МБА

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

не сканир...

Р17-80-198

Н.Н.Боголюбов, Н.Н.Боголюбов (мл.)

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ СТАТИСТИЧЕСКУЮ МЕХАНИКУ.

Часть I

1980

Р17-80-198

Н.Н.Боголюбов, Н.Н.Боголюбов (мл.)

ВВЕДЕНИЕ
В КВАНТОВУЮ СТАТИСТИЧЕСКУЮ МЕХАНИКУ.
Часть I

ОГЛАВЛЕНИЕ

§ I. Уравнение Лиувилля в классической механике /I/

В квантовой механике, как и в классической, эволюция состояний динамической системы совершается детерминированно – – задание динамического состояния для начального момента времени t_0 полностью определяет состояния этой системы для всех других моментов времени t.

Коренное отличие классической механики от квантовой связано с принципиально различной формулировкой таких основных понятий, как понятия о состоянии динамической системы и ее динамических переменных.

В классической механике состояние Ω какой-либо данной динамической системы с n степенями свободы определяется одновременным заданием ее n координат и n импульсов.

Возможные состояния

$$\Omega = (q_1, \dots q_n ; p_1, \dots p_n)$$

обычно рассматривают как точки $2n$-мерного фазового пространства.

Эволюция Ω во времени характеризуется каноническими уравнениями Гамильтона:

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k} ; \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k} ; \quad k = 1, 2, \dots n, \qquad (I.I)$$

где H – гамильтониан системы, являющийся вещественной функцией Ω :

$$H = H(t, q_1, \dots q_n, p_1, \dots p_n). \tag{I.2}$$

В случае динамической системы, изолированной от внешних воздействий, гамильтониан не зависит явно от t :

$$H = H(q_1, \dots q_n, p_1, \dots p_n). \tag{I.3}$$

В схеме классической механики какая-либо динамическая переменная A является функцией динамического состояния:

$$A = A(\Omega) = A(q_1, \dots q_n; p_1, \dots p_n), \qquad (\text{I.4})^{*)}$$

так что задание состояния Ω полностью определяет величину рассматриваемой динамической переменной A .

В квантовой же механике понятия динамического состояния и динамической переменной вводятся совершенно иным образом.

Так, состояние динамической системы характеризуется волновой функцией ψ , которую можно рассматривать как вектор из некоторого гильбертова пространства. Соответствующее скалярное произведение двух его векторов будем обозначать, как обычно, символом

$$(\psi_1, \psi_2). \tag{I.5}$$

Эволюция динамического состояния задается волновым уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_t \psi, \tag{I.6}$$

в котором H_t есть гамильтониан рассматриваемой системы, яв-

---

*) Мы ограничиваемся здесь для простоты рассмотрением тех динамических переменных, которые явно не зависят от времени.

ляющийся линейным самосопряженным оператором, действующим на волновые функции ψ.

Далее, в квантовой механике динамические переменные не являются функциями динамического состояния, а представляют собой линейные операторы, действующие на волновые функции ψ.

В связи с этим даже точное задание динамического состояния рассматриваемой системы, вообще говоря, не определяет значения данной динамической переменной, получающегося при ее измерении в этом состоянии.

Только когда ψ является собственной функцией оператора A, представляющего исследуемую динамическую переменную, т.е. когда

$$A\psi = a\psi, \tag{I.7}$$

где a – обычное c-число, можно утверждать, что, измерив величину A для нашей динамической системы, находящейся в состоянии ψ, мы получим определенное значение a.

В общем же случае задание динамического состояния определяет лишь среднее значение $\langle A \rangle$ динамической переменной A.

Так, если мы нормируем на единицу

$$(\psi, \psi) = 1$$

волновую функцию ψ, характеризующую данное динамическое состояние, то это среднее значение выразится известной формулой:

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi). \tag{I.8}$$

Следует заметить, что в задачах статистической механики, где мы имеем дело с динамическими системами, состоящими из громадного или, как говорят, макроскопического числа N

взаимодействующих частиц, изучение эволюции индивидуального динамического состояния ни в рамках классической, ни в рамках квантовой механики практически не выполнимо.

Действительно, в классической механике для динамической системы, состоящей из N частиц,

$$\Omega = (\vec{q}_1, \dots \vec{q}_N ; \vec{p}_1, \dots \vec{p}_N), \tag{I.9}$$

где $\vec{q}_j$, $\vec{p}_j$ – трехмерные векторы, представляющие положение и импульс j-той частицы, так что здесь $n = 3N$. В квантовой механике состояние подобной системы характеризуется волновой функцией типа

$$\psi = \psi(X), \tag{I.10}$$

где X представляет, например, совокупность $\vec{q}_1, \dots \vec{q}_N$, возможно, дополненную еще совокупностью дискретных спиновых переменных.

Ясно, что фактическое построение и фазовой траектории $\Omega(t)$ в $6N$-мерном фазовом пространстве, и зависящей от времени волновой функции $\psi(t, X)$ от не менее, чем $3N$ аргументов, при макроскопической величине N настолько нереально, что совершенно необходимо прибегнуть к статистическому подходу.

Введем последовательно основные понятия такого подхода для классической и квантовой схемы. Сперва рассмотрим случай динамических систем классической механики и обратимся к основным уравнениям движения (I.I).

Уравнения эти определяют точку фазового пространства $\Omega(t)$ через ее начальное положение Ω_0 при каком-то времени $t = t_0$:

$$\Omega(t) = G_{t,t_0}(\Omega_0),$$
$$\Omega_0 = G_{t_0,t_0}(\Omega_0). \qquad (I.II)$$

Ясно, что мы можем рассматривать G_{t,t_0} как преобразования в фазовом пространстве, переводящие какую-то точку Ω_0 в соответствующую точку $\Omega(t)$ из того же пространства.

Сделаем несколько замечаний относительно преобразований G.

Так, поскольку каждый момент времени мы можем считать начальным, из (I.II) найдем

$$\Omega(t_2) = G_{t_2,t_1}(\Omega(t_1)) = G_{t_2,t_1}(G_{t_1,t_0}(\Omega_0))$$

и
$$\Omega(t_2) = G_{t_2,t_0}(\Omega_0).$$

Как видно, правые части этих соотношений равны для любых положений Ω_0 в фазовом пространстве. Мы можем поэтому убрать здесь индекс (0) и написать

$$G_{t_2,t_0}(\Omega) = G_{t_2 t_1}(G_{t_1,t_0}(\Omega)). \qquad (I.I2)$$

Это тождество справедливо во всем фазовом пространстве и притом для любых t_0, t_1, t_2. Возьмем, в частности,

$$t_2 = t_0\,, \quad t_1 = t\,.$$

Тогда, поскольку $G_{t_0,t_0}(\Omega) = \Omega$, из (I.I2) будем иметь

$$\Omega = G_{t_0,t}(G_{t,t_0}(\Omega)). \qquad (I.I3)$$

Так как t_0, t совершенно произвольны, мы можем провести в (I.I3) переобозначение: $t_0 \to t, \quad t \to t_0$.

Поэтому можем написать также

$$\Omega = G_{t,t_0}(G_{t_0,t}(\Omega)). \tag{I.14}$$

Анализируя полученные тождества (I.13), (I.14), убеждаемся, что преобразования G_{t,t_0}, $G_{t_0,t}$ взаимно обратны:

$$G_{t,t_0} = G^{-1}_{t_0,t} \quad ; \quad G_{t_0,t} = G^{-1}_{t,t_0}. \tag{I.15}$$

Отметив это, введем в начальный момент времени t_0 некоторое распределение вероятности в фазовом пространстве. Пусть $\mathcal{D}_0(\Omega)$ будет плотностью этого распределения, так что произведение

$$\mathcal{D}_0(\Omega)d\Omega = \mathcal{D}_0(q_1,\dots q_n; p_1,\dots p_n)dq_1\dots dq_n dp_1\dots dp_n$$

представляет вероятность того, что начальное состояние $\Omega = \Omega_0$ лежит в $6N$ -мерном бесконечно малом объеме $d\Omega$. В силу такого определения

$$\mathcal{D}_0(\Omega) \geq 0, \quad \int \mathcal{D}_0(\Omega)d\Omega = 1. \tag{I.16}$$

Возьмем какую-либо динамическую переменную:

$$A = A(\Omega).$$

Тогда на основе (I.11) ее значение в момент времени t будет равно

$$A_t = A(G_{t,t_0}(\Omega_0)), \tag{I.17}$$

и потому ее среднее значение будет представлено интегралом

$$\langle A_t \rangle = \int A(G_{t,t_0}(\Omega_0))\mathcal{D}_0(\Omega_0)d\Omega_0. \tag{I.18}$$

В связи с этим займемся рассмотрением интегралов вида[ж)]

$$\int F(G_{t,t_0}(\Omega_0))\mathcal{D}_0(\Omega_0)d\Omega_0 \ . \tag{I.19}$$

Учитывая тождество

$$F(G_{t,t_0}(\Omega_0)) = \int \delta(G_{t,t_0}(\Omega_0) - \Omega)F(\Omega)d\Omega,$$

в котором

$$\delta(\bar{\Omega} - \Omega) = \prod_{(1\le j\le n)} \delta(\bar{q}_j - q_j)\,\delta(\bar{p}_j - p_j) \ ,$$

мы можем представить интеграл (I.19) в виде

$$\int F(\Omega)\,\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)d\Omega \ ,$$

где

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega) = \int \delta(G_{t,t_0}(\Omega_0) - \Omega)\mathcal{D}_0(\Omega_0)\,d\Omega_0 . \tag{I.20}$$

В частности,

$$\mathcal{D}_{t_0,t_0}(\Omega) = \int \delta(\Omega_0 - \Omega)\mathcal{D}_0(\Omega_0)d\Omega_0 = \mathcal{D}_0(\Omega). \tag{I.21}$$

Таким образом, переименовав в (I.19) переменную интеграции $\Omega_0 \to \Omega$, убеждаемся, что

$$\int F(G_{t,t_0}(\Omega))\mathcal{D}_0(\Omega)d\Omega = \int F(\Omega)\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)d\Omega. \tag{I.22}$$

Найдем теперь удобное для нас выражение для

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega).$$

ж) При этом рассмотрении мы не будем принимать во внимание условие нормировки (I.16).

Для этого представим основные уравнения движения в сокращенном виде:

$$\frac{\partial \Omega}{d t} = \phi(t, \Omega), \tag{I.23}$$

где

$$\phi(t, \Omega) = \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots \frac{\partial H}{\partial p_n}; -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots - \frac{\partial H}{\partial q_n} \right\}. \tag{I.24}$$

Таким образом, на основании (I.II) получаем, что

$$\frac{\partial G_{t,t_0}(\Omega)}{\partial t} = \phi(t, G_{t,t_0}(\Omega_0)). \tag{I.25}$$

Следовательно, продифференцировав (I.20) по t, найдем

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega) =$$
$$= \int \phi(t, \Omega_1) \frac{\partial}{\partial \Omega_1} \delta(\Omega_1 - \Omega) \mathcal{D}_0(\Omega_0) d\Omega_0,$$

где для сокращения положено

$$\Omega_1 = G_{t,t_0}(\Omega_0).$$

Но

$$\phi(t, \Omega_1) \frac{\partial}{\partial \Omega_1} \delta(\Omega_1 - \Omega) = -\frac{\partial}{\partial \Omega} \phi(t, \Omega_1) \delta(\Omega_1 - \Omega) =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial \Omega} \phi(t, \Omega) \delta(\Omega_1 - \Omega),$$

и потому

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega) = -\frac{\partial}{\partial \Omega} \phi(t, \Omega) \int \delta(G_{t,t_0}(\Omega_0) - \Omega) \mathcal{D}_0(\Omega_0) d\Omega_0,$$

т.е.

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \Omega} \phi(t, \Omega) \mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega). \qquad (\dots)$$

Принимая во внимание (I.24), можем написать это уравнение в более раскрытой форме:

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = -\sum_{(1\le j\le n)} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_j}\left(\frac{\partial H}{\partial p_j}\mathcal{D}_{t,t_0}\right) - \frac{\partial}{\partial p_j}\left(\frac{\partial H}{\partial q_j}\mathcal{D}_{t,t_0}\right)\right\} .$$

Откуда, упрощая, получаем уравнение Лиувилля:

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = -\sum_{(1\le j\le n)} \left(\frac{\partial H}{\partial p_j}\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j}\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial p_j}\right) , \tag{I.27}$$

в котором

$$H = H(t, q_1, \dots q_n; p_1, \dots p_n) \tag{I.28}$$

и

$$\mathcal{D}_{t,t_0} = \mathcal{D}_0(q_1, \dots q_n; p_1, \dots p_n) = \mathcal{D}_0(\Omega). \tag{I.29}$$

Как видно из (I.27), если мы возьмем в качестве начальной функции

$$\mathcal{D}_0(\Omega) = 1 ,$$

то и

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega) = 1.$$

Подставив это выражение в (I.22), получим тождество

$$\int F(G_{t,t_0}(\Omega))\,d\Omega = \int F(\Omega)\,d\Omega . \tag{I.30}$$

Пусть $\mathcal{O}$ будет некоторой конечной областью фазового пространства. Возьмем в качестве F в равенстве (I.30) характеристическую функцию этой области, т.е. положим

$$F(\Omega) = 1, \quad \Omega \in \mathcal{O},$$

$$F(\Omega) = 0, \quad \Omega \,\overline{\in}\, \mathcal{O}.$$

Теперь, так как $G_{t_1,t}$ является преобразованием, обратным к преобразованию G_{t,t_1},

$$F(G_{t,t_1}(\Omega)) = 1, \quad \Omega \in G_{t_1,t}\,C,$$
$$F(G_{t,t_1}(\Omega)) = 0, \quad \Omega \bar{\in} G_{t_1,t}\,C.$$

Здесь $G_{t_1,t}\,C$ обозначает область фазового пространства, в которую переходит область C после преобразования $G_{t_1,t}$. Ясно теперь, что объем Лиувилля обеих областей C, $G_{t_1,t}\,C$ равен

$$\int\limits_{G_{t_1,t}C} d\Omega = \int\limits_{C} d\Omega, \qquad d\Omega = dq_1 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n.$$

Поскольку здесь t_1 и t произвольны, можем ввести переобозначение $t \to t_0$, $t \to t$ и написать также:

$$\int\limits_{G_{t,t_0}C} d\Omega = \int\limits_{C} d\Omega. \tag{I.31}$$

Но, как видно, $G_{t,t_0}\,C$ представляет область, которую будут занимать во время t те фазовые точки (и только те), которые в момент времени t_0 занимали область C.

Таким образом, равенство (I.31) представляет известную теорему о сохранении фазового объема Лиувилля при движении, характеризуемом уравнениями (I.I).

Положим теперь в равенстве (I.22)

$$F(\Omega) = 1.$$

Получим

$$\int \mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)\,d\Omega = \int \mathcal{D}_0(\Omega)\,d\Omega.$$

Отсюда, учитывая определение (I.20) функции $\mathcal{D}_{t,t_0}$ и принимая теперь во внимание условие (I.I6), найдем

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega) \geq 0, \qquad \int \mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)\, d\Omega = 1. \tag{I.32}$$

Но на основании упоминавшихся равенств (I.I8), (I.22) можем написать

$$\langle A \rangle_t = \int A\{G_{t,t_0}(\Omega)\}\mathcal{D}_0(\Omega)\, d\Omega = \int A(\Omega)\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)\, d\Omega. \tag{I.33}$$

Видим, таким образом, что функция $\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)$ представляет распределение вероятности в момент времени t .

Как уже отмечалось, она удовлетворяет уравнению Лиувилля (I.27) и начальному условию (I.29).

Вводя классические скобки Пуассона

$$[A, B] = \sum_{(1 \leq j \leq n)} \left\{ \frac{\partial A}{\partial q_j} \frac{\partial B}{\partial p_j} - \frac{\partial A}{\partial p_j} \frac{\partial B}{\partial q_j} \right\} \tag{I.34}$$

для двух произвольных функций $A = A(\Omega)$, $B = B(\Omega)$ точки фазового пространства, можем представить уравнение Лиувилля в форме

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = [H; \mathcal{D}_{t,t_0}]. \tag{I.35}$$

Возьмем теперь равенство (I.30) и положим в нем

$$F(\Omega) = A(\Omega)\mathcal{D}_0\{G_{t_0 t}(\Omega)\}.$$

Тогда

$$F\{G_{t,t_0}(\Omega)\} = A\{G_{t,t_0}(\Omega)\}\mathcal{D}_0(\Omega),$$

и потому

$$\int A(G_{t,t_0}(\Omega))\mathcal{D}_0(\Omega)\, d\Omega = \int A(\Omega)\mathcal{D}_0(G_{t_0,t}(\Omega))\, d\Omega \tag{I.36}$$

или, принимая во внимание (I.32), напишем, что

$$\int A(\Omega)\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)d\Omega = \int A(\Omega)\mathcal{D}_0(G_{t_0,t}(\Omega))d\Omega \,.$$

Ввиду произвольности функции $A(\Omega)$ отсюда заключим, что

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega)=\mathcal{D}_0(G_{t_0,t}(\Omega)). \tag{I.37}$$

Рассмотрим линейный оператор S_{t,t_0}, преобразующий произвольную функцию динамического состояния $f(\Omega)$ в функцию

$$S_{t,t_0} f(\Omega) = f(G_{t,t_0}(\Omega)).$$

Мы видим тогда, что

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(\Omega) = S_{t_0,t}\, \mathcal{D}_0(\Omega)\,. \tag{I.38}$$

Динамическая же переменная в момент времени t

$$A(G_{t,t_0}(\Omega))$$

будет представлена в виде

$$S_{t,t_0} A(\Omega). \tag{I.38'}$$

Приняв во внимание (I.I2), имеем

$$S_{t_2,t_0} = S_{t_2,t_1} S_{t_1,t_0}\,, \tag{I.39}$$

а из (I.I5) найдем

$$S_{t,t_0} = S^{-1}_{t_0,t}\,;\quad S_{t_0,t} = S^{-1}_{t,t_0}\,. \tag{I.40}$$

Запишем еще уравнение (I.27) в форме

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = -\mathcal{L}_t\mathcal{D}_{t,t_0}\,;\ \mathcal{D}_{t,t_0}=\mathcal{D}_0 \text{ для } \quad t=t_0, \tag{I.4I}$$

где

$$\mathcal{L}_t = \sum_{(1\le j\le n)} \left\{ \frac{\partial H(t,\Omega)}{\partial p_j}\frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{\partial H(t,\Omega)}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial p_j} \right\}. \tag{I.42}$$

Отметим еще, что если мы введем в пространство функций $f(\Omega)$ скалярное произведение, положив

$$(f_1, f_2) = \int f_1^*(\Omega) f_2(\Omega) d\Omega ,$$

то оператор $\mathcal{L}_t$ будет антиэрмитовым (антисамосопряженным).

Действительно, интегрируя по частям,

$$\int f_1^*(\Omega) \sum_{(1 \le j \le n)} \left\{ \frac{\partial H(t,\Omega)}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{\partial H(t,\Omega)}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right\} f_2(\Omega) d\Omega =$$

$$= -\int f_2(\Omega) \sum_{(1 \le j \le n)} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_j} \frac{\partial H(t,\Omega)}{\partial p_j} f_1^*(\Omega) - \frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial H(t,\Omega)}{\partial q_j} f_1^*(\Omega) \right\} d\Omega =$$

$$= -\int f_2(\Omega) \left\{ \mathcal{L}_t f_1^*(\Omega) \right\} d\Omega ,$$

т.е.

$$(f_1, \mathcal{L}_t f_2) = -(\mathcal{L}_t f_1, f_2)$$

или

$$\mathcal{L}_t^+ = -\mathcal{L}_t . \qquad (I.43)$$

Поэтому уравнение (I.4I), описывающее эволюцию плотности распределения вероятности в классической механике, имеет некоторую формальную аналогию с волновым уравнением квантовой механики:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{i}{\hbar} H \Psi ,$$

где также

$$\left(\frac{i}{\hbar} H\right)^+ = -\frac{i}{\hbar} H ,$$

а оператор S имеет аналогию с оператором, характеризующим временную эволюцию волновой функции.

Разумеется, здесь речь идет лишь о чисто формальной математической аналогии, поскольку физический смысл Ψ и $\mathcal{D}$ совершенно различен. Тем не менее этой аналогией можно восползоваться для перенесения некоторых методов квантовой механики на случай исследования эволюции $\mathcal{D}$ для классических систем.

Заметим, что на такого рода аналогию было уже давно обращено внимание.

Укажем еще на одно положение, вытекающее из уравнения (I.4I), а именно, заметим, что если Λ есть некоторый линейный оператор, коммутирующий с $\mathcal{L}_t$:

$$\mathcal{L}_t \Lambda = \Lambda \mathcal{L}_t , \tag{I.44}$$

то тогда из соотношения

$$\Lambda \mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_0 \tag{I.45}$$

будет следовать, что и для любого t

$$\Lambda \mathcal{D}_{t,t_0} = \mathcal{D}_{t,t_0} . \tag{I.46}$$

Действительно, из (I.44) имеем

$$\frac{\partial \Lambda \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = - \mathcal{L}_t \Lambda \mathcal{D}_{t,t_0} ,$$

и потому

$$\frac{\partial (\mathcal{D}_{t,t_0} - \Lambda \mathcal{D}_{t,t_0})}{\partial t} = - \mathcal{L}_t \left(\mathcal{D}_{t,t_0} - \Lambda \mathcal{D}_{t,t_0} \right).$$

С другой стороны, из (I.45) мы видим, что

$$\mathcal{D}_{t,t_0} - \Lambda \mathcal{D}_{t,t_0} = 0 \qquad \text{при } t = 0 .$$

Отсюда и вытекает справедливость сделанного утверждения.

Утверждение это имеет приложение к установлению свойств симметрии функции $\mathcal{D}_{t,t_0}$.

Возьмем случай, когда рассматриваемая динамическая система состоит из N одинаковых точечных частиц. Положим

$$\Omega = (\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

$$\mathbf{q} = (\ldots \vec{q}_j \ldots); \mathbf{p} = (\ldots \vec{p}_j \ldots); \quad j = 1, \ldots N,$$

где $\vec{q}_j$, $\vec{p}_j$ – трехмерные векторы, определяющие положение и импульс j -той частицы; пара векторов $(\vec{q}_j , \vec{p}_j)$, таким образом, характеризует динамическое состояние j -той частицы.

Пусть P обозначает любую перестановку между N трехмерными векторами. Ясно тогда, что действие линейного оператора

$$\Lambda f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = f(P\mathbf{q}, P\mathbf{p}) \tag{I.47}$$

сводится лишь к изменению нумерации частиц. Ввиду идентичности частиц изменение их нумерации не может влиять на такую физическую величину, как гамильтониан системы:

$$H(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

Имеем поэтому

$$H(t, P\mathbf{q}, P\mathbf{p}) = H(t, \mathbf{q}, \mathbf{p}). \tag{I.48}$$

Далее из (I.42) получим

$$\mathcal{L}_t = \sum_{(1 \le j \le n)} \left\{ \frac{\partial H(t,\mathbf{q},\mathbf{p})}{\partial \vec{p}_j} \frac{\partial}{\partial \vec{q}_j} - \frac{\partial H(t,\mathbf{q},\mathbf{p})}{\partial \vec{q}_j} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_j} \right\}. \tag{I.49}$$

Таким образом, очевидно, что если мы сначала изменим нумерацию частиц в какой-то функции $f(\mathbf{q},\mathbf{p})$, а потом приложим оператор $\mathcal{L}_t$, то тот же результат получим, если мы сначала приложим к $f(\mathbf{q},\mathbf{p})$ оператор $\mathcal{L}_t$, а потом уже произведем то же изменение нумерации индексов.

Иначе говоря,

$$\mathcal{L}_t \Lambda f(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \Lambda \mathcal{L}_t f(\mathbf{q},\mathbf{p}),$$

т.е. операторы $\mathcal{L}_t$ и Λ коммутируют.

Редактор К.Н.Зрелова. Макет Р.Д.Фоминой.
Набор В.С.Румянцевой, Н.И.Коротковой.

Подписано в печать 09.02.82.
Формат 60х90/16. Офсетная печать. Уч.-изд.листов 0,74.
Тираж 360. Заказ 30769.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.
Дубна Московской области.

Тогда, как видно из (I.42), (I.49), линейный оператор также не зависит от t :

$$\mathcal{L}_t = \mathcal{L} \, , \tag{I.52}$$

и уравнение (I.4I) дает

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = - \mathcal{L} \mathcal{D}_{t,t_0} \, ,$$

откуда

$$\mathcal{D}_{t,t_0} = e^{-(t-t_0)\mathcal{L}} \mathcal{D}_0 \, .$$

Таким образом,

$$S_{t_0,t} = e^{-(t-t_0)\mathcal{L}} \, .$$

Как видно, в данной ситуации оператор эволюции зависит от t, t_0 лишь через посредство разности $t-t_0$, что совершенно естественно, поскольку ввиду отсутствия явной зависимости гамильтониана H от t уравнения движения оказываются инвариантными по отношению к временным трансляциям:

$$t \to t + \tau \, ,$$

так что начальный момент времени ничем не выделен.

Условимся считать, что в начальный момент времени $t=0$, и напишем оператор эволюции в виде

$$S_t = e^{t\mathcal{L}} . \tag{I.53}$$

Тогда

$$\mathcal{D}_t = S_{-t} \mathcal{D}_0 = e^{-t\mathcal{L}} \mathcal{D}_0 \, . \tag{I.54}$$

Аналогично динамическую переменную в момент времени t

$$A(\Omega(t)) = A_t(\Omega)$$

можем представить в форме

$$A_t(\Omega) = S_t A(\Omega) = e^{t\mathcal{L}} A(\Omega) \, . \tag{I.55}$$

Откуда следует, что

$$\frac{\partial A_t}{\partial t} = \mathcal{L} A_t \tag{I.56}$$

или, учитывая форму (I.42), (I.49) оператора $\mathcal{L}$,

$$\frac{\partial A_t}{\partial t} = [A_t ; H]. \tag{I.57}$$

Теперь равенство (I.33) дает

$$< A >_t = \int A_t(\Omega) \mathcal{D}(\Omega) d\Omega = \int A(\Omega) \mathcal{D}_t(\Omega) d\Omega . \tag{I.58}$$

Возьмем в качестве примера динамическую систему из N одинаковых одноатомных молекул. Обычной моделью такой системы является система N "материальных точек" с кинетической энергией

$$\frac{1}{2m} \sum_{(1 \le j \le N)} \vec{P}_j^{\,2} \tag{I.59}$$

и потенциальной энергией бинарного взаимодействия:

$$\sum_{(1 \le j_1 < j_2 \le N)} \phi(\vec{q}_{j_1} - \vec{q}_{j_2}), \qquad \phi(\vec{q}) = \phi(-\vec{q}), \tag{I.59'}$$

где

$$\phi(\vec{q}) = \phi(|\vec{q}|)$$

– радиально симметричная функция, характеризующая взаимодействие пары частиц.

Чтобы учесть, что частицы данной динамической системы должны постоянно находиться в некотором конечном пространственном объеме, можно ввести "потенциальный барьер".

Введем потенциал $U(\vec{q})$, равный нулю внутри V, за исключением узкой пограничной полосы, и быстро приближающийся к

$$U(\vec{q}) \to +\infty$$

при стремлении $\vec{q}$ к границе области V .

Тогда доввецение в гамильтониан дополнительного члена

$$\sum_{(1 \le j \le N)} U(\vec{q}_j) \tag{I.60}$$

гарантирует нам, что частицы, находящиеся в объеме V, не выйдут из него. Кроме того, движение частиц внутри V, за исключением упоминавшейся узкой приграничной области, будет таким же, как движение, характеризуемое гамильтонианом, состоящим только из суммы кинетической энергии (I.59) и потенциальной энергии взаимодействия (I.59').

С учетом дополнительной потенциальной энергии (I.60) полный гамильтониан системы примет вид

$$H = \sum_{(1 \le j \le N)} \left\{ \frac{\vec{P}_j^2}{2m} + U(\vec{q}_j) \right\} + \sum_{(1 \le j_1 < j_2 \le N)} \Phi(\vec{q}_{j_1} - \vec{q}_{j_2}), \tag{I.61}$$

и потому

$$\mathcal{L} = \sum_{(1 \le j \le N)} \left(\frac{\vec{P}_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_j} - \frac{\partial U(\vec{q}_j)}{\partial \vec{q}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{P}_j} \right) +$$

$$+ \sum_{(1 \le j_1 < j_2 \le N)} \frac{\partial \Phi(\vec{q}_{j_1} - \vec{q}_{j_2})}{\partial \vec{q}_{j_1}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{P}_{j_2}} - \frac{\partial}{\partial \vec{P}_{j_1}} \right). \tag{I.62}$$

Ясно, что такой гамильтониан (I.61) инвариантен по отношению к изменению знака всех импульсов:

$$H(q, p) = H(q, -p) \tag{I.63}$$

Покажем, что для динамических систем с гамильтонианом, удовлетворяющим условию (I.63), имеет место так называемое свойство обратимости. Действительно, из (I.63) следует тождество

$$\mathcal{L} f(q, -p) = -\left\{ \mathcal{L} f(q, p) \right\}_{p \to -p}.$$

Поэтому, совершив в формуле (I.54) преобразование

$$\mathbf{p} \to -\mathbf{p} \quad ; \quad t \to -t ,$$

найдем

$$\mathcal{D}_{-t} (\mathbf{q}, -\mathbf{p}) = e^{-t\mathcal{L}} \mathcal{D}_0 (\mathbf{q}, -\mathbf{p}). \tag{I.64}$$

Следовательно, если $\mathcal{D}_t (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ является решением уравнения Лиувилля:

$$\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = \mathcal{L} \mathcal{D}_t ,$$

то, обратив знаки у всех импульсов и у времени:

$$\mathcal{D}_{-t} (\mathbf{q}, -\mathbf{p}),$$

мы опять получим решение этого уравнения. Это и есть свойство обратимости.

