k \rho'_{kk} \ln \rho'_{kk}, \quad (\text{IV. 2, 56})$$

которое в силу леммы Клейна^{31K} неположительно и равно нулю, лишь если ρ'' является диагональной матрицей, что доказано в Приложении VI. Добавим, далее, к правой части (IV. 2, 55) выражение $\text{Tr} \mathbf{P}'' - \text{Tr} \rho''$, равное нулю, поскольку как ρ'' , так и $\mathbf{P}''$ нормированы. Окончательный результат таков:

$$\Sigma' - \Sigma'' = \sum_n (\rho''_{nn} \ln \rho''_{nn} - \rho''_{nn} \ln P''_{nn} - \rho''_{nn} + P''_{nn}) \geq 0; \quad (\text{IV. 2, 57})$$

последнее неравенство вытекает из свойств функции y , заданной выражением (III. 1, 13) ибо, делая замену $x = \ln \alpha - \ln \beta$ и умножая на β , получим при $\beta > 0$

$$\left. \begin{aligned} \alpha \ln \alpha - \alpha \ln \beta - \alpha + \beta &> 0, & \alpha \neq \beta, \\ &= 0, & \alpha = \beta. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV. 2, 58})$$

Можно ожидать, что Σ будет продолжать уменьшаться; это основано на соображениях, аналогичных тем, которые излагались в разделе III. 1. Это убывание будет продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто стационарное состояние, в котором P задаётся одним из трех выражений (IV. 2, 15), (IV. 2, 17) или (IV. 2, 19), причём $\rho = P$.

Нам необходимо теперь обсудить различные пути рассмотрения зависимости Σ от времени. Как упоминалось выше, мы не убеждены

*) Рассмотрение на стр. 373 ESM слишком коротко и довольно неудачно.

в обоснованности метода подхода, использованного Борном и Грином, и не будем его обсуждать здесь более подробно. Второй метод подхода использовался Паули. Этот метод в действительности тесно связан с простым подходом, изложенным в разделе IV. 1. Это можно усмотреть из следующего. Напишем выражение (IV. 2,43) для Σ в виде

$$\Sigma = \sum_i P_i \ln P_i - \sum_i P_i \ln S_i. \quad (\text{IV. 2, 59})$$

Теперь P_i есть вероятность найти систему в одном из состояний, соответствующих i -й группе, а S_i — число состояний в этой группе. Число состояний в группе, однако, как раз равно функции $W(N_i)$, рассматривавшейся в разделе IV.1, в чём довольно легко убедиться; используя связь между H и $\ln W$, приводящую к (IV.1,28), мы можем переписать выражение (IV.2,59) в виде

$$\Sigma = \sum_i P_i H_i + \sum_i P_i \ln P_i = \langle H \rangle + \sum_i P_i \ln P_i, \quad (\text{IV. 2,60})$$

где H_i — значение H , когда система находится в состоянии, принадлежащем i -й группе*), а $\langle H \rangle$ — среднее от H , взятое по ансамблю.

Используя выражение (IV.2,60), видим, во-первых, что если мы имеем дело с ансамблем, изображающим систему, которая путём измерения найдена находящейся в каком-либо одном определённом состоянии, так что одно из P_i равно единице, а остальные равны нулю, то это выражение сводится к виду

$$\Sigma = H. \quad (\text{IV. 2,61})$$

Во-вторых, взяв производную по времени от (IV.2,60), получим

$$d\Sigma/dt = \langle dH/dt \rangle = \sum_i (dP_i/dt) \ln P_i, \quad (\text{IV. 2,62})$$

откуда видно, что убывание Σ обязано двум обстоятельствам: 1) общему убыванию H для любой системы ансамбля и 2) тенденции к убыванию величины $\sum_i P_i \ln P_i$ при более однородном распределении систем ансамбля по различным группам состояний.

Рассмотрим теперь выражение (IV.2,57). Мы видим, что Σ уменьшается, во-первых, вследствие того факта, что ρ и P уже не совпадают; эта причина уменьшения Σ имела место и в классическом случае. Во-вторых, Σ уменьшается вследствие того, что выражение $\sum \rho_{kk} \ln \rho_{kk}$ убывает (лемма Клейна). Для второй причины не существует классического аналога и её необходимо кратко обсудить.

*) Отметим, что можно вывести уравнение, аналогичное (IV.2,60) в классическом случае. Рассмотрение при этом будет аналогично проведённому.

Эта причина была названа Толменом^{38T} квантовомеханическим изменением мелкоструктурной вероятности. В этом случае отсутствует классический аналог, поскольку величина $\sum p_{kk} \ln p_{kk}$ не является следом квантовомеханического оператора. Чем больше состояний занято, тем меньше величина этой суммы. Это уменьшение связано с необратимым возмущением, имеющим место при выполнении наблюдения над системой *). Таким образом, этот эффект будет более отчетливо выявлен в случае, когда наблюдения таковы, что они приближаются к пределам, устанавливаемым соотношением Гайзенберга и, наоборот, он будет несуществен в тех случаях, когда можно пренебречь возмущением системы, обязанным наблюдению. В последнем случае убывание Σ будет обусловлено растущим различием между ρ и P .

Интересно отметить, что некоторые авторы^{36D, 37S} рассматривают лишь это влияние измерений над системой, не уделяя должного внимания роли мелкоструктурной и крупноструктурной плотностей и тому факту, что приближение к равновесию не должно зависеть от того, действительно ли наблюдаем мы систему или нет**).

В следующем разделе будет рассмотрено, каким образом можно построить изображающие ансамбли в квантовой статистике, однако некоторые стороны вопроса о последствиях наблюдений над физической системой мы хотим кратко рассмотреть теперь же, в особенности значение чистого случая.

В классической статистике ансамбли вводились потому, что наши сведения о рассматриваемых физических системах практически всегда весьма далеки от максимально возможных сведений. В квантовой статистике положение, однако, осложняется благодаря статистическим аспектам, присущим самой квантовой механике. В идеальном (и никогда не достижимом) случае в классической статистике можно знать значения всех постоянных движения, так что проблема поведения системы сводится к проблеме классической механики. В идеальном (и никогда не достижимом) случае в квантовой статистике мы можем знать, что какая-либо одна система находится в состоянии, собственном для некоторого квантовомеханического оператора, в качестве которого, для простоты, выберем оператор энергии***), так что мы имеем дело с системой в стационарном состоянии. Мы имеем чистый случай и все системы в изображающем ансамбле будут обладать одинаковой волновой функцией, а именно функцией, соответствующей рассматриваемому собственному состоянию. Из двух имеющихся в (IV.2,8) процессов усреднения останется

*) Ср., например, рассмотрение Бора^{33B1, 33B2}.

**) Ср. критику, данную Паули и Фирцем^{37P}. Упомянем также статью Давыдова^{47D}.

***)) Легко обобщить рассмотрение на случай, когда система находится в состоянии, собственном для двух или более коммутирующих операторов.

лишь один, а именно квантовомеханическое усреднение. Мы по-прежнему обязаны прибегать к статистическому рассмотрению, хотя наше знание в этом случае максимально.

В общем случае, однако, положение не столь благоприятно и построение изображающего ансамбля сильно усложняется. При этом оба усреднения в (IV.2,8) необходимо принимать во внимание. Здесь мы имеем дело со смешанным случаем.

В чистом случае, если состояние системы характеризуется одной из функций, образующих полную ортонормированную совокупность φ_n , скажем φ_l , то все ψ^k равны φ_l , и имеем

$$a_n^k = \delta_{nl} \quad (\text{IV.2,63})$$

и, следовательно,

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} \delta_{ml}. \quad (\text{IV.2,64})$$

В этом случае для σ имеем

$$\sigma = \text{Tr} (\rho \ln \rho) = 0. \quad (\text{IV.2,65})$$

В смешанном случае имеется более чем одна отличная от нуля величина ρ_{mn} и потому σ меньше нуля*). Это, повидимому, является причиной, почему Эльзассер^{37E} назвал σ показателем смеси**). Уменьшение σ при переходе от чистого случая к смешанному ещё раз показывает связь между энтропией, которая пропорциональна $-\sigma$, и отсутствием сведений, поскольку уменьшение подробности сведений вызывает уменьшение σ (ср. также рассмотрение в^{39K1, 39K2}).

В следующем разделе мы увидим, что изображающий ансамбль подсистемы, являющейся частью большой изолированной системы, является каноническим большим ансамблем. Это значит, что в то время как большая система может быть представлена чистым случаем, подсистемы определённо соответствуют смеси. Этот факт явился источником длительной дискуссии, начатой статьёй Эйнштейна, Подольского и Розена^{35E}, в которой был сформулирован парадокс, носящий их имя. У нас нет места для обсуждения этого парадокса и мы отошлём к литературе^{35B, 35S1, 35S2, 35S3, 35S4, 36M, 36F, 36S, 51 B3}; (ср. также^{27N1}).

*) Равенство (IV.2,65) является необходимым и достаточным условием для чистого случая^{33P} и эквивалентно обычному условию $\rho^2 = \rho$.

**) В своей работе Эльзассер рассмотрел, каким образом можно использовать измерения для построения изображающих ансамблей. Вместо того чтобы делать предположения относительно априорных вероятностей, Эльзассер выбирал свои ансамбли так, чтобы они давали минимум σ . При этом, разумеется, он получил те же результаты, какие получаем и мы более обычным способом, так как нормальный метод приводит к минимальным значениям σ .

IV.3. Изображающие ансамбли

В этом вопросе положение опять очень схоже с положением в классической статистике. В нашем распоряжении имеются лишь неполные данные, на основе которых необходимо предсказать будущее поведение нашей системы, ввиду чего мы обязаны прибегнуть к изображающим ансамблям. При этом опять возникает вопрос об априорных вероятностях, а так как в действительности нам необходимы величины a_n^k , то возникает также вопрос об априорных фазах, что будет видно ниже. Мы используем предположение о равенстве априорных вероятностей для всех невырожденных состояний*) и предположение о случайности априорных фаз, причём ниже будет выяснено, что мы понимаем под выражением «случайный». Последующее рассмотрение будет аналогично рассмотрению раздела III. 2. Предположим снова, что наша система является частью большей изолированной системы; вместо выражений (III.2,1) — (III.2,4) имеем теперь

$$\text{Tr } \rho = 1, \quad (\text{IV.3,1})$$

$$\text{Tr } \rho' = 1, \quad (\text{IV.3,2})$$

$$\text{Tr } (\mathbf{H} \rho) + \text{Tr } (\mathbf{H}' \rho') = \text{const}, \quad (\text{IV.3,3})$$

$$\text{Tr } (\mathbf{v} \rho) + \text{Tr } (\mathbf{v}' \rho') = \text{const}, \quad (\text{IV.3,4})$$

где величины без штрихов относятся к подсистеме, а штрихованные величины — к остальной системе. Если установилось равновесие, то Σ должна быть минимальна, или

$$\text{Tr } [(\rho \rho') \ln (\rho \rho')] = \text{минимум}. \quad (\text{IV. 3,5})$$

Используя метод неопределённых множителей, находим (более подробно см., например, ^{40H}**) равновесное выражение

$$\rho = \exp (-q - \sum \mu - \beta \mathbf{H}), \quad (\text{IV.3,6})$$

в согласии с тем, что было получено в предыдущем разделе. Как и в разделе III. 2, выражение (IV. 3,6) в действительности имеет место лишь для крупноструктурной плотности ρ , ибо соотношение (IV. 3,5) выполняется лишь для Σ , но не для σ .

Положение здесь также полностью аналогично классическому случаю, если рассматривать лишь неравновесные ситуации, ввиду чего мы отсылаем к рассмотрению, приведённому в разделе III. 2, которое непосредственно применимо и в настоящем случае.

*) Если состояние вырождено g раз, то оно считается как g невырожденных состояний.

**) В этом случае варьируются как характеристические значения, так и характеристические функции ρ .

Сделаем ещё одно замечание относительно построения изображающего ансамбля после того, как над системой было произведено наблюдение. Мы можем различать лишь состояния, принадлежащие различным группам, как это уже говорилось раньше, ввиду чего мы в состоянии определить лишь крупноструктурную плотность, или P_{kk} . В соответствии с предположением о равенстве априорных вероятностей для всех невырожденных состояний необходимо, стало быть, все диагональные элементы P , соответствующие одной группе, положить равными друг другу и приравнять их соответствующим P_{kk} . Что касается недиагональных элементов P , то, поскольку они являются средними значениями произведений двух a_n^k , имеем

$$\rho_{mn} = \frac{1}{N} \sum a_m^k a_n^{k*} = \frac{1}{N} \sum r_m^k r_n^k \exp [i (\Phi_m^k - \Phi_n^k)] \quad (m \neq n), \quad (\text{IV. 3,7})$$

где r_m^k — модуль величины a_m^k и Φ_m^k — её фаза.

Используя предположение о случайности априорных фаз, можно ожидать, что среднее от $\exp [i (\Phi_m^k - \Phi_n^k)]$ равно нулю, и, таким образом, для мелкоструктурной плотности нашего ансамбля получить

$$\rho_{kl} = P_{kk} \delta_{kl}, \quad (\text{IV.3,8})$$

откуда действительно видно, что величины σ , Σ и $\sigma\Sigma$ все равны друг другу, что было отмечено при обсуждении выражения (IV. 2,34).

Перейдём теперь к рассмотрению нашего выбора априорных вероятностей и априорных фаз. Когда рассматривался аналогичный вопрос в классической статистике, было показано прежде всего, что априорные веса должны быть инвариантны относительно движения изображающей точки вдоль своей орбиты. Тогда же было показано, что в случае квазиэргодических систем априорные веса будут функциями одной лишь энергии и, следовательно, могут быть взяты равными для равных объёмов в фазовом пространстве. Положение в квантовой статистике в некоторых отношениях проще, а в других — сложнее, по сравнению с классической статистикой. Мы покажем, во-первых, что ансамбль, построенный без учёта каких-либо условий, соответствующих предположениям о равенстве априорных вероятностей и о случайности априорных фаз для различных невырожденных квантовых состояний, будет стационарным ансамблем и, более того, будет соответствовать такому же ансамблю, если мы перейдём к другому представлению. Во-вторых, будет кратко обсуждено в этой связи значение так называемой адиабатической инвариантности весов различных квантовых состояний. Далее, кратко рассмотрим связь между нашим выбором априорных вероятностей и условием невырожденности энергетических состояний, совпадающим с условием эргодичности (см. гл. V). Наконец, будет показано, каким образом в классическом пределе условие равенства априорных вероятностей и случайности

априорных фаз различных невырожденных состояний приводит к условию равенства априорных вероятностей для равных объёмов фазового пространства*).

Рассмотрим так называемый однородный ансамбль, матрица плотности которого даётся соотношением

$$\rho_{kl} = \rho_0 \delta_{kl} \text{ или } \rho = \rho_0 \cdot 1, \quad (\text{IV.3,9})$$

где 1 — единичная матрица. Соотношение (IV.3,9) удовлетворяется для ρ независимо от выбора полной ортонормированной системы, что легко показать путём совершения унитарного преобразования U

$$\rho' = U \rho U = U \rho_0 U = \rho_0 U \cdot 1 U = \rho_0 U \cdot U = \rho_0 \cdot 1. \quad (\text{IV.3,10})$$

Можно считать, что однородный ансамбль получен путём применения предписаний о равенстве априорных вероятностей и о случайности априорных фаз для различных состояний, поскольку из (IV.2,7) имеем

$$\rho_{mn} = (a_m a_n^*)_{\text{ср}}, \quad (\text{IV.3,11})$$

где усреднение проведено по всем системам ансамбля. Полагая

$$a_m = r_m \exp(i\alpha_m), \quad (\text{IV.3,12})$$

где r_m — модуль, а α_m — фаза величины a_m , имеем из (IV.3,11)

$$\rho_{mn} = \{r_m r_n \exp[i(\alpha_m - \alpha_n)]\}_{\text{ср}}. \quad (\text{IV.3,13})$$

Равенство априорных вероятностей означает, что

$$r_m = \sqrt{\rho_0} \quad (\text{IV.3,14})$$

независимо от m , так что (IV.3,13) сводится к выражению

$$\rho_{mn} = \rho_0 \{\exp[i(\alpha_m - \alpha_n)]\}_{\text{ср}}, \quad (\text{IV.3,15})$$

последнее, ввиду случайности распределения фаз, сводится к (IV.3,9).