Свойством обратимости, разумеется, будут обладать и индивидуальные движения в фазовом пространстве, поскольку из уравнений Гамильтона вытекает, что если

$$\Omega (t) = \{\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)\}$$

представляет их решение, то и "обращенное" решение

$$\bar{\Omega} (t) = \{\mathbf{q}(-t), -\mathbf{p}(-t)\}$$

также удовлетворяет уравнениям Гамильтона.

§ 2. Уравнение Лиувилля в квантовой механике

В этом параграфе мы перейдем к обобщению понятия функции распределения вероятности в фазовом пространстве и соответствующих уравнений Лиувилля для динамических систем квантовой механики /2/.

Выберем какое-либо представление волновых функций для рассматриваемой динамической системы:

$$\varphi = \varphi (X), \tag{2.1}$$

в котором скалярное произведение имеет вид

$$(\varphi_1, \varphi_2) = \int \overset{*}{\varphi}_1(X)\varphi_2(X)dX \ . \tag{2.2}$$

В данном представлении X может быть совокупностью непрерывных и дискретных переменных.

Интеграл

$$\int \ldots dX \tag{2.3}$$

обозначает здесь интеграцию по всем допустимым значениям непрерывных переменных и суммирование по всем возможным значениям дискретных переменных. Пусть мы имеем, например, систему, состоящую из N идентичных частиц.

В этом случае можем принять

$$X = (x_1, \ldots x_N) \ , \tag{2.4}$$

где x_j обозначает совокупность пространственных декартовых координат и дополнительных квантовых чисел для j-той частицы:

$$x_j = (q_j, \nu_j); \quad q_j = \vec{q}_j = (q_j^{(1)}, q_j^{(2)}, q_j^{(3)}) \ , \tag{2.5}$$

где $q_j^{(\alpha)} (\alpha = 1, 2, 3)$ – декартовы координаты, а ν_j – дискретные квантовые числа, соответствующие "внутренним степеням свободы" частицы.

В обычно рассматриваемых простейших моделях динамических систем такие внутренние степени свободы частицы учитываются лишь заданием определенного спина и в качестве ν берется его проекция на "ось z ".

В этом случае, следовательно, для частиц со спином 1/2 можно принять

$$y = \pm \frac{1}{2},$$

для частиц со спином 1

$$y = -1, 0, 1$$

и т.д.

Для частиц со спином 0 – для бесспиновых частиц – y вообще не вводится и для них

$$x = q.$$

В рассматриваемом случае представления (2.4) интеграл (2.3) раскрывается в виде

$$\int \ldots dX = \int \ldots dx_1 \ldots dx_N , \qquad (2.6)$$

причем интегрирование по x_j обозначает интегрирование по $\vec{q}_j$ вместе с суммированием по y_j :

$$\int \ldots dx = \sum_{(y)} \int \ldots d\vec{q} \, . \qquad (2.7)$$

В более общем случае, когда динамическая система состоит из S разных сортов идентичных частиц, можем использовать представление

$$X = (\ldots x_{j,a} \ldots) ; \quad \begin{array}{l} j = 1, \ldots N_a \, , \\ a = 1, \ldots S \, , \end{array} \qquad (2.8)$$

в котором индекс j определяет номер частицы, принадлежащей к одному данному сорту, а индекс a указывает на номер этого сорта.

Интеграция по X определяется аналогично (2.6). Скажем еще несколько слов о матричном X– представлении динамических переменных, выражаемых линейными операторами, действующими на волновые функции (2.I).

Пусть $A(X,X')$ будет таким представлением для некоторого линейного оператора A.

Тогда, по определению,

$$(A\varphi)_X = \int A(X,X')\varphi(X')dX' \qquad (2.9)$$

и

$$Sp A = \int A(X,X)dX \, . \qquad (2.10)$$

Отметив это, возвратимся теперь к основному уравнению динамической системы (I.6), взяв сперва общую ситуацию, когда гамильтониан системы может зависеть явно от времени.

Его X -представление

$$H(t,X,X')$$

будет тогда[*] функцией X, X', t, и уравнение (I.6) может быть написано в виде

$$i\hbar\frac{d\varphi(t,X)}{dt} = \int H(t,X,X')\varphi(t,X')dX' . \qquad (2.12)$$

При этом в силу самосопряженности оператора H имеем для его матричного представления

$$\overset{*}{H}(t,X,X') = H(t,X',X). \qquad (2.13)$$

---

[*] Заметим, что, как и для классической механики, в случае, если рассматриваемая динамическая система изолирована от внешних влияний, гамильтониан H не зависит явно от времени, и поэтому его X -представление будет функцией лишь X и X':

$$H(X,X'). \qquad (2.11)$$

Для определения $\psi(t,X)$ надо задать ее выражение в некоторый начальный момент времени t_0 :

$$\psi(t,X)=\psi(X) \qquad \text{при} \quad t=t_0 . \tag{2.14}$$

Тогда, как видно, при данной $\psi(X)$ волновая функция в момент времени t будет зависеть также и от t_0 :

$$\psi(t,X)=\psi(t,t_0,X). \tag{2.15}$$

Обратим внимание, что поскольку уравнение Шредингера сохраняет норму волновой функции, то, если $\psi(X)$ нормирована на единицу:

$$\int \overset{*}{\psi}(X)\psi(X)\,dX=1,$$

$\psi(t,t_0,X)$ также будет нормирована на единицу.

Пусть A будет некоторой динамической переменной, не зависящей явно от времени, обозначим ее X - представление через $A(X,X')$.

Тогда ее среднее значение в момент времени t в состоянии, которое в начальный момент времени характеризовалось волновой функцией (2.14), нормированной на единицу, будет в соответствии с (1.8) следующим:

$$\langle A\rangle_t=\int \overset{*}{\psi}(t,t_0,X)A(X,X')\psi(t,t_0,X')\,dX\,dX'. \tag{2.16}$$

Но, как уже ранее отмечалось, для динамических систем с громадным числом степеней свободы, обычно рассматриваемых в статистической механике, исследование эволюции волновой функции ψ_{t,t_0} совершенно нереально – здесь необходим статистический подход.

Для того, чтобы его сформулировать, возьмем в начальный момент времени t_0 какой-то ансамбль возможных динамических состояний нашей системы, характеризуемых нормированными волновыми функциями $\varphi(X)$, и введем в нем некоторое распределение вероятности.

В таком ансамбле среднее значение динамической переменной A в момент времени t будет на основании (2.16) равно выражению

$$\langle A\rangle_t = \int A(X,X')\,\overline{\overset{*}{\varphi}(t,t_0 X)\,\varphi(t,t_0,X')}\,dX\,dX' , \qquad (2.17)$$

в котором черта сверху указывает на статистическое усреднение по этому ансамблю начальных волновых функций $\psi(X)$ с заданным распределением вероятности.

Пусть, например, множество допустимых состояний в момент времени t_0 представляется (нормированными) функциями

$$\ldots\ \psi_n(X)\ \ldots,$$

а вероятность n-го состояния равна w_n.

Тогда

$$\overline{\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X)\,\varphi(t,t_0 X')} = \sum_{(n)} w_n \overset{*}{\psi}_n(t,t_0 X)\,\psi_n(t,t_0 X') , \qquad (2.18)$$

где $\psi_n(t,t_0,X)$ есть решение уравнения (2.12), соответствующее начальной функции

$$\psi(X) = \psi_n(X).$$

Здесь, разумеется,

$$w_n \geq 0 , \sum_{(n)} w_n = 1 . \qquad (2.19)$$

Построим функции

$$\mathcal{D}_0(X,X') = \overline{\overset{*}{\varphi}(X')\,\varphi(X)} ,$$

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(X,X') = \overline{\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X')\,\varphi(t,t_0,X)} . \qquad (2.20)$$

Отсюда

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(X,X')=\mathcal{D}_0(X,X') \qquad \text{при } t=t_0, \tag{2.21}$$

а из (2.17) следует, что

$$\langle A\rangle_t=\int A(X,X')\mathcal{D}_{t,t_0}(X',X)\,dX\,dX'. \tag{2.22}$$

Условимся рассматривать функции (2.20) как X -представления статистических операторов $\mathcal{D}_0$, $\mathcal{D}_{t,t_0}$.

Напомним, что понятие статистического оператора было введено впервые в квантовую механику фон Нейманом. С помощью статистического оператора (2.22) можем записать в форме

$$\langle A\rangle_t = Sp\,A\mathcal{D}_{t,t_0}. \tag{2.23}$$

Как видно, статистический оператор полностью характеризует рассматриваемый статистический ансамбль в том смысле, что с его помощью мы можем определять среднее значение любой динамической переменной A для произвольного момента времени t.

Отметим несколько общих свойств статистического оператора.

Заметим прежде всего, что из самого его определения (2.20) сразу же следует, что

$$\mathcal{D}^*_{t,t_0}(X,X')=\overline{\varphi(t,t_0,X')\,\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X)}=\mathcal{D}_{t,t_0}(X',X).$$

Таким образом, статистический оператор является эрмитовым:

$$\mathcal{D}^+_{t,t_0}=\mathcal{D}_{t,t_0}. \tag{2.24}$$

Имеем далее

$$\int \mathcal{D}_{t,t_0}(X,X)dX = \int \overline{\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X)\,\varphi(t,t_0,X)}dX .$$

Но

$$\int \overset{*}{\varphi}(t,t_0,X)\,\varphi(t,t_0,X)\,dX = 1 ,$$

а потому и среднее значение этого интеграла равно 1. Получаем, следовательно,

$$Sp\,\mathcal{D}_{t,t_0} = 1 . \qquad (2.25)$$

Рассмотрим еще произвольную комплекснозначную функцию $h(X)$.

Имеем, опять благодаря (2.20),

$$(h, \mathcal{D}_{t,t_0} h) = \int h^*(X)\mathcal{D}_{t,t_0}(X,X')\,h(X')\,dX\,dX' =$$

$$= \overline{\left\{ \int h^*(X)\,\varphi(t,t_0,X)dX \cdot \int h(X')\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X')dX' \right\}} =$$

$$= \overline{\left| \int h^*(X)\,\varphi(t,t_0,X)\,dX \right|^2} \geq 0 .$$

Поэтому эрмитовый оператор $\mathcal{D}_{t,t_0}$ будет положительным:

$$\mathcal{D}_{t,t_0} \geq 0. \qquad (2.26)$$

Подчеркнем, что это неравенство понимается как операторное неравенство, выражающее положительность скалярного произведения $(h, \mathcal{D}_{t,t_0} h)$ при любом h. Отсюда никоим образом не следует положительность функций (2.20), дающих X -представление статистического оператора. Значения этих функций при $X = X'$ могут быть даже комплексными числами.

Перейдем теперь к выводу уравнения, определяющего временную эволюцию статистического оператора.

Будем исходить из уравнения Шредингера, которое представим в форме

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(t,t_0,X)}{\partial t} = \int H(t,X,X'')\varphi(t,t_0,X'')dX''.$$

Взяв сопряженное уравнение и переобозначив X через X', найдем

$$i\hbar \frac{\partial \overset{*}{\varphi}(t,t_0,X')}{\partial t} = -\int \overset{*}{H}(t,X',X'')\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X'')dX'' =$$

$$= -\int H(t,X'',X')\overset{*}{\varphi}(t,t_0X'')dX''.$$

Поэтому

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(t,t_0,X)\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X')}{\partial t} =$$

$$= \int H(t,X,X'')\varphi(t,t_0,X'')dX''\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X') -$$

$$-\int \varphi(t,t_0,X)\overset{*}{\varphi}(t,t_0,X'')H(t,X'',X')dX''.$$

Откуда, производя усреднение по статистическому ансамблю, будем иметь

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}(X,X')}{\partial t} = \int H(t,X,X'')\mathcal{D}_{t,t_0}(X'',X')dX'' - \tag{2.27}$$

$$-\int \mathcal{D}_{t,t_0}(X,X'')H(t,X'',X')dX''$$

или, переходя к операторной форме,

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = H_t\,\mathcal{D}_{t,t_0} - \mathcal{D}_{t,t_0}H_t. \tag{2.28}$$

Введем квантовые скобки Пуассона:

$$[A,B] = \frac{AB-BA}{i\hbar}. \tag{2.29}$$

Тогда уравнение (2.28) может быть записано в форме уравнения Лиувилля:

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{t,t_0}}{\partial t} = [H_t ; \mathcal{D}_{t,t_0}], \tag{2.30}$$

аналогичного уравнению Лиувилля (I.35) для случая классической механики.

Обратим также внимание на формулы (2.22), (2.25), (2.26) и соответствующие им классические формулы (I.33), (I.32). Видим, таким образом, что статистический оператор фон Неймана действительно является естественным квантовым аналогом классической функции распределения.

Введем теперь оператор U_{t,t_0}, определяемый уравнением

$$i\hbar \frac{d U_{t,t_0}}{dt} = H_t \cdot U_{t,t_0} \tag{2.31}$$

и начальным условием

$$U_{t,t_0} = 1 \quad \text{при} \quad t = t_0 . \tag{2.32}$$

Подчеркнем, что мы всегда будем обозначать в дальнейшем, как и в (2.32), единичный оператор арифметическим символом 1, поскольку это не приведет к недоразумениям.

Установим сейчас ряд основных свойств операторов U. Прежде всего помножим обе части уравнения (2.31) справа на U_{t_0,t_1}, где t_1 – произвольно фиксированный момент времени. Видим тогда, что произведение

$$V_t = U_{t,t_0} U_{t_0,t_1}$$

удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{d V_t}{dt} = H_t V_t \tag{2.33}$$

и, кроме того, на основании (2.32)

$$V_t = U_{t_0, t_1} \qquad \text{при} \qquad t = t_0 \ . \tag{2.34}$$

Ясно, однако, что уравнению (2.33) и начальному условию (2.34) удовлетворяет оператор

$$U_{t, t_1} \ .$$

Поэтому имеем тождественно

$$U_{t, t_0} U_{t_0, t_1} = U_{t, t_1} \ . \tag{2.35}$$

Взяв здесь, в частности, $t_1 = t$, получим

$$U_{t, t_0} U_{t_0, t} = 1 \ ,$$

так что

$$U_{t_0, t} = U^{-1}_{t, t_0} \ . \tag{2.36}$$

Отметив это, возвратимся к уравнению (2.31) и совершим в нем операцию эрмитового самосопряжения. Тогда, учитывая самосопряженность гамильтониана, найдем

$$-i\hbar \frac{d \overset{+}{U}_{t,t_0}}{dt} = \overset{+}{U}_{t,t_0} H_t . \tag{2.37}$$

Но из (2.31), (2.37) следует, что

$$i\hbar \frac{d \overset{+}{U}_{t,t_0} U_{t,t_0}}{dt} = -\overset{+}{U}_{t,t_0} H_t U_{t,t_0} + \overset{+}{U}_{t,t_0} H_t U_{t,t_0} = 0 \ ,$$

т.е. что произведение

$$\overset{+}{U}_{t,t_0} U_{t,t_0}$$

не зависит от t. С другой стороны, в силу начального условия (2.32) это произведение при $t = t_0$ равно единичному оператору. Поэтому для всех моментов времени t сохраняется равенство

$$\overset{+}{U}_{t,t_0} U_{t,t_0} = 1 \ , \tag{2.38}$$

показывающее, что операторы

$$U_{t,t_0}$$

являются унитарными.

Благодаря свойству унитарности (2.38) имеем

$$\overset{+}{U}_{t,t_0} = U^{-1}_{t,t_0}$$

и, следовательно, ввиду (2.36) получаем

$$\overset{+}{U}_{t,t_0} = U_{t_0,t}. \tag{2.39}$$

Таким образом, переход от U к эрмитово сопряженному $\overset{+}{U}$ эквивалентен перестановке $t \rightleftarrows t_0$ "начального" и "конечного" времен.

Займемся далее уравнением (2.28). Приняв во внимание также уравнения (2.31), (2.37), найдем

$$i\hbar \frac{d}{dt}\left(\overset{+}{U}_{t,t_0} \mathcal{D}_{t,t_0} U_{t,t_0} \right) = i\hbar \frac{d\overset{+}{U}_{t,t_0}}{\partial t} \mathcal{D}_{t,t_0} U_{t,t_0} +$$

$$+ \overset{+}{U}_{t,t_0} i\hbar \frac{d\mathcal{D}_{t,t_0}}{dt} U_{t,t_0} + \overset{+}{U}_{t,t_0} \mathcal{D}_{t,t_0} i\hbar \frac{dU_{t,t_0}}{dt} =$$

$$= - \overset{+}{U}_{t,t_0} H_t \mathcal{D}_{t,t_0} U_{t,t_0} + \overset{+}{U}_{t,t_0} (H_t \mathcal{D}_{t,t_0} - \mathcal{D}_{t,t_0} H_t) U_{t,t_0} +$$
$$+ \overset{+}{U}_{t,t_0} \mathcal{D}_{t,t_0} H_t U_{t,t_0} = 0 .$$

Отсюда видим, что произведение

$$\overset{+}{U}_{t,t_0} \mathcal{D}_{t,t_0} U_{t,t_0}$$

не зависит от t. Но в силу начальных условий это произведение при $t = t_0$ равно $\mathcal{D}_0$. Поэтому

$$\overset{+}{U}_{t,t_0} \mathcal{D}_{t,t_0} U_{t,t_0} = \mathcal{D}_0 .$$

Умножая это равенство слева на U_{t,t_0}, а справа на $\overset{+}{U}_{t,t_0}$, получим благодаря унитарности операторов U

$$\mathcal{D}_{t,t_0} = U_{t,t_0} \mathcal{D}_0 \overset{+}{U}_{t,t_0} . \qquad (2.40)$$

Подставив это выражение в формулу (2.23) для среднего значения динамической переменной A в момент времени t, будем иметь

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_t &= Sp\, A U_{t,t_0} \mathcal{D}_0 \overset{+}{U}_{t,t_0} = Sp\, \overset{+}{U}_{t,t_0} A U_{t,t_0} \mathcal{D}_0 = \\ &= Sp\, A_{t,t_0} \mathcal{D}_0 = Sp\, A \mathcal{D}_{t,t_0} , \end{aligned} \qquad (2.41)$$

где

$$A_{t,t_0} = \overset{+}{U}_{t,t_0} A U_{t,t_0} \qquad (2.42)$$

или благодаря (2.39)

$$A_{t,t_0} = U_{t_0,t} A \overset{+}{U}_{t_0,t} . \qquad (2.43)$$

Как видно, равенство (2.41) является квантовым аналогом классического равенства (1.33). Отметим также, что, как показывают соотношения (2.40), (2.43), выражения статистического оператора и динамической переменной через их начальные значения получаются одно из другого перестановкой $t \rightleftarrows t_0$ точно так же, как это имеет место и для соответствующих классических формул (1.38), (1.38').

Перейдем теперь к указанию на специфически квантовые свойства статистических операторов. Как уже отмечалось, $\mathcal{D}_0$ является самосопряженным положительным оператором с единичным шпуром. Возьмем полную ортонормированную систему φ_n :

$$(\varphi_n, \varphi_m) = \delta(n-m) = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$

собственных векторов для $\mathcal{D}_0$:

$$\rho_n \varphi_n = \mathcal{D}_0 \varphi_n . \qquad (2.44)$$

Здесь

$$\rho_n \geq 0\,;\ \sum_{(n)} \rho_n = 1 \tag{2.45}$$

ввиду положительности оператора $\mathcal{D}_0$ и единичности его шпура. Из (2.44) получим, в частности,

$$\rho_n \overset{*}{\varphi}_n = \overset{*}{\varphi}_n \mathcal{D}_0$$

или, переходя к X -представлению,

$$\rho_n \overset{*}{\varphi}_n (X') = \int \overset{*}{\varphi}_n (X'') \mathcal{D}_0 (X'', X')\, dX''. \tag{2.46}$$

Отметив это, разложим представление

$$\mathcal{D}_0 (X, X')$$

статистического оператора как функцию X в ряд по ортонормированной системе $\varphi_n(X)$.

Найдем

$$\mathcal{D}_0 (X, X') = \sum_{(n)} \varphi_n (X) \int \overset{*}{\varphi}_n (X'') \mathcal{D}_0 (X'', X')\, dX'',$$

откуда благодаря (2.46) получим

$$\mathcal{D}_0 (X, X') = \sum_{(n)} \rho_n \varphi_n (X) \overset{*}{\varphi}_n (X'). \tag{2.47}$$

Как видно, суммирование здесь мы можем распространить лишь по тем n, для которых

$$\rho_n > 0. \tag{2.48}$$

Воспользовавшись формулой (2.40), можем заметить отсюда, что

$$\mathcal{D}_{t, t_0} (X, X') = \sum_{(n)} \rho_n \varphi_n (t, t_0, X) \overset{*}{\varphi}_n (t, t_0, X'), \tag{2.49}$$

где

$$\varphi_n (t, t_0, X) = (U_{t, t_0} \varphi_n)_X. \tag{2.50}$$

Ввиду унитарности операторов U ясно, что система функций (2.50) также будет ортонормированной:

$$\int \varphi_n^*(t,t_0,X)\,\varphi_m(t,t_0X)\,dX = (U_{t,t_0}\varphi_n, U_{t,t_0}\varphi_m) =$$
$$= (\overset{+}{U}_{t,t_0} U_{t,t_0}\varphi_n, \varphi_m) = (\varphi_n, \varphi_m) = \delta(n-m).$$

Далее, из определения операторов U следует, что эти волновые функции удовлетворяют уравнению Шредингера (2.12)

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_n(t,t_0,X)}{\partial t} = \int H(t,X,X')\,\varphi_n(t,t_0X')\,dX' \qquad (2.51)$$

и начальному условию

$$\varphi_n(t,t_0,X) = \varphi_n(X) \qquad \text{при} \qquad t = t_0. \qquad (2.52)$$

Сравнивая (2.49) с (2.18), (2.20), заметим, что выражение (2.49) статистического оператора соответствует случаю, когда ансамбль возможных состояний в начальный момент времени t_0 представляется ортонормированными волновыми функциями φ_n, причем вероятность состояния φ_n равна ρ_n.

Обратим здесь внимание на то, что хотя мы можем определить статистический ансамбль, взяв в качестве возможных состояний в момент t_0 состояния, характеризуемые нормированными, но неортогональными функциями $\psi_n(X)$ (см. формулу (2.19)), и даже взять не обязательно дискретное множество таких функций, задав на нем лишь вероятностную меру и воспользовавшись выражением (2.20), тем не менее такой ансамбль будет эквивалентен статистическому ансамблю из состояний $\varphi_n(X)$ с вероятностями ρ_n. Иначе говоря, получается тот же статистический оператор $\mathcal{D}_{t,t_0}$, что и статистический оператор для случая, когда в начальный момент времени t_0 возможные состояния характеризуются ортонормированными собственными векторами оператора $\mathcal{D}_0$, а их вероятности равны соответственным собственным значениям $\mathcal{D}_0$.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о свойствах симметрии волновых функций динамической системы.

Возьмем сперва для простоты случай динамической системы, состоящей из N идентичных, неразличимых частиц, и соответственно в качестве X примем совокупность N аргументов $x_1 \ldots x_N$ (см. формулу (2.4)).

Рассмотрим в этом случае некоторую динамическую величину A и обозначим, как всегда, ее матричное X -представление через $A(X,X')$.

Тогда если φ является волновой функцией нашей динамической системы, то

$$(A\varphi)_X = \int A(X,X')\varphi(X')dX'.$$

Возьмем некоторую перестановку P аргументов $x_1 \ldots x_N$ и заметим, что

$$(AP^{-1}\varphi)_X = \int A(X,X')\varphi(P^{-1}X')dX'.$$

Совершим в интеграле, стоящем в правой части, замену переменных

$$X' \to PX',$$

очевидно, не изменяющую dX'.

Получим

$$(AP^{-1}\varphi)_X = \int A(X,PX')\varphi(X')dX'$$

и

$$(PAP^{-1}\varphi)_X = (AP^{-1}\varphi)_{PX} = \int A(PX,PX')\varphi(X')dX'.$$

Таким образом,

$$A(PX,PX')$$

будет матричным X -представлением для оператора PAP^{-1} и наоборот:

$$PAP^{-1} = A(PX, PX').$$ (2.53)

Но, очевидно, PX представляет ту же совокупность N аргументов $X = (x_1 \dots x_N)$, только с измененной нумерацией частиц, а именно, такой, когда между номерами (I,2,... N) частиц совершена перестановка P.

Поэтому $A(PX, PX')$ представляет выражение $A(X, X')$ после того, как номера частиц были подвергнуты перестановке P. Однако физические величины, относящиеся к системе идентичных неразличимых частиц, не могут зависеть от того или иного способа их нумерации.

Поэтому, в частности, для гамильтониана рассматриваемой динамической системы мы должны иметь тождество

$$H(t, PX, PX') = H(t, X, X'),$$ (2.54)

кстати, полностью аналогичное свойству классического гамильтониана (I.48).

Благодаря соотношению (2.53) это свойство симметрии гамильтониана в операторной форме будет

$$PH_t P^{-1} = H_t$$ (2.55)

или

$$PH_t = H_t P.$$ (2.56)

Отсюда видно, что если φ_t есть волновая функция, удовлетворяющая уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_t}{\partial t} = H_t \varphi_t$$

и начальному условию

$$\varphi_t = \varphi \quad \text{при} \quad t = t_0,$$

то

$$i\hbar \frac{\partial P\varphi_t}{\partial t} = PH_t\varphi_t = H_t P\varphi_t$$

и

$$P\varphi_t = P\varphi \quad \text{при} \quad t = t_0 .$$

Поэтому если начальная волновая функция φ является собственной функцией для перестановки P , т.е. если

$$P\varphi = C_p\varphi, \tag{2.57}$$

где C_p есть "c -число", то мы будем иметь

$$i\hbar \frac{(C_p\varphi_t - P\varphi_t)}{\partial t} = H_t(C_p\varphi_t - P\varphi_t) ,$$

$$C_p\varphi_t - P\varphi_t = 0 \quad \text{при} \quad t = t_0.$$

Отсюда следует, что для всех t

$$P\varphi_t = C_p\varphi_t . \tag{2.58}$$

Итак, из соотношения (2.57), справедливого для начального момента времени t_0, автоматически вытекает его справедливость для любого момента времени (2.58).

Возьмем какую-либо транспозицию T , т.е. перестановку лишь между двумя различными аргументами, и рассмотрим два случая:

А. Допустимые начальные волновые функции φ симметричны по отношению к своим N аргументам $x_1, \dots x_N$.

Тогда для любой транспозиции между этими аргументами

$$T\varphi = \varphi.$$

Поскольку любая перестановка P из N элементов получается в результате последовательного применения транспозиций, можем в данном случае написать для любой P :

$$P\varphi = \varphi. \tag{2.59А}$$

Б. Допустимые начальные волновые функции антисимметричны:

$$T\varphi = -\varphi.$$

Тогда для произвольной перестановки P получим

$$P\varphi = (-1)^P \varphi , \tag{2.59Б}$$

где $(-1)^P = 1$, если перестановка P четная, т.е. состоит из четного числа транспозиций, и $(-1)^P = -1$, если P нечетная, т.е. состоит из нечетного числа транспозиций.

В силу вышедоказанного мы видим, что в обоих случаях соотношения (2.59) будут выполняться для всех моментов времени. Таким образом, свойство симметрии (А) и свойство антисимметрии (Б) волновых функций остаются неизменными с течением времени.

Совершенно аналогичная ситуация возникает и для более общего случая, когда рассматриваемая динамическая система состоит из некоторого числа, скажем S, разных сортов идентичных и неразличимых частиц. Мы применим здесь представление (2.8):

$$X = (\dots x_{j,a} \dots)\ ; \ \begin{matrix} j = 1, \dots N_a \\ a = 1, \dots S \end{matrix} \quad .$$

В данном случае для физических величин несущественны лишь перестановки между номерами $j = 1, \dots N_a$ частиц, принадлежащих к одному и тому же сорту a . Такие перестановки условимся обозначать символом P_a . Поэтому вместо соотношения (2.54) будем иметь теперь

$$H(P_a X, P_a X') = H(X, X')\ ;\ a = 1, \dots S. \tag{2.59В}$$

Дословно повторяя далее все предыдущие рассуждения, заменив при этом произвольные перестановки P перестановками P_a, действующими только внутри одного сорта частиц, убеждаемся, что как свойство симметрии волновых функций по отношению к аргументам $x_{1,a}, \dots x_{N_a,a}$, так и свойство их антисимметрии остаются неизменными с течением времени.

На этот факт было обращено надлежащее внимание уже основоположниками квантовой механики.

Так, в своей классической книге [3] Дирак отмечает, что в связи с этим законом сохранения симметрии и антисимметрии волновых функций возникает возможность того, что имеются лишь две альтернативы - для некоторых сортов идентичных частиц всегда реализуются лишь симметричные состояния, а для других сортов идентичных частиц - только антисимметричные состояния.

Как теперь установлено для всех до сих пор известных частиц, действительно реализуется лишь одна из этих альтернатив.

Частицы, по отношению к которым волновые функции симметричны, называются бозонами, а частицы, по отношению к которым волновые функции антисимметричны, называются фермионами.

Эти два типа частиц приводят к существенно разным принципам статистического отбора допустимых состояний - статистике Бозе, принимающей в качестве возможных лишь состояния с симметричными волновыми функциями, и статистике Ферми, учитывающей лишь состояния с антисимметричными волновыми функциями.

Поскольку в квантовой статистической механике мы будем иметь дело лишь с бозонами и фермионами, мы должны в качестве гильбертова пространства допустимых состояний рассматривать только линейное пространство (пространство произвольных волновых функций) волновых функций, элементами (векторами) которого являются волновые функции, симметричные по отношению к идентичным бозонам и антисимметричные по отношению к идентичным фермионам.

Таким образом, для всех рассматриваемых динамических состояний будем иметь

$$P_a \varphi = \eta(P_a)\varphi, \tag{2.60}$$

где

$$\eta(P_a) = 1,$$

если частицы сорта a являются бозонами, и

$$\eta(P_a) = (-1)^{P_a} = \begin{cases} 1, \text{ если } P_a \text{ четна}, \\ -1, \text{ если } P_a \text{ нечетна}, \end{cases} \tag{2.61}$$

если частицы сорта a являются фермионами.

Приняв теперь во внимание выражение (2.49) для X -представления статистического оператора, видим, что

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{t,t_0}(P_a X, X') &= \eta(P_a)\mathcal{D}_{t,t_0}(X,X'), \\ \mathcal{D}_{t,t_0}(X, P_a X') &= \eta(P_a)\mathcal{D}_{t,t_0}(X,X'). \end{aligned} \tag{2.62}$$

Поскольку всегда $\eta^2(P_a) = 1$, отсюда, в частности, вытекает соотношение

$$\mathcal{D}_{t,t_0}(P_a X, P_a X') = \mathcal{D}_{t,t_0}(X,X'), \tag{2.63}$$

совершенно аналогичное классическому свойству симметрии (I.51). Свойства же (2.62) являются специфически квантовыми и не имеют классического аналога.

Как уже отмечалось, соотношение симметрии типа (2.63) в операторной форме принимает вид

$$P_a \mathcal{D}_{t,t_0} P_a^{-1} = \mathcal{D}_{t,t_0},$$

т.е.

$$P_a \mathcal{D}_{t,t_0} = \mathcal{D}_{t,t_0} P_a .$$

Но первое из соотношений (2.62) в операторной форме будет

$$P_a \mathcal{D}_{t,t_0} = \gamma(P_a)\mathcal{D}_{t,t_0} .$$

Итак, в операторной форме свойства симметрии статистического оператора могут быть записаны в виде

$$P_a \mathcal{D}_{t,t_0} = \mathcal{D}_{t,t_0} P_a = \gamma(P_a)\mathcal{D}_{t,t_0} . \tag{2.64}$$

Сделаем еще ряд замечаний по поводу принятого X -представления волновых функций.

Поскольку X является совокупностью аргументов $\ldots x_{j,a} \ldots$, а каждый аргумент x включает положение частицы $\vec{q}$ и дискретные, например, спиновые, индексы, ясно, что волновая функция $\varphi(X)$ зависит, кроме дискретных индексов $\nu_{j,a}$, еще от непрерывных переменных $\vec{q}_{j,a}$, характеризующих возможные положения частиц в пространстве.

Иногда бывает удобно иметь дело с чисто дискретным представлением волновых функций, когда их аргументы не будут дискретными.

Для простоты обозначений возьмем случай, когда все частицы принадлежат к одному и тому же сорту и нам потому не надо будет вводить индекс a.

Чтобы перейти к чисто дискретному представлению, возьмем зависящую от дискретного индекса k последовательность функций точки $q = \vec{q}$ трехмерного евклидова пространства:

$$\varphi_k(q), \tag{2.65}$$

определенную во всей области $\mathcal{O}$ точек q, в которой находится рассматриваемая динамическая система.

Последовательность этих функций выберем так, чтобы она обладала свойствами ортонормированности и полноты:

$$\int \overset{*}{\varphi}_k(q)\,\varphi_{k'}(q)\,dq = \delta(k-k'),$$
$$\sum_{(k)} \varphi_k(q)\,\overset{*}{\varphi}_k(q') = \delta(q-q'). \tag{2.66}$$

Подчеркнем, что здесь, как и везде, мы будем обозначать символом δ и символ Кронеккера, и δ-функцию Дирака. Это не приведет к недоразумению, поскольку у символа Кронеккера аргумент всегда дискретный, а у δ-функции Дирака – всегда непрерывный.

Далее, для простоты обозначений мы не указываем явно в интеграле по q область интегрирования $\mathcal{O}$ в случае, когда интеграция совершается по всей области.

Целесообразно будет ввести в рассмотрение также δ-функции для комбинированного, с непрерывной и дискретной компонентой, аргумента $x=(q,\nu)$ и соответствующий "интеграл", положив

$$\delta(x-x') = \delta(q-q')\,\delta(\nu-\nu'),$$
$$\int \ldots dx = \sum_{(\nu)} \int \ldots dq. \tag{2.67}$$

В случае, когда область $\mathcal{O}$ совпадает со всем трехмерным пространством точек q, в качестве системы функций (2.65) можем взять, например, систему собственных функций для трехмерного гармонического осциллятора; индекс k тогда будет характеризоваться совокупностью трех целых чисел.

Возьмем общий случай системы (2.65) и рассмотрим разложение Фурье для волновой функции одной точки:

$$\varphi(x) = \varphi(q,\nu).$$

Имеем

$$\varphi(x) = \sum_{(\kappa)} \varphi_\kappa(q) \int \varphi(q', \nu) \overset{*}{\varphi}_\kappa(q') dq' =$$

$$= \sum_{(\kappa,\sigma)} \varphi_\kappa(q)\delta(\nu-\sigma)\left\{ \sum_{(\nu')} \int \varphi(q',\nu')\delta(\nu'-\sigma)\overset{*}{\varphi}_\kappa(q')dq' \right\}.$$

Полагая

$$f = (\kappa,\sigma); \quad \Psi_f(x) = \varphi_\kappa(q)\delta(\nu-\sigma), \tag{2.68}$$

получим отсюда

$$\varphi(x) = \sum_{(f)} \Psi_f(x) \int \varphi(x') \overset{*}{\Psi}_f(x') dx'. \tag{2.69}$$

Как видно из (2.66), (2.68), система функций (2.68) будет ортонормированной и полной:

$$\begin{gathered} \int \Psi_f(x) \overset{*}{\Psi}_{f'}(x) dx = \delta(f-f'), \\ \sum_{(f)} \Psi_f(x) \overset{*}{\Psi}_f(x') = \delta(x-x'). \end{gathered} \tag{2.70}$$

Применив разложение (2.69) к каждому из аргументов x_j функции

$$\varphi(X) = \varphi(x_1, \ldots x_N), \tag{2.71}$$

будем иметь

$$\varphi(X) = \varphi(x_1, \ldots x_N) = \sum_{(f_1, \ldots f_N)} F(f_1, \ldots f_N) \Psi_{f_1}(x_1) \ldots \Psi_N(x_N), \tag{2.72}$$

где

$$F(f_1, \ldots f_N) = \int \varphi(x_1', \ldots x_N') \overset{*}{\Psi}_{f_1}(x_1') \ldots \overset{*}{\Psi}_{f_N}(x_N') dx_1', \ldots dx_N'. \tag{2.73}$$

Как видно, это выражение и определяет волновую функцию в дискретном " f -представлении".

Совершим в (2.73) какую-либо транспозицию:

$$f_i \rightleftarrows f_j \tag{2.74}$$

и заметим, что значение интеграла в правой части (2.73)не изменится при любой перестановке переменных интеграции, поскольку она приводит лишь к "переименованию" этих переменных. В частности, мы можем взять транспозицию

$$x_i' \rightleftarrows x_j' \; . \tag{2.75}$$

Но после совершения транспозиций (2.74), (2.75) произведение

$$\overset{*}{\Psi}_{f_1}(x_1') \ldots \overset{*}{\Psi}_{f_N}(x_N')$$

останется неизменным,и потому транспозиция (2.74) эквивалентна транспозиции (2.75), выполненной в (2.73) под знаком функции φ.

Следовательно, если φ симметрична, то и F симметрична, если φ антисимметрична, то и F антисимметрична. Совершенно аналогично из разложения (2.72) убеждаемся в справедливости и обратного утверждения - из симметрии F вытекает симметрия φ, а из антисимметрии F - антисимметрия φ. Таким образом, свойства симметрии и антисимметрии будут одинаковыми у обоих представлений динамического состояния.

В ряде случаев, особенно для задач статистической механики, оказывается удобным использовать дискретное импульсное представление.

Чтобы сделать импульсное представление дискретным, прибегают к следующему искусственному приему: рассматривается ситуация, в которой все частицы нашей динамической системы находятся внутри конечного большого объема V :

$$-\frac{L}{2} < q^{(\alpha)} < \frac{L}{2} \; , \quad L^3 = V \; . \tag{2.76}$$

Продолжим такую систему в пространстве периодически вдоль всех трех декартовых осей (α) с периодом L.

Иначе говоря, в качестве граничных условий для волновых функций в области (2.76) выбираем так называемые циклические граничные условия, т.е. условия периодичности волновых функций (2.71) по каждой из пространственных координат с периодом L :

$$\mathcal{D}_j^{(\alpha)} \varphi = \varphi \ ; \ j = 1, \dots N ; \ \alpha = 1, 2, 3 , \tag{2.77}$$

где $\mathcal{D}_j^{(\alpha)}$ - оператор, заменяющий $q_j^{(\alpha)}$ на $q_j^{(\alpha)} + L$ и оставляющий все остальные пространственные координаты в выражении φ неизменными.

Тогда в качестве последовательности функций (2.65) можем взять

$$\varphi_k(q) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(kq)} , \quad V = L^3 , \tag{2.78}$$

$$k = \vec{k} = \left(\frac{2\pi n^{(1)}}{L}, \ \frac{2\pi n^{(2)}}{L}, \ \frac{2\pi n^{(3)}}{L} \right) , \tag{2.79}$$

где $n^{(\alpha)}$ - целые числа, которые могут принимать любые значения между $\pm \infty$.

Как видно, полученная последовательность функций (2.77) с дискретным импульсом

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \tag{2.80}$$

будет ортонормированной и полной в области V . Заметим, кстати, что буквой V мы обозначаем одинаково и область (2.76), и ее объем L^3 .

Обратим теперь внимание на то, что условия периодичности (2.77) должны быть совместимы с уравнением Шредингера.

Нетрудно показать, что такая совместимость будет иметь место, если гамильтониан H_t коммутирует со всеми $\mathcal{D}_j^{(\alpha)}$:

$$\mathcal{D}_j^{(\alpha)} H_t = H_t \mathcal{D}_j^{(\alpha)}. \tag{2.81}$$

В самом деле, рассуждая как и в случае операторов перестановок, убеждаемся, что если в начальный момент t_0 волновая функция удовлетворяет условиям (2.77), то эти условия будут также выполнены и для любого другого t .

Возьмем в качестве примера обычно рассматриваемый в статистической механике систем N идентичных частиц гамильтониан вида

$$H_t = H_0 + H_{int} + H_{ext}, \tag{2.82}$$

где H_0 - оператор кинетической энергии:

$$H_0 = \sum_{(1\le j\le N)} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{q_j}, \tag{2.83}$$

H_{int} - гамильтониан бинарного взаимодействия между парами частиц:

$$H_{int} = \sum_{(1\le j_1 < j_2 \le N)} \Phi(q_{j_1} - q_{j_2}) \tag{2.84}$$

и где, наконец, H_{ext} - потенциальная энергия внешнего воздействия, которая может явно зависеть от времени:

$$H_{ext} = \sum_{(1\le j\le N)} W(t, q_j). \tag{2.85}$$

Ясно здесь, что H_0 коммутирует с любыми трансляциями координат , а потому и со всеми $\mathcal{D}_j^{(\alpha)}$.

Заметим далее, что если бы $\phi(q)$ была периодической функцией координат q с периодом L, то и H_{int} также коммутировала бы со всеми $\mathcal{D}_j^{(\alpha)}$.

Действительно, взяв любую волновую функцию:

$$\varphi = \varphi(q_1, \nu_1; \dots q_N, \nu_N),$$

будем иметь

$$\mathcal{D}_j^{(\alpha)} H_{int} \varphi = H_{int} \mathcal{D}_j^{(\alpha)} \varphi,$$

откуда и следует операторное соотношение

$$\mathcal{D}_j^{(\alpha)} H_{int} = H_{int} \mathcal{D}_j^{(\alpha)}. \qquad (2.86)$$

Здесь мы сталкиваемся с некоторой формальной трудностью, связанной с тем, что на самом деле $\phi(q)$ является функцией, стремящейся к нулю при $|q| \to \infty$. Нам надо, следовательно, построить для $\phi(q)$ аппроксимирующее ее при $L \to \infty$ выражение, которое при конечном L обладало бы указанным свойством периодичности.

Для этого будем исходить из интегрального представления Фурье:

$$\phi(q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i(kq)} \tilde{\phi}(k) dk, \qquad (2.87)$$

в котором

$$\tilde{\phi}(k) = \int \phi(q) e^{-i(kq)} dq. \qquad (2.88)$$

Интеграция в (2.87), (2.88) берется по всему трехмерному пространству. Заменим теперь интеграл в (2.87) суммой, взятой по решетке (2.79). Поскольку для нее

$$\Delta k^{(1)} \Delta k^{(2)} \Delta k^{(3)} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

напишем вместо (2.87)

$$\phi(q) = \frac{1}{V} \sum_{(\kappa)} e^{i(\kappa q)} \tilde{\phi}(\kappa) . \qquad (2.87')$$

Данное выражение уже будет периодической функцией $q^{(\alpha)} (\alpha = 1, 2, 3)$ с периодом L ; при $L \to \infty$ оно переходит в интегральное представление (2.87).

Совершенно аналогичным приемом воспользуемся и для $W(t,q)$.

Исходя из интегрального представления:

$$W(t,q) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i(\kappa q)} \tilde{W}(t;\kappa)\, d\kappa , \qquad (2.89)$$

где

$$\tilde{W}(t;\kappa) = \int e^{-i(\kappa q)} W(t,q)\, dq , \qquad (2.90)$$

заменим в нем интеграл суммой, взятой по решетке (2.79). Тогда вместо (2.89) получим выражение

$$W(t,q) = \frac{1}{V} \sum_{(\kappa)} e^{i(\kappa q)} W(t;\kappa) . \qquad (2.89')$$

Как видно, подставив в (2.84), (2.85) дискретные суммы (2.87'), (2.89'), мы получим соответственно для H_{int} и H_{ext} выражения, коммутирующие со всеми $\mathcal{D}_j^{(\alpha)}$, и тем самым добьемся выполнения условий совместимости (2.81).

Итак, чтобы сделать наложенные граничные условия периодичности (2.79) совместимыми с уравнением Шредингера, мы заменим интегральные представления (2.87), (2.89) соответствующими дискретными суммами (2.87'), (2.89'). Совершенно аналогичную процедуру можно использовать и для гамильтонианов более общего типа.

Чтобы устранить искусственность изложенного сейчас подхода, нефизичность требования периодичности волновых функций, мы должны всегда иметь в виду предельный переход $L \to \infty$, когда объем V (см.(2.76)) распространяется на все трехмерные пространства и дискретные суммы (2.87'), (2.89') переходят в правильные интегральные представления (2.87), (2.89) для функций ϕ и W.

Так как в процессе этого предельного перехода спектр волновых векторов k переходит в непрерывный, рассматриваемое дискретное импульсное представление называется также квазидискретным.

Квазидискретное представление обычно используется в статистической механике для изучения объемных свойств макроскопических систем - динамических систем, состоящих из очень большого числа взаимодействующих частиц, находящихся внутри некоторого объема V, линейные размеры которого весьма велики по сравнению с естественными микроскопическими единицами длины, такими, например, как эффективный радиус сил междучастичного взаимодействия, длина свободного пробега и т.п.

Ясно, что для математического оформления упоминаемых тут расплывчатых характеристик - "очень большое", "весьма велики" - целесообразно прибегнуть к предельному переходу, при котором число частиц N и линейные размеры области V стремятся к бесконечности.

Поскольку отношение

$$n = \frac{N}{V}$$

представляет физическую величину - среднюю плотность числа частиц, оно должно оставаться постоянным в процессе предельного перехода.

Такой предельный переход

$$N \to \infty, \quad V \to \infty, \quad \frac{N}{V} = n = Const \tag{2.91}$$

фактически играет основную роль в статистической механике, определяя объемные макроскопические свойства как соответствующие предельные свойства. Этот предельный переход (2.91) называется <u>термодинамическим пределом</u>.

Основываясь на физически естественном допущении о том, что поверхностные эффекты, существенно зависящие от граничных условий, благодаря междучастичным взаимодействиям быстро затухают при удалении от границы объема V, мы можем, учитывая указанный предельный переход, использовать простейшие граничные условия, например, вышерассмотренные условия цикличности (2.77).

Возьмем гамильтониан вида (2.82). Если внешнее возмущение отсутствует, то полный гамильтониан

$$H = -\sum_{(1 \le j \le N)} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{q_j} + \sum_{(1 \le j_1 < j_2 \le N)} \Phi(q_{j_1} - q_{j_2}) \tag{2.92}$$

или

$$H = \sum_{(1 \le j \le N)} \frac{1}{2m} p_j^2 + \sum_{(1 \le j_1 < j_2 \le N)} \Phi(q_{j_1} - q_{j_2}), \tag{2.93}$$

где p_j -импульс j-той частицы.

Напомним, что при рассмотрении динамических систем классической механики в § I мы вводили тогда потенциальный барьер, препятствующий частицам выходить из объема V. Для этого мы дополняли гамильтониан вида (2.93) суммой (I.60):

$$\sum_{(1 \le j \le N)} U(q_j). \tag{2.94}$$

где $U(\vec{q})$ равно нулю внутри V, за исключением узкой пограничной полосы, и быстро приближается к $+\infty$ при стремлении точки $\vec{q}$ к границе области V.

Как видно, введение потенциального барьера такого типа по существу эквивалентно граничным условиям, соответствующим упругому отражению от стенок V.

Такая же процедура допустима и для квантовомеханических систем как альтернатива вышеизложенного приема введения циклических граничных условий.

Напротив, нетрудно заметить, что и в классической механике можно воспользоваться вместо введения потенциального барьера циклическими граничными условиями для функции распределения:

$$\mathcal{D}_t\,(q,p),$$

$$q=(q_1,\dots q_N)\,;\quad p=(p_1,\dots p_N)\,.$$

Наложим, действительно, на эту функцию условия периодичности с периодом L по каждой из координат $q_j^{(\alpha)}$:

$$\mathcal{D}_j^{(\alpha)}\mathcal{D}_t=\mathcal{D}_t \tag{2.95}$$

и рассмотрим уравнение временной эволюции функции распределения:

$$\frac{\partial\mathcal{D}_t}{\partial t}=-\mathcal{L}\mathcal{D}_t, \tag{2.96}$$

в котором (см. (I.62))

$$\mathcal{L}=\sum_{(1\le j\le N)}\Big(\frac{\vec{p}_j}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}_j}+ \\ +\sum_{(1\le j_1<j_2\le N)}\frac{\partial\Phi(q_{j_1}-q_{j_2})}{\partial\vec{q}_{j_2}}\cdot\Big(\frac{\partial}{\partial\vec{p}_{j_2}}-\frac{\partial}{\partial\vec{p}_{j_1}}\Big). \tag{2.96'}$$

Здесь для функции $\Phi\,(q)$ используется квазидискретное представление

(2.87'). Поскольку его правая часть формально является периодической функцией по каждой из координат $q_i^{(\alpha)}$ с периодом L, можно непосредственно проверить, что получающийся оператор $\mathcal{L}$ коммутирует со всеми $\mathcal{D}_j^{(\alpha)}$.

Отсюда вытекает, что если условия цикличности (2.95) выполняются в начальный момент времени, то они будут выполнены и для всех t.

Таким образом, циклические граничные условия действительно совместимы с уравнениями эволюции (2.96).

Пользуясь случаем, напомним, что, как было показано в § I, уравнение эволюции плотности распределения вероятности можно написать в виде

$$i\,\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = \Lambda \mathcal{D}_t\,, \tag{2.97}$$

формально аналогичном уравнению Шредингера для волновой функции.

При этом мы подчеркивали, что хотя речь и идет о чисто математической, формальной аналогии, тем не менее ее можно использовать для применения квантовомеханических методов.

Действительно, представляя Λ в виде суммы

$$\begin{gathered}\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_{int}\,,\\ \Lambda_0 = -i\sum_{(1\le j\le N)} \frac{1}{m}\,\vec{p}_j\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{q}_j}\,,\\ \Lambda_{int} = i\sum_{(1\le j_1<j_2\le N)} \frac{\partial \Phi(\vec{q}_{j_1}-\vec{q}_{j_2})}{\partial \vec{q}_{j_1}}\cdot\left(\frac{\partial}{\partial \vec{p}_{j_2}} - \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{j_1}}\right)\end{gathered} \tag{2.98}$$

"главного" и "возмущающего" членов, мы можем воспользоваться квантовомеханической теорией возмущения, которой можно придать также и форму диаграммной техники.

Такой подход к статистической механике классических динамических систем в настоящее время используется во многих работах по теории газов и плазмы.

Возвратимся теперь к рассмотрению уравнения (2.31) в случае, когда динамическая система изолирована от внешних влияний и когда, следовательно, ее гамильтониан H не зависит явно от времени.

В этом случае из (2.31) будем иметь

$$U_{t,t_0} = e^{-i/\hbar (t-t_0)H}.$$

Как видно, в данной ситуации зависимость от t, t_0 появляется лишь через посредство разности $t-t_0$ так, что начальный момент времени ничем не выделен.

Ввиду этого условимся считать, что $t_0 = 0$. Тогда выражения (2.40), (2.42) примут следующий вид:

$$\mathcal{D}_t = e^{-i/\hbar tH} \mathcal{D}_0 e^{i/\hbar tH}, \tag{2.99}$$

$$A_t = e^{i/\hbar tH} A e^{-i/\hbar tH} .$$

Ясно отсюда, что

$$i\hbar \frac{\partial A_t}{\partial t} = A_t H - H A_t . \tag{2.100}$$

Таким образом, заключаем, что A_t будет гейзенберговским той динамической переменной, шредингеровское представление которой дается оператором A . Соотношение (2.41) в данном случае будет

$$< A >_t = Sp A_t \mathcal{D}_0 = Sp A \mathcal{D}_t , \tag{2.101}$$

оно является квантовым аналогом классического соотношения (1.58).

Скажем в заключение несколько слов о свойстве обратимости для квантовых динамических систем с гамильтонианом, не зависящим явно от времени.

Будем исходить из уравнения для эволюции статистического оператора:

$$i\hbar\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t}=H\mathcal{D}_t-\mathcal{D}_t H \qquad (2.102)$$

и рассмотрим случай, когда для данного X – представления имеем для произвольной волновой функции $\psi(X)$

$$(H\psi)^*_X=(H\psi^*)_X\ . \qquad (2.103)$$

Заметим, что такое соотношение выполняется, например, в случае гамильтониана вида (2.92). Тогда из (2.102) и (2.103) получим

$$-i\hbar\frac{\partial \mathcal{D}^*(t,X,X')}{\partial t}=(H\mathcal{D}^*_t-\mathcal{D}^*_t H)_{X,X'}\ .$$

Заменим далее t на $-t$. Поскольку H не зависит явно от времени, можем написать также

$$i\hbar\frac{\partial \mathcal{D}^*(-t,X,X')}{\partial t}=(H\mathcal{D}^*_{-t}-\mathcal{D}^*_{-t}H)_{X,X'}\ ,$$

но ввиду свойства эрмитовости статистического оператора имеем

$$\mathcal{D}^*(-t,X,X')=\mathcal{D}(-t,X',X).$$

Таким образом, убеждаемся, что статистический оператор $\tilde{\mathcal{D}}_t$ с матричными элементами

$$\tilde{\mathcal{D}}(t,X,X')=\mathcal{D}(-t,X',X) \qquad (2.104)$$

также удовлетворяет уравнению эволюции (2.102).

То же свойство при обращении знака t можем установить и для гейзенберговских динамических переменных исходя из уравнения движения (2.100).

Мы рассматривали выше динамические системы, состоящие из фиксированного числа частиц.

Вообще говоря, несохранение числа частиц, возможность их возникновения и уничтожения, типично для релятивистского случая, изучаемого в квантовой теории поля. Однако и в рамках нерелятивистской статистической механики иногда приходится иметь дело с несохраняющимся числом частиц или, вообще говоря, квазичастиц.

Такое положение мы имеем, например, при рассмотрении систем фононов, плазмонов, экситонов и т.п. "элементарных возбуждений", поскольку в процессе их взаимодействия с веществом они могут возникать и уничтожаться.

Кроме того, и в тех случаях, когда в действительности числа частиц сохраняются, иногда бывает целесообразно рассматривать динамические системы с нефиксированными числами частиц.

Возьмем сперва для простоты ситуацию, когда все частицы идентичны.

Тогда волновая функция, характеризующая состояние динамической системы с нефиксированным числом частиц, может быть представлена цепочкой N -частичных волновых функций:

$$\varphi = \{\varphi(0),\ \varphi(x,1),\ \varphi(x_1,x_2,2),\dots \varphi(x_1,\dots x_N,N)\dots\}. \quad (2.105)$$

Мы ввели сюда "нуль-частичную" или "вакуумную"[ж] волновую функцию – c-число $\varphi(0)$.

Далее, $\varphi(x_1,\dots x_N,N);\ N\geq 1$

представляет обычную N -частичную функцию, удовлетворяющую принципу симметрии, т.е. является симметричной функцией аргументов $x_1 \dots x_N$, когда рассматриваемые частицы являются

[ж] В каком-то смысле роль вакуумного состояния аналогична роли нуля в арифметике или роли "пустого множества" в теории множеств.

бозонами, и антисимметричной, когда эти частицы будут фермионами.

Для сокращения условимся представлять иногда (2.105) в виде

$$\varphi = \{\varphi(0), \varphi(1), \varphi(2), \cdots \varphi(N), \dots\} .$$

Скалярное произведение двух таких волновых функций с переменным числом частиц естественно определим суммой

$$(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_{(N\geq 0)} (\varphi_1(N), \varphi_2(N)), \tag{2.106}$$

в которой

$$(\varphi_1(N), \varphi_2(N)) \qquad \text{при} \quad N \geq 1$$

обозначает обычное скалярное произведение двух N-частичных волновых функций, а при $N=0$ – просто алгебраическое произведение двух C-чисел:

$$\overset{*}{\varphi}_1(0)\, \varphi_2(0).$$

Как видно, гильбертово пространство $\mathfrak{H}$ из элементов (2.105) со скалярным произведением (2.106) является прямым произведением гильбертовых пространств*) $\mathfrak{H}_N$, соответствующих N-частичным волновым функциям:

$$\mathfrak{H} = \bigotimes_{(N\geq 0)} \mathfrak{H}_N .$$

Такое пространство $\mathfrak{H}$ условимся называть гильбертовым пространством волновых функций с переменным числом частиц.

---

*) Очевидно, при $N=0$ $\mathfrak{H}_0$ вырождается в одномерное пространство комплексных чисел.

Следует заметить, что в этом пространстве $\mathfrak{F}_2$ число частиц представляется оператором $\mathfrak{N}$, определенным соотношением

$$\mathfrak{N}\varphi = \{0, \varphi(1), 2\varphi(2), \dots N\varphi(N), \dots\}.$$

Ясно, что собственные числа N_0 оператора $\mathfrak{N}$ будут 0,1,2..., а соответствующую N_0 собственную функцию мы получим из (2.105), положив

$$\varphi(N) = 0 \quad \text{для} \quad N \neq N_0,$$

$$\varphi(N_0) \neq 0.$$

Если число частиц при движении сохраняется, то гамильтониан данной динамической системы должен преобразовывать N-частичную волновую функцию также в N-частичную функцию.

Поэтому в таком случае будем иметь

$$H\varphi = \{H_0\varphi(0), H_1\varphi(1), \dots H_N\varphi(N), \dots\},$$

где H_N - гамильтониан системы N-частиц, например, заданный выражением (2.82), для которого, очевидно, $\underset{(N=0)}{H_0} = 0$. Если же число частиц не сохраняется при движении, мы будем иметь более общую форму:

$$H\varphi = \{\varphi'(0), \varphi'(1), \dots \varphi'(N), \dots\}, \tag{2.107}$$

в которой

$$\varphi'(N) = \sum_{(N')} H_{N,N'}\varphi(N'), \tag{2.108}$$

а $H_{N,N'}$ представляет оператор, переводящий N'-частичную волновую функцию в N-частичную.

Заметим теперь, что и рассматриваемый случай динамических систем с нефиксированным числом частиц также может быть непосредственно включен в ранее излагавшуюся схему, основанную на представлении волновой функции в виде $\varphi(X)$

и скалярного произведения (φ_1, φ_2) – интегральной формой

$$(\varphi_1, \varphi_2) = \int \overset{*}{\varphi}_1(X)\varphi_2(X)\,dX.$$

Для этого стоит только изменить определение X.

Ранее, когда мы имели дело с фиксированным числом частиц, мы полагали

$$X = (x_1, \dots x_N).$$

Теперь же мы положим, что X равно либо 0, либо $(x_1), \dots$, либо $(x_1, \dots x_N)$, ... и т.д.*)

Тогда если мы имеем какую-либо функцию $F(X)$, определенную для всех возможных точек X, то она представится цепочкой функций вида

$$\{F(0), F(x_1, 1), \dots F(x_1, \dots x_N, N), \dots\}.$$

Определим далее интеграл

$$\int F(X)\,dX$$

суммой

$$\int F(X)\,dX = F(0) + \sum_{(N\geq 1)} \int F(x_1, \dots x_N, N)\,dx_1 \dots dx_N. \qquad (2.109)$$

Обращаясь к волновой функции φ, определенной цепочкой (2.105), введем функцию

---

*) Таким образом, множество $\mathcal{R}$ всех возможных "точек" X представляется суммой

$$\mathcal{R} = \sum_{N\geq 0} \mathcal{R}_N$$

множеств $\mathcal{R}_N$. Здесь $\mathcal{R}_N$ при $N \geq 1$ является множеством всех возможных совокупностей $(x_1, \dots x_N)$, а $\mathcal{R}_0$ состоит из одного элемента 0.

$$\varphi(X) = \varphi(0), \qquad \text{если } X = 0,$$

$$\varphi(X) = \varphi(x_1, \dots x_N, N), \quad \text{если } X = (x_1, \dots x_N);\ N \geq 1, \tag{2.110}$$

определенную на множестве всех возможных точек X.

Тем самым волновая функция (2.105) представляется как функция (2.110) точки X.