Однородный ансамбль является также и стационарным ансамблем. Это непосредственно следует из (IV.2,27) [ср. соотношения (IV.3,10)].

Мы видим здесь, что условие равенства априорных вероятностей и случайности априорных фаз для различных состояний инвариантно как относительно времени, так и относительно преобразований от одного представления к другому. Предположение о случайности априорных фаз необходимо для того, чтобы с уверенностью установить эту инвариантность, ибо матрица плотности, даваемая выражением

$$\rho_{kl} = \rho_0 \delta_{kl} + A_{kl} (1 - \delta_{kl}), \quad (\text{IV.3,16})$$

*) Некоторые другие стороны перехода от квантовой к классической статистике содержатся в статье Уленбека ^{35U}.

удовлетворяла бы требованию равенства априорных вероятностей, но не была бы стационарной плотностью, или плотностью, инвариантной относительно унитарного преобразования.

Можно отметить здесь, что Дирак ^{23D} (см. также ^{27N1}) выделил однородный ансамбль, поскольку он остаётся инвариантным относительно произвольного малого возмущения гамильтониана и, таким образом, даёт априорное распределение в квантовой статистике. Он обратил также внимание на тот факт, что такой ансамбль приводит — как это мы только что видели — к равным априорным вероятностям для всех невырожденных состояний.

Равенство априорных весов для невырожденных состояний вытекает из так называемого адиабатического принципа, который обычно связывают с именем Эренфеста. У нас нет возможности входить в подробный разбор этого очень важного вопроса и мы вынуждены отослать к литературе*) (^{06E1}, ^{11E1}, ^{14E}, ^{16E}, ^{17B1}, ^{17B2}, ^{17B3}, ^{17B4}, ^{17E1}, ^{18B}, ^{23B2}, ^{27U} и в особенности ^{23E1}, где можно найти дальнейшие ссылки). Этот принцип гласит, что если внешние параметры меняются адиабатически, то относительные веса различных состояний не могут измениться. Из этого непосредственно следует, что в случае систем, обладающих многими периодами (multiply periodic systems), каждое невырожденное квантовое состояние обладает одним и тем же априорным весом.

Мы подошли теперь к важному вопросу о том, полностью ли определён выбор априорных вероятностей, если мы имеем дело с эргодическими системами, как это было в классическом случае. В разделе III.3 мы видели, что в классической статистике это было так благодаря тому, что отличные от энергии константы движения принимают свои возможные значения практически одинаково часто в разных частях фазового пространства, или, как иногда говорят, они практически постоянны на энергетической поверхности. Это последнее свойство справедливо также и для эргодических систем в квантовой механике, в чём нетрудно убедиться. Если все энергетические состояния невырождены, собственные функции энергии образуют полную ортонормированную систему. Поскольку константа движения соответствует оператору, коммутирующему с оператором энергии, из квантовой теории следует (см., например, ^{38K}, раздел 38), что собственные функции энергии являются также собственными функциями всех операторов, соответствующих интегралам движения. Отсюда следует, далее, что в любом энергетическом состоянии, которое ввиду невырожденности соответствует одной и только одной собственной функции, интегралы движения имеют вполне определённые постоянные значения. К сожалению, однако, из этого

*) В некоторых из статей Эренфеста также обсуждена существенность этого принципа для выбора априорных весов в классической статистике.

не вытекает с необходимостью наш выбор априорных вероятностей и априорных фаз. Что касается априорных вероятностей, то вряд ли нам нужна эргодичность рассматриваемых систем, ибо, как мы только что видели, адиабатический принцип допускает лишь такие априорные веса, которые мы постоянно использовали. Выбор априорных фаз, однако, более затруднительно обосновать, исходя из основных принципов — это как раз мы и пытаемся сейчас сделать.

Допустим на мгновение правдоподобность существования эргодических систем. Из квантовой теории известно, что вырожденные уровни являются скорее правилом, чем исключением, когда мы имеем дело с такими простыми системами, как атомы и молекулы, и представляется маловероятным, чтобы положение изменилось при переходе к более сложным системам, рассматриваемым в статистической механике. В этой связи полезно вспомнить, что не удалось даже доказать, что основное состояние произвольной системы является невырожденным — свойство, которое играет важную роль при рассмотрении третьего закона термодинамики, так называемой тепловой теоремы Нернста*). Следовательно, мы тоже должны принять во внимание возможность, что физические системы не являются эргодическими. Кратко рассмотрим здесь, как далеко можно всё же оправдать эргодическую теорему части V, т. е. равенство средних по времени и по ансамблю. Это равенство основывается на соотношении (V.26), доказываемом в Приложении V. Из рассмотрения этого выражения видно, что соотношение (V.26) можно доказать также и в том случае, если мы можем провести усреднение по фазам в правой части выражения (Пр. IV. 7)**). Хотелось бы думать, что это усреднение находится в соответствии с основными представлениями квантовой механики. Хорошо известно, что (начальные) фазы волновых функций не играют роли ни в каких физических величинах, ввиду чего заманчиво предположить, что любая волновая функция должна рассматриваться как среднее (или, лучше сказать, смесь) большого числа волновых функций, различающихся лишь своими фазами, а в остальном совпадающих. Это не изменило бы никакие результаты, получаемые из обычной волновой механики, и обеспечило бы выполнение эргодической теоремы, а также оправдало бы способ, которым мы строили изображающие ансамбли. Таким образом, предположение о случайности априорных фаз переносится из статистической механики на саму квантовую механику.

В заключение настоящего раздела рассмотрим, каким образом наши классические априорные вероятности являются предельным случаем предположения относительно априорных весов и априорных фаз, делаемого в квантовой статистике. Этот переход легко оправдать в старой квантовой механике, во всяком случае, если иметь дело с

*) Обсуждение см. в 30S, 51S, 16S и ESM, Приложение III.

**) Ср. также E08.

системами, обладающими многими периодами (ср. ^{18B}), поскольку в старой квантовой теории энергетические уровни как раз получались путём подразделения фазового пространства на ячейки, с объёмом h^s (h — постоянная Планка, s — число степеней свободы) и приписывания каждой ячейке одного уровня.

В современной квантовой механике положение более сложное. Часто встречается не вполне ясное утверждение о том, что приписывание каждому состоянию объёма h^s в фазовом пространстве связано с соотношением Гайзенберга ^{27H1}, которое при этом берётся в виде

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq h, \quad (\text{IV.3,17})$$

где p и q — канонически сопряжённая пара импульс-координата, а Δp и Δq — пределы точности, с которыми они могут быть измерены одновременно. В этих случаях не поясняется, почему бы объёму не быть равным $(h/4\pi)^s$, ибо правая часть неравенства (IV.3,17) в более строгой форме должна быть $h/4\pi$, а не h ^{30H1}.

Однако, вероятно, возможно оправдать выбор объёма следующим образом (ESM, стр. 60; ср. также ^{35D}, раздел 37, ^{49M}). В классической механике фаза частицы даётся изображающей точкой в фазовом пространстве. Эту точку можно рассматривать как комбинацию точки в координатном или q -пространстве и точки в импульсном или p -пространстве. В квантовой механике необходимо, однако, рассматривать плотности вероятности. Две плотности вероятности в p - и q -пространствах не являются независимыми. Плотность вероятности в q -пространстве определяется волновой функцией ψ и равна $|\psi|^2$, причём функция ψ нормирована

$$\int |\psi|^2 dq = 1; \quad (\text{IV.3,18})$$

здесь dq обозначает элемент объёма в q -пространстве. Плотность вероятности в p -пространстве получается прежде всего путём преобразования волновой функции $\psi(q)$ в координатном представлении к амплитуде вероятности $A(p)$ в импульсном пространстве. Плотность вероятности в p -пространстве равна тогда $|A|^2$. Из теории преобразований следует, что A и ψ являются Фурье-преобразованиями по отношению друг к другу, если q и p/h считать переменными*), и, стало быть,

$$\int |A|^2 dp = h^s. \quad (\text{IV.3,19})$$

Мы можем теперь сказать, что полный объём фазового пространства, соответствующего одному состоянию системы, получается путём перемножения плотностей вероятности в p - и q -пространствах и интегрирования по всему фазовому пространству; в окончательном результате получаем объём h^s , что видно из (IV.3,18) и (IV.3,19).

*) Именно в этом месте входит постоянная Планка либо через соотношение де-Бройля, либо при помощи коммутационных соотношений, которые также приводят к соотношению Гайзенберга.

Из приведённого рассуждения можно заключить, что в пределе $h \rightarrow 0$, действительно, равные объёмы фазового пространства, содержащие равное число ячеек объёма h^s , соответствуют равным априорным вероятностям, поскольку мы приняли равенство априорных вероятностей для всех невырожденных состояний. Необходимость случайности априорных фаз в этой связи не столь очевидна. Однако последняя вытекает из рассмотрения однородного ансамбля. Желательно получить равные веса для невырожденных состояний независимо от используемого представления, а этого можно достигнуть, лишь если мы примем дополнительное предположение о случайности априорных фаз, что было видно из рассмотрения настоящего раздела.

V. ЭРГОДИЧЕСКАЯ ТЕОРЕМА В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ

Мы видели выше, что наряду с подходом к изучаемой проблеме посредством H -теоремы можно оправдать использование статистических методов при помощи использования эргодической (или квази-эргодической) теоремы и доказательства эквивалентности равенств, средних по времени и по ансамблю. Точно такой же выбор подхода имеется и в квантовой статистике; в настоящей части будет рассмотрена квантостатистическая эргодическая теорема. По аналогии со старой эргодической теоремой (раздел II.1), можно предположить существование эргодических систем. Эти системы определим как такие системы, в которых все состояния E_k , лежащие внутри заданного энергетического интервала

$$E \leq E_k \leq E + \delta E, \quad (V,1)$$

могут быть достигнуты исходя из любых других состояний внутри того же интервала — даже если это возможно лишь путём иных промежуточных состояний *).

Пусть P_k опять обозначает вероятность найти систему в k -м состоянии, и пусть w_{kl} будет вероятность перехода из k -го в l -е состояние. Для уравнения, описывающего изменение P_k со временем, тогда получим

$$dP_k/dt = - \sum_l P_k w_{kl} + \sum_l P_l w_{lk} = \sum w_{kl} (P_l - P_k), \quad (V,2)$$

где использовано условие $w_{kl} = w_{lk}$ **). Равновесное решение уравнения (V,2), достигаемое экспоненциально, имеет вид

$$P_k = \text{const} = 1/n, \quad (V,3)$$

*) См. ^{33J} раздел 22, ^{40M} стр. 56, ^{46J} стр. 152.

**) Ван-Кампен ^{54K} показал, что уравнение (V,2) можно также вывести при условиях $w_{kl} \neq w_{lk}$.

если n — число состояний в интервале $(V,1)$. Отсюда следует, что среднее время нахождения в любом из n состояний одинаково и что для вычисления среднего по времени от любой величины можно усреднить её по состояниям интервала $(V,1)$ или по изображающему микроскопическому ансамблю [ср. (V.2,15), где дана плотность для такого ансамбля]. Таким образом, мы доказали, что для эргодических систем два типа средних совпадают. Остаётся открытой проблема, существуют ли эргодические системы; в настоящем случае весьма вероятно, что существуют. В замкнутой системе необходимо учесть излучение, которое должно сделать возможными переходы из одного состояния в другое *).

В квантовой механике также имеется, однако, и другой метод подхода, аналогичный эргодическим теоремам Биркхофа или Хопфа. Этот метод состоит в прямом доказательстве эквивалентности средних по времени и по ансамблю. Первоначальное доказательство Неймана^{29N} было затем упрощено Паули и Фирцем^{37P} и Фирцем (частное сообщение) **).

Как и в классическом случае, можно различать две разные эргодические теоремы в соответствии с тем, разрешается или нет «укрупнение» энергии системы. В квантостатистическом случае вторая эргодическая теорема более важна, однако первоначально будет кратко изложена первая эргодическая теорема, причём мы будем придерживаться изложения Розенфельда^{52R}.

Первоначально рассмотрим чистый случай. Пусть $\psi(t)$ — волновая функция, описывающая рассматриваемую систему. Выберем в качестве полной ортонормированной системы функций φ_n собственные функции оператора энергии $\mathbf{H}$ и обозначим через E_n соответствующие собственные значения. Напишем

$$\psi(0) = \sum_n a_n \varphi_n, \quad (V,4)$$

где

$$a_n = r_n \exp(i\alpha_n), \quad (V,5)$$

причём r_n — модуль, а α_n — фаза величины a_n . Для $\psi(t)$ получим обычным образом

$$\psi(t) = \sum_n r_n \exp(i\alpha_n) \exp(-iEt/\hbar) \cdot \varphi_n. \quad (V,6)$$

*) Можно упомянуть в этой связи недавнюю статью М. Клейна^{52K}, который делал некоторые явные предположения относительно взаимодействий, обеспечивающих наличие переходов.

**) Я весьма признателен проф. М. Фирцу за предоставление в моё распоряжение его последних исследований, обсуждавшихся в 1953 г.

Матрица плотности, как функция времени, даётся выражением

$$\rho_{mn}(t) = r_m r_n \exp[i(\alpha_m - \alpha_n)] \exp[-i(E_m - E_n)t/\hbar]. \quad (V,7)$$

Среднее значение любой физической величины A представляет собой квантовомеханическое среднее, даваемое выражением

$$\langle A \rangle = \sum_{mn} r_m r_n \exp[i(\alpha_m - \alpha_n) - i(E_m - E_n)t/\hbar] A_{mn}, \quad (V,8)$$

где A_{mn} даётся соотношением

$$A_{mn} = \int \varphi_m^* A \varphi_n d\tau. \quad (V,9)$$

Теперь можно взять среднее по времени от $\langle A \rangle$, причём видно, что если отсутствует вырождение, т. е. если никакие два собственных значения энергии не совпадают, то

$$\overline{\langle A \rangle} = \sum_n \rho_{nn} A_{nn}; \quad (V,10)$$

последнее не зависит от начальных фаз (α_n).

Мы видим, что $\overline{\langle A \rangle}$ не будет зависеть от начальных условий, в нашем случае от начальных фаз, только если отсутствует вырождение. Требование отсутствия вырождения, таким образом, заменяет собой требование метрической транзитивности в классическом случае.

Соотношение (V,10) даёт $\overline{\langle A \rangle}$ в виде статистического среднего; это можно усмотреть, введя так называемый проекционный оператор $R(\varphi)$. Этот оператор определяется соотношением

$$R(\varphi)\chi = \varphi \int \varphi^* \chi d\tau, \quad (V,11)$$

которое должно выполняться для любой пары функции φ и χ . Геометрический смысл проекционного оператора легко выяснить, временно воспользовавшись терминологией гильбертова пространства. Интеграл $\int \varphi^* \chi d\tau$ соответствует тогда скалярному произведению двух векторов χ и φ в гильбертовом пространстве, а правая часть соотношения (V,11) даёт, стало быть, «проекцию» χ на φ , если φ нормирована и соответствует, следовательно, единичному вектору в гильбертовом пространстве*).

Легко видеть, что в том случае, когда система характеризуется волновой функцией ψ , оператор $R(\psi)$ диагонален и его диагональные элементы равны диагональным элементам матрицы плотности,

*) Обозначение R использовано вместо P для того, чтобы подчеркнуть связь с матрицей плотности.

так что можно переписать (V,10) в виде

$$\overline{\langle A \rangle} = \text{Tr} (\mathbf{R}(\psi) \mathbf{A}). \quad (\text{V},12)$$

Из (V,7) следует также, что $R(\psi)$ можно получить, усредняя матрицу плотности по различным значениям начальных фаз, или

$$\mathbf{R}(\psi) = \rho_{\text{ср}}. \quad (\text{V},13)$$

Индекс «ср» обозначает здесь усреднение по значениям α_n , причём выражение (V,12) или (V,10) можно записать в виде

$$\overline{\langle A \rangle} = \text{Tr} (\rho_{\text{ср}} \mathbf{A}). \quad (\text{V},14)$$

Говоря не совсем строго, мы можем интерпретировать этот результат в том смысле, что изменение волновой функции со временем соответствует равномерному распределению по всем возможным значениям, в соответствии с классическим представлением о траектории, полностью покрывающей энергетическую поверхность.