Взяв скалярное произведение (2.106) двух волновых функций и принимая во внимание определения (2.109), (2.110), убеждаемся, что оно может быть записано в форме

$$(\varphi_1, \varphi_2) = \int \overset{*}{\varphi}_1(X)\varphi_2(X)\,dX.$$

Наконец, (2.107), (2.108) дают

$$H\varphi = \varphi',$$

$$\varphi'(X) = \int H(X, X')\varphi(X')\,dX',$$

где

$$H(X, X') = H_{N,N'}(x_1, \dots x_N, x_1', \dots x_{N'}'), \text{если} \quad X = (x_1, \dots x_N), X' = (x_1', \dots x_{N'}'),$$

а

$$H_{N,N'}(x_1, \dots x_N, x_1', \dots x_{N'}')$$

представляет обычное матричное x-представление оператора $H_{N,N'}$, преобразующего N'-частичную волновую функцию в N-частичную. Разумеется, если здесь N =0, то отсутствуют аргументы x_j, если N' =0 – аргументы x_j', а если одновременно N =0, N' =0, то мы имеем просто c-число $H_{0,0}$. Итак, мы видим, что с помощью принятого определения множества точек X и интеграции по X мы пришли формально к той же схеме, которая была развита в начале этого параграфа.

Совершенно аналогичная ситуация получается и в случае, когда мы имеем динамическую систему, состоящую из нескольких S различных сортов частиц (S фиксировано!), а числа $N_{a\,(a=1, \dots S)}$ могут принимать любые целые неотрицательные значения.

Напомним, что в случае фиксированных $N_1, \dots N_s$ волновая функция представлялась в виде

$$\psi(X_{N_1,\dots N_s}),$$

где

$$X_{N_1,\dots N_s} = (\dots x_{j,a} \dots); \qquad \begin{matrix} j = 1, \dots N_a, \\ a = 1, \dots s. \end{matrix} \tag{2.111}$$

При этом форма $\psi(X_{N_1,\dots N_s})$ должна быть разрешена принципом симметрии, т.е. ψ должна быть симметричной или антисимметричной при транспозициях аргументов $x_{j,a}$, принадлежащих к одному и тому же сорту a, в зависимости от того, являются ли частицы этого сорта бозонами или фермионами.

В случае же переменных N_a возможными X будут 0 и любое из $X_{N_1,\dots N_s}$ при $N_1 + \dots + N_s \geq 1$. Разумеется, если некоторые из N_a =0, то в $X_{N_1,\dots N_s}$ будут отсутствовать аргументы $x_{j,a}$ соответствующих сортов a.

Тогда набор функций

$$F(0); \quad \dots F(X_{N_1,\dots N_s}; N_1,\dots,N_s) \dots \tag{2.112}$$

определяет функцию $F(X)$, и наоборот.

Введем также понятие "интеграции по X", положив

$$\int F(X)\,dX = F(0) + \sum_{\substack{(N_1,\dots N_s)\\(N_1+\dots+N_s\geq 1)}} \int F(X_{N_1,\dots N_s}; N_1,\dots N_s)\,dX_{N_1,\dots N_s}. \tag{2.113}$$

Здесь $F(X)$ представляет функцию X, определенную набором (2.112). Рассуждая далее как и в случае s =1, убеждаемся, что волновая функция динамической системы с переменными числами частиц $N_1,\dots N_s$ может быть представлена в виде

$$\psi = \psi(X), \tag{2.114}$$

а соответствующее скалярное произведение выражается интегральной формой:

$$(\varphi_1, \varphi_2) = \int \overset{*}{\varphi}_1(X)\, \varphi_2(X)\, dX. \tag{2.115}$$

Итак, изложенная в этом параграфе схема исследования статистического оператора и динамических переменных остается в силе и для динамических систем с переменным числом частиц при соответствующем подборе представления волновых функций таких систем.

Скажем в заключение несколько слов по поводу пространства $\mathfrak{H}$ волновых функций типа (2.114) со скалярным произведением (2.115).

Такое $\mathfrak{H}$ мы будем называть гильбертовым пространством волновых функций с переменным числом частиц.

Заметим, что в ряде случаев полные числа частиц N_j некоторых сортов j сохраняются при движении, коммутируя с гамильтонианом. В этих случаях иногда удобно иметь дело с подпространством $\mathfrak{H}$, для которого волновые функции являются собственными для соответствующих операторов $\mathcal{N}_j$:

$$\mathcal{N}_j\, \varphi = N_j\, \varphi.$$

Такое подпространство условимся обозначать через

$$\mathfrak{H}(\cdots N_j \cdots). \tag{2.116}$$

Подчеркнем, что когда в рассматриваемой динамической системе имеются еще другие сорта частиц, полные числа которых $\mathcal{N}_j$ не сохраняются, то по отношению к ним подпространство (2.116) будет содержать волновые функции с переменным числом частиц этих сортов.

Заметим еще, что подпространства (2.116), соответствующие различным системам значений $(\ldots N_j \ldots)$, будут ортогональны. Иначе говоря, если

$$\psi_1 \in \mathfrak{H}(\ldots N_j \ldots),$$
$$\psi_2 \in \mathfrak{H}(\ldots N_j' \ldots),$$

причем хотя бы одна из разностей $N_j - N_j'$ отлична от нуля, то

$$(\psi_1, \psi_2) = 0.$$

С другой стороны, нетрудно убедиться, что всякая ψ из $\mathfrak{H}$ может быть представлена в виде суммы функций, принадлежащих $\mathfrak{H}(\ldots N_j \ldots)$.

В самом деле, по определению $\mathfrak{H}$, всякая волновая функция $\psi(X)$ согласно (2.112) представляется совокупностью функций:

$$\psi(X) = \{\ldots \psi(X_{\ldots N_j' \ldots N_i' \ldots}; \; N_j' \ldots N_i' \ldots) \ldots\}. \tag{2.117}$$

Мы здесь выделили среди $(N_1', \ldots N_s')$ набор $(\ldots N_j \ldots)$, соответствующий тем сортам частиц, полное число которых сохраняется при движении, и набор $(\ldots N_i \ldots)$ для остальных сортов.

Положим

$$\psi_N(X) = \{\ldots \psi(X_{\ldots N_j' \ldots N_i' \ldots}; \ldots N_j' \ldots N_i' \ldots) \prod_{(j)} \delta(N_j' - N_j) \ldots\}, \tag{2.118}$$

где N представляет совокупность

$$N = (\ldots N_j \ldots) \tag{2.119}$$

чисел N_j, каждое из которых может принимать любое целое неотрицательное значение.

Поскольку из определения (2.118) мы видим, что

$$\mathfrak{N}_j \varphi_N = N_j \varphi_N ,$$

построенная φ_N принадлежит подпространству $\mathfrak{H}(\ldots N_j \ldots)$. Но так как

$$\sum_{(N)} \prod_j \delta(N_j' - N_j) = 1,$$

мы видим, что действительно

$$\varphi = \sum_{(N)} \varphi_N .$$

Введем еще проекционный оператор P_N [*], проектирующий любой вектор из $\mathfrak{H}$ на подпространство $\mathfrak{H}(\ldots N_j \ldots)$. Ясно, в частности, что

---

[*] Как известно, волновая функция ψ позволяет вычислять среднее значение динамической величины

$$\langle A \rangle = (\overset{*}{\psi}, A\psi),$$

где $(\overset{*}{\psi}, \psi) = 1$.
Это выражение еще можно записать как

$$\langle A \rangle = \int A(x, x') \cdot P(x', x) dx' = Sp(AP),$$

где

$$P(x, x') = \psi(x)\, \overset{*}{\psi}(x')$$

называется проекционным оператором. Это название связано с тем, что действие оператора P на любую функцию φ проектирует ее в пространстве Гильберта на направление волновой функции ψ, т.е.

$$P\varphi = \int P(x, x')\varphi(x') dx' = (\overset{*}{\psi}, \varphi)\, \psi(x).$$

Из вышесказанного ясно, что оператор P эрмитов, т.е.

$$\overset{*}{P}(x, x') = P(x', x),$$

а также обладает свойством

$$P^2 = P.$$

Кроме этого, отметим, что

$$Sp\, P = 1.$$

Напомним еще, что эрмитовый оператор P можно привести к диагональному виду. Тогда его собственные значения также будут удовлетворять уравнению $P^2 = P$.
Отсюда следует, что все собственные значения проекционного оператора равны нулю, кроме одного, равного единице.

$$\varphi_N = P_N \varphi,$$

и поэтому

$$\varphi = \sum_{(N)} P_N \varphi . \qquad (2.120)$$

Возьмем теперь в каждом из подпространств (2.116) полную , в нем ортонормированную систему $\varphi_{\nu,N}$, где индекс N указывает на соответствующее подпространство. Если теперь мы кроме ν будем изменять также и N , то мы получим ортонормированную систему в $\mathfrak{H}$. Действительно, при разных N

$$(\varphi_{\nu,N} , \varphi_{\nu',N'}) = 0 , \quad \text{если} \quad N \neq N',$$

ввиду ортогональности соответствующих подпространств. Таким образом,

$$(\varphi_{\nu,N} , \varphi_{\nu',N'}) = \delta(\nu-\nu') \prod_{(j)} \delta(N_j - N_j') .$$

Покажем, что данная система является также полной в $\mathfrak{H}$. Для этого нам достаточно показать, что если для какой-либо φ из $\mathfrak{H}$ для всех ν и N имеем равенство

$$(\varphi_{\nu,N} , \varphi) = 0 , \qquad (2.121)$$

то φ тождественно равна нулю.

Чтобы это установить, заметим, что раз $\varphi_{\nu,N}$ принадлежит к $\mathfrak{H}(\dots N_j \dots)$, то тождественно

$$P_N \varphi_{\nu,N} = \varphi_{\nu,N} ,$$

и поэтому ввиду самосопряженности проекционного оператора из (2.121) найдем

$$(\varphi_{\nu,N} , P_N \varphi) = 0. \qquad (2.122)$$

Фиксируем здесь N ,тогда поскольку при данном N система $\varphi_{\gamma, N}$ является полной в $\mathfrak{H}(\dots N_j \dots)$, а $P_N \varphi$ содержится в этом подпространстве, то из (2.122) следует, что

$$P_N \varphi = 0$$

при любом N , а отсюда ввиду (2.120) и следует справедливость сделанного утверждения.

Итак, система $\varphi_{\gamma,N}$ является полной ортонормированной системой в $\mathfrak{H}$. Согласно ее определению,

$$\mathcal{N}_j \varphi_{\gamma,N} = N_j \varphi_{\gamma,N} . \tag{2.123}$$

Удобно ввести комбинированный дискретный индекс:

$$\omega = (\gamma, N) .$$

Тогда рассматриваемую систему можем обозначать кратко как φ_ω , а соотношения (2.123) запишем в виде

$$\mathcal{N}_j \varphi_\omega = N_j^{(\omega)} \varphi_\omega .$$

Изложенными соображениями мы сейчас воспользуемся.

Так, в дальнейшем мы всегда будем иметь дело с гамильтонианами, которые при конечном объеме V (т.е. до перехода к пределу) в каждом из подпространств (2.116) обладают дискретной, ортонормированной и полной в нем системой собственных функций.

Тогда на основании ранее сказанного мы можем утверждать, что при конечном объеме V в гильбертовом пространстве волновых функций с переменным числом частиц существует ортонормированная и полная система функций φ_ω , зависящая от дискретного индекса ω , такая, что

$$H \varphi_\omega = E_\omega \varphi_\omega , \qquad \mathcal{N}_j \varphi_\omega = N_j^{(\omega)} \varphi_\omega . \tag{2.124}$$

При этом, каковы бы ни были неотрицательные целые числа N_j, всегда существуют такие ω, что

$$N_j^{(\omega)} = N_j.$$

§ 3. Канонические распределения и термодинамические функции

Как было показано в предыдущих параграфах, для классических и квантовых динамических систем с независящим явно от времени гамильтонианом уравнения движения для динамических переменных будут следующими:

$$\frac{\partial A_t}{\partial t} = [A_t, H] = -[H, A_t].$$

Таким образом, интегралы движения, т.е. динамические переменные, не изменяющиеся при движении, должны удовлетворять соотношению

$$[H, A] = 0.$$

С другой стороны, уравнение Лиувилля для эволюции вероятностного распределения может быть представлено в форме

$$\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = [H, \mathcal{D}_t].$$

Следовательно, данное вероятностное распределение $\mathcal{D}$ будет стационарным, не меняющимся с течением времени, если

$$[H, \mathcal{D}] = 0,$$

т.е. если $\mathcal{D}$ является интегралом движения. Заметим, что среди многообразия стационарных $\mathcal{D}$ реальное физическое значение имеют формы, соответствующие статистическому равновесию, т.е. $\mathcal{D}$, задаваемые каноническими распределениями Гиббса.

Их особая роль обусловлена основным постулатом, введенным Гиббсом в статистическую механику, согласно которому именно канонические распределения характеризуют термодинамическое равновесие реальных макроскопических систем /I/.

Возьмем сперва макроскопическую динамическую систему Σ классической механики, изолированную от внешних влияний, с гамильтонианом

$$H_\Sigma = H .$$

Для нее обычное каноническое распределение Гиббса будет

$$\mathcal{D} = C^{-1} e^{-\beta H}, \tag{3.1}$$

где C – множитель нормировки:

$$C = \int e^{-\beta H} d\Omega , \tag{3.2}$$

обеспечивающий единичное значение интеграла

$$\int \mathcal{D} d\Omega .$$

Здесь

$$\beta = \frac{1}{\theta} ,$$

где θ – положительная величина – температурный модуль, пропорциональный абсолютной температуре.

Обратим внимание на характерное свойство распределения (3.1).

Пусть рассматриваемая динамическая система состоит из нескольких макроскопических подсистем:

$$\Sigma = \Sigma_1 + \dots + \Sigma_s ,$$

причем для ее гамильтониана можем написать:

$$H_\Sigma = H_{\Sigma_1} + \dots + H_{\Sigma_s} + H_{int} .$$

Здесь H_{Σ_j} представляет энергию Σ_j, а H_{int} – энергию взаимодействия между подсистемами.

Если теперь эта энергия взаимодействия исчезающе мала по сравнению с "собственными энергиями" подсистем, то пренебрегая в (3.I) членом H_{int}, найдем, что

$$\mathcal{D} = C^{-1} e^{-\beta H_{\Sigma_1}} \ldots e^{-\beta H_{\Sigma_s}},$$

т.е. в данной ситуации $\mathcal{D}$ разбивается на произведение канонических распределений, относящихся к отдельным подсистемам.

Таким образом, если система Σ находится в состоянии статистического равновесия и энергия взаимодействия между ее подсистемами Σ_j пренебрежимо мала, то и корреляция в распределении вероятности между подсистемами также исчезает.

Легко заметить, что если положить в основу канонического распределения именно это свойство "ослабления корреляции", то распределение (3.I) будет представлено в более общей форме:

$$\mathcal{D} = C^{-1} exp\left\{-\beta H - \sum_{(j)} \beta_j I_j\right\}, \tag{3.3}$$

где β_j - постоянные, а I_j - аддитивные интегралы движения.

Напомним, что аддитивными называются такие интегралы движения системы, которые равны сумме интегралов движения, относящихся к подсистемам.

Для классической механики такими аддитивными интегралами являются полный импульс системы $\vec{P}$ и полный момент количества движения $\vec{M}$.

Кроме того, имеются еще тривиальные "интегралы движения", а именно, числа частиц. Так, если классическая динамическая система состоит из S различных сортов частиц, то числа частиц N_a соответствующих сортов, очевидно, неизменны. Ограничимся рассмотрением случая, когда наша динамическая система как целое покоится. Тогда в сумме

$$\sum \beta_j I_j$$

не надо принимать во внимание члены, соответствующие трем компонентам $\vec{P}$ и трем компонентам $\vec{m}$, поскольку они учитывают движение системы как целого с отличной от нуля скоростью.

Таким образом, в данном случае нам надо учитывать в этой сумме лишь

$$\sum_{(1 \le a \le s)} \beta_a N_a ,$$

и формула (3.3) тем самым будет представлена в виде

$$\mathcal{D} = C^{-1} exp \{ -\beta H - \sum_{(1 \le a \le s)} \beta_a N_a \} . \tag{3.4}$$

Используем теперь обычный подход, в котором числа N_a считаются заданными постоянными при фиксированном объеме V. Только в процессе предельного перехода $V \to \infty$ они неограниченно увеличиваются так, что

$$\frac{N_a}{V} = n_a = Const .$$
$$V \to \infty$$

Поэтому в данном подходе фактор

$$exp \{ -\sum_{(1 \le a \le s)} \beta_a N_a \}$$

при фиксированном V является постоянной и его можно просто включить в зависящую от V постоянную С. Таким образом, мы опять приходим к обычному каноническому распределению Гиббса (3.I)*).

Заметим, между прочим, что для гамильтониана (I.6I), состоящего из суммы кинетической и потенциальной энергий, это распределение факторизуется и представляется произведением функции от импульсов на функцию, зависящую только от координат:

$$\mathcal{D} = C^{-1} W(\vec{q}_1, \dots \vec{q}_N) \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{(1 \le j \le N)} \frac{\vec{p}_j^{\,2}}{2m}\right\}, \tag{3.5}$$

где

$$W(\vec{q}_1, \dots \vec{q}_N) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{(1 \le j \le N)} U(\vec{q}_j) - \frac{1}{\theta} \sum_{(1 \le j_1 < j_2 \le N)} \Phi(\vec{q}_{j_1} - \vec{q}_{j_2})\right\}.$$

В случае, когда стенки сосуда, заключающего объем V, абсолютно непроницаемы и упруго отражают налетающие на них частицы, мы должны здесь положить

$$\begin{aligned} U(\vec{q}) &= 0, \quad \vec{q} \in V, \\ U(\vec{q}) &= +\infty, \quad \vec{q} \bar{\in} V. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Тогда выражение для W примет вид

---

*) Вместо того, чтобы говорить о распределении вероятности состояний данной динамической системы в фазовом пространстве, можно, очевидно, интерпретировать это распределение, введя бесконечный ансамбль точных копий рассматриваемой системы (не взаимодействующих друг с другом!), такой, что относительное число систем ансамбля, для которых фазы лежат в инфинитезимальном объеме $d\Omega$, будет $\mathcal{D}_t(\Omega)d\Omega$.

Именно в такой форме понятие статистического ансамбля и было введено Гиббсом. Каноническое распределение (3.I) поэтому иногда называется, следуя Гиббсу, распределением, соответствующим каноническому ансамблю /I/.

$$W(\vec{q}_1, \dots \vec{q}_N) = \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\sum_{(1\le j_1<j_2\le N)} \Phi(\vec{q}_{j_1} - \vec{q}_{j_2})\right\}, \tag{3.7}$$

если все точки $\vec{q}_j$ лежат внутри V, и оно будет равно нулю, *если хотя бы одна из этих точек оказалась вне* V.

Основываясь на своем постулате о том, что каноническое распределение характеризует термодинамически равновесное состояние реальных макроскопических систем, Гиббс разработал метод построения термодинамических функций /I/.

Этот метод мы здесь вкратце изложим применительно к квантовым динамическим системам, имея в виду, что соответствующий переход от классического случая к квантовому с формальной точки зрения проводится, в сущности, совершенно тривиально.

Так, в квантовом случае основную формулу канонического распределения запишем в том же виде, что и (3.I):

$$\mathcal{D} = Z^{-1} e^{-\beta H}, \quad \beta = \frac{1}{\theta} \tag{3.8}$$

с постоянными положительными Z и β.

Только теперь H имеет операторную природу. Как и в классической механике, в нашей динамической системе могут содержаться частицы нескольких различных сортов.

Только в квантовом случае полное число частиц каждого сорта не обязательно должно быть интегралом движения.

Обозначим индексом $j = 1, \dots S$ все те сорта частиц, полные числа которых $\mathfrak{N}_j$ являются интегралами движения, коммутирующими с H.

Обобщая идею обычного канонического распределения Гиббса, мы будем считать $\mathfrak{N}_j$ заданными числами N_j. Выражаясь более точно, мы будем рассматривать гамильтониан динамической системы в **гильбертовом пространстве** $\mathfrak{H}(N_1, \dots N_S)$, о котором мы говорили в конце параграфа 2. Напомним, что это есть пространство всех волновых функций, разрешенных принципом симметрии, для которых

$$\mathfrak{N}_j \varphi = N_j \varphi,$$

где $N_1, \dots N_S$ – заданные числа, неизменные при фиксированном объеме V.

В настоящем исследовании мы будем ограничиваться обычным случаем, когда при конечном объеме V спектр гамильтониана в пространствах $\mathfrak{H}(N_1,\dots N_S)$ является дискретным, так что в этих пространствах существуют полные ортонормированные системы собственных функций гамильтониана, характеризуемые дискретными индексами.

Фиксируя $N_1, \dots N_S$, обозначим соответствующую совокупность собственных значений H величинами E_ν. Мы предположим также, что ряд

$$\sum_{(\nu)} e^{-\beta E_\nu} \quad ; \quad \beta > 0 \qquad .$$

является сходящимся.

Поскольку

$$Sp\,\mathfrak{D} = 1,$$

мы видим, что

$$Z = Sp\, e^{-\beta H} = \sum_{(\nu)} e^{-\beta E_\nu} \qquad . \tag{3.9}$$

Условимся говорить, что данная макроскопическая система находится в состоянии статистического равновесия, если наблюдаемые значения относящихся к ней макроскопических динамических величин представляются их средними значениями, взятыми по статистическому оператору (3.8).

В соответствии с постулатом Гиббса состояния статистического равновесия и являются термодинамическими равновесными состояниями данной макроскопической системы.

Рассмотрим среднее значение энергии:

$$E = \langle H \rangle = \frac{Sp\, H e^{-\beta H}}{Sp\, e^{-\beta H}}$$

и заметим, что

$$E = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} Sp\, e^{-\beta H}}{Sp\, e^{-\beta H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Sp\, e^{-\beta H} = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z \,. \quad (3.10)$$

Положим, по определению,

$$F = -\theta \ln Z \,. \quad (3.11)$$

Тогда из (3.10) получим

$$E = -\theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{F}{\theta} = F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} \,. \quad (3.12)$$

Сравним это равенство с известной формулой термодинамики:

$$E = F + TS, \quad (3.13)$$

в которой E - энергия системы, F - свободная энергия, S - энтропия:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \,,$$

T - абсолютная температура.

Так как температурный модуль пропорционален абсолютной температуре

$$\theta = k_B T$$

с коэффициентом пропорциональности K_B – известной константой Больцмана, мы можем заметить, что выражение $E = \langle H \rangle$ естественно отождествить с энергией E из термодинамического соотношения (3.13), выражение (3.11) – со свободной энергией, и, наконец,

$$K_B \frac{\partial \theta \ln Z}{\partial \theta}$$

– с энтропией S .

Чтобы углубить связь с термодинамикой , рассмотрим понятие о квазистатическом процессе.

Фиксируя числа частиц $N_1 \dots N_S$, будем достаточно медленно изменять объем V , например, путем пропорционального изменения всех линейных размеров на фактор λ .

Кроме того, сам гамильтониан H может зависеть еще от ряда внешних параметров $a_1, \dots a_\ell$:

$$H = H(a_1, \dots a_\ell),$$

таких , например, как компоненты электрического или магнитного полей и т.п.

Вместе с объемом будем также достаточно медленно изменять и значения этих параметров.

Основное допущение , которое делается при изучении квазистатических процессов, состоит в том, что если внешние параметры $V, a_1, \dots a_\ell$ меняются достаточно медленно, то рассматриваемая динамическая система в каждый момент времени остается в состоянии статистического равновесия, соответствующего тем значениям $V, a_1, \dots a_\ell$, какие они принимают в данный момент времени.

Допущение это мотивируется представлением о том, что когда у изолированной динамической (макроскопической) системы, находящейся в состоянии статистического равновесия, гамильтониан

H изменяется, переходя в гамильтониан $H_1 = H + \Delta H$, в системе будет протекать процесс релаксации – процесс постепенного установления нового статистического равновесия, соответствующего новому гамильтониану H_1.

Поэтому, если скорость изменения внешних параметров будет много меньше эффективной скорости процессов релаксации, естественно предположить, что рассматриваемая система все время находится в состоянии статистического равновесия, характеризуемого переменными значениями внешних параметров, притом с тем меньшим отклонением, чем медленнее будут меняться $V, a_1, \ldots a_\ell$.

Квазистатические процессы можно рассматривать не только для изолированной системы, но также и для макроскопической системы, находящейся во взаимодействии с другими макроскопическими системами, лишь бы это взаимодействие практически не выводило данную систему из состояния статистического равновесия, соответствующего ее собственному гамильтониану H.

Например, можем рассматривать систему, находящуюся в тепловом контакте с термостатом.

Заметим, что в статистической механике термостат представляется как "большая система" с числом степеней свободы много большим, чем у нашей динамической системы, и притом находящаяся в состоянии статистического равновесия. Тепловой контакт трактуется как относительно слабое взаимодействие (могущее быть эффективным, например, лишь в весьма узком слое у границы объема V), фактическая роль кото... сводится к установлению в нашей динамической системе состояния статистического равновесия, соответствующего ее гамильтониану H, и притом с температурным модулем, равным температурному модулю термостата. Последнее обстоятельство – неизменность температурного модуля термостата от включения теплового контакта с рассматриваемой системой – объясняется тем, что из-за гораздо большего числа степеней свободы возникновение этого контакта практически вообще не повлияет на наблюдаемые значения макроскопических динамических величин, относящихся к термостату.

Из всего сказанного для нас существенно лишь то, что для квазистатического процесса мы можем все время пользоваться формулами (3.10), (3.11) для средней и свободной энергии, которые теперь будут функциями медленно изменяющихся $\theta, V, a_1, \dots a_\ell$. Отметив это, составим полный дифференциал:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \sum_{(1 \le j \le \ell)} \frac{\partial F}{\partial a_j} da_j . \qquad (3.14)$$

В соответствии с ранее сказанным

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} d\theta = -S\,dT . \qquad (3.15)$$

Имеем далее на основании (3.11)

$$\frac{\partial F}{\partial a_j} = -\theta \frac{\frac{\partial}{\partial a_j} Sp\, e^{-\beta H}}{Sp\, e^{-\beta H}} . \qquad (3.16)$$

Так как изменение параметров a_j не влияет на область интеграции V по положениям $\vec{q}$ частиц, входящей в определение шпура, мы можем написать:

$$\frac{\partial}{\partial a_j} Sp\, e^{-\beta H} = Sp \frac{\partial}{\partial a_j} e^{-\beta H} . \qquad (3.17)$$

Заметим, с другой стороны, что

$$\delta e^{-\beta H} = -\beta \int_0^1 e^{-\beta z H} \delta H e^{-\beta (1-z) H} dz \qquad (3.18)$$

и что под знаком шпура можно переставлять операторы ввиду тождества

$$Sp\mathcal{A}\mathcal{B} = Sp\mathcal{B}\mathcal{A}.$$

Поэтому

$$Sp\, e^{-\beta z H}\delta H e^{-\beta(1-z)H} = Sp\,\delta H e^{-\beta z H} e^{-\beta(1-z)H} =$$

$$= Sp\,\delta H e^{-\beta H}$$

и, следовательно,

$$Sp\,\delta e^{-\beta H} = -\beta\, Sp\,\delta H e^{-\beta H}. \tag{3.19}$$

Таким образом, из (3.16) получим

$$\frac{\partial F}{\partial a_j} = \frac{Sp\,\frac{\partial H}{\partial a_j} e^{-\beta H}}{Sp\, e^{-\beta H}} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a_j} \right\rangle. \tag{3.20}$$

Чтобы привести к аналогичному виду $\frac{\partial F}{\partial V}$, рассмотрим выражение

$$\underset{\lambda}{Sp}\, e^{-\beta H},$$

представляющее шпур от $e^{-\beta H}$, в котором интеграция по пространственным векторам $\vec{q}$, характеризующим положения частиц, ведется по области V_λ, получающейся из области V вследствие пропорционального изменения всех пространственных размеров на фактор λ.

Совершим в H преобразование над всеми пространственными векторами $\vec{q}$ частиц и их импульсами $\vec{p}$:

$$\vec{q} = \lambda \vec{q}\,'; \quad \vec{p} = \frac{1}{\lambda}\vec{p}\,'. \tag{3.21}$$

Это преобразование, очевидно, является каноническим, поскольку оно не нарушает перестановочных соотношений между координатами и компонентами импульсов. Его применение преобразует гамильтониан

$$H = H(a_1, \dots a_\ell)$$

в некоторый новый гамильтониан, явно зависящий от ξ :

$$H_\xi = H(\xi, a_1, \dots a_\ell),$$

совпадающий с H при ξ =I.

Кроме того, когда "новые" переменные интеграции $\bar{q}'$ принадлежат к недеформированной области V, "старые" переменные интеграции $\bar{q}$ принадлежат к деформированной области V, и наоборот.

Но, так как каноническое преобразование не изменяет величины шпура, мы убеждаемся, что

$$\operatorname*{Sp}_{\xi} e^{-\beta H} = Sp\, e^{-\beta H_\xi}.$$

Отмечая, что объем области V_ξ, очевидно, равен $\xi^3 V$, и взяв $\xi = 1 + d\xi$, получим

$$dV = V\{(1 + d\xi)^3 - 1\} = 3V d\xi,$$

и потому

$$\frac{\partial}{\partial V} Sp\, e^{-\beta H} = \frac{1}{3V}\left\{\frac{\partial}{\partial \xi} Sp\, e^{-\beta H_\xi}\right\}_{\xi=1} =$$

$$= \frac{1}{3V}\left\{Sp \frac{\partial}{\partial \xi} e^{-\beta H_\xi}\right\}_{\xi=1}.$$

Отсюда, уже повторяя предыдущие рассуждения, будем иметь окончательно

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{3V}\left\langle \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda=1},$$

$$\frac{\partial F}{\partial V} dV = \left\langle \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda=1} d\lambda . \tag{3.22}$$

Скажем несколько слов по поводу полученных формул (3.20), (3.22).

Так, изменению параметров a_j, которые мы можем рассматривать как внешние "обобщенные координаты", соответствуют "обобщенные силы"

$$A_j = -\frac{\partial H}{\partial a_j},$$

наблюдаемые значения которых в состоянии статистического равновесия будут следующими:

$$\bar{A}_j = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial a_j} \right\rangle = -\frac{\partial F}{\partial a_j} . \tag{3.23}$$

Поэтому сумма

$$\sum_{(1\le j\le \ell)} \bar{A}_j da_j = -\sum_{(1\le j\le \ell)} \frac{\partial F}{\partial a_j} da_j$$

представляет собой работу, совершаемую рассматриваемой динамической системой при бесконечно малых изменениях параметров a_j.