Если мы имеем дело с изолированной системой постоянной энергии, то $\psi(0)$ совпадает с одной из φ_n ; это чистый случай с микроканонической матрицей плотности. В рассматриваемом здесь общем случае усреднение по времени приводит к замене чистого случая смесью, получаемой путём усреднения по начальным фазам.

Первая эргодическая теорема важна главным образом при обсуждении влияния наблюдений над состоянием системы и при обсуждении перехода от чистого к смешанному случаю в результате наблюдения. Некоторые стороны этой проблемы были затронуты в конце раздела (IV.2) и здесь не будут обсуждаться более подробно.

Вторая эргодическая теорема, как и эргодическая теорема Хопфа, оперирует с энергетическими слоями. В то же время она сталкивается с той трудностью, что часто при описании системы используется ряд физических величин, не соответствующих коммутирующим операторам, так что невозможно получить волновую функцию, которая являлась бы собственной функцией для всех этих операторов. Ввиду этого необходимо вместо этих микроскопических операторов ввести так называемые макроскопические операторы, как это было впервые сделано Нейманом*). Грубо говоря, макроскопический оператор может быть получен из соответствующего ему микроскопического оператора следующим образом. Пусть A будет непрерывная переменная, могущая принимать любое значение между $-\infty$ и $+\infty$, и пусть макроскопические измерения будут таковы, что можно различать лишь интервалы

$$k \leq A \leq k+1, \quad k=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{V},15)$$

*) Здесь необходимо указать статью ван-Кампена^{54K}, опубликованную после написания настоящей работы; там весьма подробно и строго проведено обсуждение введения этих макроскопических операторов.

Пусть, далее, $f(x)$ определена соотношением

$$f(x) = k, \quad k \leq x < k+1, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{V}, 16)$$

Макроскопической переменной, соответствующей A , будет тогда $f(A)$. Как подчёркивается Нейманом*), макроскопические переменные всегда могут быть измерены одновременно. Полезно воспроизвести его собственное замечание: «При макроскопическом одновременном измерении координаты и импульса (или другой пары величин, которые не могут быть одновременно измерены в силу соотношения Гайзенберга) мы действительно измеряем одновременно и точно две физические величины, однако эти две величины не являются, строго говоря, координатой и импульсом. При измерении, например, положения кончиков двух иглол, или же положения двух изображений на фотопластинке, ничто не препятствует нам измерить их одновременно и как угодно точно, однако связь между ними и интересующими нас величинами (q_k и p_k) неопределённая, причём неопределённость этой связи даётся соотношением Гайзенберга».

Введём прежде всего энергетические слои, группируя энергетические уровни, как это делалось раньше, и приписывая каждой группе из S_i уровней одно соответствующее значение энергии E_i . Внутри каждого слоя введём (фазовые) ячейки [ср. раздел I.3], содержащие каждая, скажем, s_i состояний. В каждой ячейке интересующие нас макроскопические переменные $A, B, \dots$ будут иметь постоянные значения. Это значит, что мы ввели макроскопические операторы энергии, A, B и т. д. таким образом, что все они коммутируют, а их собственные значения s_i -кратно вырождены. Если ω_i являются собственными функциями от макроэнергии и от макрооператоров, соответствующих $A, B, \dots$, то внутри ячейки они соответствуют одинаковым собственным значениям. Имеем, далее,

$$\sum_i s_i = S_i, \quad (\text{V}, 17)$$

где i пробегает значения от 1 до N_i ; N_i — число ячеек в слое.

Пусть P_i — вероятность найти систему в i -й ячейке и пусть p_i — вероятность найти систему в одном из состояний, принадлежащих i -й ячейке**). Имеем тогда [ср. соотношение (IV.2,42)]

$$P_i = s_i p_i. \quad (\text{V}, 18)$$

Определим величину $\Sigma(t)$ выражением [ср. (IV.2,43)]

$$\Sigma = \sum_i P_i \ln(P_i/s_i). \quad (\text{V}, 19)$$

*) Ср. также у Вайцзекера^{49W1}.

**) p_i будет крупноструктурной плотностью ансамбля, в котором все системы соответствуют одной и той же волновой функции, а именно волновой функции рассматриваемой системы.

Необходимо иметь в виду, что число ячеек в энергетическом слое, т. е. число состояний, которые могут быть различены наблюдателем, будет порядка величины, скажем, 10^{20} (самое большее). С другой стороны, величина $-\Sigma$, являющаяся мерой энтропии системы в единицах k (постоянная Больцмана), также будет порядка 10^{20} , т. е. порядка числа Авогадро. Это значит, что s_i будет чудовищно большой*)

$$s_i \sim \exp(10^{20}), \text{ также и } S_i \sim \exp(10^{20}). \quad (V,20)$$

В результате P_i будет порядка величины 10^{-20} , а $\ln s_i$ будет чрезвычайно большим, по сравнению с $-\ln P_i$, так что вместо (V,19) можно написать

$$\Sigma(t) = - \sum_i P_i \ln s_i. \quad (V,21)$$

Рассмотрим, далее, величину

$$\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}} = - \sum_i (s_i/S_i) \ln s_i. \quad (V,22)$$

Для $\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}}$ легко можно доказать следующие неравенства:

$$\begin{aligned} \ln S_i &\geq \sum_i (s_i/S_i) \ln (s_i/S_i) + \\ &+ \sum_i (s_i/S_i) \ln S_i = - \langle \Sigma \rangle_{\text{ср}}, \end{aligned} \quad (V,23)$$

$$- \langle \Sigma \rangle_{\text{ср}} \geq \sum_i (1/N_i) \ln (S_i/N_i) = \ln S_i - \ln N_i. \quad (V,24)$$

Первое неравенство следует из того, что $0 < s_i/S_i < 1$, второе — из того, что сумма типа $\sum a_i \ln a_i$ при условии $\sum a_i = 1$ минимальна, когда все a_i равны. Согласно (V,20) $\ln S_i$ порядка 10^{20} , в то время как $\ln N_i$ порядка лишь 50, так что можно пренебречь $\ln N_i$ по сравнению с $\ln S_i$ и написать

$$\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}} = - \ln S_i. \quad (V,25)$$

Так как S_i есть число состояний в энергетическом слое, то $-\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}}$ можно интерпретировать (отвлекаясь от множителя k) как энтропию микроканонического ансамбля (ср. рассуждения перед уравнением (IV.1,28)).

Эргодическая теорема будет доказана, если мы сможем доказать, что $\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}}$ является средним по времени от $\Sigma(t)$, заданной в (V,21),

*) Этим замечанием я обязан проф. М. Фирцу.

или что

$$\bar{P}_v = s_v / S_v; \quad (V, 26)$$

последнее выражение весьма напоминает соотношение (V, 3).

Возможно, что (V, 26) справедливо при усреднении, причём усреднение берётся по всем возможным подразделениям слоя на ячейки. Вейль^{25W} дал метод, который позволяет приписать определённые веса различным подразделениям. В Приложении IV мы обсудим доказательство соотношения (V, 26). Необходимое условие для доказательства состоит в том, чтобы отсутствовали вырожденные энергетические уровни*).

Мы доказали теперь эквивалентность средних по времени и по ансамблю в случае функции Σ . Однако, если имеет место соотношение (V, 26), то можно также доказать эквивалентность средних по времени и по ансамблю и для других переменных. Это вытекает из рассмотрения Неймана**), а также из аргументации, подобной той, которая приведена во Введении; эта аргументация строится следующим образом. Из того, что $\bar{\Sigma}$ и $\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}}$ совпадают, вытекает, что система большую часть времени проводит в равновесном состоянии и что, следовательно, среднее по времени от любой величины будет соответствовать равновесному значению. Необходимо также отметить, что при доказательстве выражения (V, 26) мы в действительности доказали больше, нежели только эквивалентность $\bar{\Sigma}$ и $\langle \Sigma \rangle_{\text{ср}}$, а именно мы сделали утверждение об относительных промежутках времени, проводимых в различных ячейках; выражение (V, 26) соответствует выражению (II, 1, 5) классического случая.

В заключение можно сказать несколько слов о недавней статье Клейна^{52K}. Его точка зрения сходна с точкой зрения Борна и Грина в том, что рассматриваются лишь системы во вполне определённых состояниях. В этом случае необходимо ввести взаимодействие между системой и внешним миром. Это взаимодействие, при условии, что оно удовлетворяет определённым требованиям, будет обеспечивать эквивалентность средних по времени и по ансамблю. Однако этот метод рассмотрения, по нашему мнению, не отдаёт должного тому факту, что наблюдатель имеет дело с макроскопическими переменными. Для подробного ознакомления с весьма интересными рассуждениями Клейна мы отсылаем к его работе.

*) Следует здесь отметить, что если использовать уравнение (V, 21) для $\Sigma(t)$ (как это делал и Фирц), то необходимым будет лишь условие невырождения, но не весьма сильное ограничение случаем отсутствия резонансов. Это весьма удовлетворительно, поскольку в то время как разности энергии имеют физический смысл (они входят, например, в выражения для времён релаксации), вторые разности не имеют такого физического смысла. Я благодарен проф. Фирцу, обратившему на это моё внимание.

**) См. Приложение IV.

РЕЗЮМЕ ПОЛОЖЕНИЯ В КВАНТОВОЙ ТЕРМОСТАТИКЕ

Кратко подведём итоги рассмотрения двух предшествующих частей (IV и V). Нет необходимости вновь обсуждать утилитарный подход, поскольку здесь нет отличия между классическим и квантовомеханическим случаями.

В случае формалистического подхода снова проводится исследование необходимых условий для равенства средних по времени и по ансамблю. В квантовомеханическом случае необходимым является условие невырожденности всех собственных состояний энергии.

В случае физического подхода мы снова имели дело с изображающими ансамблями и показали, что развитие неравновесного состояния будет происходить так, что ансамбль, изображающий рассматриваемую систему, будет с течением времени приближаться к каноническому ансамблю. Проблема здесь сводится к отысканию правил, в соответствии с которыми можно было бы строить изображающие ансамбли. Эти правила совпадают с предположениями о равенстве априорных вероятностей для всех невырожденных состояний и о случайности априорных фаз для амплитуд вероятности. Если такие предположения сделаны, то далее можно использовать либо квантовомеханическую форму статистической H -теоремы, либо использовать H -теорему в применении к ансамблям. Рассмотрение здесь весьма сходно с тем, которое велось в классическом случае.

В классическом случае мы видели, что в конце концов основные идеи физического и формалистического подходов одинаковы. Если доказано, что физические системы являются квазиэргодическими, то отсюда следует эргодическая теорема; можно, однако, оправдать также и выбор априорных вероятностей, исходя из фундаментальных принципов. В квантовомеханическом случае положение не столь просто. Из фундаментальных принципов можно оправдать предположение о равенстве априорных весов, однако остаётся ещё предположение о случайности априорных фаз. С другой стороны, мало вероятно, чтобы физические системы были на самом деле эргодическими в квантовомеханическом смысле, а в этом случае квантовомеханическая эргодическая теорема также должна использовать предположение относительно распределения фаз. Поскольку в квантовой механике (начальные) фазы не имеют физического смысла, можно с некоторым оправданием сказать, что в действительности необходимо всегда усреднять по этим фазам. В этом случае квантовомеханическая эргодическая теорема будет всегда справедлива, причём предположение о случайности априорных фаз также оправдывается. Как и в классическом случае, мы видим, что два различных метода подхода не столь уж отличаются друг от друга, как это можно было бы думать с первого взгляда.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. МОДЕЛЬ ЛОРЕНЦА *)

В разделе I.1 была введена модель физической системы, обладающая следующими свойствами. Частицы одного сорта закреплены в пространстве и беспорядочно распределены с плотностью n в единице объёма. Частицы второго сорта движутся сквозь решётку, испытывая упругое и изотропное рассеяние на частицах первого сорта, причём взаимодействие с частицами своего же сорта отсутствует. Плотность частиц второго сорта равна N в единице объёма и их скорость равна c . Сечение столкновения обозначено через σ .

Предположим, что фазовое пространство, которое в этом случае является единичной сферой, подразделено на $2m + 1$ конечных ячеек, размером $\delta\omega$ каждая,

$$\delta\omega = 4\pi/(2m + 1), \quad (\text{Пр. I,1})$$

и перенумеруем их индексом v , пробегающим последовательность $-m, -m + 1, \dots, 0, \dots, m - 1, m$. Обозначим через f_v число частиц второго сорта (назовём их электронами по аналогии с лоренцевой моделью металла) в единице объёма, которые движутся в направлении, характеризуемом v -м элементом телесного угла. Величины f_v удовлетворяют условию

$$\sum_v f_v = N, \quad (\text{Пр. I,2})$$

а их равновесные значения удовлетворяют условию

$$f_v^e = N/(2m + 1). \quad (\text{Пр. I,3})$$

Для того чтобы характеризовать состояние системы, введём величину Δ

$$\Delta = \sum_v (f_v - f_v^e)^2. \quad (\text{Пр. I,4})$$

Будем интересоваться теперь вероятностью $w(\Delta) d\Delta$ найти значение Δ в интервале $\Delta, \Delta + d\Delta$. Для нахождения распределения вероятности величины, представляющей собой сумму ряда функций, распределение вероятностей которых известно, мы используем метод Маркова (^{12M}; см. также ^{43C, 46C}). Приведём без доказательства (см. ^{43C}) результат. Если

$$\Phi = \sum_k \Phi_k(q_i), \quad (\text{Пр. I,5})$$

где q_i являются стохастическими переменными, так что

$$p(q_i) P dq_i \quad (\text{Пр. I,6})$$

*) См. ^{54G}; ср. также ^{55G, 55H2}.

есть вероятность найти q_i внутри интервала $q_i, q_i + dq_i$, то вероятность $w(\Phi) d\Phi$ найти Φ между Φ и $\Phi + d\Phi$ даётся выражением

$$w(\Phi) d\Phi = (d\Phi/2\pi) \int_0^\infty \exp(-i\rho\Phi) A(\rho) d\rho, \quad (\text{Пр. I,7})$$

где $A(\rho)$ определяется из

$$A(\rho) = \int \dots \int \exp(i\rho \sum \Phi_k) p(q_i) \prod dq_i. \quad (\text{Пр. I,8})$$

В нашем случае выражение (Пр. I,4) берётся вместо выражения (Пр. I,5) и вероятность найти определённую совокупность значений f_v является сложной вероятностью. Используя (Пр. I,2), находим

$$p(f_v) = [N!/\Pi f_v!] (2m+1)^{-N}, \quad (\text{Пр. I,9})$$

что при больших значениях f_v , близких к f_v^e , принимает вид *)

$$p(f_v) = [(2m+1)/2\pi N]^m (2m+1)^{1/2} \times \\ \times \exp[-(2m+1) \Sigma (f_v - f_v^e)^2/2N]; \quad (\text{Пр. I,10})$$

последнее выражение нормировано.

Для функции $A(\rho)$ получаем

$$A(\rho) = \int \dots \int p(f_v) \exp(-i\rho\Delta) df_{-m} \dots df_m, \quad (\text{Пр. I,11})$$

где интеграл $2m$ -кратен потому, что в силу (Пр. I,2) лишь $2m$ из f_v являются независимыми. Поскольку одно из f_v должно быть исключено (пусть это будет f_0 для сохранения симметрии), интегрирование оказывается довольно громоздким, но, к счастью, выполнимым, и даёт

$$A(\rho) = [1 - 2iN\rho/(2m+1)]^{-m}. \quad (\text{Пр. I,12})$$

Подставляя (Пр. I,12) в (Пр. I,7), находим при помощи контурного интегрирования

$$w(\Delta) d\Delta = [(2m+1)/2N]^m [\Delta^{m-1}/(m-1)!] \times \\ \times \exp\{- (2m+1) \Delta/2N\} d\Delta, \quad (\text{Пр. I,13})$$

что совпадает с (I.3,13).

*) При выводе уравнения (Пр. I,10) используется формула Стирлинга $\ln x! = x \ln x - x + \frac{1}{2} \ln x + \frac{1}{2} \ln 2\pi$ и разложение по степеням $(f_v - f_v^e)/f_v^e$.

Из (Пр. I, 13) получаем

$$\Delta_{\text{ср}} = \int \Delta w(\Delta) d\Delta = 2mN/(2m+1) \quad (\text{Пр. I, 14})$$

и

$$(\Delta^2)_{\text{ср}} = \int \Delta^2 w(\Delta) d\Delta = 2m(2m+2)N^2/(2m+1)^2, \quad (\text{Пр. I, 15})$$

откуда вытекают соотношения (I.3, 16), если в окончательном результате пренебречь 1 по сравнению с $2m$, так как $m \gg 1$.

Теперь нам нужно вычислить вероятность $w(\Delta, \Delta')$ того, что Δ изменяет своё значение с Δ на Δ' в течение интервала времени τ . Изменение Δ связано с изменениями значений f_v соотношением

$$\Delta' - \Delta = 2\sum_v (f_v - f_v^e)(f_v' - f_v) = 2\sum_v f_v (f_v' - f_v), \quad (\text{Пр. I, 16})$$

так как из (Пр. I, 2) вытекает, что $\sum_v f_v' = \sum_v f_v$.

Пусть $x_{vv'}$ равно истинному числу электронов, приходящих из ячейки v в ячейку v' за интервал времени τ . Если бы мы могли использовать гипотезу о числе столкновений, то получили бы

$$x_{vv'} = af_v, \quad (\text{Пр. I, 17})$$

где

$$a = n\sigma\tau c/(2m+1), \quad (\text{Пр. I, 18})$$

причём мы использовали и предположение об изотропии рассеяния [ср. выражение (I.1, 15)].

Нас интересуют, однако, флуктуации и вместо выражения (Пр. I, 17) нам необходимо рассмотреть распределение величин $x_{vv'}$ около среднего значения, даваемого выражением (Пр. I, 17). Если распределение закрепленных частиц в пространстве беспорядочно, мы можем предположить, что оно является распределением Бернулли.

Интервал времени τ выберем так, чтобы вероятность претерпеть любому электрону более одного столкновения за время τ была пренебрежимо мала, или

$$\tau \ll 1/n\sigma c. \quad (\text{Пр. I, 19})$$

Если выбрать N столь большим, что aN всё ещё велико по сравнению с единицей, так что имеем неравенства

$$N \gg aN \gg 1, \quad (\text{Пр. I, 20})$$

то можно использовать для $x_{vv'}$ распределение Гаусса

$$p(x_{vv'}) = (2\pi af_v)^{-1/2} \exp[-(x_{vv'} - af_v)^2/2af_v]. \quad (\text{Пр. I, 21})$$

Изменение величин f_v за интервал времени τ определяется величинами $x_{vv'}$, причём имеем

$$f_v' - f_v = \sum_{v'} (x_{v'v} - x_{vv'}). \quad (\text{Пр. I, 22})$$

Комбинируя (Пр. I,16) — (Пр. I,22), видим, что мы возвратились к проблеме, приводящей к $w(\Delta)$. Выражение $w(\Delta) w(\Delta, \Delta')$ стоит теперь вместо Φ в выражении (Пр. I,5), а Φ_k являются функциями от f_v и $x_{vv'}$. Из (Пр. I,7) имеем теперь

$$w(\Delta) w(\Delta, \Delta') = \frac{1}{4\pi^2} \iint \exp[-i\sigma\Delta - i\rho(\Delta' - \Delta)] A(\rho, \sigma) d\rho d\sigma, \quad (\text{Пр. I,23})$$

где

$$A(\rho, \sigma) = \int \dots \int df_{-m} \dots df_m dx_{-m}, \dots dx_{mm} \times \\ \times p(f_v) p(x_{-m}, -m) \dots p(x_{mm}) \times \\ \times \exp[i\sigma \Sigma (f_v - f_v^e)^2 + 2i\rho \Sigma (f_v' - f_v)]. \quad (\text{Пр. I,24})$$

Интегрирование по $(2m+1)^2$ переменным $x_{vv'}$ выполняется без особого труда после того, как использованы выражения (Пр. I,21) и (Пр. I, 22). Интегрирование по $2m$ переменным f_v ($v \neq 0$) более сложно. Введём новые переменные α_v

$$\alpha_v = (f_v - f_v^e)/f_v^e \quad (\text{Пр. I,25})$$

и пренебрежём кубическими членами в экспоненте по сравнению с квадратичными. После этого в экспоненте останется квадратичное выражение, которое можно проинтегрировать. Окончательный результат имеет вид

$$A(\rho, \sigma) = [(2m+1)/2]^m [4Na\rho(2N\rho + 2m+1) - \\ - 2Ni\sigma + 2m+1]^{-m} \quad (\text{Пр. I,26})$$

и из (Пр. I,23) и (Пр. I,13) получаем нормированное выражение

$$w(\Delta, \Delta') = (32\pi Na\Delta)^{-1/2} \exp[-(\Delta' - \Delta + 2(2m+1)a\Delta)^2/32Na\Delta], \quad (\text{Пр. I,27})$$

совпадающее с выражением (I.3,19).

Выражение (I.3,21) вытекает из соотношения

$$\Delta'_{\text{ср}} = \int \Delta' w(\Delta, \Delta') d\Delta' \quad (\text{Пр. I,28})$$

при использовании (Пр. I,27).

В части I было упомянуто, что имеет место следующее соотношение:

$$w(\Delta) w(\Delta, \Delta') = w(\Delta') w(\Delta', \Delta). \quad (\text{Пр. I, 29})$$

Необходимо обратить внимание на то, что при доказательстве этого соотношения пренебрегают членами высшего порядка по a , что допустимо ввиду неравенства (Пр. I, 19).

Используя выражение (I.3, 27), (I.3, 28), (I.3, 31) и (Пр. I, 27), получаем выражения (I.3, 19) и (I.3, 32), снова с точностью до членов первого порядка по a . Аналогично выражение (I.3, 30) следует из (I.3, 29) при пренебрежении членами порядка a^2 и более высокого порядка.

Если справедлива гипотеза о числе столкновений, то можно использовать для скорости изменения f_v выражения (Пр. I, 22) и (Пр. I, 17), которые дают

$$\begin{aligned} df_v/dt &= (f'_v - f_v)' \tau = \sum_{v'} (x_{v'v} - x_{vv'}) = \\ &= (a/\tau) [\sum_{v'} f_{v'} - (2m+1)f_v], \end{aligned} \quad (\text{Пр. I, 30})$$

откуда, после использования того, что $\sum f_{v'} = \sum f_v^e = (2m+1)f_v^e$, вытекает уравнение (I.3, 34).

II. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ КВАЗИЭРГОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ *)

Доказательство квазиэргодичности канонических нормальных систем с более чем двумя степенями свободы, предложенное Ферми, состоит из двух частей. В первой части даётся доказательство того, что энергетические поверхности $\mathcal{S}$ являются единственными семействами поверхностей в фазовом пространстве, обладающими тем свойством, что любая орбита, исходящая из какой-нибудь точки одной из поверхностей семейства, всегда будет оставаться на той же самой поверхности. Во второй части показывается, что если имеются две произвольные области σ и σ^* на $\mathcal{S}$, то найдутся орбиты, проходящие как через σ , так и через σ^* .

Доказательство первой части несколько сложно и идёт следующим образом. Каноническая нормальная система является системой, в которой можно ввести канонически сопряжённые координаты x_i и y_i , так что:

а) энергия не зависит от времени;

б) гамильтониан $\mathcal{H}$ системы можно разложить в степенной ряд по параметру α ,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \alpha \mathcal{H}_1 + \alpha^2 \mathcal{H}_2 + \dots; \quad (\text{Пр. II, 1})$$

в) гамильтониан, а стало быть и все $\mathcal{H}_i$, являются периодическими функциями по всем x_i . Можно, далее, выбрать наши x_i так, чтобы период был для всех x_i одинаков и равен, скажем, 2π ;

г) первый член в разложении (Пр. II, 1), $\mathcal{H}_0$, не зависит от x_i .

*) См. 23F1.

Предположим теперь, что уравнения

$$\Phi(x, y; \alpha) = 0 \quad (\text{Пр. II, 2})$$

описывают семейство поверхностей $\mathfrak{N}_\alpha$ и что функции Φ однозначны, аналитичны и периодичны по x_i . Нам нужно показать, что каждая из $\mathfrak{N}_\alpha$ совпадает с энергетической поверхностью $\mathfrak{E}$.

Разложим Φ по степеням α

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha \Phi_1 + \alpha^2 \Phi_2 + \dots \quad (\text{Пр. II, 3})$$

Если $\mathfrak{N}_\alpha$ заданы, то всё же в широких пределах можно произвольно выбирать Φ_i , в частности, можно показать*), что для данной $\mathfrak{N}_\alpha$ можно выбрать Φ_0 , не зависящую от x_i . Более того, Φ_i могут быть выбраны произвольно вне $\mathfrak{N}_0$.

Так как $\mathfrak{N}_\alpha$ являются такими поверхностями, что орбита, исходящая из какой-нибудь точки поверхности, будет оставаться на той же самой поверхности, то уравнение

$$\{\mathcal{H}, \Phi\} = 0 \quad (\text{Пр. II, 4})$$

должно быть следствием уравнения (Пр. II, 2); здесь $\{A, B\}$ — скобки Пуассона,

$$\{A, B\} = \sum_i [(\partial A / \partial y_i)(\partial B / \partial x_i) - (\partial A / \partial x_i)(\partial B / \partial y_i)]. \quad (\text{Пр. II, 5})$$

Из уравнения (Пр. II, 4) и рядов (Пр. II, 1) и (Пр. II, 3) вытекает, что должны иметь место следующие уравнения:

$$\{\mathcal{H}_0, \Phi_0\} = 0, \quad (\text{Пр. II, 6})$$

$$\{\mathcal{H}_0, \Phi_1\} + \{\mathcal{H}_1, \Phi_0\} = 0, \dots \quad (\text{Пр. II, 7})$$

Уравнение (Пр. II, 6) тривиально, ибо ни $\mathcal{H}_0$, ни Φ_0 не содержат x_i .

Так как Φ_1 и $\mathcal{H}_1$ являются периодическими функциями по всем x_i , можно написать

$$\Phi_1 = \sum A_m(y_i) \exp(\theta_m), \quad (\text{Пр. II, 8})$$

$$\mathcal{H}_1 = \sum B_m(y_i) \exp(\theta_m), \quad (\text{Пр. II, 9})$$

где

$$\theta_m = i(m_1 x_1 + m_2 x_2 + \dots + m_n x_n); \quad (\text{Пр. II, 10})$$

здесь при помощи m кратко обозначены все n величины m_i и суммирования в (Пр. II, 8) и (Пр. II, 9) ведутся по всем n значениям m_i .

*) См. ^{23F1}, раздел 3; используется тот факт, что $\mathfrak{N}_\alpha$ являются поверхностями, на которых расположена орбита.

Из выражений (Пр. II,7) и (Пр. II,9) получаем

$$\sum \exp \theta_m [A_m \sum_i m_i \omega_i - B_m \sum_j m_j \chi_j] = 0, \quad (\text{Пр. II,11})$$

или

$$A_m \sum_i m_i \omega_i = B_m \sum_j m_j \chi_j, \quad (\text{Пр. II,12})$$

где

$$\omega_i = \partial \mathcal{H}_0 / \partial y_i, \quad \chi_j = \partial \Phi_0 / \partial y_j. \quad (\text{Пр. II,13})$$

Если исключить возможность того, что все B_m могут быть равны нулю*), то из (Пр. II,12) следует, что в любой точке на $\mathfrak{N}_0$, в которой $\sum m_i \omega_i$ равна нулю, $\sum m_j \chi_j$ также должна быть равна нулю.

Возьмём теперь $n=3$. Рассмотрение справедливо также и при $n > 3$, но не при $n=2$ (ср. ^{23F1}). Вообще говоря, из трёх отношений ω_2/ω_1 , ω_3/ω_1 , ω_3/ω_2 самое большее одно отношение будет постоянным на R_0 . Мы можем, стало быть, предполагать, что первые два отношения изменяются на $\mathfrak{N}_0$. В этом случае $\mathfrak{N}_0$ плотно покрыто точками, где ω_2/ω_1 принимает рациональные значения, так что можно найти такие m_1 и m_2 , что

$$m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2 = 0. \quad (\text{Пр. II,14})$$

Имеем, далее, в этих точках

$$m_1 \chi_1 + m_2 \chi_2 = 0, \quad (\text{Пр. II,15})$$

так что

$$\omega_2/\omega_1 = \chi_2/\chi_1. \quad (\text{Пр. II,16})$$

Поскольку соотношение (Пр. II,16) справедливо на точечной последовательности, всюду плотной на $\mathfrak{N}_0$, то оно выполняется тождественно на $\mathfrak{N}_0$. То же самое верно и для соотношения

$$\omega_3/\omega_1 = \chi_3/\chi_1. \quad (\text{Пр. II,17})$$

Из соотношений (Пр. II,13), (Пр. II,16), (Пр. II,17) и того факта, что $\mathcal{H}_0$ и Φ_0 не зависят от x_i , вытекает, что на $\mathfrak{N}_0$

$$\Phi_0 = \mathcal{H}_0 + c_0, \quad (\text{Пр. II,18})$$

где c_0 — константа. Так как Φ_0 может быть выбрано произвольно вне $\mathfrak{N}_0$, мы можем выбрать её так, чтобы (Пр. II,18) выполнялось всюду в фазовом пространстве.

Если наша система не вырождена, то соотношение

$$\sum m_i \omega_i = 0 \quad (\text{Пр. II,19})$$

*) Рассмотрение этого случая дано в ^{92P}.

не может выполняться тождественно на $\mathfrak{R}_0$, и мы имеем право разделить (Пр. II, 12) на $\sum m_i \omega_i$, что равно $\sum m_j \chi_j$ в силу (Пр. II, 18). В результате имеем

$$A_m = B_m,$$

за исключением случая, когда все $m_i = 0$. (Пр. II, 20)

Мы видим, далее, что на $\mathfrak{R}_0$

$$\Phi_1(x_i, y_i) = \mathcal{H}_1(x_i, y_i) + f_1(y_i), \quad (\text{Пр. II, 21})$$

и снова можно выбрать Φ_1 вне $\mathfrak{R}_0$ так, чтобы (Пр. II, 21) удовлетворялось всюду в фазовом пространстве.

Теперь легко доказать методом полной индукции, исходя из уравнений (Пр. II, 18) и (Пр. II, 21), что

$$\Phi_i = \mathcal{H}_i + c_i, \quad (\text{Пр. II, 22})$$

где c_i — константы. Доказательство этого аналогично доказательству уравнений (Пр. II, 18) и (Пр. II, 21).

Уравнения (Пр. II, 22) приводят к выводу, что (Пр. II, 2) эквивалентно уравнению

$$\mathcal{H}(x_i, y_i; \alpha) = \sum c_n \alpha^n = c, \quad (\text{Пр. II, 23})$$

и, стало быть, $\mathfrak{R}_\alpha$ совпадают с энергетическими поверхностями.

Вторая часть доказательства Ферми гораздо менее сложна. Пусть σ и σ^* — две произвольные области на $\mathcal{S}$. Пусть σ' — та часть $\mathcal{S}$, которая покрыта орбитой, исходящей откуда-то из $\mathcal{S}$. Если бы σ' покрывала всю $\mathcal{S}$, наше доказательство было бы выполнено. Если σ' не покрывает всю $\mathcal{S}$, то пусть σ'' будет той частью $\mathcal{S}$, которая не покрыта, и пусть $\mathcal{R}$ будет граничной поверхностью между σ' и σ'' . Можно убедиться, что не могут существовать орбиты, имеющие точки как в σ' , так и в σ'' . В самом деле, пусть P' в σ' проходит в момент t' орбитой, которая в момент t'' проходила P'' в σ'' . Поскольку решения уравнений движения являются аналитическими функциями, то можно найти такие малые области η' в σ' около P' и η'' в σ'' около P'' , чтобы орбита, проходящая через произвольную точку Q' в η' в момент t' , проходила бы через η'' в момент t'' . Так как, однако, η' лежит в σ' , то найдутся точки Q' , лежащие на орбите, исходящей из σ , и мы пришли к противоречию.