Заметим далее, что давление, определяемое в термодинамике:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

будет равно ввиду (3.22)

$$P = -\frac{1}{3V}\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda=1},$$

а произведение

$$P\,dV = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial \varkappa} \right\rangle_{\varkappa=1} d\varkappa$$

представит работу, совершаемую системой при бесконечно малом изменении объема области V на объем $(1+d\varkappa)^3 V$ области $V_{1+d\varkappa}$. Формулу (3.14) мы можем теперь написать в виде

$$dF = -S\,dT - P\,dV - \sum \bar{A}_j\,da_j \tag{3.24}$$

или

$$d(F+ST) = -P\,dV - \sum \bar{A}_j\,da_j + T\,dS\,,$$

т.е.

$$dE = -P\,dV - \sum \bar{A}_j\,da_j + T\,dS\,. \tag{3.25}$$

Как мы уже видели, сумма

$$P\,dV + \sum \bar{A}_j\,da_j$$

представляет собой работу, произведенную рассматриваемой динамической системой при бесконечно малом изменении внешних параметров $V, \ldots a_j \ldots$.

Поэтому данное выражение с обратным знаком представит соответствующее изменение внутренней энергии системы; учитывая (3.22), (3.23), будем иметь

$$-P\,dV - \sum \bar{A}_j\,da_j = \langle dH \rangle\,, \tag{3.26}$$

где dH представляет бесконечно малое приращение гамильтониана, обусловленное бесконечно малыми изменениями $da_1, \ldots da_s, d\varkappa$.

Таким образом, третий член TdS в правой части равенства (3.25), определяющего полный дифференциал внутренней энергии, может быть интерпретирован как бесконечно малое количество тепловой энергии:

$$dQ = TdS, \tag{3.27}$$

получаемое (или отдаваемое) от внешних систем, с которыми рассматриваемая система находится в тепловом контакте.

Напомним, кстати, что в классической феноменологической термодинамике энтропия вводится соотношением

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

а $\frac{1}{T}$ играет роль "интегрирующего множителя", преобразующего бесконечно малое количество тепловой энергии dQ в полный дифференциал.

В случае изолированной системы тепловая энергия не может ни поступать в нее, ни уходить, и потому квазистатические процессы в изолированной системе совершаются при *постоянной* энтропии:

$$dS = 0. \tag{3.28}$$

Введем еще понятия теплоемкости нашей системы при постоянном объеме (и постоянных a_j). Такая теплоемкость определяется как отношение количества тепла, которое надо сообщить системе, чтобы повысить ее температуру на dT, к нарушению температуры dT. Удельной теплоемкостью при постоянном объеме C_v называется отношение вышеопределенной теплоемкости к объему системы V :

$$C_v = T\frac{\partial}{\partial T}\,\frac{S}{V}.$$

Но из соотношения (3.25) мы видим, что при постоянных V, $a_1, \dots, a_\ell$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T},$$

и потому

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{E}{V} = K_B \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{E}{V}. \tag{3.29}$$

Ограничимся теперь рассмотрением лишь макроскопически однородных систем, у которых макроскопическая плотность чисел частиц одинакова по всей области V.

Рассмотрим для такой системы величины F и E в процессе предельного перехода статистической механики, когда

$$V \to \infty, \quad \frac{N_j}{V} = n_j = Const, \quad a_j = Const.$$

При этом обычно предполагается, что существуют пределы

$$\begin{aligned} &\lim_{V \to \infty} \frac{F}{V} = f(\theta, a_1, \dots a_\ell, n_1, \dots n_s), \\ &\lim_{V \to \infty} \frac{E}{V} = \mathcal{E}(\theta, a_1, \dots a_\ell, n_1, \dots n_s) \end{aligned} \tag{3.30}$$

и что эти соотношения можно дифференцировать по аргументам функций f, $\mathcal{E}$, за возможным исключением тех значений, которые соответствуют критическим ситуациям, например, фазовым переходам.

Таким образом, если в процессе указанного предельного перехода мы ограничимся лишь главными членами по V, то (3.30) можем написать в форме

$$F = Vf, \quad E = V\mathcal{E}. \tag{3.31}$$

Это допущение, в том или ином виде, всегда делается в феноменологической термодинамике на основании принятой интерпретации экспериментальных фактов.

Величины, такие как F или E, которые при фиксированных $\theta, \dots a_j, \dots, n_k$ пропорциональны V, называются обычно <u>экстенсивными</u> величинами.

Такие же величины, как, например, удельная свободная энергия f, удельная внутренняя энергия $\mathcal{E}$, удельная теплоемкость C_v и т.п., не зависящие от макроскопического объема V, называются <u>интенсивными</u>.

Покажем, что через величину C_v легко можно выразить среднюю квадратичную флуктуацию энергии:

$$<(H-E)^2>.$$

Для этого будем исходить из формулы, определяющей величину E:

$$E = \frac{Sp\, H e^{-\beta H}}{Sp\, e^{-\beta H}} .$$

Откуда, дифференцируя по β, получим

$$\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{-Sp\, H^2 e^{-\beta H}}{Sp\, e^{-\beta H}} - \frac{Sp\, H e^{-\beta H} \frac{\partial}{\partial \beta} Sp\, e^{-\beta H}}{(Sp\, e^{-\beta H})^2} =$$

$$= - \frac{\{Sp\, H^2 e^{-\beta H} - E^2 Sp\, e^{-\beta H}\}}{Sp\, e^{-\beta H}} = - <H^2 - E^2> .$$

Но очевидно, что

$$<(H^2 - E^2)> = <(H^2 - 2HE + E^2)> = <(H-E)^2> ,$$

поскольку

$$<HE> = E<H> = E^2.$$

Имеем, следовательно,

$$<(H-E)^2> = - \frac{\partial E}{\partial \beta} = \theta^2 V \frac{\partial \frac{E}{V}}{\partial \theta} ,$$

и поэтому благодаря (3.29)

$$\langle (H-E)^2 \rangle = V \frac{\theta^2}{k_B} C_v = V k_B T^2 C_v \quad . \tag{3.32}$$

Возьмем представление, в котором H диагонально, и обозначим через w_ν соответствующие вероятности,

$$\sum_{(\nu)} w_\nu = 1 \, .$$

Очевидно, в данном случае канонического распределения

$$w_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{\sum\limits_{(\nu)} e^{-\beta E_\nu}} \, .$$

Тогда (3.32) можно записать в виде

$$\sum_{(\nu)} \left(\frac{E_\nu}{V} - \mathcal{E} \right)^2 w_\nu = \frac{k_B T^2 C_v}{V} \, .$$

Откуда следует, что вероятность того, что

$$\left| \frac{E_\nu}{V} - \mathcal{E} \right| \geq \delta,$$

где δ – некоторая положительная величина, равная

$$\sum_{\left(\left|\frac{E_\nu}{V} - \mathcal{E}\right| \geq \delta \right)} w_\nu \, ,$$

будет, очевидно, меньше, чем

$$\frac{k_B T^2 C_v}{V \delta^2} \, .$$

Взяв в качестве δ величину, стремящуюся к нулю при $V \to \infty$, но так, чтобы

$$V \delta^2 \to \infty ,$$

убеждаемся, что с вероятностью, большей чем

$$1 - \frac{k_B T^2 C_v}{V \delta^2},$$

т.е. с вероятностью асимптотически равной единице, значение $\mathcal{E}$ асимптотически равно собственному значению оператора $\frac{H}{V}$.

Иначе говоря, главные члены (т.е. члены порядка V) в выражениях E и ближайшего к E собственного значения оператора энергии H совпадают с вероятностью асимптотически равной единице. Таким образом, в макроскопическом приближении E является не только средним значением $\langle H \rangle$ энергии системы, а и ее фактическим значением.

Скажем теперь несколько слов по поводу основного предположения теории статистического равновесия о предельных свойствах (3.30) или (3.31).

Прежде всего можно заметить, что в тех случаях, когда F и E удается вычислить точно, например, в случаях идеального газа, идеального кристалла и т.п., свойства эти проверяются элементарно.

Кроме того, можно еще привести следующие общие физические соображения, которые, впрочем, имеют чисто интуитивный характер и не могут претендовать на какую-либо законченность аргументации. Возьмем некоторый параллелепипед V_0 и рассмотрим геометрически подобный параллелепипед V, получающийся из V_0 в результате пропорционального увеличения всех линейных размеров V в M раз. Объем V будет поэтому равен $M^3 V_0$. Напомним, что мы обозначаем какую-то пространственную область и ее объем одной и той же буквой.

Как видно, V состоит из примыкающих друг к другу M^3 параллелепипедов V_j, получающихся из V_0, который мы расположим в центре соответствующими пространственными трансляциями.

Пусть в области V находится макроскопическая система, изолированная от внешних влияний в "однородной фазе", например, однородный газ или жидкость, находящиеся в состоянии статистического равновесия. Можем рассмотреть также и случай кристалла. В этом случае возьмем длины граней V_0, пропорциональные периодам кристаллической решетки по трем декартовым осям. Таким образом, каждый из V_j будет содержать одинаковое число узлов кристаллической решетки.

Возьмем размеры области V_0 так, чтобы в среднем на ее долю приходилось бы очень большое число частиц:

$$\frac{N_j}{M^3} = \frac{N_j}{V} \quad \frac{V}{M^3} = n_j V_0 \gg 1 . \tag{3.33}$$

Заметим теперь, что полная средняя энергия $E = E_V$, вообще говоря, не равна сумме средних энергий

$$\sum_{(1)} E_{V_j} \tag{3.34}$$

частиц, находящихся в отдельных областях V_j, ввиду того, что частицы, находящиеся в различных областях, взаимодействуют между собой.

Обычно, однако, взаимодействие и вызываемая им корреляция эффективны лишь на расстояниях, характеризуемых некоторой микроскопической величиной δ.

Возьмем линейные размеры V_0 весьма большими по сравнению с "эффективным радиусом взаимодействия":

$$\frac{\delta}{\ell} << 1, \tag{3.35}$$

где ℓ – длина наименьшей грани V_0.

Тогда взаимное влияние частиц будет существенно лишь в соприкасающихся областях V_j в приграничных зонах с шириной порядка δ. Сумма объемов этих зон будет, очевидно, пропорциональна $V\frac{\delta}{\ell}$.

Естественно поэтому допустить, что разность между полной средней энергией всей системы E_V и суммой (3.34) не превышает по абсолютной величине $IV\frac{\delta}{\ell}$, где I – некоторая постоянная, не меняющаяся в процессе предельного перехода статистической механики. Таким образом,

$$\left|\frac{E_V}{V}-\frac{1}{V}\sum_{(j)}E_{V_j}\right|\leq I\frac{\delta}{\ell}. \tag{3.36}$$

Обратим теперь внимание на роль граничной поверхности области V. Ее влияние в обычных условиях фактически распространяется лишь на слой с шириной порядка некоторой микроскопической величины δ_1.

Условимся взять длину ℓ, много большую δ_1:

$$\ell \gg \delta_1.$$

Тогда влияние граничной поверхности V будет распространяться лишь на примыкающие к ней параллелепипеды V_j, которые условимся обозначать $V_j^{(f)}$. Число остальных V_j, которые условимся обозначать $V_j^{(i)}$, будет $(M-2)^3$. На находящихся в них частицы наличие границы области V не оказывает влияния, и потому все соответствующие средние энергии

$$E_{V_j^{(i)}}$$

будут равны, в частности, будут равны E_{V_0}, поскольку все V_j получаются из V_0 пространственной трансляцией. Действительно, мы рассматриваем ситуацию, в которой трансляционная инвариантность нарушается лишь граничной поверхностью.

Поэтому

$$\sum E_{V_j^{(i)}}=(M-2)^3E_{V_0}$$

и

$$\frac{1}{V}\sum E_{V_j^{(i)}}=\frac{(M-2)^3}{V}E_{V_0}=\left(\frac{M-2}{M}\right)^3\frac{E_{V_0}}{V_0}. \tag{3.37}$$

2

SU8108873

объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

Р17-80-411

Во Хонг Анъ

ВОЗБУЖДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЯРИТОНОВ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С УЗКОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ.

1. Случай параллельной поляризации падающей волны

Направлено в журнал
"Физика и техника полупроводников"

1980

Подобное же рассуждение можно применять с помощью той же процедуры и для средней вида:

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle .$$

где λ – параметр равномерного расширения всех линейных размеров, о котором мы уже ранее говорили.

Мы заключим тогда о существовании предела при равномерном расширении объема у выражения

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda=1} ,$$

что в свою очередь покажет, что F_V, как и E_V, при достаточно большом V практически пропорциональны V.

Можем рассмотреть также и их производные по θ и другим параметрам.

Все эти рассуждения, однако, явно не применимы в том случае, когда длины, характеризующие "эффективный радиус взаимодействия частиц" и влияние граничной поверхности V, становятся макроскопическими величинами.

Как раз такой случай возникает в действительности в критических ситуациях, связанных с фазовыми переходами.

Мы говорили сейчас об одном из вариантов интуитивного, эвристического подхода к вопросу о предельном переходе в теории статистического равновесия.

Таких вариантов, кстати сказать, в настоящее время имеется много, что, впрочем, не повышает степени их убедительности, поскольку все они основаны на тех или иных "почти очевидных" допущениях.

Следует особо подчеркнуть, что, когда мы имеем дело с определенным гамильтонианом, вопрос о нахождении асимптотических выражений для $\ln Sp\, e^{-\beta H}$

и для средних значений различных динамических переменных представляет собой, в сущности, чисто математическую задачу, которая и должна решаться на строго математическом уровне.

Однако ввиду того, что при рассмотрении реальных ситуаций обычно возникают чрезвычайно большие трудности, приходится прибегать к различным приближенным методам без надлежащего математического обоснования.

Тем не менее в настоящее время разработаны и далее развиваются методы, обеспечивающие строго математический подход к теории статистического равновесия, подход, с помощью которого уже удалось получить ряд важных и перспективных результатов.

Укажем, например, на многочисленные работы /4-10/, посвященные анализу упрощенных "модельных" задач, для которых оказалось возможным построить асимптотически точные решения.

Следует отметить также и направления исследований "реалистических" гамильтонианов, например, составленных из суммы кинетических энергий частиц и бинарных взаимодействий, характеризуемых радиально симметричными потенциальными функциями.

Здесь прежде всего изучались динамические системы классической механики, а затем появились и обобщения для квантовомеханических систем.

При этом законченные результаты были получены пока лишь для газов достаточно малой плотности. Мы здесь специально говорили о строгих математических методах в теории статистического равновесия, а не вообще о математических методах в статистической механике, где в основном используются приближенные схемы без надлежащего математического обоснования.

Например, даже такое понятие, как "приближение к состоянию статистического равновесия", с математической точки зрения требует глубокой разработки и выяснения его точного смысла.

Перейдем далее к рассмотрению статистического оператора, соответствующего "большому каноническому ансамблю Гиббса".

Мы будем исходить из классической формулы (3.4), квантовым аналогом которой является оператор

$$\mathcal{D} = C^{-1} \exp\Big\{-\beta H - \sum_{(1 \le j \le s)} \beta_j \mathcal{N}_j\Big\}. \tag{3.41}$$

Здесь $\mathcal{N}_j$ - оператор, представляющий число частиц j -го сорта. Существенно подчеркнуть, что эти $\mathcal{N}_j$ являются интегралами движения; если число частиц какого-то сорта не сохраняется, то соответствующий оператор $\mathcal{N}_j$ не появится под знаком экспоненты в правой части (3.41), поскольку в противном случае сумма

$$\beta H + \sum_{(j)} \beta_j \mathcal{N}_j$$

не будет интегралом движения, и тем самым оператор (3.41) не будет удовлетворять необходимому условию стационарности :

$$[H; \mathcal{D}] = 0.$$

Как и ранее, мы будем предполагать, что спектр гамильтониана H является дискретным при фиксированном конечном объеме V в каждом из подпространств

$$\mathfrak{H}(N_1, \dots N_s)$$

гильбертова пространства $\mathfrak{H}$, о котором говорилось в конце § 2.

Как там было показано, в $\mathfrak{H}$ существует тогда полная ортонормированная система волновых функций Ψ_ω, характеризуемых дискретным индексом ω, для которой

$$H\Psi_\omega = E_\omega \Psi_\omega \; ; \; \mathcal{N}_j \Psi_\omega = N_j^{(\omega)} \Psi_\omega \, .$$

Мы предположим, что ряд

$$\sum_{(\omega)} \exp\left\{-\beta E_\omega - \sum_{(j)} \beta_j N_j^{(\omega)}\right\}$$

сходится, чтобы обеспечить существование шпура у оператора (3.4I). Ввиду сказанного выражение (3.4I) можно рассматривать как статистический оператор, определенный в гильбертовом пространстве $\mathfrak{H}$ волновых функций с переменным числом частиц.

Введем общепринятые обозначения, положив

$$\mu_j = -\beta^{-1}\beta_j = -\theta\beta_j \, .$$

Тогда из (3.4I) найдем

$$\mathcal{D} = C^{-1} \exp\left\{-\beta\left(H - \sum_{(j)} \mu_j \mathcal{N}_j\right)\right\}, \qquad (3.42)$$

причем из условия нормировки

$$Sp\,\mathcal{D} = 1$$

следует, что

$$C = Sp \exp\left\{-\beta\left(H - \sum_{(j)} \mu_j \mathcal{N}_j\right)\right\}.$$

Заметим далее, что средние значения N_j операторов $\mathcal{N}_j$ будут равны

$$N_j = \langle \mathcal{N}_j \rangle = \frac{Sp\,\mathcal{N}_j \exp\left\{-\beta\left(H - \sum_{(j)} \mu_j \mathcal{N}_j\right)\right\}}{Sp \exp\left\{-\beta\left(H - \sum_{(j)} \mu_j \mathcal{N}_j\right)\right\}} \, . \qquad (3.43)$$

Положим для сокращения

$$\Gamma = H - \sum_{(j)} \mu_j \mathcal{N}_j \tag{3.44}$$

и введем аналог свободной энергии для рассматриваемого статистического оператора (3.42), соответствующего большому каноническому ансамблю:

$$G = -\theta \ln C = -\theta \ln Sp\, e^{-\beta\Gamma}. \tag{3.45}$$

Поскольку из (3.44) следует

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \mu_j} = -\mathcal{N}_j \quad ,$$

то, так как $\mathcal{N}_j$ коммутируют с Γ ,

$$\frac{\partial G}{\partial \mu_j} = -\theta \, \frac{Sp \frac{\partial}{\partial \mu_j} e^{-\beta\Gamma}}{Sp\, e^{-\beta\Gamma}} = \theta\beta \frac{Sp \frac{\partial \Gamma}{\partial \mu_j} e^{-\beta\Gamma}}{Sp\, e^{-\beta\Gamma}} \, .$$

Таким образом, (3.43) может быть представлено в форме

$$N_j = -\frac{\partial G}{\partial \mu_j} \; ; \; j = 1, \dots S \, . \tag{3.46}$$

Эти соотношения могут быть рассматриваемы также как система уравнений для определения S параметров μ_j по данным значениям $N_1, \dots N_S$.

Покажем, что эти уравнения не могут иметь двух различных решений $\mu^{\circ} = (\dots \mu_j^{(0)} \dots)$ и $\mu^{(1)} = (\dots \mu_j^{(1)} \dots)$ для одной заданной совокупности значений $(\dots N_j \dots)$.

Допустим обратное, и пусть уравнения (3.46) действительно имеют два различных решения $\mu^{(0)}, \mu^{(1)}$. Введем вспомогательную переменную τ :

$$0 \le \tau \le 1$$

и положим

$$\mu(\tau) = \mu^{(0)} + \tau\Delta\mu,$$
$$\Delta\mu = \mu^{(1)} - \mu^{(0)},$$

так что

$$\mu(0) = \mu^{(0)}; \quad \mu(1) = \mu^{(1)}. \tag{3.47}$$

Рассматривая выражение

$$G\{\mu(\tau)\} + \sum_{(j)} N_j \mu_j(\tau) = U(\tau) \tag{3.48}$$

как функцию τ, заметим, что

$$\frac{dU(\tau)}{d\tau} = \sum_{(j)} \left\{ G'_{\mu_j}(\mu(\tau)) + N_j \right\} \Delta\mu_j, \quad G'_\mu \equiv \frac{\partial G}{\partial \mu}.$$

Но ввиду (3.46), (3.47)

$$G'_{\mu_j}(\mu(\tau)) + N_j = 0 \qquad \text{при } \tau = 0, \quad \tau = 1,$$

и потому

$$\frac{dU(\tau)}{d\tau} = 0 \qquad \text{при } \tau = 0 \text{ и } \tau = 1,$$

откуда следует, что

$$\int_0^1 \frac{d^2U(\tau)}{d\tau^2} d\tau = 0. \tag{3.49}$$

С другой стороны, из (3.48) найдем

$$\frac{d^2U(\tau)}{d\tau^2} = \sum_{(j_1, j_2)} G''_{\mu_{j_1}, \mu_{j_2}} \{\mu(\tau)\} \Delta\mu_{j_1} \Delta\mu_{j_2}.$$

Поэтому если мы сумеем показать, что для любых $\Delta\mu$

$$\sum_{(j_1, j_2)} \frac{\partial^2 G}{\partial\mu_{j_1} \partial\mu_{j_2}} \Delta\mu_{j_1} \Delta\mu_{j_2} > 0, \tag{3.50}$$

то тогда окажется, что

$$\frac{d^2 U(\tau)}{\partial \tau^2} > 0,$$

а это неравенство противоречит соотношению (3.49).

Таким образом, чтобы установить правильность сделанного ранее утверждения о единственности решения уравнений (3.46), нам остается доказать неравенство (3.50). Для этого нам не понадобится никакой информации о значениях $\Delta\mu$, кроме той, что по крайней мере одно из них не равно нулю. Найдем подходящее выражение для $\frac{\partial^2 G}{\partial\mu_{j_1}\partial\mu_{j_2}}$. Имеем

$$-\frac{\partial G}{\partial \mu_{j_1}} = \frac{Sp\, \mathcal{N}_{j_1} e^{-\beta\Gamma}}{Sp\, e^{-\beta\Gamma}},$$

откуда

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial\mu_{j_1}\partial\mu_{j_2}} = \frac{Sp\, \mathcal{N}_{j_1} \frac{\partial}{\partial\mu_{j_2}} e^{-\beta\Gamma}}{Sp\, e^{-\beta\Gamma}} - \frac{Sp\, \mathcal{N}_{j_1} e^{-\beta\Gamma}\, Sp \frac{\partial}{\partial\mu_{j_2}} e^{-\beta\Gamma}}{(Sp\, e^{-\beta\Gamma})^2}. \qquad (3.51)$$

Но, так как операторы $\mathcal{N}_j$ коммутируют между собой и с H, они тем самым будут коммутировать и с Γ. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial\mu_{j_2}} e^{-\beta\Gamma} = -\beta \frac{\partial\Gamma}{\partial\mu_{j_2}} e^{-\beta\Gamma} = \beta \mathcal{N}_{j_2} e^{-\beta\Gamma},$$

и из (3.51) получим

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial\mu_{j_1}\partial\mu_{j_2}} = \beta \left\{ \langle \mathcal{N}_{j_1} \mathcal{N}_{j_2} \rangle - \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle \right\}.$$

Учитывая тождества

$$\langle \mathcal{N}_{j_1} \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle \rangle = \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle = \langle \mathcal{N}_{j_2} \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle \rangle,$$

найдем

$$\langle \mathcal{N}_{j_1} \mathcal{N}_{j_2} \rangle - \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle =$$
$$= \langle \mathcal{N}_{j_1} \mathcal{N}_{j_2} \rangle - \langle \mathcal{N}_{j_1} \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle\rangle - \langle \mathcal{N}_{j_2} \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle\rangle + \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle =$$
$$= \langle (\mathcal{N}_{j_1} - \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle)(\mathcal{N}_{j_2} - \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle) \rangle .$$

Таким образом, получаем следующее выражение:

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial \mu_{j_1} \partial \mu_{j_2}} = \beta \langle (\mathcal{N}_{j_1} - \langle \mathcal{N}_{j_1} \rangle)(\mathcal{N}_{j_2} - \langle \mathcal{N}_{j_2} \rangle) \rangle , \tag{3.52}$$

с помощью которого для квадратичной формы, стоящей в левой части (3.50), обнаружим равенство

$$-\sum_{(j_1 j_2)} \frac{\partial^2 G}{\partial \mu_{j_1} \partial \mu_{j_2}} \Delta \mu_{j_1} \Delta \mu_{j_2} = \beta \langle \mathfrak{M}^2 \rangle , \tag{3.53}$$

в котором

$$\mathfrak{M} = \sum_{(j)} (\mathcal{N}_j - \langle \mathcal{N}_j \rangle) \Delta \mu_j .$$

Как видно, нам остается показать, что $\langle \mathfrak{M}^2 \rangle$ может обращаться в нуль, лишь если все величины $\Delta \mu_j$ равны нулю.

Для этого воспользуемся упоминавшейся ранее дискретной системой функций φ_ω, ортонормированной и полной в $\mathfrak{H}$, являющейся собственной для операторов H и $\mathcal{N}$. Найдем

$$\langle \mathfrak{M}^2 \rangle = \sum_{(\omega)} W_\omega \mathfrak{M}_\omega^2 ,$$

где

$$W_\omega = \frac{e^{-\beta \Gamma_\omega}}{\sum_{(\omega)} e^{-\beta \Gamma_\omega}} ,$$

$$\Gamma_\omega = E_\omega - \sum_{(j)} \mu_j N_j^{(\omega)} ,$$

$$\mathfrak{M}_\omega = \sum_{(j)} (N_j^{(\omega)} - \langle \mathcal{N}_j \rangle) \Delta \mu_j . \tag{3.54}$$

Поскольку все W_ω положительны, $\langle \mathfrak{M}^2 \rangle$ может обратиться в нуль лишь, если все

$$\mathfrak{M}_\omega = 0. \tag{3.55}$$

Но, как указывалось в конце § 2, каковы бы ни были целые неотрицательные значения N_j, всегда есть такие ω, для которых

$$N_j^{(\omega)} = N_j .$$

Поэтому из (3.55) следует, что

$$\sum_{(j)} (N_j - \langle n_j \rangle) \Delta \mu_j = 0$$

для любых совокупностей $(N_1, \dots N_s)$ целых неотрицательных чисел, а это возможно лишь, если все $\Delta \mu_j$ равны нулю.

Итак, нами показано, что уравнения (3.46) не могут удовлетворяться при данных N_j двумя различными системами параметров $(\mu_1, \dots \mu_s)$.

Возвратимся к выражению (3.45) и заметим, что

$$\frac{\partial \beta G}{\partial \beta} = \frac{Sp\, \Gamma e^{-\beta \Gamma}}{Sp\, e^{-\beta \Gamma}} = \langle \Gamma \rangle ,$$

т.е.

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{\partial \beta G}{\partial \beta} = G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta}$$

или

$$\langle \Gamma \rangle = G - \theta \frac{\partial G}{\partial \theta} .$$

Откуда

$$\langle H \rangle = G - \theta \frac{\partial G}{\partial \theta} + \sum_{(j)} \mu_j N_j = G - \theta \frac{\partial G}{\partial \theta} - \sum_{(j)} \mu_j \frac{\partial G}{\partial \mu_j} . \tag{3.56}$$

Подчеркнем, что здесь G рассматривается как функция параметров μ_j (а также $\theta, V, a_1, \dots a_\ell$). Построим выражение

$$F = G - \sum_{(j)} \mu_j \frac{\partial G}{\partial \mu_j} . \tag{3.57}$$

Имеем, очевидно,

$$dF = \frac{\partial G}{\partial V} dV + \frac{\partial G}{\partial \theta} d\theta + \sum_j \frac{\partial G}{\partial a_j} da_j + \sum_{(j)} \frac{\partial G}{\partial \mu_j} d\mu_j -$$

$$- \sum_{(j)} \frac{\partial G}{\partial \mu_j} d\mu_j - \sum_{(j)} \mu_j d \frac{\partial G}{\partial \mu_j} ,$$

т.е.

$$dF = \frac{\partial G}{\partial V} dV + \frac{\partial G}{\partial \theta} d\theta + \sum_{(j)} \frac{\partial G}{\partial a_j} da_j - \sum_{(j)} \mu_j d \frac{\partial G}{\partial \mu_j} . \tag{3.58}$$

Будем рассматривать выражение (3.57) не как функцию μ_j , а, подставив вместо μ_j решения уравнений (3.46), как функцию N_j, V, a_j . Запишем (3.58) в форме

$$dF = \frac{\partial G}{\partial V} dV + \frac{\partial G}{\partial \theta} d\theta + \sum_{(j)} \frac{\partial G}{\partial a_j} da_j + \sum_{(j)} \mu_j dN_j . \tag{3.59}$$

Тогда увидим, что

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial G}{\partial V} , \quad \frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{\partial G}{\partial \theta} , \quad \frac{\partial F}{\partial a_j} = \frac{\partial G}{\partial a_j} , \quad \frac{\partial F}{\partial N_j} = \mu_j . \tag{3.60}$$

Далее, с другой стороны,

$$\frac{\partial G}{\partial a_j} = \frac{Sp \frac{\partial \Gamma}{\partial a_j} e^{-\beta \Gamma}}{Sp\, e^{-\beta \Gamma}} = \frac{Sp \frac{\partial H}{\partial a_j} e^{-\beta \Gamma}}{Sp\, e^{-\beta \Gamma}} ,$$

т.е.

$$\frac{\partial G}{\partial a_j} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial a_j} \right\rangle .$$

Вводя "обобщенные силы"

$$A_j = -\frac{\partial H}{\partial a_j},$$

мы замечаем, основываясь на (3.60), что

$$\frac{\partial G}{\partial a_j} = \frac{\partial F}{\partial a_j} = -\bar{A}_j = -\langle A_j \rangle . \qquad (3.61)$$

Совершенно аналогично, вводя параметр λ пропорционального изменения всех линейных размеров области V, найдем

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial G}{\partial V} = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} = \frac{1}{3}\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda=1},$$

и поэтому работа, совершаемая системой при изменении объема V, будет

$$-\left\langle\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right\rangle_{\lambda=1} d\lambda = -\frac{\partial F}{\partial V}\, dV .$$

Таким образом, величина

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,a,N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{\theta,a,N} \qquad (3.62)$$

будет представлять давление.

Заметим далее, что из (3.56) и (3.60) следует

$$E = \langle H \rangle = F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta} . \qquad (3.63)$$

Как видно, F здесь можно рассматривать как свободную энергию, а величину

$$S = -K_B \frac{\partial F}{\partial \theta} = -\frac{\partial F}{\partial T} \qquad (3.64)$$

как энтропию.

Мы можем теперь переписать соотношение (3.59) в форме

$$dF = -P dV - \sum_{(j)} \bar{A}_j da_j - S dT + \sum_{(j)} \mu_j dN_j ,$$

откуда на основании (3.63) видим, что

$$dE = -PdV - \sum_{(j)} \bar{A}_j da_j + TdS + \sum_{(j)} \mu_j dN_j. \qquad (3.65)$$

Как видно, при постоянных N_j, когда $dN_j=0$, эта формула переходит в формулу (3.25).

Ее интерпретация с термодинамической точки зрения остается прежней. Дополнительные члены

$$\mu_j dN_j$$

представляют приращение энергии системы E при изменении числа N_j на $N_j + dN_j$. Факторы μ_j называются химическими потенциалами. В термодинамической интерпретации мы можем представлять рассматриваемую динамическую систему в макроскопическом состоянии, характеризуемом статистическим оператором (3.42), как находящуюся в тепловом и материальном контакте с термостатом, имеющую возможность обмена с ним частицами.

Объединяя нашу систему с термостатом в одну "большую систему", можем считать, что данный статистический оператор (3.42) характеризует малую (но еще макроскопическую) часть большой системы, находящуюся с ней в термодинамическом равновесии.

Рассмотрим теперь вопрос о предельном переходе $V \to \infty$ при равномерном увеличении всех линейных размеров области V. Возьмем опять случай, когда асимптотически удерживается лишь главный член по V :

$$G = Vg(\theta, \mu, a),$$

причем это соотношение можно дифференцировать.

Тогда, вводя средние плотности

$$n_j = \frac{N_j}{V},$$

мы видим, что уравнения (3.46) дают

$$n_j = -\frac{\partial g}{\partial \mu_j} .$$

Тем самым μ будут функциями от n, θ, a. С помощью (3.57) убеждаемся также, что асимптотически

$$F = Vf, \quad f = g + \sum_{(j)} \mu_j n_j$$

и что удельная свободная энергия зависит от N_j, V лишь через посредство средних плотностей:

$$f = f(\theta, n, a).$$

Заметим еще, что из (3.52) получим

$$-V \frac{\partial^2 g}{\partial \mu_j^2} = \frac{1}{\theta} < (\mathfrak{N}_j - N_j)^2 >$$

или

$$< \left(\frac{\mathfrak{N}_j}{V} - n_j \right)^2 > = -\frac{\theta}{V} \frac{\partial^2 g}{\partial \mu_j^2} = \frac{\theta}{V} \frac{\partial n_j}{\partial \mu_j} . \qquad (3.66)$$

Таким образом, при $V \to \infty$ с вероятностью, равной единице, n_j асимптотически равны собственным значениям $\frac{\mathfrak{N}_j}{V}$. Основываясь на (3.62), нетрудно убедиться, что

$$g = -p.$$

Рассмотрим случай, когда число сортов частиц j равно единице. Тогда μ можем считать функцией n, и наоборот. Имеем

$$n = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{\partial p}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \mu} ,$$

откуда

$$\frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{n}{\frac{\partial p}{\partial n}} ,$$

и (3.66) дает

$$< \left(\frac{\mathfrak{N}}{V} - n \right)^2 > = \frac{\theta}{V} \frac{n}{\frac{\partial p}{\partial n}} . \qquad (3.66')$$

Как уже отмечалось, наблюдаемые значения макроскопических величин (с точностью до множителя V в случае экстенсивных величин), взятые по статистическому оператору (3.8) с фиксированными значениями $\mathfrak{N}_j = N_j$, зависят от N_j, V лишь через посредство плотностей $n_j = \frac{N_j}{V}$.

Поэтому, поскольку при использовании статистического оператора (3.42) с переменным числом частиц, когда числа частиц формально не связаны никакими ограничениями, все же $\frac{\mathfrak{N}_j}{V}$ асимптотически равны их средним значениям n_j, мы видим, что при решении задач о вычислении наблюдаемых значений макроскопических величин для состояния статистического равновесия оба статистических подхода эквивалентны[*].

В ряде случаев, особенно при работе с методом вторичного квантования, метод большого канонического ансамбля оказывается более удобным, чем способ, основанный на рассмотрении обычного канонического ансамбля, поскольку в нем не требуется налагать на волновые функции дополнительных условий типа

$$\mathfrak{N}_j \varphi = N_j \varphi_j ,$$

и можно иметь дело со всем гильбертовым пространством $\mathfrak{H}$ волновых функций (разрешенных принципом симметрии) с переменным числом частиц.

Скажем еще несколько слов по поводу канонических распределений для динамической системы классической механики, состоя-

---

[*] Принятое здесь изложение имеет, очевидно, лишь интуитивный характер, и вопрос об эквивалентности обоих методов подхода к теории статистического равновесия требует также строгого математического исследования. В этом направлении имеется ряд важных работ.

щей из S различных сортов идентичных частиц. Возьмем обычный канонический ансамбль с функцией распределения (3.I):

$$\mathcal{D} = C^{-1} e^{-\beta H},$$

$$H = H(\Omega), \quad C = \int e^{-\beta H(\Omega)} d\Omega ,$$

где

$$\Omega = (\dots q_{j,a},\ p_{j,a} \dots). \tag{3.67}$$

Здесь индекс $a = 1, \dots S$ характеризует сорт частиц, а индекс $j = 1, \dots N_a$ нумерует идентичные частицы, принадлежащие к данному сорту.

Интересно особо отметить, что Гиббс определил свободную энергию не как

$$-\theta \ln C, \tag{3.68}$$

а как

$$-\theta \ln \frac{1}{N_1! \dots N_S!} C = -\theta \ln \frac{1}{N_1! \dots N_S!} \int e^{-\beta H(\Omega)} d\Omega . \tag{3.69}$$

Дело в том, что динамическое состояние Ω (3.67) не может зависеть от способа нумерации идентичных частиц внутри каждого сорта. Иначе говоря, динамическое состояние системы не меняется, если совершить все $N_1!, \dots N_S!$ возможных перестановок между частицами одного и того же сорта. Таким образом, Гиббс как бы предвосхитил квантовую формулу (3.9), (3.11), где свободная энергия выражается через логарифм суммы состояний

$$\sum_{(\nu)} e^{-\beta E_\nu},$$

берущейся по различным возможным состояниям. С другой стороны, в классической механике

$$d\Omega = \prod_{(a)} \prod_{(j)} d\vec{q}_{a,j}\, dp_{a,j}$$

есть величина размерная, и ее всегда можно умножить на фактор $A^{N_1+\dots+N_s}$, где A – постоянная, имеющая размерность, обратную размерности $d\vec{q}, d\vec{p}$. Поэтому в статистической механике классических систем свободная энергия

$$F = -\theta \ln \frac{A^{N_1+\dots+N_s}}{N_1!\dots N_s!} \int e^{-\beta H(\Omega)} d\Omega \qquad (3.70)$$

определена лишь с точностью до слагаемого

$$-\theta(N_1+\dots+N_s)\,Const\;.$$

Заметим, кстати, что в современных изложениях классической статистической механики, используя идеи квазиклассического подхода, основываясь на том, что минимальный объем элементарной ячейки в 6-мерном фазовом пространстве одной частицы в соответствии с принципом Гейзенберга равен $(2\pi\hbar)^3$, полагают

$$A = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\;. \qquad (3.71)$$

Мы говорили об обычном каноническом распределении. Для большого же канонического ансамбля Гиббс полагает

$$F = -\theta \ln \sum_{(N_1\dots N_s)} \frac{A^{N_1+\dots+N_s}}{N_1!\dots N_s!} e^{+\beta\sum_{(j)}\mu_j N_j} \int e^{-\beta H(\Omega_{N_1,\dots N_s})} d\Omega_{N_1,\dots N_s}, \qquad (3.72)$$

где

$$H(\Omega_{N_1,\dots N_s})$$

обозначает гамильтониан для системы, состоящей из N_a частиц a-го сорта, $a = 1, 2, \dots, s$, и

$$d\Omega_{N_1,\dots N_s}$$

– соответствующий инфинитезимальный объем $6^{N_1+\dots+N_s}$-мерного фазового пространства.

Подчеркнем, что вышепроводившиеся рассмотрения относительно введения термодинамических функций и их основных свойств были детально изложены Гиббсом применительно к классическим системам, а мы здесь лишь перевели его рассуждения на квантовый язык.

Займемся теперь вопросом о нахождении различных выражений для энтропии динамической системы.

Прежде всего рассмотрим статистический оператор для обычного канонического ансамбля (3.8).

На основе (3.II) представим (3.8) в виде

$$\mathcal{D} = e^{\beta(F-H)}. \tag{3.73}$$

С другой стороны, из (3.I3) имеем

$$S = k_B \frac{E-F}{\theta} = \frac{k_B}{\theta}\left\{ \langle H \rangle - F \right\} =$$

$$= \frac{k_B}{\theta} \langle H-F \rangle = \frac{k_B}{\theta} Sp\,(H-F)\mathcal{D}.$$

Далее, благодаря (3.73)

$$-\ln \mathcal{D} = \frac{1}{\theta}(H-F).$$

Итак, для статистического оператора (3.73)

$$S = -k_B\, Sp\, \mathcal{D} \ln \mathcal{D}. \tag{3.74}$$

Взяв полную ортонормированную в $\mathfrak{H}(N_1, \dots N_s)$ систему собственных функций для гамильтониана H:

$$H \varphi_\nu = E_\nu \varphi_\nu,$$

можем записать (3.74) в форме

$$S = k_B \sum_{(\nu)} W_\nu \ln \frac{1}{W_\nu}, \tag{3.75}$$

где

$$W_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu}}{\sum\limits_{(\nu)} e^{-\beta E_\nu}}.$$

Так как

$$w_\nu > 0, \quad \sum_{(\nu)} w_\nu = 1,$$

то

$$w_\nu < 1 \quad и \quad \frac{1}{w_\nu} > 1 \quad ,$$

ввиду чего

$$w_\nu \ln \frac{1}{w_\nu} > 0 \ ,$$

и потому

$$S > 0.$$

Заметим, что операторное выражение (3.74) было впервые получено фон Нейманом, который обобщил соответствующее классическое выражение Гиббса.

Упомянем, кстати, об одном экстремальном свойстве формы (3.74). Возьмем класс статистических операторов $\widetilde{\mathcal{D}}$, определенных везде в том же пространстве $\mathfrak{H}(N_1, \dots N_s)$ и соответствующих той же средней энергии E.

Тогда в этом классе именно канонический статистический оператор (3.73) дает абсолютный максимум выражению (3.74).

Иначе говоря, если $\widetilde{\mathcal{D}}$ является положительным оператором со свойствами

$$\begin{aligned} &Sp\, \widetilde{\mathcal{D}} = 1, \\ &Sp\, H\widetilde{\mathcal{D}} = E = Sp\, H\mathcal{D}, \end{aligned} \tag{3.76}$$

то, полагая

$$\widetilde{S} = -k_B\, Sp\, \widetilde{\mathcal{D}} \ln \widetilde{\mathcal{D}}, \tag{3.77}$$

получим

$$S - \widetilde{S} \geq 0, \tag{3.78}$$

причем знак равенства достигается лишь при $\widetilde{\mathcal{D}} = \mathcal{D}$. Имеем действительно

$$K_B^{-1}(S - \widetilde{S}) = Sp\,\widetilde{\mathcal{D}} \ln \widetilde{\mathcal{D}} - Sp\,\mathcal{D} \ln \mathcal{D}.$$

Но так как

$$\ln \mathcal{D} = \beta (F - H),$$

то благодаря (3.76)

$$Sp\,\widetilde{\mathcal{D}} \ln \mathcal{D} = \beta F\, Sp\,\mathcal{D} - \beta\, Sp\, H \mathcal{D} = \\ = Sp\,\mathcal{D} \ln \mathcal{D},$$

и потому

$$K_B^{-1}(S - \widetilde{S}) = Sp\,\widetilde{\mathcal{D}} (\ln \widetilde{\mathcal{D}} - \ln \mathcal{D}). \tag{3.79}$$

Введем вспомогательный оператор

$$\rho_\tau = (1 - \tau)\mathcal{D} + \tau \widetilde{\mathcal{D}}, \quad 0 \le \tau \le 1, \tag{3.80}$$

зависящий от параметра τ, и рассмотрим функцию этого параметра:

$$R(\tau) = Sp\, \rho_\tau (\ln \rho_\tau - \ln \rho_0). \tag{3.81}$$

Ясно, что

$$Sp\,\widetilde{\mathcal{D}} (\ln \widetilde{\mathcal{D}} - \ln \mathcal{D}) = R(1) = R(1) - R(0). \tag{3.82}$$

Имеем далее, по определению (3.81),

$$\frac{dR(\tau)}{d\tau} = Sp\, \frac{d\rho_\tau}{d\tau} (\ln \rho_\tau - \ln \rho_0) + Sp\, \frac{d\rho_\tau}{d\tau}.$$

Но

$$\frac{d\rho_\tau}{d\tau} = \rho_1 - \rho_0 = \Delta\mathcal{D} = \tilde{\mathcal{D}} - \mathcal{D}\,,$$

$$Sp\,(\tilde{\mathcal{D}} - \mathcal{D}) = 0 \tag{3.83}$$

и, следовательно,

$$\frac{dR(\tau)}{d\tau} = Sp\,\Delta\mathcal{D}\,(\ln\rho_\tau - \ln\rho_0)\,.$$

Как видно,

$$\frac{dR(\tau)}{d\tau} = 0 \qquad \text{при} \quad \tau = 0. \tag{3.84}$$

Продифференцировав по τ еще раз, найдем

$$\frac{d^2R(\tau)}{d\tau^2} = Sp\,\Delta\mathcal{D}\;\frac{d\ln\rho_\tau}{d\tau}\,.$$

Но для положительных ρ_τ

$$\ln\rho_\tau = \int_0^\infty \left\{\frac{1}{z+1} - \frac{1}{z+\rho_\tau}\right\}dz\,.$$

С другой стороны,

$$d\,\frac{1}{z+\rho_\tau} = -\frac{1}{z+\rho_\tau}\,(d\rho_\tau)\,\frac{1}{z+\rho_\tau}\,.$$

Получим поэтому

$$\frac{d^2R(\tau)}{d\tau^2} = \int_0^\infty \left\{Sp\,\Delta\mathcal{D}\,\frac{1}{z+\rho_\tau}\,\Delta\mathcal{D}\,\frac{1}{z+\rho_\tau}\right\}dz\,.$$

Обратим теперь внимание на то, что при $0 \le \tau \le 1$ оператор ρ_τ будет положителен и

$$Sp\,\rho_\tau = 1.$$

Можем в связи с этим найти в $\mathfrak{H}(N_1, \dots N_s)$ полную ортонормированную систему $\varphi_\nu^{(\tau)}$ с дискретным индексом ν, являющуюся собственной для ρ_τ:

$$\rho_\tau\,\varphi_\nu^{(\tau)} = W_\nu(\tau)\,\varphi_\nu^{(\tau)}\,.$$

Собственные значения $w_\nu(\tau)$ будут все положительны и отличны от нуля, во всяком случае при $0 \le \tau \le 1$, так как здесь

$$\mathcal{R}_\tau > (1-\tau)\mathcal{D},$$

а все собственные числа $\mathcal{D}$ больше нуля.

Обозначим через $(\Delta\mathcal{D})_{\nu_1,\nu_2}$ матричный элемент оператора $\Delta\mathcal{D}$, взятый между $\varphi_{\nu_1}^{(\tau)}$ и $\varphi_{\nu_2}^{(\tau)}$. Тогда

$$Sp\,\Delta\mathcal{D}\,\frac{1}{z+\mathcal{R}_\tau}\,\Delta\mathcal{D}\,\frac{1}{z+\mathcal{R}_\tau} = \sum_{(\nu_1,\nu_2)} (\Delta\mathcal{D})_{\nu_1,\nu_2}\frac{1}{z+w_{\nu_2}(\tau)}(\Delta\mathcal{D})_{\nu_2,\nu_1}\frac{1}{z+w_{\nu_1}(\tau)} .$$

Благодаря самосопряженности $\Delta\mathcal{D}$ имеем

$$(\Delta\mathcal{D})_{\nu_2,\nu_1} = (\Delta\mathcal{D})^*_{\nu_1,\nu_2},$$

и потому

$$\frac{d^2R(\tau)}{d\tau^2} = \int_0^\infty dz \sum_{(\nu_1,\nu_2)} \frac{|(\Delta\mathcal{D})_{\nu_1,\nu_2}|^2}{(z+w_{\nu_1}(\tau))(z+w_{\nu_2}(\tau))} . \qquad (3.85)$$

Как видно, для указанных τ

$$\frac{d^2R(\tau)}{d\tau^2} \ge 0 ,$$

причем знак равенства может иметь место лишь в случае, когда все матричные элементы $(\Delta\mathcal{D})_{\nu_1,\nu_2}$ равны нулю, т.е. благодаря полноте системы собственных функций $\varphi_\nu^{(\tau)}$, когда $\Delta\mathcal{D} = 0$.

Таким образом, учитывая (3.84), мы убеждаемся, что

$$\frac{dR(\tau)}{d\tau} > 0,$$

а следовательно, и

$$R(1) - R(0) > 0 ,$$

если только $\widetilde{\mathcal{D}}$ не совпадает с $\mathcal{D}$.

Тем самым, приняв во внимание (3.79), (3.82), мы и доказываем упоминавшееся экстремальное свойство (3.78).

Рассмотрим теперь статистический оператор для большого канонического ансамбля (3.42), определенный везде в гильбертовом пространстве $\mathfrak{H}$ волновых функций с переменным числом частиц.

Принимая во внимание (3.45), представим этот оператор в форме

$$\mathcal{D} = e^{\beta(G-\Gamma)} . \tag{3.86}$$

Но, как было показано,

$$< \Gamma > = G(\theta, \mu, a) - \theta \frac{\partial G(\theta,\mu,a)}{\partial \theta} ,$$

причем благодаря (3.64), (3.60) для энтропии системы будем иметь

$$S = -K_B \frac{\partial G(\theta,\mu,a)}{\partial \theta} .$$

Поэтому

$$S = \beta K_B \{ < \Gamma > - G \} = \beta K_B < \Gamma - G > .$$

Но

$$-\ln \mathcal{D} = \beta(\Gamma - G)$$

и, следовательно,

$$S = -K_B < \ln \mathcal{D} >,$$

т.е.

$$S = -K_B \, Sp \, \mathcal{D} \ln \mathcal{D} . \tag{3.87}$$

Как мы видели, для рассматриваемого статистического оператора имеют место соотношения

$$\begin{aligned} &Sp \, H \mathcal{D} = E, \\ &Sp \, \mathfrak{N}_j \mathcal{D} = N_j , \quad j = 1, \dots s , \\ &Sp \, \mathcal{D} = 1. \end{aligned} \tag{3.88}$$

Нетрудно показать, что в классе статистических операторов $\tilde{\mathcal{D}}$, определенных везде в $\mathfrak{H}$ и удовлетворяющих соотношениям (3.88), выражение (3.87) достигает своего абсолютного максимума только при $\tilde{\mathcal{D}} = \mathcal{D}$.

Заметим для этого, что

$$\Gamma = H - \sum_{(j)} \mu_j n_j \ ,$$

и потому раз $\tilde{\mathcal{D}}$ удовлетворяет условиям (3.88), то

$$\begin{aligned} &Sp\,\Gamma\tilde{\mathcal{D}} = \langle \Gamma \rangle = Sp\,\Gamma\mathcal{D}\ , \\ &Sp\,\tilde{\mathcal{D}} = Sp\,\mathcal{D} = 1\ . \end{aligned} \qquad (3.89)$$

Для того, чтобы убедиться, что

$$S - \tilde{S} \geq 0, \qquad (3.90)$$

нет надобности принимать во внимание все условия (3.88), вполне достаточно учитывать их следствия - условия (3.89). Тогда в результате повторения ранее проводившегося рассуждения с естественной заменой в нем:

$$H \to \Gamma\ ,\quad F \to G\ ,$$
$$\mathfrak{H}(N_1, \dots N_s) \to \mathfrak{H}$$

мы и убеждаемся в справедливости экстремального свойства (3.90), в котором знак равенства достигается лишь при $\tilde{\mathcal{D}} = \mathcal{D}$.

Мы видели, что для статистического равновесия и при использовании обычного канонического распределения, и при использовании статистического оператора, соответствующего большому каноническому ансамблю, энтропия может быть представлена в виде

$$S = -k_B\ Sp\,\mathcal{D} \ln \mathcal{D}.$$

Нетрудно, однако, заметить, что такое выражение нельзя отождествлять с термодинамической энтропией при неравновесных состояниях.

Дело в том, что оно остается постоянным при изменении времени, даже если эволюция статистического оператора характеризуется гамильтонианом, явно зависящим от времени:

$$i\,\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = H_t \mathcal{D}_t - \mathcal{D}_t H_t .$$

Положив

$$S_t = -K_B \,Sp\, \mathcal{D}_t \ln \mathcal{D}_t \,, \qquad (3.91)$$

мы найдем

$$-i K_B^{-1} \frac{dS_t}{dt} = i\,Sp \frac{d\mathcal{D}_t}{dt} + i\,Sp \frac{d\mathcal{D}_t}{dt} \ln \mathcal{D}_t =$$

$$= i\,Sp \frac{d\mathcal{D}_t}{dt} \ln \mathcal{D}_t = Sp\,(H_t \mathcal{D}_t \ln \mathcal{D}_t - \mathcal{D}_t H_t \ln \mathcal{D}_t) .$$

Но ввиду перестановочности под знаком шпура

$$Sp\,\mathcal{D}_t H_t \ln \mathcal{D}_t = Sp\,H_t(\ln \mathcal{D}_t)\mathcal{D}_t .$$

Но оператор $\mathcal{D}_t$ всегда перестановочен со своей функцией, в частности, с $\ln \mathcal{D}_t$.

Поэтому $Sp\,\mathcal{D}_t H_t \ln \mathcal{D}_t = Sp\,H_t \mathcal{D}_t \ln \mathcal{D}_t$

и, таким образом, убеждаемся в справедливости свойства

$$\frac{dS_t}{dt} = 0 ,$$

выражающего постоянство формы (3.91) при эволюции статистического оператора, даже если соответствующий гамильтониан явно зависит от времени.

С другой стороны, возьмем стандартный пример из термодинамики.

Пусть мы имеем два газа, заключенных в сосуде, полностью изолированном от внешних влияний, и разделенных между собой полностью изолирующей перегородкой. Таким образом, при наличии перегородки мы имеем две макроскопических системы Σ_1, Σ_2, каждая из которых полностью изолирована от внешних влияний. Пусть Σ_1 и Σ_2 находятся в равновесных состояниях, но с разными температурами T_1, T_2.

Вынув изолирующую перегородку, мы устанавливаем динамический контакт между рассматриваемыми газами, в результате которого система $\Sigma_1 + \Sigma_2$ окажется в неравновесном состоянии и начнется процесс постепенного установления равновесного состояния с некоторой одинаковой температурой.

Как следует из термодинамики, такой процесс приводит к увеличению энтропии.

Подойдем к этому примеру с точки зрения статистической механики. До открытия изолирующей перегородки мы имели две независимые, полностью изолированные системы, каждая из которых характеризовалась равновесным статистическим оператором:

$$e^{\beta_1(F_1-H_1)}, \quad e^{\beta_2(F_2-H_2)}, \quad \beta_1 \neq \beta_2 .$$

Так как эти системы занимают различные объемы V_1 и V_2, их гамильтонианы H_1, H_2 должны коммутировать между собой.

Мы можем поэтому представить статистический оператор суммарной системы при наличии полностью изолирующей перегородки в виде произведения:

$$\mathcal{D}_0 = e^{\beta_1(F_1-H_1)} e^{\beta_2(F_2-H_2)} . \tag{3.92A}$$

Нетрудно заметить, что в такой ситуации выражение

$$-k_B \underset{(\Sigma_1+\Sigma_2)}{Sp} \mathcal{D}_0 \ln \mathcal{D}_0 = -k_B \underset{(\Sigma_1)}{Sp}\, e^{\beta_1(F_1-H_1)} \beta_1(F_1-H_1) -$$

$$-k_B \underset{(\Sigma_2)}{Sp}\, Sp\, e^{\beta_2(F_2-H_2)} \beta_2(F_2-H_2) = \frac{1}{T_1}(E_1-F_1) + \frac{1}{T_2}(E_2-F_2)$$

равно сумме равновесных энтропий

$$S_1 = \frac{1}{T_1}(E_1 - F_1), \quad S_2 = \frac{1}{T_2}(E_2 - F_2)$$

обеих систем Σ_1, Σ_2 .

Как только, скажем, в момент времени t_0, изолирующая перегородка начнет убираться, полный гамильтониан системы $\Sigma_1 + \Sigma_2$ начнет отличаться от $H_1 + H_2$. Он будет явно зависеть от времени, пока, скажем, в момент $t_0 + \Delta t$, изолирующая перегородка будет полностью убрана:

$$H_t = H \qquad \text{для } t \geq t_0 + \Delta t \ .$$

Поскольку для $t > t_0$ гамильтониан системы $\Sigma_1 + \Sigma_2$ начнет отличаться от $H_1 + H_2$, начальный статистический оператор (3.92А) уже не будет стационарным. Начнется, следовательно, эволюция статистического оператора, характеризуемая уравнением

$$\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = [H_t ; \mathcal{D}_t] \ ; \quad t \geq t_0$$

и начальным условием

$$\mathcal{D}_t = \mathcal{D}_0 \qquad \text{при} \quad t = t_0 \ .$$

Но, как мы уже видели, выражение

$$-K_B S_p \mathcal{D}_t \ln \mathcal{D}_t \tag{3.92Б}$$

остается постоянным. Следовательно ,

$$-K_B S_p \mathcal{D}_t \ln \mathcal{D}_t = -K_B S_p \mathcal{D}_0 \ln \mathcal{D}_0 = S_1 + S_2 \ .$$

Таким образом, данное выражение (3.92Б) остается равным начальной энтропии системы, и потому оно не может представлять термодинамическую энтропию системы в неравновесном состоянии.

Проблеме построения выражения для энтропии в статистической механике, которое оказалось бы пригодным и для исследования неравновесных процессов, давно уделялось большое внимание, еще со времен Гиббса ,и в настоящее время разрабатываются различные подходы к этой весьма трудной задаче.

То же надо сказать и о вопросе о том,в каком смысле следует понимать "приближение к состоянию статистического равновесия" для изолированной макроскопической системы и для системы, находящейся в контакте с термостатом.

Ясно лишь то, что о таких свойствах можно говорить только <u>после</u> совершения предельного перехода статистической механики: $V \to \infty$.

В самом деле, в обычно рассматриваемых случаях спектр H является дискретным при конечном V. Обозначая через E_k его собственные значения, а через φ_k – соответствующую полную ортонормированную систему собственных функций H, найдем

$$S_p \mathcal{A}(t)\mathcal{D}_0 = \sum_{(k_1,k_2)} \left\{ \exp i\left(\frac{E_{k_1}-E_{k_2}}{\hbar}\right)t \right\} (\varphi_{k_1}, \mathcal{A}\varphi_{k_2})(\varphi_{k_2}, \mathcal{D}_0 \varphi_{k_1}). \tag{3.93}$$

Таким образом,среднее значение

$$S_p \mathcal{A}(t)\mathcal{D}_0$$

будет почти периодической функцией t с дискретным спектром частот:

$$\omega = \frac{E_{k_1}-E_{k_2}}{\hbar}.$$

Только после предельного перехода $V \to \infty$, когда можно ожидать, что дискретный спектр перейдет в непрерывный и сумма Фурье (3.93) перейдет в интеграл Фурье, можно будет поставить вопрос о приближении средней

$$Sp\, A(t)\mathcal{D}_{t_0}$$

при $t \to +\infty$, хотя бы для некоторого класса динамических переменных, к ее равновесному значению

$$Sp\, A\mathcal{D}_{eq}.$$

В связи с этим следует отметить, что такие вопросы изучаются в многочисленных работах, хотя пока исследования эти проводятся в рамках различных приближенных схем, без надлежащего математического обоснования ввиду чрезвычайной сложности данных вопросов.

К указанному кругу проблем мы предполагали возвратиться при изложении теории кинетических уравнений.

§4. Двухвременные корреляционные функции и функции Грина в теории статистического равновесия

Продолжим исследование средних значений динамических переменных, взятых по статистическому оператору, соответствующему большому каноническому ансамблю.

При этом мы обратим особое внимание на так называемые двухвременные корреляционные средние:

$$\langle A(t)B(\tau)\rangle ,$$

в которые входит произведение двух динамических переменных $A(t)$, $B(\tau)$, зависящих от двух времен t и τ.

Напомним, что нами рассматривается динамическая система, находящаяся в конечной области V, с гамильтонианом H, не зависящим явно от времени, состоящая из нескольких сортов частиц.

Предполагается, что имеется всего S сортов, таких, что частицы, принадлежащие к одному и тому же сорту, все идентичны, а их числа сохраняются при движении. Операторы, представляющие эти числа, обозначаются, как и ранее, через $\mathcal{N}_j \; (j=1,\ldots,S)$.

Напомним еще, что нами рассматриваются случаи, когда для конечной области V в гильбертовых пространствах $\mathfrak{h}\,(N_1,\ldots N_S)$ при любом наборе целых неотрицательных чисел $N_1,\ldots N_S$ существуют всегда полные ортонормированные последовательности волновых функций нашей динамической системы, являющиеся собственными функциями для оператора энергии H.