Пусть теперь P будет точкой на $\mathcal{R}$, и пусть снова P' и P'' — точки в σ' и σ'' соответственно. Если рассмотреть орбиты, проходящие в момент t через P, P', P'' , то эти орбиты в момент t_1 будут проходить через точки P_1, P'_1, P''_1 , в момент t_2 через P_2, P'_2, P''_2 и т. д., где $P'_1, P'_2, \dots$ все лежат в σ' , а $P''_1, P''_2, \dots$ все лежат в σ'' . Можно выбрать P' и P'' столь близко к P , чтобы P'_1 и P''_1 были бы близки к P_1 , точки P'_2 и P''_2 близки к P_2 и т. д.

Отсюда следует, далее, что $P, P_1, P_2, \dots$ должны все лежать на $\mathcal{B}$ и что $\mathcal{B}$, таким образом, содержит орбиту. Мы видим, однако, что единственной поверхностью, на которой может находиться орбита, является энергетическая поверхность. Следовательно, $\mathcal{B}$ не может существовать, или σ' должна покрывать $\mathcal{S}$ полностью. Это значит, что σ^* будет частью σ' , и что найдутся орбиты, исходящие из σ и проходящие через σ^* . Поскольку как σ , так и σ^* могут быть выбраны произвольно малыми, то мы получили доказательство квазиэргодичности рассматриваемых систем.

III. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО КЛАССИЧЕСКОЙ ЭРГОДИЧЕСКОЙ ТЕОРЕМЫ*)

Эргодическая теорема Биркхофа показывает эквивалентность среднего, взятого по энергетической поверхности, и среднего по времени, взятого практически по всем орбитам на энергетической поверхности, при условии, что энергетическая поверхность метрически неделима. Пусть $f(P)$ — фазовая функция с достаточно хорошим поведением**), т. е. функция от фазы, изображаемой точкой P на энергетической поверхности $\mathcal{S}$.

Рассмотрим функцию $\bar{f}(P, t_0, T)$, определённую выражением

$$\bar{f}(P; t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(P_t) dt, \quad (\text{Пр. III, 1})$$

где P_t — проходимая в момент t точка орбиты, проходящей в момент t_0 через P . Прежде всего мы докажем, что почти для всех орбит существует следующий предел:

$$\bar{f}(P; t_0, \infty) = \lim_{T \rightarrow \infty} \bar{f}(P; t_0, T). \quad (\text{Пр. III, 2})$$

Далее будет показано, что этот предел не зависит от t_0 . Наконец, мы покажем, что этот предел является константой почти всюду на $\mathcal{S}$.

Для доказательства первой части подразделим временную шкалу на конечные отрезки и напомним

$$T = n\tau, \quad (\text{Пр. III, 3})$$

$$\bar{f}_n(P; t_0) = \bar{f}_0(P; t_0, n\tau). \quad (\text{Пр. III, 4})$$

Если бы P была фазовой точкой, для которой предел (Пр. III, 2) не существовал, то нижняя граница $L(P)$ величин $\bar{f}_n(P; t_0)$ и верхняя граница $U(P)$ величин $\bar{f}_n(P; t_0)$ были бы различны и мож-

*) Приведённое здесь доказательство дано Колмогоровым (см. 25R, 49K).

**) Хорошее поведение понимается здесь в смысле суммируемости на энергетической поверхности, которая предполагается конечного объёма.

но было бы найти две такие величины α и β , чтобы

$$L(P) < \alpha < \beta < U(P). \quad (\text{Пр. III, 5})$$

Более того, если последовательность $\mathfrak{D}$ фазовых точек, для которых предел (Пр. III, 2) не существует, была бы положительной меры, то можно было бы найти подпоследовательность $\mathfrak{D}'$ последовательности $\mathfrak{D}$, также положительной меры, и такую последовательность значений α и β , что неравенства (Пр. III, 5) удовлетворялись бы для всех точек P из $\mathfrak{D}'$. Это, однако, приводит к противоречию, что видно из следующего.

Пусть P_k — фазовая точка в момент $t_0 + k\tau$ и пусть $x_k(P)$ определено выражением

$$x_k(P) = \frac{1}{\tau} \int_{t_k}^{t_k + \tau} f(P_t) dt. \quad (\text{Пр. III, 6})$$

Смещая начало отсчёта, убеждаемся, что

$$x_k(P) = x_0(P_k). \quad (\text{Пр. III, 7})$$

Среднее по времени $\bar{f}_n(P; t_0)$ можно выразить через x_k следующим образом:

$$\bar{f}_n(P; t_0) = \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} x_k(P). \quad (\text{Пр. III, 8})$$

Проинтегрируем теперь $\bar{f}_n(P; t_0)$ по последовательности точек $\mathfrak{D}_0^{(n)}$, являющейся подпоследовательностью из $\mathfrak{D}'$ такой, что для любой точки из $\mathfrak{D}^{(n)}$ имеем

$$\bar{f}_n(P; t_0) > \beta. \quad (\text{Пр. III, 9})$$

Результат интегрирования имеет вид

$$\begin{aligned} n\beta \mathfrak{M}(\mathfrak{D}_0^{(n)}) &< n \int \bar{f}_n(P; t_0) d\omega_0 = \\ &= \sum_{k=0}^{n-1} \int x_k(P) d\omega_0 = \sum_{k=0}^{n-1} \int x_0(P_k) d\omega_k, \end{aligned} \quad (\text{Пр. III, 10})$$

где $\mathfrak{M}(\mathfrak{D}_0^{(n)})$ — мера последовательности $\mathfrak{D}_0^{(n)}$, $d\omega^{(n)}$ обозначает интегрирование по последовательности $D_0^{(n)}$ и $d\omega_k^{(n)}$ — интегрирование по последовательности $\mathfrak{D}_k^{(n)}$, получаемой из $D_0^{(n)}$ преобразованием $P \rightarrow P_k$.

Предположим, что последовательности $\mathfrak{D}_k^{(n)}$ не перекрываются и пусть их сумма будет $\mathfrak{D}^{(n)}$:

$$\mathfrak{D}^{(n)} = \sum \mathfrak{D}_k^{(n)}; \quad (\text{Пр. III, 11})$$

из (Пр. III, 10) имеем

$$\int x_0(P) d\omega > \beta \mathfrak{M}(\mathfrak{D}^{(n)}), \quad (\text{Пр. III, 12})$$

где $\int d\omega^{(n)}$ обозначает интегрирование по $\mathfrak{D}^{(n)}$, причём использован тот факт, что $\mathfrak{M}(\mathfrak{D}_k^{(n)}) = \mathfrak{M}(\mathfrak{D}_0^{(n)})$ для всех k ввиду наличия теоремы Лиувилля.

Можно показать, что такие суммы $\mathfrak{D}^{(n)}$ неперекрывающихся последовательностей могут быть найдены для каждого значения n таким образом, чтобы они исчерпали $\mathfrak{D}'$; из неравенства (Пр. III, 12) тогда будет следовать, что

$$\int x_0(P) d\omega' > \beta \mathfrak{M}(\mathfrak{D}'), \quad (\text{Пр. III, 13})$$

где $\int d\omega'$ обозначает интегрирование по всей $\mathfrak{D}'$.

Аналогично можно доказать неравенство

$$\int x_0(P) d\omega' < \alpha \mathfrak{M}(\mathfrak{D}'). \quad (\text{Пр. III, 14})$$

Комбинируя неравенства (Пр. III, 13) и (Пр. III, 14) с допущением $\mathfrak{M}(\mathfrak{D}') > 0$, приходим к противоречию с нашим выбором $\alpha < \beta$. Мы получаем, таким образом, что $\mathfrak{D}$ имеет меру нуль и что предел (Пр. III, 2) существует практически для всех орбит.

Первая часть доказательства завершается рассмотрением величины

$$A = \left| \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(P_t) dt - \frac{1}{n\tau} \int_{t_0}^{t_0+n\tau} f(P_t) dt \right|, \quad (\text{Пр. III, 15})$$

где теперь (Пр. III, 3) не обязательно должно выполняться, но n есть наибольшее из целых чисел, содержащихся в T/τ . Разобьём A на две части

$$A = A_1 + A_2, \quad (\text{Пр. III, 16})$$

где

$$A_1 = \left| \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{n\tau} \right) \int_{t_0}^{t_0+n\tau} f(P_t) dt \right|, \quad (\text{Пр. III, 17})$$

$$A_2 = \left| \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(P_t) dt - \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+n\tau} f(P_t) dt \right|. \quad (\text{Пр. III, 18})$$

Так как $\bar{f}_n(P; t_0)$ обладает предельным значением при $n \rightarrow \infty$, (назовём его $\bar{F}$), то для A_1 имеем предел

$$A_1 \rightarrow \frac{n\tau - T}{T} F, \quad (\text{Пр. III, 19})$$

и мы видим, что $A_1 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \infty$.

Для A_2 имеем неравенство

$$A_2 = \frac{1}{T} \left| \int_{t_0 + n\tau}^{t_0 + T} f(P_t) dt \right| \leq \frac{\tau}{T} \left| x_n(P) \right| \quad (\text{Пр. III, 20})$$

и для любой достаточно хорошей функции $f(P)$ величины $x_n(P)$ будут ограничены и, таким образом, $A_2 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \infty$. Этим завершается первая часть рассуждения.

Тот факт, что $\bar{f}(P; t_0, \infty)$ не зависит от t_0 , следует из равенств

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(P_t) dt &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_1}^{t_1+T} f(P_t) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_1} f(P_t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0+T}^{t_1+T} f(P_t) dt \quad (\text{Пр. III, 21}) \end{aligned}$$

и для любой достаточно хорошей функции $f(P)$ последние два предела будут равны нулю.

Последняя часть доказательства эргодической теоремы Биркхофа вытекает из того, что если бы $\bar{f}(P; t_0, \infty)$ не было постоянно практически всюду на $\mathcal{S}$, то было бы возможным найти такое значение F величины $\bar{f}(P; t_0, \infty)$, что условия $\bar{f}(P; t_0, \infty) < F$ и $\bar{f}(P; t_0, \infty) \geq F$ определяли бы две последовательности положительной меры на $\mathcal{S}$, которые были бы инвариантны относительно преобразований $P \rightarrow P_t$, ибо $\bar{f}(P; t_0, \infty)$ инвариантно относительно таких преобразований. Это, однако, находилось бы в противоречии с предположенной выше метрической неразложимостью $\mathcal{S}$.

IV. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЙ ЭРГОДИЧЕСКОЙ ТЕОРЕМЫ *)

В части V было установлено, что квантовомеханическая эргодическая теорема будет доказана, если только можно показать, что среднее по времени $\bar{P}_\gamma$ от вероятности P_γ найти систему в γ -й ячейке прак-

*) См. 2^oN, 37P, 52R, я признателен проф. М. Фирцу за информацию по этому вопросу.

тически всегда равно отношению числа состояний s_i в ячейке к числу состояний S_i соответствующего энергетического слоя. При рассмотрении было использовано то, что как s_i , так и S_i порядка величины $\exp(10^{20})$; этот факт будет использован также и в дальнейшем. Выражение «практически всегда» понимается в том смысле, что соотношение (V,26) имеет место практически для всех подразделений фазового пространства на фазовые ячейки, причём веса различных подразделений будут определены ниже.

Пусть ψ будет волновой функцией нашей системы, а φ_s — полная ортонормированная система, соответствующая гамильтоновскому оператору $\mathbf{H}$, и пусть ω_τ будет полной ортонормированной системой, соответствующей макроскопическому оператору, рассмотренному в части V. Последовательность ω_τ будет зависеть от способа выбора наших фазовых ячеек. Можно выразить ψ через φ_s или через ω_τ :

$$\psi = \sum_s r_s \varphi_s, \quad (\text{Пр. IV,1})$$

$$\psi = \sum_\tau t_\tau \omega_\tau. \quad (\text{Пр. IV,2})$$

Величины φ_s и ω_τ связаны друг с другом унитарным преобразованием

$$\omega_\tau = \sum_s U_{\tau s} \varphi_s, \quad \varphi_s = \sum_\tau U_{s\tau}^* \omega_\tau, \quad (\text{Пр. IV,3})$$

причём различные способы выбора фазовых ячеек находят своё отражение в различных матрицах $\mathbf{U}$.

Из выражений (Пр. IV,1) — (Пр. IV,3) вытекает, что

$$t_\tau = \sum_s r_s U_{\tau s}, \quad (\text{Пр. IV,4})$$

и поскольку φ_s являются собственными функциями оператора энергии, имеем

$$r_s = |r_s| \exp(iE_s t/\hbar). \quad (\text{Пр. IV,5})$$

Величина P_v даётся выражением

$$P_v = \sum |t_\tau|^2, \quad (\text{Пр. IV,6})$$

где суммирование распространено на s , уровней v -й ячейки. Из выражений (Пр. IV,4) — (Пр. IV,6) получаем

$$P_v = \sum_{\tau\sigma} |r_s| |r_\sigma| U_{\tau\sigma}^* U_{\tau\sigma} \exp[i(E_\sigma - E_\tau)t/\hbar] \quad (\text{Пр. IV,7})$$

и для среднего по времени

$$\overline{P}_v = \sum_{\tau\sigma} |r_s|^2 |U_{\tau\sigma}|^2, \quad (\text{Пр. IV,8})$$

где мы использовали то обстоятельство, что никакие два уровня энергии не совпадают*).

*) Следует отметить, что дополнительное условие отсутствия вырождения резонансов не необходимо.

Рассмотрим теперь

$$|P_v - s_v/S_i| = |\sum_{\sigma} |r_{\sigma}|^2 (C_{\sigma} - s_v/S_i)|, \quad (\text{Пр. IV,9})$$

где

$$C_{\sigma} = \sum_i |U_{\sigma i}|^2, \quad (\text{Пр. IV,10})$$

причём использован факт, что

$$\sum_{\sigma} |r_{\sigma}|^2 = 1. \quad (\text{Пр. IV,11})$$

Из (Пр. IV,9) и (Пр. IV,11) следует, что

$$|\overline{P}_v - s_v/S_i| < \max |C_{\sigma} - s_v/S_i|. \quad (\text{Пр. IV,12})$$

Если нам удастся показать, что практически для всех матриц преобразований U , C_{σ} практически равны s_v/S_i , то наша теорема будет доказана. Мы должны, стало быть, найти вероятность распределения величины C_{σ} , даваемой выражением (Пр. IV,10). Величины $U_{\sigma i}$ являются компонентами унитарных единичных векторов в гильбертовом пространстве, а C_{σ} являются квадратами длин проекций этих векторов на подпространство, соответствующее s_v состояниям рассматриваемой ячейки. Если теперь предположить, что вероятность найти подразделения, соответствующие унитарным единичным векторам U , лежащим внутри заданного телесного угла в гильбертовом пространстве, пропорциональна мере этого телесного угла (или площади поверхности, вырезаемой на единичной сфере в гильбертовом пространстве), то определение вероятности $W(C) dC$ того, что C_{σ} лежит между C и $C + dC$, сводится к проблеме многомерной геометрии. Сходные проблемы рассматривались Нейманом^{29N} и Паули и Фирцем^{37P}, и мы приведём здесь лишь окончательный результат для $W(C)$

$$W(C) = k \cdot C^{s_v} (1 - C)^{S_i - s_v}, \quad (\text{Пр. IV,13})$$

где k — нормировочная постоянная, причём использовано соотношение (V,20).

Из (Пр. IV,13) видно, во-первых, что наиболее вероятное значение для C_{σ} равно s_v/S_i , и, во-вторых, что максимум чрезвычайно резок. Действительно, функция $W(C)$ убывает вдвое на расстоянии $S^{-1/2}$ от её максимума. Из этого следует, что для «практически всех» подразделений C_{σ} будет иметь значение, «практически» равное s_v/S_i , и что, таким образом, соотношение (V,26) удовлетворяется «почти всюду».

В. ПЕРЕХОДЫ, ПРОПОРЦИОНАЛЬНЫЕ ВРЕМЕНИ *)

В этом приложении мы хотим наметить вывод выражений (IV.2,45) и (IV.1,30), игравших столь важную роль в нашем рассмотрении квантовомеханической H -теоремы.

*) Ср. ^{38T}, разделы 99, 100.

Напомним прежде всего, что в обычной квантовомеханической теории возмущений из метода вариации постоянных (26D, 27D, 28P; 33K, раздел 53) следует, что если $a_k(0)$ являются амплитудами в момент $t=0$, то в последующий момент t амплитуды даются формулой

$$a_n(t) = \sum_b V_{kn} \{ \exp [i(E_n - E_k)t/\hbar] - 1 \} a_k(0) / (E_k - E_n), \quad (\text{Пр. V,1})$$

где суммирование распространено на все те состояния, которые были представлены в момент $t=0$, причём состояние n не было представлено в момент $t=0$; здесь V_{kn} — матричный элемент оператора возмущения V , благодаря которому осуществляются переходы (ср. обсуждение рассмотрения Борна и Грина в разделе IV.2); E_k — значение энергии состояния k .

Рассмотрим теперь случай, когда мы хотим знать число переходов от одной группы S_i энергетических уровней к другой группе S_j . Предположим прежде всего, что в момент времени $t=0$ мы знаем из наблюдения, что система находится в одном из S_i состояний i -той группы. В соответствии с нашим основным предположением о равенстве априорных вероятностей и случайности априорных фаз, имеем в момент $t=0$ для матрицы плотности, представляющей нашу систему, выражения

$$\left. \begin{aligned} \rho_{kl} &= \langle a_k a_l^* \rangle = \delta_{kl} / S_i, \text{ если состояние } k \\ &\quad \text{принадлежит к } i\text{-той группе;} \\ \rho_{kl} &= 0 \text{ в других случаях.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Пр. V,2})$$

Эти выражения вытекают из того, что если оба k и l принадлежат i -той группе и не равны друг другу, то $\langle a_k a_l^* \rangle = 0$, если усреднить по фазам; остальное получается уже просто*).

Вероятность P'_j найти систему в момент t в состоянии j -й группы следует из выражения (Пр. V,1):

$$\begin{aligned} P'_j &= \sum_n a_n^*(t) a_n(t) = \sum_{k,l,n} V_{kn}^* V_{ln} \{ \exp [-i(E_k - E_n)t/\hbar] - 1 \} \times \\ &\quad \times \{ \exp [i(E_l - E_n)t/\hbar] - 1 \} \times \\ &\quad \times a_k^*(0) a_l(0) / (E_n - E_k)(E_n - E_l). \end{aligned} \quad (\text{Пр. V,3})$$

Усредняя по изображающему ансамблю и используя (Пр. V,2), получаем для P_j выражение

$$\begin{aligned} P_j(t) &= \\ &= (4/S_i) \sum_{n,k} |V_{kn}|^2 \left[\sin^2 \frac{1}{2} \times (E_k - E_n)t/\hbar \right] (E_k - E_n)^2. \end{aligned} \quad (\text{Пр. V,4})$$

*) Принимается во внимание, что ρ нормирована.

В выражениях (Пр. V,3) и (Пр. V,4) состояния k и l принадлежат i -й группе, а состояния n — к j -й группе. Для вычисления суммы в (Пр. V,4) заменим её двойным интегралом и получим (ср. 38т, раздел 99)

$$P_j(t) = (2\pi/\hbar S_j) \sum_{k,n} |V_{kn}|^2 \sigma_n(E) \sigma_k(E) \Delta E t, \quad (\text{Пр. V,5})$$

где σ_n (σ_k) — плотности энергетических уровней в j -й (i -й) группе, а ΔE — интервал энергии, соответствующий j -й группе.

Выражение (Пр. V,5) можно переписать в виде

$$P_j = T_{ij} t / S_j, \quad (\text{Пр. V,6})$$

причём если бы мы интересовались случаем, когда первоначальное наблюдение показало, что система находится в j -й группе и мы хотели бы знать вероятность найти систему в состоянии i -й группы, то мы получили бы результат

$$P_i = T_{ji} t / S_j, \quad (\text{Пр. V,7})$$

причём из (Пр. V,5) и эрмитового характера V следует также, что

$$T_{ij} = T_{ji}. \quad (\text{Пр. V,8})$$

Если наблюдение показало лишь, что в момент $t=0$ различные группы заняты с вероятностями $P_i, P_j, \dots$, то вместо (Пр. V,2) для ρ необходимо использовать выражение

$$\rho_{kl} = \delta_{kl} P_i / S_i$$

(состояние k принадлежит i -й группе), (Пр. V,9)

причём при помощи рассуждений, аналогичных только что приведённым, мы нашли бы, что интенсивность перехода N_{ij} из i -й группы в j -ю группу даётся выражением

$$N_{ij} = T_{ij} P_i / S_i, \quad (\text{Пр. V,10})$$

которое сводится к (IV.2,45) подстановкой

$$A_{ij} = T_{ij} / S_i S_j, \quad (\text{Пр. V,11})$$

а из (Пр. V,8) и (Пр. V,11) следует выражение (IV.2,46).

Для вывода выражения (IV.1,30) вспомним, что мы имеем дело с системой, содержащей N практически независимых частиц, так что гамильтониан системы можно записать в виде

$$H = H_0 + V, \quad (\text{Пр. V,12})$$

где

$$H_0 = \sum_i H_i, \quad (\text{Пр. V,13})$$

H_i — гамильтониан i -й частицы, V — оператор взаимодействия,

которым в первом приближении пренебрегают, но который необходим для того, чтобы переходы между различными состояниями системы могли иметь место*). Собственные функции $\mathbf{H}_0$ имеют вид

$$\Phi_k = \Pi_i \varphi_i, \quad E_k = \sum_i \varepsilon_i, \quad (\text{Пр. V,14})$$

где φ_i — собственные функции $\mathbf{H}_i$, E_k — собственное значение оператора $\mathbf{H}_0$, соответствующее Φ_k , а ε_i — собственные значения $\mathbf{H}_i$. Волновая функция $P\Phi_k$, получаемая из Φ_k путём перестановки аргументов N частиц, является также собственной функцией $\mathbf{H}_0$, принадлежащей E_k .

Если мы имеем дело с системой Ферми-Дираковских частиц, то допустимы лишь те волновые функции, которые антисимметричны по аргументам всех N частиц, и, стало быть, в этом случае имеется лишь одна допустимая комбинация $P\Phi_k$, а именно

$$\Phi_{\text{Ф.-Д.}} = C \sum (-)^P P\Phi_k, \quad (\text{Пр. V,15})$$

где $(-)^P$ равно $+1$ или -1 в соответствии с тем, чётна или нечётна перестановка.

В случае систем Бозе-Эйнштейновских частиц единственная допустимая волновая функция полностью симметрична, т. е.

$$\Phi_{\text{Б.-Э.}} = C \sum P\Phi_k, \quad (\text{Пр. V,16})$$

причём в (Пр. V,15) и (Пр. V,16) суммирование ведётся по всем $N!$ перестановкам, а множители C в обоих случаях являются нормировочными константами.

Ограничимся ниже системами Бозе-Эйнштейновских частиц. Случай Ферми-Дираковских частиц более прост и рассматривается аналогично. Предположим прежде всего, что $\mathbf{V}$ имеет вид

$$\mathbf{V} = \sum \mathbf{V}_{\alpha\beta}, \quad (\text{Пр. V,17})$$

где α и β нумеруют N частиц, причём суммирование распространяется на все пары системы ($\alpha < \beta$). Это значит, что лишь двойные столкновения предполагаются существенными, а тройными и более высокого порядка столкновениями можно пренебречь. Такое предположение представляется естественным**), поскольку мы

*) Ср. аналогичное положение в случае H -теоремы Больцмана, где распределение Максвелла — Больцмана, предполагающее в действительности независимые частицы, устанавливается посредством столкновений, т. е. путём их взаимодействия.

**) Имеется очень мало случаев, когда тройные столкновения принимались во внимание. Они входят в вычисление третьего вириального коэффициента ^{39B3, 40B, 41M}, но до настоящего времени изучался лишь классический случай; трудности, ожидаемые в квантовомеханическом случае, представляются пока мало преодолимыми.

уже допустили, что система столь разрежена, что в первом приближении можно пренебречь V.

Волновая функция Φ_k может содержать n_1 множителей φ_1 , n_2 множителей $\varphi_2, \dots, n_i$ множителей $\varphi_i, \dots$, где φ_i — система ортонормированных собственных функций. Для вычисления множителя C в (Пр. V, 16) необходимо учитывать лишь те перестановки, которые не приводят к произведению ортогональных φ_i с одинаковыми аргументами*), так что для C в конце концов получается выражение

$$|C|^2 = [N! n_1! n_2! n_3! \dots n_i! \dots]^{-1}. \quad (\text{Пр. V, 18})$$

Подобным же образом можно вычислить матричные элементы V_{kl} , соответствующие переходу из первоначального состояния в состояние, в котором вместо n_i величин φ_i , n_j величин φ_j , $n_{i'}$ величин $\varphi_{i'}$ и $n_{j'}$ величин $\varphi_{j'}$ имеется $n_i + 1$ величин φ_i , $n_j + 1$ величин φ_j , $n_{i'} - 1$ величин $\varphi_{i'}$ и $n_{j'} - 1$ величин $\varphi_{j'}$. Введём два интеграла

$$I_1 = \int \varphi_i^*(\alpha) \varphi_j^*(\beta) V_{\alpha\beta} \varphi_{i'}(\alpha) \varphi_{j'}(\beta) d\tau_\alpha d\tau_\beta, \quad (\text{Пр. V, 19})$$

$$I_2 = \int \varphi_i^*(\beta) \varphi_i^*(\alpha) V_{\alpha\beta} \varphi_{i'}(\alpha) \varphi_{j'}(\beta) d\tau_\alpha d\tau_\beta; \quad (\text{Пр. V, 20})$$

находим

$$V_{kl} = |I_1 + I_2|^2 (n_i + 1) (n_j + 1) n_{i'} n_{j'}. \quad (\text{Пр. V, 21})$$

В Ферми-Дираковском случае вместо (Пр. V, 21) мы нашли бы выражение **)

$$V_{kl} = |I_1 - I_2|^2 n_{i'} n_{j'} (n_i - 1) (n_j - 1). \quad (\text{Пр. V, 22})$$

До сих пор мы не вводили группы энергетических уровней, рассмотренных в разделе IV.1. Введём их теперь и будем интересоваться числом происходящих в единицу времени переходов от Z_i и Z_j к $Z_{i'}$ и $Z_{j'}$, где, стало быть, $N_i, N_j, N_{i'}, N_{j'}$ меняются на $N_i - 1, N_j - 1, N_{i'} + 1, N_{j'} + 1$. Опять мы используем метод вариации постоянных, причём рассмотрение очень схоже с тем, которое привело к выражению (Пр. V, 6), так что оно будет лишь намечено.

Вероятность $P_i(t)$ ***) найти систему в момент t в одном из состояний, соответствующих $N_i - 1, N_j - 1, N_{i'} + 1, N_{j'} + 1$, если система первоначально находилась в одном из состояний, соответ-

*) Мы лишь наметили здесь аргументацию и отсылаем за более подробным выводом к Толмену (^{38T}, раздел 100).

**) Эту формулу можно найти в статьях Иордана ^{25J, 27J1}, Орнштейна и Крамерса ^{27O} и Бозе ^{28B}; дальнейшее развитие принадлежит Толмену.

***)) Индекс i означает конечное состояние, индексы o и o' означают первоначальные состояния.

ствующих $N_i, N_j, N_{i'}, N_{j'}$, даётся выражением

$$P_t = \sum_i |a_i(t)|^2 = \sum_{i,i'} V_{i'o}^* V_{i'o} \rho_{oo'}(0) \{ \exp[-i(E_i - E_o)t/\hbar] - 1 \} \times \\ \times \{ \exp[-i(E_{i'} - E_o)t/\hbar] - 1 \} / (E_o - E_i)(E_o - E_{i'}), \quad (\text{Пр. V,23})$$

где $\rho_{oo'}(0)$ — матрица плотности при $t=0$,

$$\rho_{oo'}(0) = a_o^*(0) a_o(0), \quad (\text{Пр. V,24})$$

причём a_i и a_o — снова амплитуды вероятности.

Предположим опять, что мы совершили измерение в момент $t=0$, давшее нам сведение о том, что при $t=0$ одно из начальных состояний было реализовано, так что для матрицы плотности можно записать

$$\rho_{oo'}(0) = (1/g_o) \delta_{o'o}, \quad \left. \begin{array}{l} \text{если состояние } o \text{ удовле-} \\ \text{творяет нашим требованиям, и} \end{array} \right\} \quad (\text{Пр. V,25})$$

$$\rho_{oo'} = 0 \quad \text{в противном случае;}$$

здесь g_o — число состояний, удовлетворяющих нашим требованиям.

В (Пр. V,23) можно теперь подставить выражения (Пр. V,21) и (Пр. V,22) для V_{ki} и написать для $E_i - E_o$

$$E_i - E_o = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_{i'} - \varepsilon_{j'}. \quad (\text{Пр. V,26})$$

Написав, далее,

$$\left. \begin{array}{lll} n_i = N_i/Z_i, & n_j = N_j/Z_j, & n_{i'} = N_{i'}/Z_{i'}, \\ n_{j'} = N_{j'}/Z_{j'}, \end{array} \right\} \quad (\text{Пр. V,27})$$

т. е. заменив $n_i, \dots$ их средними значениями в соответствующей группе и интегрируя, получим, наконец, для $P_t(t)$ выражение

$$P_t(t) = (2\pi/\hbar) [|I_1 \pm I_2|^2 / \Delta E] N_i N_j \times \\ \times (Z_{i'} \pm N_{i'}) (Z_{j'} \pm N_{j'}) t, \quad (\text{Пр. V,28})$$

где ΔE — ширина энергетической группы. Из (Пр. V,28) легко получается выражение (IV.1,30), а выражение (IV.1,31) является теперь следствием эрмитовского характера оператора V .

Таким образом, мы вывели выражения (IV.1,30) и (IV.1,45), игравшие столь важную роль при рассмотрении квантовомеханической H -теоремы. Было использовано: (1) квантовомеханическое представление о зависящих от времени переходах и (2) статистическое предположение о равенстве априорных вероятностей и случайности априорных фаз. Второй пункт был обсуждён в разделе IV.3; что касается первого пункта, то нам хотелось бы закончить настоящее Приложение цитатой из классической работы Паули ^{28P}: «Статисти-

ческие законы для частот переходов между стационарными состояниями, имеющие такой же характер, что и законы радиоактивного распада, гарантируют сами по себе ровно столько случайности, сколько необходимо для статистической интерпретации второго закона термодинамики» *).

VI. ЛЕММА КЛЕЙНА **)

В разделе IV. 2 был использован тот факт, что выражение (VI. 2, 56) никогда не может стать положительным. Это свойство будет здесь доказано. Мы имеем две матрицы плотности ρ' и ρ'' , представляющие систему в моменты t' и t'' , с матричными элементами ρ'_{kl} и ρ''_{kl} , где

$$\rho'_{kl} = \rho'_{kl} \delta_{kl}, \quad (\text{Пр. VI, 1})$$

однако ρ'' не обязательно диагональная матрица. Диагональные элементы ρ'_{kk} (ρ''_{kk}) являются, как мы видели в разделе IV. 2, вероятностями найти систему в момент t (t'') в k -м состоянии. Они, стало быть, не могут быть отрицательными и выражение

$$Q_{kn} = \rho'_{kk} [\ln \rho'_{kk} - \ln \rho''_{nn} - 1] + \rho''_{nn} \quad (\text{Пр. VI, 2})$$

также не может быть отрицательным ввиду соотношения (IV. 2, 58).