Тогда, как об этом уже говорилось ранее, в гильбертовом пространстве $\mathfrak{h}$ волновых функций с переменным числом частиц имеется полная ортонормированная система волновых функций

$$\varphi_K\,, \tag{4.I}$$

характеризуемых некоторым дискретным индексом K, которые являются собственными функциями как для H, так и для всех $\mathcal{N}_j$:

$$H\varphi_K = E_K\varphi_K\,,$$

$$\mathcal{N}_j\varphi_K = N_j^{(K)}\varphi_K\,,\quad j=1,\ldots S\,.$$

Ясно также, что все $\mathcal{N}_j$ коммутируют друг с другом и с H.

Согласно принятому определению равновесного статистического оператора, для большого канонического ансамбля напишем

$$\mathcal{D} = C^{-1} e^{-\beta\Gamma},$$

где

$$\beta = \frac{1}{\theta}, \quad C = S_p\, e^{-\beta\Gamma},$$

$$\Gamma = H - \sum_{(j)} \mu_j \mathfrak{N}_j .$$

Фигурирующий здесь оператор Γ условимся называть гамильтонианом для большого ансамбля.

Как видно, φ_κ будут собственными функциями также и для такого гамильтониана:

$$\Gamma \varphi_\kappa = \Gamma_\kappa \varphi_\kappa , \tag{4.2}$$

где

$$\Gamma_\kappa = E_\kappa - \sum_{(j)} \mu_j N_j^{(\kappa)}.$$

Заметим теперь, что при изучении двухвременных корреляционных функций нам будет удобно использовать не обычную форму гейзенберговского представления с гамильтонианом H :

$$\begin{aligned} A(t) &= e^{\frac{iHt}{\hbar}} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}}, \\ B(\tau) &= e^{\frac{iH\tau}{\hbar}} B e^{-\frac{iH\tau}{\hbar}}, \end{aligned} \tag{4.3}$$

а ту его форму, которая соответствует гамильтониану Γ :

$$A_\Gamma(t) = e^{\frac{i\Gamma t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}},$$
$$B_\Gamma(\tau) = e^{\frac{i\Gamma\tau}{\hbar}} B e^{-\frac{i\Gamma\tau}{\hbar}}. \tag{4.4}$$

Так как все n_j коммутируют с H, эти последние выражения могут быть представлены в виде

$$A_\Gamma(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \left\{ \exp\left(-\frac{it}{\hbar}\sum_{(j)}\mu_j n_j\right)\right\} A \left\{ \exp\left(\frac{it}{\hbar}\sum_{(j)}\mu_j n_j\right)\right\} e^{-\frac{iHt}{\hbar}},$$

$$B_\Gamma(\tau) = e^{\frac{iH\tau}{\hbar}} \left\{ \exp\left(-\frac{i\tau}{\hbar}\sum_{(j)}\mu_j n_j\right)\right\} B \left\{ \exp\left(\frac{i\tau}{\hbar}\sum_{(j)}\mu_j n_j\right)\right\} e^{-\frac{iH\tau}{\hbar}}. \tag{4.5}$$

В частном случае, когда операторы A и B не изменяют числа частиц упоминавшихся S сортов, т.е. когда они коммутируют со всеми $n_1, \dots n_S$:

$$A n_j = n_j A, \quad B n_j = n_j B, \tag{4.6}$$

из формул (4.5) нетрудно заметить, что выражения (4.4) совпадают с обычными выражениями (4.3).

Поскольку в дальнейшем мы будем иметь дело с гейзенберговским представлением динамических переменных, соответствующим гамильтониану Γ для большого ансамбля, то значок внизу Γ больше ставить не будем и запишем исследуемую корреляционную среднюю в форме

$$\langle A(t) B(\tau) \rangle = \mathcal{C}^{-1} S_p \left\{ A(t) B(\tau) e^{-\beta\Gamma} \right\}, \tag{4.7}$$

в которой $A(t)$ и $B(\tau)$ даются выражениями (4.4).

Для раскрытия шпура воспользуемся полной и ортонормированной в $\mathfrak{H}$ последовательностью волновых функций (4.I).

Найдем

$$Sp\{A(t)B(\tau)e^{-\beta\Gamma}\} = \sum_{(K)}(\varphi_K, A(t)B(\tau)\varphi_K)e^{-\beta\Gamma_K}. \quad (4.8)$$

имеем далее

$$(\varphi_K, A(t)B(\tau)\varphi_K) = \sum_{(K')}(\varphi_K, A(t)\varphi_{K'})(\varphi_{K'}, B(\tau)\varphi_K)$$

или, воспользовавшись представлением (4.4),

$$(\varphi_K, A(t)B(\tau)\varphi_K) =$$

$$= \sum_{(K')}(\varphi_K, e^{\frac{i\Gamma t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_{K'})(\varphi_{K'}, e^{\frac{i\Gamma\tau}{\hbar}} B e^{-\frac{i\Gamma\tau}{\hbar}}\varphi_K). \quad (4.9)$$

Так как согласно свойству скалярного произведения

$$(\varphi, U\psi) = (\overset{+}{U}\varphi, \psi),$$

где U – некоторый оператор, то

$$(\varphi_K, e^{\frac{i\Gamma t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_{K'}) = (e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_K, A e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_{K'}).$$

Но поскольку φ_K являются собственными функциями Γ, то на основании (4.2)

$$e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_K = e^{-\frac{i\Gamma_K t}{\hbar}}\varphi_K, \quad e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_{K'} = e^{-\frac{i\Gamma_{K'} t}{\hbar}}\varphi_{K'},$$

и потому

$$(\varphi_K, e^{\frac{i\Gamma t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}}\varphi_{K'}) = (e^{-\frac{i\Gamma_K t}{\hbar}}\varphi_K, e^{-\frac{i\Gamma_{K'} t}{\hbar}}\varphi_{K'}).$$

С другой стороны, по определению скалярного произведения, если C_1, C_2 есть c – числа, а θ, θ' – волновые функции, то

$$(C_1\theta, C_2\theta') = C_1^* C_2(\theta, \theta').$$

Поэтому

$$(\varphi_k, e^{\frac{i\Gamma t}{\hbar}} A e^{-\frac{i\Gamma t}{\hbar}} \varphi_{k'}) = (e^{-\frac{i\Gamma_k t}{\hbar}} \varphi_k, e^{-\frac{i\Gamma_{k'} t}{\hbar}} A \varphi_{k'}) =$$

$$= (\varphi_k, A\varphi_{k'}) \exp \frac{i(\Gamma_k - \Gamma_{k'})t}{\hbar} .$$

Совершенно аналогично получим

$$(\varphi_{k'}, e^{i\frac{\Gamma t}{\hbar}} B e^{-i\frac{\Gamma t}{\hbar}} \varphi_k) = (\varphi_{k'}, B\varphi_k) \exp \frac{i(\Gamma_{k'} - \Gamma_k)\tau}{\hbar} .$$

Таким образом, основываясь на формулах (4.7), (4.8), (4.9), найдем

$$\langle A(t)B(\tau)\rangle = C^{-1} \sum_{(k,k')} (\varphi_k, A\varphi_{k'})(\varphi_{k'}, B\varphi_k) e^{-\beta\Gamma_k} \exp\left\{\frac{i(\Gamma_{k'}-\Gamma_k)}{\hbar}(\tau - t)\right\}. \quad (4.10)$$

Заменим A на B, t на τ, и наоборот. Кроме того, в соответствующей сумме (4.10) переменим роли индексов k и k'.

Тогда получим

$$\langle B(\tau)A(t)\rangle = C^{-1} \sum_{(k,k')} (\varphi_k, A\varphi_{k'})(\varphi_{k'}, B\varphi_k) e^{-\beta\Gamma_{k'}} \exp\left\{\frac{i(\Gamma_k-\Gamma_{k'})}{\hbar}(t - \tau)\right\}. \quad (4.11)$$

Введем в рассмотрение выражение

$$J_{A,B}(\omega) = C^{-1} \sum_{(k,k')} (\varphi_k, A\varphi_{k'})(\varphi_{k'}, B\varphi_k) e^{-\beta\Gamma_{k'}} \delta\left(\frac{\Gamma_{k'}-\Gamma_k}{\hbar} - \omega\right), \quad (4.12)$$

в которое входит δ -функция Дирака.

Нетрудно заметить, что

$$C^{-1} \sum_{(k,k')} (\varphi_k, A\varphi_{k'})(\varphi_{k'}, B\varphi_k) e^{-\beta\Gamma_k} \delta\left(\frac{\Gamma_{k'}-\Gamma_k}{\hbar} - \omega\right) = J_{A,B}(\omega) e^{\hbar\omega\beta}, \quad (4.13)$$

поскольку

$$e^{-\beta\Gamma_k} = e^{-\beta\Gamma_{k'}} e^{\beta(\Gamma_{k'}-\Gamma_k)} = e^{-\beta\Gamma_{k'}} e^{\hbar\omega\beta} .$$

Принимая во внимание (4.I2), (4.I3), мы можем представить выражения для корреляционных средних (4.II) и (4.I0) в следующей форме:

$$< B(\tau)A(t) > = \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega) e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega ,$$

$$< A(t)B(\tau) > = \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega) e^{\frac{\hbar\omega}{\theta}} e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega . \tag{4.I4}$$

Подчеркнем, что, хотя мы и говорили об A, B как о динамических переменных, мы нигде не предполагали в этом параграфе, что они обладают свойством самосопряженности.

Таким образом, формулы (4.I4), (4.I2) применимы и в том случае, когда операторы эти не являются самосопряженными.

Обратим сейчас внимание на некоторые свойства "спектральной интенсивности" $J_{A,B}(\omega)$.

Так, из самого определения (4.I2) сразу же следует, что $J_{A,B}(\omega)$ является билинейной формой по отношению к A и B.

Именно, если

$$A = C_1 A_1 + C_2 A_2 , B = S_1 B_1 + S_2 B_2 ,$$

где C, S являются "C-числами", то

$$J_{A,B}(\omega) = c_1 J_{A_1,B}(\omega) + c_2 J_{A_2,B}(\omega) ,$$

$$J_{A,B}(\omega) = s_1 J_{A,B_1}(\omega) + s_2 J_{A,B_2}(\omega) .$$

Кроме того, так как

$$(\varphi_{k'}, A^+\varphi_k) = (A\varphi_{k'}, \varphi_k) = (\varphi_k, A\varphi_{k'})^*,$$

можем заметить, что

$$J_{A,A^+}(\omega) = C^{-1}\sum_{(k,k')} |(\varphi_k, A\varphi_{k'})|^2 \delta\left(\frac{\Gamma_{k'}-\Gamma_k}{\hbar} - \omega\right) e^{-\beta\Gamma_{k'}}, \tag{4.15}$$

и потому

$$J_{A,A^+}(\omega) \geq 0 . \tag{4.16}$$

Ясно также, что

$$J^*_{A,B}(\omega) = C^{-1}\sum_{(k,k')} (\varphi_k, A\varphi_{k'})^* (\varphi_{k'}, B\varphi_k)^* e^{-\beta\Gamma_{k'}} \delta\left(\frac{\Gamma_{k'}-\Gamma_k}{\hbar} - \omega\right) .$$

Но

$$(\varphi_k, A\varphi_{k'})^* = (A\varphi_{k'}, \varphi_k) = (\varphi_{k'}, A^+\varphi_k),$$

$$(\varphi_{k'}, B\varphi_k)^* = (B\varphi_k, \varphi_{k'}) = (\varphi_k, B^+\varphi_{k'})$$

и, следовательно,

$$J^*_{A,B}(\omega) = J_{B^+,A^+}(\omega) . \tag{4.17}$$

Установим еще одно важное неравенство. Из (4.12) найдем

$$\int_{-\infty}^{\infty} |J_{A,B}(\omega)| d\omega = C^{-1}\sum_{(k,k')} |(\varphi_k, A\varphi_{k'})(\varphi_{k'}, B\varphi_k)| e^{-\beta\Gamma_{k'}} .$$

Откуда, применяя неравенство Коши, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} |J_{A,B}(\omega)| d\omega \leq \sqrt{C^{-1}\sum_{(k,k')} |(\varphi_k, A\varphi_{k'})|^2 e^{-\beta\Gamma_{k'}}} \sqrt{C^{-1}\sum_{(k,k')} |(\varphi_{k'}, B\varphi_k)|^2 e^{-\beta\Gamma_{k'}}} .$$

Но, подставив (4.I5) в (4.I4) и положив там $t = \tau = 0$, получим

$$C^{-1}\sum_{(K,K')}|(\varphi_K, A\varphi_{K'})|^2 e^{-\beta\Gamma_{K'}} = \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,A^+}(\omega)\,d\omega = \langle AA^+\rangle .$$

Совершенно аналогично

$$C^{-1}\sum_{(K,K')}|(\varphi_{K'}, B\varphi_K)|^2 e^{-\beta\Gamma_K} = C^{-1}\sum_{(K,K')}|(\varphi_K, B^+\varphi_{K'})|^2 e^{-\beta\Gamma_{K'}} = \langle B^+B\rangle,$$

и, таким образом, имеем неравенство

$$\int_{-\infty}^{\infty}|J_{A,B}(\omega)|\,d\omega \leq \langle AA^+\rangle^{1/2}\langle B^+B\rangle^{1/2}. \qquad (4.I8)$$

Основываясь теперь на формуле (4.I3), тем же путем нетрудно заметить, что также

$$\int_{-\infty}^{\infty}|J_{A,B}(\omega)|e^{\hbar\beta\omega}\,d\omega \leq \langle A^+A\rangle^{1/2}\langle BB^+\rangle^{1/2}. \qquad (4.I9)$$

Возвратимся теперь к спектральным представлениям (4.I4) и заметим, что представления эти оказываются полезными, в частности, при рассмотрении двухвременных, запаздывающих и опережающих функций Грина. Функции эти вводятся следующим образом /2I,9,I2,I3/:

$$G_r(t-\tau) = \theta(t-\tau)\langle[A(t), B(\tau)]\rangle ,$$

$$G_a(t-\tau) = -\theta(\tau-t)\langle[A(t), B(\tau)]\rangle . \qquad (4.20)$$

Здесь $G_r = G_{ret}$ и $G_a = G_{adv}$ будут соответственно запаздывающими и опережающими функциями Грина.

Далее, $\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$

и, наконец, выражение в квадратных скобках в правых частях равенств (4.20) является квантовой скобкой Пуассона.

Поэтому на основании (4.I4) можем написать:

$$\langle [A(t), B(\tau)] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle A(t)B(\tau) - B(\tau)A(t) \rangle =$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega') \frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{i\hbar} e^{-i\omega'(t-\tau)} d\omega'. \tag{4.2I}$$

Рассмотрим представление Фурье функций Грина (4.20) по отношению к переменной $t-\tau$ и обозначим соответствующие фурье-образы через

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega}^{\tau,a}.$$

Тогда

$$G_{\tau,a}(t-\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega}^{\tau,a} e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega \tag{4.22}$$

и

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega}^{\tau,a} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{\tau,a}(t) e^{i\omega t} dt. \tag{4.23}$$

Выражения (4.23) условимся называть частотными представлениями соответственно запаздывающей и опережающей функций Грина.

Если вместо переменной ω иметь дело с переменной

$$E = \hbar\omega,$$

то можно говорить о рассматриваемых выражениях (4.23) как об энергетических представлениях.

Чтобы подставить формулы (4.20), (4.2I) в интегралы (4.23), удобно трактовать появляющиеся здесь функции $\theta(t)$ как пределы:

$$\theta(t) = \lim_{\substack{\varepsilon>0 \\ \varepsilon\to 0}} e^{-\varepsilon t}\theta(t); \quad \theta(-t) = \lim_{\substack{\varepsilon>0 \\ \varepsilon\to 0}} e^{\varepsilon t}\theta(-t). \tag{4.24}$$

Рассмотрим интегралы

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon t+i\omega t}\theta(t)\langle[A(t),B]\rangle dt,\ -\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t+i\omega t}\theta(-t)\langle[A(t),B]\rangle dt, \qquad (4.25)$$

отличающиеся от интегралов, стоящих в правых частях равенств (4.23), лишь тем, что входящие в (4.23) функции $\theta(t)$, $\theta(-t)$ заменены соответственно на $e^{-\varepsilon t}\theta(t)$ и $e^{\varepsilon t}\theta(-t)$.

На основании (4.21) получим

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon t+i\omega t}\theta(t)\langle[A(t),B]\rangle dt = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{0}^{\infty} e^{i(\omega+i\varepsilon)t}\langle[A(t),B]\rangle dt =$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{i\hbar}\left\{\int\limits_{0}^{\infty} e^{i(\omega+i\varepsilon-\omega')t}dt\right\}d\omega' =$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\,\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{\hbar}\,\frac{d\omega'}{\omega+i\varepsilon-\omega'},$$

$$-\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t+i\omega t}\theta(-t)\langle[A(t),B]\rangle dt = -\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{0} e^{i(\omega-i\varepsilon)t}\langle[A(t),B]\rangle dt =$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\,\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{\hbar}\,\frac{d\omega'}{\omega-i\varepsilon-\omega'}. \qquad (4.26)$$

Введем функцию комплексного переменного ν :

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\nu} = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\,\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{\hbar}\,\frac{d\omega'}{\nu-\omega'}, \qquad (4.27)$$

регулярную во всей комплексной плоскости ν , за исключением вещественной оси.

Заметим, что предельный переход $V \to \infty$ целесообразно проводить именно при комплексных ν, поскольку тогда

$$\frac{1}{\nu-\omega'}$$

будет гладкой функцией на всей вещественной оси переменной интеграции ω'.

Подчеркнем, что до предельного перехода, при конечном V, когда выражение (4.12) содержит действительно дискретную сумму, особенности функции (4.27) представляются дискретной совокупностью полюсов в вещественных точках:

$$\omega = \frac{\Gamma_{k'} - \Gamma_k}{\hbar} .$$

Однако после совершения предельного перехода $V \to \infty$ в обычных случаях, изучаемых в статистической механике, энергетический спектр становится непрерывным, и особенность функции (4.27) комплексного переменного ν приобретает характер линии разреза, которая вообще может распространяться на всю вещественную ось в плоскости ν.

Именно такое положение проявляется во всех схемах, в которых исследуются физически "реалистические" динамические системы, хотя надо сказать, что исследования в этом направлении в основном еще далеки от полной математической обоснованности.

Сейчас же заметим, что на основании (4.26) интегралы (4.25) будут равны соответственно

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} , \langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega-i\varepsilon} .$$

Но, как мы уже говорили ранее, интегралы (4.25) получаются из интегралов, входящих в (4.23), в результате замены функций:

$$\theta(t) \to e^{-\varepsilon t}\theta(t), \quad \theta(-t) \to e^{\varepsilon t}\theta(-t).$$

Поэтому ввиду (4.24)

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega}^{ret.} = \langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i0^+}; \quad \langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega}^{adv.} = \langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega-i0^+}, \tag{4.28}$$

где, как всегда в таких случаях, используются обозначения:

$$F(\omega+i0^+) = \lim_{\substack{\varepsilon>0 \\ \varepsilon\to 0}} F(\omega+i\varepsilon); \quad F(\omega-i0^+) = \lim_{\substack{\varepsilon>0 \\ \varepsilon\to 0}} F(\omega-i\varepsilon).$$

Воспользуемся теперь известными представлениями:

$$\frac{1}{\omega-\omega'+i0^+} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega'} - i\pi\delta(\omega-\omega'),$$

$$\frac{1}{\omega-\omega'-i0^+} = \mathcal{P}\frac{1}{\omega-\omega'} + i\pi\delta(\omega-\omega'),$$

в которых $\mathcal{P}$ – символ, обозначающий, что соответствующий интеграл берется в смысле главного значения.

Тогда на основании (4.27), (4.28) найдем

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega}^{ret.} = \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\,\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{\hbar}\,\frac{1}{\omega-\omega'}\,d\omega' - \frac{i}{2}\,\frac{e^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar}\,J_{A,B}(\omega),$$

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega}^{adv}=\frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty}J_{A,B}(\omega')\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{\hbar}\frac{1}{\omega-\omega'}d\omega'+\frac{i}{2}\frac{e^{\beta\hbar\omega}-1}{\hbar}J_{A,B}(\omega). \tag{4.29}$$

Отсюда, в частности, вытекает, что

$$J_{A,B}(\omega)=\frac{i\hbar}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\left\{\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega}^{ret}-\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega}^{adv}\right\}. \tag{4.30}$$

Возьмем случай, когда $B=A^{+}$. Поскольку, как мы видели, спектральная интенсивность $J_{A,A^{+}}(\omega)$ вещественна (и не отрицательна), интегралы, взятые в (4.29) в смысле главного значения, оказываются также вещественными, и потому в данном случае имеем

$$J_{A,A^{+}}(\omega)=-\frac{2\hbar}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\,\mathcal{J}m\langle\langle A,A^{+}\rangle\rangle_{\omega}^{ret}=\frac{2\hbar}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\,\mathcal{J}m\langle\langle A,A^{+}\rangle\rangle_{\omega}^{adv}. \tag{4.31}$$

Заметим еще, что на основании (4.26) выражение $\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\nu}$ (4.27) в верхней полуплоскости ν есть не что иное, как преобразование Лапласа от среднего значения коммутатора $[A(t),B]$.

Действительно, положив $\nu=\omega+i\varepsilon$, $\varepsilon>0$, имеем из (4.26)

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-zt}\langle[A(t),B]\rangle dt,\quad z=\varepsilon-i\omega=-i\nu. \tag{4.26'}$$

Рассмотрим далее ту же форму (4.27) в нижней плоскости $\nu=\omega-i\varepsilon$, $\varepsilon>0$. Тогда, опять благодаря (4.26),

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega-i\varepsilon}=-\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{0}e^{i(\omega-i\varepsilon)t}\langle[A(t),B]\rangle dt=$$

$$=-\frac{1}{2\pi}\int_{0}^{\infty}e^{-i(\omega-i\varepsilon)t}\langle[A(-t),B]\rangle dt.$$

Но ввиду инвариантности средних по отношению к трансляции времени:

$$<[A(-t+\tau), B(\tau)]> = <[A(-t), B]>$$

и взяв $\tau = t$, убеждаемся, что

$$<[A(-t), B]> = <[A, B(t)]> = -<[B(t), A]>.$$

Таким образом, и в нижней полуплоскости формула (4.27) сводится к преобразованию Лапласа:

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{-(\varepsilon + i\omega)t} <[B(t), A]> dt . \qquad (4.26')$$

Отсюда ясно также, что

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \langle\langle B, A \rangle\rangle_{-\omega + i\varepsilon} , \qquad (4.32)$$

и потому

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega}^{adv} = \langle\langle B, A \rangle\rangle_{-\omega}^{ret} .$$

Перейдем теперь к вопросу о так называемой линейной реакции динамической системы на включение в гамильтониан бесконечно малого возмущения, к вопросу, который в общей форме впервые изучался в работах Кубо /II/.

Говоря более детально, мы будем рассматривать ситуацию, когда гамильтониан системы имеет вид

$$\Gamma_t = \Gamma + \delta\Gamma_t , \qquad (4.33)$$

отличаясь от Γ на бесконечно малый возмущающий член:

$$\delta\Gamma_t = e^{\varepsilon t - i\omega t} B\,\delta\xi + e^{\varepsilon t + i\omega t} B^{+}\delta\xi^{*} , \qquad (4.34)$$

где $\delta\xi$ – бесконечно малое с -число, B – некоторый оператор, не зависящий явно от времени, а ε -положительное число, которое в окончательном результате устремляется к нулю. Ввиду наличия фактора $e^{\varepsilon t}$ возмущение $\delta \Gamma_t$ исчезает при $t \to -\infty$.

Будем исходить из общего уравнения для эволюции статистического оператора:

$$i\hbar \frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = \Gamma_t \mathcal{D}_t - \mathcal{D}_t \Gamma_t , \tag{4.35}$$

а в качестве начального условия примем, что при $t = -\infty$ наша динамическая система находилась в состоянии статистического равновесия:

$$\mathcal{D}_{-\infty} = \mathcal{D}_{eq} = C^{-1} e^{-\beta \Gamma} . \tag{4.36}$$

Напомним еще, что среднее значение некоторой динамической переменной A в момент времени t будет

$$\langle A \rangle_t = Sp\, A \mathcal{D}_t .$$

Поскольку динамическая система выводится из состояния статистического равновесия адиабатически включающимся бесконечно малым возмущением, мы будем рассматривать статистические операторы, бесконечно мало отличающиеся от равновесного:

$$\mathcal{D}_t = \mathcal{D}_{eq} + \delta \mathcal{D}_t .$$

Тогда из уравнения (4.35) и начального условия (4.36) получим

$$i\hbar \frac{\partial \delta \mathcal{D}_t}{\partial t} - \Gamma \delta \mathcal{D}_t + \delta \mathcal{D}_t \Gamma = \delta \Gamma_t \mathcal{D}_{eq} - \mathcal{D}_{eq} \delta \Gamma_t ,$$

$$\delta \mathcal{D}_t \to 0 \text{ при } t \to -\infty . \tag{4.37}$$

Кроме того, найдем

$$\langle A \rangle_t = C^{-1} Sp\, A e^{-\beta \Gamma} + Sp\, A \delta \mathcal{D}_t = \langle A \rangle + \delta \langle A \rangle_t ,$$

так что

$$\delta\langle A\rangle_t = Sp\, A\,\delta\mathcal{D}_t\,. \tag{4.38}$$

Именно этой вариацией среднего значения мы будем заниматься.

Положим
$$e^{\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\,\delta\mathcal{D}_t\,e^{-\frac{i\Gamma}{\hbar}t} = \delta\Delta_t\,.$$

Тогда из (4.38) получим

$$\delta\langle A\rangle_t = Sp\,A\,e^{-\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\,\delta\Delta_t\,e^{\frac{i\Gamma}{\hbar}t} = Sp\,e^{\frac{i\Gamma}{\hbar}t}A\,e^{-\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\,\delta\Delta_t\,.$$

Применяя, как всегда в этом параграфе, гейзенберговское представление динамических величин с гамильтонианом Γ :

$$A(t) = e^{\frac{i\Gamma}{\hbar}t}A\,e^{-\frac{i\Gamma}{\hbar}t},$$

найдем

$$\delta\langle A\rangle_t = Sp\,A(t)\,\delta\Delta_t\,. \tag{4.39}$$

Далее умножим обе части уравнения (4.37) слева и справа соответственно на

$$e^{\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\,,\quad e^{-\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\,.$$

Тем самым мы преобразуем его к виду

$$i\hbar\,\frac{\partial\,\delta\Delta_t}{\partial t} = e^{\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\left(\delta\Gamma_t\cdot\mathcal{D}_{eq}-\mathcal{D}_{eq}\,\delta\Gamma_t\right)e^{-\frac{i\Gamma}{\hbar}t}\,.$$

Так как $e^{\pm\frac{i\Gamma}{\hbar}t}$ коммутирует с $\mathcal{D}_{eq}$ (4.36), то это уравнение может быть записано в форме

$$i\hbar\,\frac{\partial\,\delta\Delta_t}{\partial t} = \left(\delta\widetilde{\Gamma}_t\,\mathcal{D}_{eq}-\mathcal{D}_{eq}\,\delta\widetilde{\Gamma}_t\right), \tag{4.40}$$

где

$$\delta\widetilde{\Gamma}_t = e^{i\frac{\Gamma}{\hbar}t}\delta\Gamma_t e^{-i\frac{\Gamma}{\hbar}t} = e^{\varepsilon t - i\omega t}B(t)\delta\xi + e^{\varepsilon t + i\omega t}B^+(t)\delta\xi^*. \qquad (4.41)$$

Интегрируя уравнение (4.40) с учетом начального условия (4.37), получим

$$i\hbar\,\delta\Delta_t = \int_{-\infty}^{t}(\delta\widetilde{\Gamma}_\tau\mathcal{D}_{eq} - \mathcal{D}_{eq}\delta\widetilde{\Gamma}_\tau)d\tau = \int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)(\delta\widetilde{\Gamma}_\tau\mathcal{D}_{eq} - \mathcal{D}_{eq}\delta\widetilde{\Gamma}_\tau)d\tau.$$

Подставив это выражение в (4.39), получим

$$\delta\langle A\rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)S_p A(t)\frac{(\delta\widetilde{\Gamma}_\tau\mathcal{D}_{eq} - \mathcal{D}_{eq}\delta\widetilde{\Gamma}_\tau)}{i\hbar}d\tau =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)\, S_p\, \frac{A(t)\delta\widetilde{\Gamma}_\tau - \delta\widetilde{\Gamma}_\tau A(t)}{i\hbar}\mathcal{D}_{eq}\, d\tau =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)\langle[A(t);\delta\widetilde{\Gamma}_\tau]\rangle d\tau.$$

Учитывая (4.41), отсюда найдем

$$\delta\langle A\rangle_t = e^{\varepsilon t - i\omega t}\delta\xi\int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)e^{-\varepsilon(t-\tau)+i\omega(t-\tau)}\langle[A(t),B(\tau)]\rangle d\tau +$$

$$+ e^{\varepsilon t + i\omega t}\delta\xi^*\int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)e^{-\varepsilon(t-\tau)-i\omega(t-\tau)}\langle[A(t),\overset{+}{B}(\tau)]\rangle d\tau. \qquad (4.42)$$

Но, очевидно,

$$\langle[A(t),B(\tau)]\rangle = \langle[A(t-\tau),B]\rangle,$$

$$\langle[A(t),\overset{+}{B}(\tau)]\rangle = \langle[A(t-\tau),\overset{+}{B}]\rangle.$$

Заменив в интегралах (4.42) переменную интеграции τ на

$$z = t-\tau,$$

убедимся, что

$$\int_{-\infty}^{\infty}\theta(t-\tau)e^{-\varepsilon(t-\tau)+i\omega(t-\tau)}<[A(t),B(\tau)]>d\tau =$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}\theta(\tau)e^{-\varepsilon\tau+i\omega\tau}<[A(\tau),B]>d\tau = 2\pi\ll A,B\gg_{\omega+i\varepsilon}$$

и что аналогичное выражение получим и для второго интеграла, входящего в правую часть равенства (4.42).