Величины ρ''_{kl} определяются при помощи (IV. 2, 7) через амплитуды вероятности в момент t'' , которые в свою очередь получаются из амплитуд вероятности в момент t' интегрированием уравнения Шредингера. Известно, что можно получить амплитуды вероятности $a_n^k(t'')$ в момент t'' из амплитуд $a_n^k(t')$ в момент t' унитарным преобразованием U :

$$a_n^k(t'') = \sum_l a_l^k(t') U_{nl}. \quad (\text{Пр. VI, 3})$$

Используя (Пр. VI, 3), получаем из (IV. 2, 7)

$$\rho''_{nn} = \sum_k |U_{nk}|^2 \rho'_{kk} + \sum_{l \neq k} U_{nl}^* U_{nk} \rho'_{kl}, \quad (\text{Пр. VI, 4})$$

или, используя (Пр. VI, 1),

$$\rho''_{nn} = \sum_k |U_{nk}|^2 \rho'_{kk}. \quad (\text{Пр. VI, 5})$$

*) После написания этой работы была опубликована статья ван-Кампена^{54K}, в которой исследована симметрия матрицы перехода. Ван-Кампен обратил особое внимание на тот факт, что если присутствуют магнитные поля или силы Кориолиса, эта симметрия должна быть заменена несколько более слабым условием, не следующим из эрмитовости гамильтониана. Ван-Кампен в своей статье рассмотрел также связь между соотношениями Онзагера^{31O1, 31O2, 45C} и симметрией матрицы перехода.

**) См. 31K, 38T разделы 101 и 106.

Умножая (Пр. VI,2) на положительную величину $|U_{nk}|^2$ и суммируя по всем значениям n и k , получаем

$$\begin{aligned} \sum_{k,n} |U_{nk}|^2 \rho'_{kk} \ln \rho'_{kk} - \sum_{k,n} |U_{nk}|^2 \rho'_{kk} \ln \rho''_{nn} - \\ - \sum_{k,n} |U_{nk}|^2 \rho'_{kk} + \sum_{k,n} |U_{nk}|^2 \rho''_{nn} \geq 0. \end{aligned} \quad (\text{Пр. VI,6})$$

Используя соотношение (Пр. VI, 5) и свойство унитарности

$$\sum_n U_{nk}^* U_{nl} = \delta_{kl}, \quad (\text{Пр. VI,7})$$

приводим выражение (Пр. VI, 6) к виду

$$\sum_k \rho'_{kk} \ln \rho'_{kk} - \sum_n \rho''_{nn} \ln \rho''_{nn} - \sum_k \rho'_{kk} + \sum_n \rho''_{nn} \geq 0, \quad (\text{Пр. VI,8})$$

или

$$\sum_k \rho'_{kk} \ln \rho'_{kk} - \sum_n \rho'_{nn} \ln \rho''_{nn} \geq 0, \quad (\text{Пр. VI,9})$$

так как ввиду нормированности ρ' и ρ'' [выражение (VI. 2,10)] имеем

$$\sum_k \rho'_{kk} = \sum_n \rho''_{nn}. \quad (\text{Пр. VI,10})$$

Таким образом, лемма Клейна доказана. Паули ^{49P} подчёркивал, что главное содержание этой леммы состоит в том, что $\text{Tr}(\rho \ln \rho)$ возрастает при замене ρ диагонализированной матрицей, в которой недиагональные элементы полагаются равными нулю. Поскольку это установлено, то доказательство Борна и Грина убывания $\sigma\bar{\Sigma}$ становится тривиальным и может быть заменено ссылкой на лемму Клейна.

VII. ПРИНЦИП ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ *)

В разделе IV. 2 упоминалось, что выражение (IV. 2, 50) выражает тот факт, что в равновесии происходит столько же переходов из i -й группы энергетических уровней в j -ю группу, сколько и обратно. Это является примером принципа, справедливого в огромном количестве случаев, который утверждает, что в равновесии число процессов, приводящих к разрушению состояния A и к образованию состояния B , равно числу процессов, образующих A и разрушающих B . Другие примеры состояний, в которых имел место принцип детального равновесия, встречались в разделе I.1 [выражение (I.1,12)] в случае газа, состоящего из сферических молекул, в разделе I.3 в случае некоторых общих моделей газа и в

*) См. ^{25F2}, ^{25T}, ^{38T} раздел 50, ESM, стр. 381.

разделе IV. 1 [выражения (IV.1,4) и (IV.1,31) в сочетании с (IV.1,30) и (IV.1,27)].

Из этих примеров можно было бы вынести впечатление, что детальное равновесие имеет место всегда. Однако в классической статистике Лоренц^{87L} показал, что оно не имеет места в случае многоатомных молекул, которые не могут считаться сферами (см. также^{98B}). Он показал, каким образом всё же можно доказать *H*-теорему, если вместо столкновений и обратных им столкновений рассматривать циклы переходов *).

Такая же трудность возникает в квантовой статистике **). Гамильтон и Пенг^{44H1} (см. также^{44H2}, ^{52S2}) показали, что к системе, состоящей из частиц со спином и электромагнитного излучения, принцип детального равновесия неприменим ***).

Этот принцип очень важен в приложениях, например, при рассмотрении кинетических процессов^{11K1}, ^{15M}, ^{23C2} (rate processes). Если, например, мы хотим вычислить число столкновений в газе, приводящих к возбуждённым состояниям молекул — эти состояния могут быть химически активны, — то можно вычислить число столкновений, приводящих к переходам в нормальное состояние и использовать детальное равновесие для получения первой величины. Поскольку второе число более легко найти, чем первое, то выгода очевидна.

В 1925 г. статья Льюиса^{25L1} вызвала дискуссию^{25F2}, ^{25L2}, ^{25T} относительно принципа детального равновесия, названного Льюисом принципом полного равновесия, или законом обратимости во всех деталях ****). Фаулер и Милн привели внушительный перечень его применений. Они отметили, что этот принцип в значительной степени был основан на классической работе Эйнштейна^{17E2} о вероятностях переходов. Они отметили также, что принцип в действительности является обобщением идей Кирхгофа^{60K} и впервые он был сформулирован, повидимому, Ричардсоном^{14R1}, ^{24R}.

В 1916 г. Лэнгмюр^{16L}, применяя этот принцип к проблеме испарения и конденсации, говорил: «Поскольку испарение и конденсация, вообще говоря, являются термодинамически обратимыми явлениями, механизм испарения должен быть в точности об-

*) Для обсуждения этой более общей *H*-теоремы отошлём к монографии Толмена^{38T}. На стр. 119 этой монографии имеется пример столкновения, не обладающего обратным столкновением.

**) Утверждение в ESM о том, что в квантовой механике принцип детального равновесия всегда выполняется, является неверным.

***). См. также недавнюю статью ван Кампена^{54K}, показавшего, что то же самое применимо к состояниям, в которых присутствуют магнитные поля. См. также статью ван Клейна^{55K1}, в которой показано, что детальное равновесие для неравновесных устойчивых состояний, вообще говоря, не имеет места.

****) Толмен^{24T}, ^{25T} иногда пользуется выражением «принцип микроскопической обратимости».

ратным механизму конденсации*), даже в самых мельчайших деталях».

В 1921 г. Клейн и Росселанд^{21K} использовали принцип детального равновесия в своём рассмотрении неупругих столкновений между атомами и электронами. Франк и Карио^{22F, 22C1, 22C2, 23C1, 23F4, 24F4} также применяли его к процессам столкновений. Фаулер^{24F1, 24F2, 24F3} применял его к явлениям захвата и потери электронов α -частицами, движущимися с большой скоростью. Беккер^{23B1}, Крамерс^{23K} и Милн^{24M} применяли его к фотоэлектрическим процессам ионизации и захвата. Эддингтон^{22E, 24E1} использовал его при исследованиях коэффициентов поглощения в звёздах. Паули^{23P} и Эйнштейн и Эренфест^{23E2} обсуждали с его помощью рассеяние излучения на электронах. Дирак^{24D} использовал его при рассмотрении процессов многократных столкновений. Льюис^{25L2} применял его при обсуждении закона излучения Планка. Из этого перечня видно, что принцип детального равновесия, несомненно, является одним из наиболее важных положений, который может быть применён к большому числу различных проблем.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА **)

- 38B. D. Bernoulli, *Hydrodynamica* (Dulsecker, Argentorati, 1738).
- 56K. A. Krönig, *Ann. Physik* **99**, 315 (1856).
- 57C1. R. Clausius, *Ann. Physik* **100**, 353 (1857).
- 57C2. R. Clausius, *Phil. Mag.* **14**, 103 (1857).
- 58C. R. Clausius, *Ann. Physik* **105**, 239 (1858).
- 60K. G. Kirchhoff, *Ann. Physik* **103**, 148 (1860).
- 60M. J. C. Maxwell, *Phil. Mag.* **19**, 19 (1860).
- 62C. R. Clausius, *Ann. Physik* **115**, 2 (1862).
- 67M. J. C. Maxwell, *Trans. Roy. Soc. (London)* **157**, 49 (1867).
- 68B. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **53**, 517 (1868).
- 68M1. J. C. Maxwell, *Phil. Mag.* **35**, 129 (1868).
- 68M2. J. C. Maxwell, *Phil. Mag.* **35**, 185 (1868).
- 70C1. R. Clausius, *Ann. Physik* **141**, 124 (1870).
- 70C2. R. Clausius, *Phil. Mag.* **40**, 122 (1870).
- 71B1. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **63**, 397 (1871).
- 71B2. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **63**, 679 (1871).
- 72B. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **66**, 275 (1872).
- 75B. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **72**, 427 (1875).
- 76L. J. Loschmidt, *Wien. Ber.* **73**, 139 (1876).
- 77B. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **76**, 373 (1877).
- 77L. J. Loschmidt, *Wien. Ber.* **75**, 67 (1877).
- 79M. J. C. Maxwell, *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **12**, 547 (1879).
- 87B. L. Boltzmann, *J. Math.* **100**, 201 (1877).
- 87L. H. A. Lorentz, *Wien. Ber.* **95**, 115 (1877).
- 90P. H. Poincaré, *Acta Math.* **13**, 67 (1890).
- 91K. Lord Kelvin, *Collected Works* (Cambridge University Press, Cambridge, 1891), т. IV.

*) Разрядка Лэнгмюра. Можно отметить, что утверждение Лэнгмюра справедливо лишь при равновесии.

**) Ссылки расположены в хронологическом порядке.

- 92P. H. Poincaré, *Methodes Nouvelles de la Mécanique Céleste* (Gauthiers-Villars, Paris, 1892), т. I.
- 95B. L. Boltzmann, *Nature* **51**, 413 (1895).
- 96B. L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie* (Barth, Leipzig, 1896), т. I.
- 96Z. E. Zermelo, *Ann. Physik* **57**, 485 (1896).
- 97B. L. Boltzmann, *Wien. Ber.* **106**, 12 (1897).
- 98B. L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie* (Barth, Leipzig, 1898), т. II.
- 00P1. M. Planck, *Verhandl. Deut. physik. Ges.* **2**, 202 (1900).
- 00P2. M. Planck, *Verhandl. Deut. physik. Ges.* **2**, 237 (1900).
- 02E. A. Einstein, *Ann. Physik* **9**, 417 (1902).
- 02G. J. M. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Yale University Press, New Haven, 1902).
- 03B. S. H. Burbury, *Phil. Mag.* **6**, 251 (1903).
- 03E. A. Einstein, *Ann. Physik* **11**, 170 (1903).
- 04B1. H. A. Bumstead, *Phil. Mag.* **7**, 8 (1904).
- 04B2. S. H. Burbury, *Phil. Mag.* **8**, 43 (1904).
- 06E1. P. Ehrenfest, *Physik. Zeits.* **7**, 528 (1906).
- 06E2. T. and P. Ehrenfest, *Wien. Ber.* **115**, 89 (1906).
- 06P. H. Poincaré, *J. Phys.* **5**, 369 (1906).
- 07E. P. and T. Ehrenfest, *Physik. Zeits.* **8**, 311 (1907).
- 07L. H. A. Lorentz, *Abhandlungen über theoretische Physik* (Teubner, Leipzig, 1907), стр. 202.
- 08O. L. S. Ornstein, *Диссертация*, Leiden (1908).
- 09L. H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons* (Teubner, Leipzig, 1909), Примечание 29.
- 10E. A. Einstein, *Ann. Physik* **33**, 1275 (1910).
- 11E1. P. Ehrenfest, *Ann. Physik* **36**, 91 (1911).
- 11E2. P. and T. Ehrenfest, *Encykl. math. Wiss.* **4**, No. 32 (1911).
- 11K1. P. Kohnstamm and F. E. C. Scheffer, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **13**, 789 (1911).
- 11K2. J. Kroo, *Ann. Physik* **34**, 907 (1911).
- 12M. A. A. Марков, *Wahrscheinlichkeitsrechnung* (Teubner, Leipzig, 1912).
- 12S. M. von Smoluchowski, *Physik. Zeits.* **13**, 1069 (1912).
- 13B1. N. Bohr, *Phil. Mag.* **26**, 1 (1913).
- 13B2. N. Bohr, *Nature* **92**, 231 (1913).
- 13P. M. Plancherel, *Ann. Physik* **42**, 1061 (1913).
- 13R. A. Rosenthal, *Ann. Physik* **42**, 796 (1913).
- 14E. P. Ehrenfest, *Physik. Zeits.* **15**, 657 (1914).
- 14R1. O. W. Richardson, *Phil. Mag.* **27**, 476 (1914).
- 14R2. A. Rosenthal, *Ann. Physik* **43**, 894 (1914).
- 15M. R. Marcelin, *Ann. Physik* **3**, 120 (1915).
- 16E. P. Ehrenfest, *Ann. Physik* **51**, 327 (1916).
- 16L. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916).
- 16S. O. Stern, *Ann. Physik* **49**, 823 (1916).
- 17B1. J. M. Burgers, *Ann. Physik* **52**, 195 (1917).
- 17B2. J. M. Burgers, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **20**, 149 (1917).
- 17B3. J. M. Burgers, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **20**, 158 (1917).
- 17B4. J. M. Burgers, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **20**, 163 (1917).
- 17E1. P. Ehrenfest, *Proc. Amsterdam Acad. Sci.* **19**, 576 (1917).
- 17E2. A. Einstein, *Physik. Zeits.* **18**, 121 (1917).
- 18B. J. M. Burgers, *Диссертация*, Leiden, 1918.
- 19S. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* (Vieweg, Brunswick, 1919).
- 20M1. R. von Mises, *Physik. Zeits.* **21**, 225 (1920).
- 20M2. R. von Mises, *Physik. Zeits.* **21**, 256 (1920).

- 21K. O. Klein and S. Rosseland, *Zeits. f. Physik* **4**, 46 (1921).
- 22B. G. D. Birkhoff, *Acta Math.* **43**, 113 (1922).
- 22C1. G. Cario, *Zeits. f. Physik* **10**, 185 (1922).
- 22C2. G. Cario and J. Franck, *Zeits. f. Physik* **11**, 161 (1922).
- 22D1. C. G. Darwin and R. H. Fowler, *Phil. Mag.* **44**, 450 (1922).
- 22D2. C. G. Darwin and R. H. Fowler, *Phil. Mag.* **44**, 823 (1922).
- 22D3. C. G. Darwin and R. H. Fowler, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **21**, 262 (1922).
- 22E. A. S. Eddington, *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.* **83**, 32 (1922).
- 22F. J. Franck, *Zeits. f. Physik* **9**, 259 (1922).
- 23B1. R. Becker, *Zeits. f. Physik* **18**, 325 (1923).
- 23B2. N. Bohr, *Zeits. f. Physik* **13**, 117 (1923).
- 23C1. G. Cario and J. Franck, *Zeits. f. Physik* **17**, 202 (1923).
- 23C2. J. A. Christiansen and H. A. Kramers, *Zeits. f. physik. Chem.* **104**, 451 (1923).
- 23D1. C. G. Darwin and R. H. Fowler, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **21**, 391 (1923).
- 23D2. C. G. Darwin and R. H. Fowler, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **21**, 730 (1923).
- 23E1. P. Ehrenfest, *Naturwiss.* **11**, 543 (1923).
- 23E2. A. Einstein and P. Ehrenfest, *Zeits. f. Physik* **19**, 301 (1923).
- 23F1. E. Fermi, *Physik. Zeits.* **24**, 261 (1923).
- 23F2. R. H. Fowler, *Phil. Mag.* **45**, 1 (1923).
- 23F3. R. H. Fowler, *Phil. Mag.* **45**, 497 (1923).
- 23F4. J. Franck, *Ergebn. exakt. Naturwiss* **12**, 112 (1923).
- 23K. H. A. Kramers, *Phil. Mag.* **46**, 836 (1923).
- 23P. W. Pauli, *Zeits. f. Physik* **18**, 272 (1923).
- 24B. S. N. Bose, *Zeits. f. Physik* **26**, 178 (1924).
- 24D. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A106**, 581 (1924).
- 24E1. A. S. Eddington, *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.* **84**, 104 (1924).
- 24E2. A. Einstein, *Sitzber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl.*, ср. 261 (1924).
- 24F1. R. H. Fowler, *Phil. Mag.* **47**, 257 (1924).
- 24F2. R. H. Fowler, *Phil. Mag.* **47**, 416 (1924).
- 24F3. R. H. Fowler, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **22**, 253 (1924).
- 24F4. J. Franck, *Naturwiss.* **12**, 1066 (1924).
- 24M. E. A. Milne, *Phil. Mag.* **47**, 209 (1924).
- 24N. L. Nordheim, *Zeits. f. Physik* **27**, 65 (1924).
- 24R. O. W. Richardson, *Proc. Phys. Soc. (London)* **36**, 383 (1924).
- 24T. R. C. Tolman, *Phys. Rev.* **23**, 693 (1924).
- 25B. M. Born and P. Jordan, *Zeits. f. Physik* **34**, 858 (1925).
- 25E1. A. Einstein, *Sitzber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl.*, ср. 3 (1925).
- 25E2. A. Einstein, *Sitzber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl.*, ср. 18 (1925).
- 25F1. R. H. Fowler, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **22**, 861 (1925).
- 25F2. R. H. Fowler and E. A. Milne, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **11**, 400 (1925).
- 25H. W. Heisenberg, *Zeits. f. Physik* **33**, 879 (1925).
- 25J. P. Jordan, *Zeits. f. Physik* **33**, 649 (1925).
- 25L1. G. N. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **11**, 179 (1925).
- 25L2. G. N. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **11**, 423 (1925).
- 25P. W. Pauli, *Zeits. f. Physik* **31**, 776 (1925).
- 25T. R. C. Tolman, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **11**, 436 (1925).
- 25W. H. Weyl, *Math. Zeits.* **23**, 271 (1925).
- 26D. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A112**, 661 (1926).

- 26F1. E. Fermi, Zeits. f. Physik **36**, 902 (1926).
 26F2. R. H. Fowler, Phil. Mag. **1**, 845 (1926).
 26F3. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (London) **A113**, 432 (1926).
 26H. W. Heisenberg, Zeits. f. Physik **40**, 501 (1926).
 26J. P. Jordan, Zeits. f. Physik **40**, 661 (1926).
 26S1. E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).
 26S2. A. Smekal, Encykl. math. Wiss. **5**, № 28 (1926).
 27D. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **A114**, 243 (1927).
 27E. P. Ehrenfest and G. E. Uhlenbeck, Zeits. f. Physik **41**, 24 (1927).
 27H1. W. Heisenberg, Zeits. f. Physik **43**, 172 (1927).
 27H2. P. Höllich, Zeits. f. Physik **41**, 636 (1927).
 27J1. P. Jordan, Zeits. f. Physik **41**, 711 (1927).
 27J2. P. Jordan and O. Klein, Zeits. f. Physik **45**, 751 (1927).
 27N1. J. von Neumann, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., стр. 245 (1927).
 27N2. J. von Neumann, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., стр. 271 (1927).
 27O. L. S. Ornstein and H. A. Kramers, Zeits. f. Physik **42**, 481 (1927).
 27P. W. Pauli, Zeits. f. Physik **41**, 91 (1927).
 27U. G. E. Uhlenbeck, Диссертация, Leiden (1927).
 28B. W. Bothe, Zeits. f. Physik **46**, 327 (1928).
 28J. P. Jordan and E. Wigner, Zeits. f. Physik **47**, 361 (1928).
 28N. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. (London) **A119**, 689 (1928).
 28P. W. Pauli, Сборник Probleme der Modernen Physik, Sommerfeld Festschrift; P. Debye, ed (Hirzel, Leipzig, 1928), стр. 30.
 29D. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 62 (1929).
 29N. J. von Neumann, Zeits. f. Physik **57**, 30 (1929).
 29P. R. Peierls, Ann. Physik **3**, 1055 (1929).
 29S. L. Szillard, Zeits. f. Physik **53**, 840 (1929).
 30D1. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 331 (1930).
 30D2. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
 30H1. W. Heisenberg, Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie (Hirzel, Leipzig, 1930).
 30H2. E. Hopf, Math. Ann. **103**, 710 (1930).
 30S. F. Simon, Ergeb. exakt. Naturwiss **9**, 222 (1930).
 31B1. G. D. Birkhoff, Proc. Natl. Acad. Sci. **17**, 650 (1931).
 31B2. G. D. Birkhoff, Proc. Natl. Acad. Sci. **17**, 656 (1931).
 31D. P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 240 (1931).
 31K. O. Klein, Zeits. f. Physik **72**, 767 (1931).
 31O1. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
 31O2. L. Onsager, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
 32B. G. D. Birkhoff and B. O. Koopman, Proc. Natl. Acad. Sci. **18**, 279 (1932).
 32H1. E. Hopf, Proc. Natl. Acad. Sci. **18**, 93 (1932).
 32H2. E. Hopf, Proc. Natl. Acad. Sci. **18**, 204 (1932).
 32H3. E. Hopf, Proc. Natl. Acad. Sci. **18**, 333 (1932).
 32H4. E. Hopf, Sitzber. preuss. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl., стр. 182 (1932).
 32N1. J. von Neumann, Proc. Natl. Acad. Sci. **18**, 70 (1932).
 32N2. J. von Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik (Verlag Julius Springer, Berlin, 1932).
 33B1. N. Bohr, Nature, **131**, 421 (1933).
 33B2. N. Bohr, Nature, **131**, 457 (1933).
 33H. Handbuch der Physik **24**, r. I (Verlag Julius Springer, Berlin, 1933).

- 33J. P. Jordan, *Statistische Mechanik auf Quanten theoretischer Grundlage* (Vieweg, Brunswick, 1933).
- 33P. W. Pauli, *Handbuch der Physik* **24**, т. I, 149 (Verlag Julius Springer, Berlin, 1933).
- 34F. В. Фок, *Zeits. f. Physik* **75**, 622 (1934).
- 34H. E. Hopf, *J. Math. Phys.* **13**, 51 (1934).
- 35B. N. Bohr, *Phys. Rev.* **48**, 696 (1935).
- 35D. P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, New York, 1935).
- 35E. Einstein, Podolsky and Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- 35S1. E. Schrödinger, *Naturwiss.* **23**, 807 (1935).
- 35S2. E. Schrödinger, *Naturwiss.* **23**, 823 (1935).
- 35S3. E. Schrödinger, *Naturwiss.* **23**, 844 (1935).
- 35S4. E. Schrödinger, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **31**, 555 (1935).
- 35U. G. E. Uhlenbeck, *J. Math. Phys.* **14**, 10 (1935).
- 36D. M. Delbrück and G. Moliere, *Abhandl. preuss. Akad. Wiss., Physik-math. Kl.* № 1 (1936).
- 36E. P. S. Epstein, *Сборник Commentary on the Scientific Writings of J. Willard Gibbs* (Yale University Press, New Haven, 1936).
- 36F. W. H. Furry, *Phys. Rev.* **49**, 393 (1936).
- 36M. H. Margenau, *Phys. Rev.* **49**, 240 (1936).
- 36S. E. Schrödinger, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **32**, 446 (1936).
- 37E. W. M. Elsasser, *Phys. Rev.* **52**, 987 (1937).
- 37H. E. Hopf, *Ergodentheorie* (Verlag Julius Springer, Berlin) (1937).
- 37K. E. C. Kemble, *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1937).
- 37P. W. Pauli and M. Fierz, *Zeits. f. Physik* **106**, 572 (1937).
- 37S. T. Sakai, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **19**, 172 (1937).
- 38K. H. A. Kramers, *Grundlagen der Quantentheorie* (Akademische Verlag, Leipzig, 1938).
- 38P. R. Peierls, *Phys. Rev.* **54**, 918 (1938).
- 38T. R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press, New York, 1938).
- 39B1. F. J. Belinfante, *Physica* **6**, 849 (1939).
- 39B2. F. J. Belinfante, *Physica* **6**, 870 (1939).
- 39B3. J. de Boer and A. Michels, *Physica* **6**, 97 (1939).
- 39H. O. Halpern and F. W. Doermann, *Phys. Rev.* **55**, 1077 (1939).
- 39K1. E. C. Kemble, *Phys. Rev.* **56**, 1013 (1939).
- 39K2. E. C. Kemble, *Phys. Rev.* **56**, 1146 (1939).
- 40B. J. de Boer, *Диссертация*, Amsterdam (1940).
- 40H. K. Husimi, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **22**, 264 (1940).
- 40M. J. E. and M. G. Mayer, *Statistical Mechanics* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1940).
- 40P1. W. Pauli, *Phys. Rev.* **58**, 716 (1940).
- 40P2. W. Pauli and F. J. Belinfante, *Physica* **7**, 177 (1940).
- 40T. R. C. Tolman, *Phys. Rev.* **57**, 1160 (1940).
- 41M. E. W. Montroll and J. R. Mayer, *J. Chem. Phys.* **9**, 626 (1941).
- 41O. J. C. Oxtoby and S. M. Ulam, *Ann. Math.* **42**, 874 (1941).
- 41W. A. Wintner, *The Analytical Foundations of Celestial Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1941).
- 43C. S. Chandrasekhar, *Revs. Modern Phys.* **15**, 1 (1943).
- 43P. M. Planck, *Naturwiss.* **31**, 153 (1943).
- 44H1. J. Hamilton and H. W. Peng, *Proc. Roy. Irish Acad.* **A49**, 197 (1944).
- 44H2. W. Heitler, *Quantum Theory of Radiation* (Oxford University Press, New York, 1944).
- 44K. Н. Крылов, *Nature*, **153** 709 (1944).

- 45C. H. B. Casimir, *Revs. Modern Phys.* **17**, 343 (1944).
- 46B. M. Born and H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A188**, 10 (1946).
- 46C. H. Cramér, *Mathematical Methods of Statistics* (Princeton University Press, Princeton, 1946).
- 46G1. H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A189**, 103 (1946).
- 46G2. H. J. Groenewold, *Physica* **12**, 405 (1946).
- 46J. H. and B. S. Jeffreys, *Method of Mathematical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1946).
- 46K. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **14**, 180 (1946).
- 47B1. M. Born and H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A190**, 455 (1947).
- 47B2. M. Born and H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A191**, 168 (1947).
- 47D. Б. Давыдов, *J. Phys. U. S. S. R.* **11**, 33 (1947).
- 48B1. M. Born, *Ann. Physik* **3**, 107 (1948).
- 48B2. M. Born and H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A192**, 166 (1948).
- 48S. E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1948).
- 48W. N. Wiener, *Cybernetics* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1948).
- 49B1. M. Born, *Natural Philosophy of Cause and Chance* (Oxford University Press, New York, 1949).
- 49B2. M. Born, *Nuovo cimento* **6**, Suppl., 161 (1949).
- 49B3. M. Born and H. S. Green, *A General Kinetic Theory of Liquids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1949).
- 49K1. A. I. Khinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics* (Dover Publications, New York, 1949).
- 49K2. J. G. Kirkwood, *Nuovo cimento* **6**, Suppl., 233 (1949).
- 49K3. H. A. Kramers, *Nuovo cimento* **6**, Suppl., 158 (1949).
- 49M. J. E. Moyal, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **45**, 99 (1949).
- 49P. W. Pauli, *Nuovo cimento* **6**, Suppl., 166 (1949).
- 49R. G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics* (Oxford University Press, New York, 1949).
- 49S. A. J. F. Siegert, *Phys. Rev.* **76**, 1708 (1949).
- 49S1. C. E. Shannon and W. Weaver, *Mathematical Theory of Communication* (University of Illinois Press, Urbana, Illinois, 1949).
- 49W1. C. F. von Weizsäcker, *Zum Weltbild der Physik* (Hirzel, Zürich, 1949), p. 80.
- 49W2. G. Wentzel, *Quantum Theory of Fields* (Interscience Publishers, Inc, New York, 1949).
- 50B. Bartlett, *Nature* **165**, 727 (1950).
- 50H. P. R. Halmos, *Measure Theory* (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1950).
- 51B1. J. A. Bearden and H. M. Watts, *Phys. Rev.* **81**, 73 (1951).
- 51B2. R. Bellmann and T. Harris, *Pacific J. Math.* **1**, 179 (1951).
- 51B3. D. Bohm, *Quantum Theory* (Prentice-Hall, Inc., New York, 1951).
- 51B4. L. Brillouin, *J. Appl. Phys.* **22**, 334 (1951).
- 51D. J. W. M. Du Mond and E. R. Cohen, *Phys. Rev.* **82**, 555 (1951).
- 51S. F. E. Simon, *Zeit. Naturforsch.* **6a**, 397 (1951).
- 52G1. H. Grad, *J. Phys. Chem.* **56**, 1039 (1952).
- 52G2. H. Grad, *Comm. Pure Appl. Math.* **5**, 455 (1952).
- 52H. T. E. Harris, *Trans. Am. Math. Soc.* **73**, 471 (1952).
- 52K. M. J. Klein, *Phys. Rev.* **87**, III (1952).
- 52R. L. Rosenfeld, *Mimeographed Notes of Lectures given at the Summer School for Theoretical Physics at Les Houches, 1952*.
- 52S1. M. Schönberg, *Nuovo cimento* **9**, 1139 (1952).
- 52S2. E. C. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta* **25**, 577 (1952).

- 53B. M. S. Bartlett, Proc. Cambridge Phil. Soc. **49**, 263 (1953).
53D. J. L. Doob, Stochastic Processing (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953).
53H. D. ter Haar and C. D. Green, Proc. Phys. Soc. (London) **A66**, 153 (1953).
53S1. M. Schönberg, Nuovo cimento **10**, 419 (1953).
53S2. M. Schönberg, Nuovo cimento **10**, 697 (1953).
53T. J. S. Thompson, Phys. Rev. **91**, 1263 (1953).
54G. C. D. Green, Диссертация, St. Andrews University, Scotland (1954).
54G2. A. Gamba, J. Appl. Phys. **25**, 1549 (1954).
54H1. D. ter Haar, Elements of Statistical Mechanics (Rinehart & Company, Inc., New York, 1954).
54H2. D. ter Haar, Am. J. Phys. **22**, 638 (1954).
54H3. Hirschfelder, Curtiss and Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954).
54I. Inagaki, Wanders and Piron, Helv. Phys. Acta **27**, 71 (1954).
54K. N. G. van Kampen, Physica **20**, 603 (1954).
54L. P. T. Landsberg, Phys. Rev. **96**, 1420 (1954).
54L1. J. P. Lloyd and G. E. Pake, Phys. Rev. **94**, 579 (1954).
54M1. D. K. C. MacDonald, J. Appl. Phys. **25**, 619 (1954).
54S. L. Sartre, J. phys. radium **15** (April, 1954).
54T. T. Takabayasi, Progr. Theoret. Phys. **11**, 341 (1954).
55G. C. D. Green and D. ter Haar, Physica **21**, 63 (1955).
55G1. A. Gamba, Nuovo cimento **1**, 358 (1955).
55H1. D. ter Haar, Am. J. Phys. (в печати).
55H2. D. ter Haar and C. D. Green, Proc. Cambridge Phil. Soc. **51**, 141 (1955).
55K. R. Kurth, Revs Modern Phys. (в печати).
55K1. M. J. Klein, Phys. Rev. **97**, 1446 (1955).
55M. E. W. Montroll and M. S. Green, Ann. Rev. Phys. Chem. **6** (1955).
-