Итак,

$$\delta<A>_t = e^{-i(\omega+i\varepsilon)t}2\pi\ll A,B\gg_{\omega+i\varepsilon}\delta\xi + e^{i(-\omega+i\varepsilon)t}2\pi\ll A,B^{+}\gg_{-\omega+i\varepsilon}\delta\xi^{*}. \quad (4.43)$$

Отсюда приходим к одному из возможных рецептов для построения частотного представления запаздывающей функции Грина :

$$\ll A,B\gg_{\omega}^{ret},$$

который сформулируем следующим образом:

Рассмотрим исследуемую динамическую систему, которая в отдаленном прошлом, при $t=-\infty$, находилась в состоянии статистического равновесия, соответствующего гамильтониану Γ.

Включим бесконечно малую вариацию, взяв

$$\Gamma_t = \Gamma + \delta\Gamma_t ,$$

где $\delta\Gamma_t$ дается выражением (4.34).

Рассмотрим вызванную этим возмущением бесконечно малую вариацию

$$\delta<A>_t$$

среднего значения динамической переменной A в момент времени t.

Тогда коэффициент у этой вариации при

$$e^{-i(\omega+i\varepsilon)t}\delta\xi$$

будет равен

$$2\pi \ll A, B \gg_{\omega+i\varepsilon}.$$

Совершив затем предельный переход $\varepsilon > 0$, $\varepsilon \to 0$, мы и получим выражение для частотного представления запаздывающей функции Грина.

Нетрудно заметить, что если бы мы обратили постановку задачи во времени, рассмотрев динамическую систему, которая находится при $t = +\infty$ в состоянии статистического равновесия с гамильтонианом Γ, и пошли бы по времени назад, введя при этом в гамильтониан возмущающую вариацию:

$$\delta\Gamma_t = e^{-\varepsilon t - i\omega t} B\delta\xi + e^{-\varepsilon t + i\omega t} \overset{+}{B}\delta\xi, \tag{4.44}$$

исчезающую теперь уже при $t \to +\infty$, то в получаемой формуле для бесконечно малой вариации $\delta\langle A\rangle_t$ коэффициент при

$$e^{-i(\omega-i\varepsilon)t}\delta\xi$$

оказался бы равным

$$2\pi \ll A, B \gg_{\omega-i\varepsilon}.$$

Совершив в нем предельный переход, мы и получим частотное представление для опережающей функции Грина:

$$2\pi \ll A, B \gg_{\omega}^{adv.} = \lim_{\substack{(\varepsilon>0)\\(\varepsilon\to 0)}} \ll A, B \gg_{\omega-i\varepsilon}.$$

Заметим еще, что в ряде случаев целесообразно вводить функцк Грина, в которых в определении (4.20) вместо фигурирующей в скобках Пуассона разности

$$A(t)\,B(\tau) - B(\tau)\,A(t)$$

будет входить сумма $A(t)B(\tau) + B(\tau)A(t)$.

Как нетрудно убедиться, спектральные формы для частотных представлений таких функций Грина будут отличаться от ранее полученных форм лишь тем, что вместо разности

$$e^{\beta\hbar\omega}-1$$

в них будет входить сумма

$$e^{\beta\hbar\omega}+1 .$$

Возвратимся к функциям Грина с обычными скобками Пуассона. До сих пор мы рассматривали их средние значения, взятые по статистическому оператору, соответствующему большому каноническому ансамблю.

Если, однако, операторы A , B не меняют числа частиц, коммутируя со всеми $\mathfrak{N}_j$, то все ранее сказанное относится и к тому случаю, когда средние значения берутся по статистическому оператору для обычного канонического ансамбля.

Действительно, все наши рассуждения основывались на спектральных представлениях (4.14), а представления эти применимы и для средних, взятых по обычному каноническому ансамблю , разумеется, если только A и B не изменяют чисел частиц $\mathfrak{N}_j$. При их выводе в данной ситуации стоит лишь везде заменить Γ на обычный гамильтониан H , а гильбертово пространство $\mathfrak{H}$ – на его подпространство $\mathfrak{H}(N_1 \dots N_s)$.

Легко видеть, что здесь сохраняются все полученные нами результаты, включая и формулы типа (4.43).

Перейдем теперь к рассмотрению функций Грина для динамических систем классической механики, которые впервые были введены в работах /14/ Н.Н. Боголюбова (мл.) и Б.И. Садовникова и в дальнейшем обсуждались в многочисленных работах /9,15,16/.

Возьмем динамическую систему с гамильтонианом, явно не зависящим от времени:

$$H = H(\Omega), \tag{4.45}$$

где, как и в § I,

$$\Omega = (q_1, \dots q_n, p_1, \dots p_n)$$

представляет точку фазового пространства.

В классическом случае динамические переменные являются функциями Ω, например:

$$A_t(\Omega) = A\{G_t(\Omega)\}; \quad B_t(\Omega) = B\{G_t(\Omega)\}, \tag{4.46}$$

где

$$\Omega(t) = G_t(\Omega)$$

представляет решение канонических уравнений Гамильтона, которое при $t = 0$ совпадает с Ω:

$$G_0(\Omega) = \Omega.$$

Как в квантовом случае мы не ограничивались лишь самосопряженными операторами, так и в настоящем, классическом случае мы можем иметь дело и с комплекснозначными функциями точки фазового пространства.

Условимся далее средние значения определять при помощи функции канонического распределения:

$$\langle \mathcal{U} \rangle = \int \mathcal{U} \mathcal{D}_{eq}(\Omega) d\Omega,$$

где

$$\mathcal{D}_{eq}(\Omega)=C^{-1}e^{-\beta H(\Omega)};\ \beta=\frac{1}{\theta},\ C=\int e^{-\beta H(\Omega)}d\Omega .$$

Займемся корреляционной функцией:

$$\langle A_t B_\tau\rangle=\int A\{G_t(\Omega)\}B\{G_\tau(\Omega)\}\mathcal{D}_{eq}(\Omega)d\Omega . \tag{4.47}$$

Ввиду инвариантности таких средних по отношению к временной трансляции имеем тождественно

$$\langle A_{t+z}B_{\tau+z}\rangle=\langle A_t B_\tau\rangle \tag{4.48}$$

для любого вещественного z и, в частности,

$$\langle A_{t-\tau}B\rangle=\langle A_t B_\tau\rangle . \tag{4.49}$$

Возьмем представление Фурье:

$$\langle A_t B\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}J_{A,B}(\omega)e^{-i\omega t}d\omega . \tag{4.50}$$

Тогда на основании (4.49) получим

$$\langle A_t B_\tau\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}J_{A,B}(\omega)e^{-i\omega(t-\tau)}d\omega . \tag{4.51}$$

По поводу свойств спектральной интенсивности $J_{A,B}(\omega)$ можно сразу же заметить, что по самому определению она является билинейной формой по отношению к функциям A и B.

Далее, из (4.51) следует, что

$$\langle A_t^* B_\tau^*\rangle=\langle A_t B_\tau\rangle^*=\int_{-\infty}^{\infty}J_{A,B}^*(\omega)e^{i\omega(t-\tau)}d\omega .$$

Заменив здесь t на τ, а τ на t, найдем

$$\langle B_t^* A_\tau^*\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}J_{A,B}^*(\omega)e^{-i\omega(t-\tau)}d\omega .$$

Сравнивая этот результат с формулой, также получающейся из (4.5I):

$$\langle B_t^* A_\tau^* \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{J}_{B^*,A^*}(\omega)\, e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega ,$$

устанавливаем, что

$$\mathcal{J}_{A,B}^*(\omega) = \mathcal{J}_{B^*,A^*}(\omega) . \tag{4.52}$$

Взяв здесь $B = A^*$, видим, что

$$\mathcal{J}_{A,A^*}^*(\omega) = \mathcal{J}_{A,A^*}(\omega),$$

т.е. что спектральная интенсивность $\mathcal{J}_{A,A^*}(\omega)$ является вещественной функцией ω .

Нетрудно установить также классические аналоги квантовых неравенств (4.I0), (4.II), а именно:

$$\begin{gathered} \mathcal{J}_{A,A^*}(\omega) \geq 0 , \\ \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{J}_{A,B}(\omega)|\, d\omega \leq \sqrt{\langle |A|^2 \rangle \langle |B|^2 \rangle} . \end{gathered} \tag{4.53}$$

Мы ограничимся здесь лишь рядом замечаний, на основе которых могут быть доказаны эти свойства спектральной интенсивности.

Будем исходить из тождества (4.49), в котором t заменим на $t+\tau$. Получим

$$\langle A_{t+\tau} B_\tau \rangle = \langle A_t B \rangle ,$$

откуда

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon(t+\tau)^2 - \varepsilon\tau^2} \langle A_{t+\tau} B_\tau \rangle d\tau = \langle A_t B \rangle \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon(t+\tau)^2 - \varepsilon\tau^2} d\tau, \tag{4.54}$$

где $\varepsilon > 0$.

Так как

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon(t+\tau)^2-\varepsilon\tau^2}d\tau=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\varepsilon(\tau+\frac{t}{2})^2-\frac{\varepsilon}{2}t^2}d\tau=\sqrt{\frac{\pi}{2\varepsilon}}\,e^{-\frac{\varepsilon}{2}t^2},$$

то из (4.54) будем иметь

$$e^{-\frac{\varepsilon}{2}t^2}\langle A_t B\rangle=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon(t+\tau)^2-\varepsilon\tau^2}\langle A_{t+\tau}B_\tau\rangle d\tau=$$

$$=\sqrt{\frac{2\varepsilon}{\pi}}\int\Big\{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon(t+\tau)^2}A\{G_{t+\tau}(\Omega)\}e^{-\varepsilon\tau^2}B\{G_\tau(\Omega)\}d\tau\Big\}\mathcal{D}_{eq}(\Omega)d\Omega\,. \tag{4.55}$$

Напомним сейчас, что для функций $F_1(t), F_2(t)$ с интегрируемым квадратом имеет место равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty}F_1(t)F_2(t)dt=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Big\{\int F_1(t)e^{i\omega t}dt\Big\}\Big\{\int_{-\infty}^{\infty}F_2(t)e^{-i\omega t}dt\Big\}d\omega,$$

откуда следует, что

$$\int_{-\infty}^{\infty}F(t+\tau)\,\Phi(\tau)d\tau=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Big\{\int_{-\infty}^{\infty}F(t+\tau)e^{i\omega\tau}d\tau\Big\}\Big\{\int_{-\infty}^{\infty}\Phi(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau\Big\}d\omega.$$

Но

$$\int_{-\infty}^{\infty}F(t+\tau)e^{i\omega\tau}d\tau=e^{-i\omega t}\int_{-\infty}^{\infty}F(t+\tau)e^{i\omega(t+\tau)}d\tau=e^{-i\omega t}\int_{-\infty}^{\infty}F(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau,$$

и поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty}F(t+\tau)\Phi(\tau)d\tau=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-i\omega t}\Big\{\int_{-\infty}^{\infty}F(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau\int_{-\infty}^{\infty}\Phi(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau\Big\}d\omega.$$

Применив это равенство к правой части соотношения (4.55), получим

$$e^{-\frac{\varepsilon}{2}t^2}\langle A_t B\rangle=\int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}^{(\varepsilon)}(\omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega\,, \tag{4.56}$$

где

$$J_{A,B}^{(\varepsilon)}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2}\int\left\{\int_{-\infty}^{\infty} A\{G_\tau(\Omega)\}e^{-\varepsilon\tau^2}e^{i\omega\tau}d\tau\int_{-\infty}^{\infty} B\{G_\tau(\Omega)\}e^{-\varepsilon\tau^2}e^{-i\omega\tau}d\tau\right\}\mathcal{D}_{eq}(\Omega)\,d\Omega\,. \tag{4.57}$$

Отсюда, в частности, вытекает, что

$$J_{A,A^*}^{(\varepsilon)}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\varepsilon}{\pi}\right)^{1/2}\int\left|\int_{-\infty}^{\infty} A\{G_\tau(\Omega)\}e^{-\varepsilon\tau^2+i\omega\tau}d\tau\right|^2\mathcal{D}_{eq}(\Omega)\,d\Omega\geq 0. \tag{4.58}$$

Применив к (4.57) неравенство Шварца и учитывая (4.58), найдем

$$|J_{A,B}^{(\varepsilon)}(\omega)|\leq\sqrt{J_{A,A^*}^{(\varepsilon)}(\omega)}\,\sqrt{J_{B^*,B}^{(\varepsilon)}(\omega)}\,,$$

откуда следует, опять по неравенству Шварца,

$$\int_{-\infty}^{\infty}| \quad \omega)|\,d\omega\leq\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty}J_{A,A^*}^{(\varepsilon)}(\omega)\,d\omega}\,\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty}J_{B^*,B}^{(\varepsilon)}(\omega)\,d\omega}\,.$$

Поэтому, положив в (4.56) $t=0$, найдем

$$\int_{-\infty}^{\infty}|J_{A,B}^{(\varepsilon)}(\omega)|\,d\omega\leq\sqrt{\langle|A|^2\rangle\langle|B|^2\rangle}\,. \tag{4.59}$$

Сравнивая (4.56) с (4.50), видим, что $J_{A,B}(\omega)$ является обобщенным пределом $J_{A,B}^{(\varepsilon)}(\omega)$ при $\varepsilon>0$, $\varepsilon\to 0$.

Не останавливаясь на деталях такого предельного перехода, лишь заметим, что из (4.58) и (4.59) вытекают ранее сформулированные неравенства (4.53).

Перейдем теперь, основываясь на (4.51), к выводу спектрального представления для среднего значения скобок Пуассона:

$$<[A_t , B_\tau]>.$$

Имеем, по определению скобок Пуассона,

$$[A_t, B_\tau] = \sum_{(1\le j\le n)} \left\{ \frac{\partial A_t}{\partial q_j} \frac{\partial B_\tau}{\partial p_j} - \frac{\partial A_t}{\partial p_j} \frac{\partial B_\tau}{\partial q_j} \right\} =$$

$$= \sum_{(1\le j\le n)} \left\{ \frac{\partial}{\partial p_j}\left(B_\tau \frac{\partial A_t}{\partial q_j}\right) - \frac{\partial}{\partial q_j}\left(B_\tau \frac{\partial A_t}{\partial p_j}\right) \right\}.$$

Поэтому, интегрируя по частям в интеграле, взятом по всему фазовому пространству, получим

$$\int \mathcal{D}_{eq}(\Omega) \left\{ \frac{\partial}{\partial p_j}\left(B_\tau \frac{\partial A_t}{\partial q_j}\right) - \frac{\partial}{\partial q_j}\left(B_\tau \frac{\partial A_t}{\partial p_j}\right) \right\} d\Omega =$$

$$= \int B_\tau \left\{ \frac{\partial A_t}{\partial p_j} \frac{\partial \mathcal{D}_{eq}(\Omega)}{\partial q_j} - \frac{\partial A_t}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{D}_{eq}(\Omega)}{\partial p_j} \right\} d\Omega .$$

Но, по определению $\mathcal{D}_{eq}(\Omega)$,

$$\frac{\partial \mathcal{D}_{eq}(\Omega)}{\partial q_j} = -\beta \frac{\partial H}{\partial q_j} \mathcal{D}_{eq} ; \quad \frac{\partial \mathcal{D}_{eq}(\Omega)}{\partial p_j} = -\beta \frac{\partial H}{\partial p_j} \mathcal{D}_{eq} .$$

Таким образом, получаем

$$<[A_t, B_\tau]> = \beta <[A_t, H] B_\tau> .$$

Но на основе уравнений движения для динамических переменных (1.57)

$$\frac{\partial A_t}{\partial t} = [A_t, H]$$

и, следовательно,

$$<[A_t, B_\tau]> = \beta < \frac{\partial A_t}{\partial t} B_\tau > . \tag{4.60}$$

Кстати, заметим, что, дифференцируя (4.48) по τ и затем положив $\tau = 0$, можно найти

$$< \frac{\partial A_t}{\partial t} B_\tau > = - < A_t \frac{\partial B_\tau}{\partial \tau} > . \tag{4.61}$$

Благодаря (4.60) из (4.5I) получим

$$<[A_t, B_\tau]> = \beta \frac{\partial}{\partial t} <A_t B_\tau> = -i\beta \int_{-\infty}^{\infty} \omega' J_{A,B}(\omega') e^{-i\omega'(t-\tau)} d\omega'. \quad (4.62)$$

Заметим, между прочим, сравнивая классическую формулу (4.62) с соответствующей квантовой формулой (4.2I), что теперь вместо множителя

$$\frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{i\hbar}$$

стоит его предельное значение при $\hbar \to 0$:

$$-i\beta\omega' = \lim_{\hbar\to 0} \frac{e^{\beta\hbar\omega'}-1}{i\hbar}.$$

С помощью представления (4.62) мы можем почти дословно повторить все наши предыдущие рассуждения, относившиеся к квантовомеханическим системам.

Так, следуя упоминавшейся работе /14/, мы вводим запаздывающую и опережающую функцию Грина, полагая, как и в (4.20),

$$\begin{aligned} G_{ret}(t-\tau) &= \theta(t-\tau) <[A_t, B_\tau]>, \\ G_{adv}(t-\tau) &= -\theta(\tau-t) <[A_t, B_\tau]>. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Тогда их представления Фурье будут

$$G_{r,a}(t-\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A, B \rangle\rangle_\omega^{r,a} e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega, \quad (4.64)$$

где

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_\omega^{ret.} = \lim_{\substack{(\varepsilon>0) \\ (\varepsilon\to 0)}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon t + i\omega t} \theta(t) <[A_t, B]> dt,$$

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_\omega^{adv} = -\lim_{\substack{(\varepsilon>0) \\ (\varepsilon\to 0)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t + i\omega t} \theta(-t) <[A_t, B]> dt. \quad (4.65)$$

По аналогии с квантовомеханической формулой (4.27) рассмотрим функцию комплексного переменного ν :

$$\langle\langle A, B\rangle\rangle_\nu = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\frac{\beta\omega'}{\nu-\omega'}\,d\omega', \qquad (4.66)$$

регулярную во всей комплексной плоскости ν, за исключением вещественной оси. Можем также заметить, что предельный переход статистической механики целесообразно проводить именно для комплексных $\nu\,(Im\,\nu \neq 0)$, поскольку в этом случае

$$\frac{1}{\nu-\omega'}$$

будет гладкой функцией на всей вещественной оси переменной интеграции ω'. Между прочим, укажем, что, в отличие от квантового случая, особенности функции (4.66) для динамических систем классической механики типа линии разреза могут, вообще, появляться и до предельного перехода при фиксированной конечной области V .

Проведем теперь дословно те же преобразования, которые были использованы при выводе формул (4.26).

Получим

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon t + i\omega t}\theta(t)\langle[A_t, B]\rangle dt = \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{\infty} e^{i(\omega+i\varepsilon)t}\langle[A_t, B]\rangle dt =$$

$$= \langle\langle A, B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon},$$

$$-\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon t + i\omega t}\theta(-t)\langle[A_t, B]\rangle dt = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{0} e^{i(\omega-i\varepsilon)t}\langle[A_t, B]\rangle dt \qquad (4.67)$$

$$= \langle\langle A, B\rangle\rangle_{\omega-i\varepsilon} .$$

Поэтому на основании (4.65) для частотных представлений запаздывающей и опережающей функции Грина найдем

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_\omega^{ret} = \langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i0^+},$$

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_\omega^{adv} = \langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega-i0^+}, \tag{4.68}$$

и потому благодаря (4.66) будем иметь

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_\omega^{ret} = \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega')\frac{\beta\omega'}{\omega-\omega'}d\omega' - \frac{i}{2}\beta\omega\, J_{A,B}(\omega),$$

$$\langle\langle A,B\rangle\rangle_\omega^{adv} = \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega)\frac{\beta\omega'}{\omega-\omega'}d\omega' + \frac{i}{2}\beta\omega\, J_{A,B}(\omega), \tag{4.69}$$

откуда

$$J_{A,B}(\omega) = \frac{i}{\beta\omega}\left\{\langle\langle A,B\rangle\rangle_\omega^{ret} - \langle\langle A,B\rangle\rangle_\omega^{adv}\right\}. \tag{4.70}$$

В частности, при $B = A^*$ соответствующая спектральная интенсивность $J_{A,A^*}(\omega)$ вещественна, и потому окажется вещественным и интеграл, взятый в смысле главного значения, входящий в правые части формул (4.69).

Следовательно,

$$J_{A,A^*}(\omega) = -\frac{2}{\beta\omega}\,\mathrm{Im}\langle\langle A,A^*\rangle\rangle^{ret} = \frac{2}{\beta\omega}\,\mathrm{Im}\langle\langle A,A^*\rangle\rangle^{adv}. \tag{4.71}$$

Сделаем одно замечание относительно свойства спектральной интенсивности при замене ω на $-\omega$.

Будем исходить из равенства (4.51) и изменим в нем роли A и B.

Получим

$$\langle B_t A_\tau\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_{B,A}(\omega)e^{-i\omega(t-\tau)}d\omega. \tag{4.72}$$

Возьмем опять равенство (4.5I) и заменим в нем t на τ, а τ — на t. Учитывая, что B и A являются функциями фазовой точки и порядок их следования не играет роли, найдем

$$\langle B_t A_\tau \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega) e^{i\omega(t-\tau)} d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(-\omega) e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega .$$

Сравнив этот результат с (4.72), убедимся в наличии тождества

$$J_{A,B}(-\omega) = J_{B,A}(\omega). \qquad (4.73)$$

Воспользуемся этим равенством для преобразования выражения

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{A,B}(\omega') \frac{\beta\omega'}{\omega - \omega' - i\varepsilon} d\omega' , \quad \varepsilon > 0 .$$

Заменим в данном интеграле переменную ω' на $-\omega'$. Тогда ввиду (4.73) получим

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{B,A}(\omega') \left\{ \frac{-\beta\omega'}{\omega + \omega' - i\varepsilon} \right\} d\omega' =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{B,A}(\omega') \frac{\beta\omega'}{-\omega + i\varepsilon - \omega'} d\omega' ,$$

т.е.

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \langle\langle B, A \rangle\rangle_{-\omega + i\varepsilon} ; \quad \varepsilon > 0 . \qquad (4.74)$$

Таким образом, изучение функции

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_\nu$$

в нижней полуплоскости комплексного переменного ν может быть приведено к изучению функции

$$\langle\langle B, A \rangle\rangle_\nu$$

Из верхней полуплоскости (4.74) следует также, что

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega}^{adv} = \langle\langle B, A \rangle\rangle_{\omega}^{ret}. \qquad (4.75)$$

Заметим еще, что на основании (4.66) и (4.67) можно написать

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega + i\varepsilon} = \frac{\beta}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-zt} \frac{d}{dt} \langle A_t B \rangle dt, \quad z = \varepsilon - i\omega, \qquad (4.76)$$

и потому благодаря (4.74)

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \frac{\beta}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-z^* t} \frac{d}{dt} \langle B_t A \rangle dt, \quad z^* = \varepsilon + i\omega. \qquad (4.77)$$

Интегрируя по частям в правых частях равенств (4.76), (4.77), получим

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega + i\varepsilon} = \frac{\beta}{2\pi} \left\{ z \int_0^{\infty} e^{-zt} \langle A_t B \rangle dt - \langle AB \rangle \right\},$$

$$\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega - i\varepsilon} = \frac{\beta}{2\pi} \left\{ z^* \int_0^{\infty} e^{-z^* t} \langle B_t A \rangle dt - \langle AB \rangle \right\}, \qquad (4.78)$$

$$z = \varepsilon - i\omega, \quad z^* = \varepsilon + i\omega.$$

Таким образом, мы видим, что для динамических систем классической механики функция (4.66), через которую выражаются частотные представления запаздывающей и опережающей функций Грина, полностью определяется как в верхней, так и нижней полуплоскости комплексного переменного ν преобразованиями Лапласа для корреляционных функций:

$$\langle A_t B \rangle, \ \langle B_t A \rangle.$$

Напротив, эти преобразования Лапласа:

$$\int_0^{\infty} e^{-zt} \langle A_t B \rangle dt, \quad \int_0^{\infty} e^{-z^* t} \langle B_t A \rangle dt \qquad (4.79)$$

с помощью формул (4.78) могут быть непосредственно выражены через $\langle\langle A, B \rangle\rangle_{\omega \mp i\varepsilon}$.

Перейдем теперь к выводу классического аналога формул (4.43).

Рассмотрим ситуацию, когда гамильтониан динамической системы имеет вид

$$H_t = H + \delta H_t \tag{4.80}$$

и отличается от $H = H(\Omega)$ на бесконечно малый возмущающий гамильтониан:

$$\delta H_t = e^{\varepsilon t - i\omega t} B(\Omega)\,\delta\xi + e^{\varepsilon t + i\omega t} B^*(\Omega)\,\delta\xi^*, \tag{4.81}$$

где $\delta\xi$, $\delta\xi^*$ — бесконечно малые, комплексно сопряженные постоянные.

Здесь

$$\varepsilon > 0,$$

и потому

$$\delta H_t \to 0 \qquad \text{при} \quad t \to -\infty .$$

Будем исходить из общего уравнения для эволюции функции распределения $\mathcal{D}_t = \mathcal{D}_t(\Omega)$:

$$\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} = [H_t, \mathcal{D}_t], \tag{4.82}$$

а в качестве начального условия примем, что при $t = -\infty$ наша система находилась в состоянии статистического равновесия:

$$\mathcal{D}_{-\infty} = \mathcal{D}_{eq} = C^{-1} e^{-\beta H}. \tag{4.83}$$

Напомним еще, что благодаря (I.33)

$$\langle A_t \rangle = \int A(\Omega)\,\mathcal{D}_t(\Omega)\,d\Omega . \tag{4.84}$$

Так как наша динамическая система выводится из состояния статистического равновесия постепенно включаемым бесконечно малым возмущением, мы будем рассматривать функции распределения, бесконечно мало отличающиеся от равновесной:

$$\mathcal{D}_t = \mathcal{D}_{eq} + \delta\mathcal{D}_t \qquad (4.85)$$

Поэтому из уравнения (4.82) и начального условия (4.83) получим

$$\frac{\partial \delta\mathcal{D}_t}{\partial t} + [\delta\mathcal{D}_t, H] = [\delta H_t, \mathcal{D}_{eq}],$$
$$\delta\mathcal{D}_t \to 0 \quad \text{для} \quad t \to -\infty . \qquad (4.86)$$

С другой стороны, по определению классических скобок Пуассона имеем тождественно

$$[F(\Omega), \mathcal{D}_{eq}] = -\beta [F(\Omega), H(\Omega)] \mathcal{D}_{eq},$$

и потому

$$[B(\Omega), \mathcal{D}_{eq}] = -\beta [B(\Omega), H(\Omega)] \mathcal{D}_{eq} .$$

Таким образом, на основании (4.81) и (4.86) найдем

$$\frac{\partial \delta\mathcal{D}_t}{\partial t} + [\delta\mathcal{D}_t, H] = -\left\{\beta e^{\varepsilon t - i\omega t}[B, H]\delta\xi + \beta e^{\varepsilon t + i\omega t}[B^*, H]\delta\xi^*\right\}\mathcal{D}_{eq},$$

$$\delta\mathcal{D}_t \to 0 \quad \text{при} \quad t \to -\infty . \qquad (4.87)$$

Введем теперь, следуя [14], оператор $\mathcal{L}$, действующий на функции фазовой точки:

$$\mathcal{L} = \sum_{(1 \le j \le n)} \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_j}\frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{\partial H}{\partial q_j}\frac{\partial}{\partial p_j} \right\} . \qquad (4.88)$$

По этому определению имеем вообще

$$\mathcal{L} F(\Omega) = [F(\Omega); H],$$

и потому уравнения (4.87) могут быть записаны в форме

$$\frac{\partial \delta \mathcal{D}_t}{\partial t} + \mathcal{L} \delta \mathcal{D}_t = -\left\{ \beta e^{\varepsilon t - i\omega t} \mathcal{L} B + \beta e^{\varepsilon t + i\omega t} \mathcal{L} B^* \right\} \mathcal{D}_{eq}. \tag{4.89}$$

Положив

$$e^{t\mathcal{L}} \delta \mathcal{D}_t = \delta \Delta_t \ , \tag{4.90}$$

из (4.89) получим, помножив обе стороны (4.89) слева на $e^{t\mathcal{L}}$,

$$\frac{\partial \delta \Delta_t}{\partial t} = -\beta \left\{ e^{\varepsilon t - i\omega t} \mathcal{L} e^{t\mathcal{L}} B + e^{\varepsilon t + i\omega t} \mathcal{L} e^{t\mathcal{L}} B^* \right\} \mathcal{D}_{eq} \ . \tag{4.91}$$

Заметим, что по своему определению

$$e^{t\mathcal{L}} B(\Omega) = B\left\{ G_t(\Omega) \right\} = B_t(\Omega), \tag{4.92}$$

т.е. это преобразование, действуя на функцию фазовой точки Ω, сводится к замене Ω на $\Omega(t) = G_t(\Omega)$.

Таким образом, $B_t(\Omega)$ представляет динамическую величину в момент времени t в ситуации, когда движение определяется гамильтонианом H, а начальное значение, при $t = 0$, этой динамической величины дается выражением $B(\Omega)$.

Учитывая начальные условия из (4.86) и соотношение (4.90) из (4.91), можем написать

$$\delta \Delta_t = -\beta \int_{-\infty}^{t} e^{(\varepsilon - i\omega)t} \frac{\partial B_\tau}{\partial \tau} d\tau \mathcal{D}_{eq} - \beta \int_{-\infty}^{t} e^{(\varepsilon + i\omega)\tau} \frac{\partial B_\tau^*}{\partial \tau} d\tau \mathcal{D}_{eq}$$

или

$$\delta \Delta_t = -\beta^{(\varepsilon - i\omega)t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(\varepsilon - i\omega)(\tau - t)} \theta(t-\tau) \frac{\partial B_\tau}{\partial \tau} d\tau \mathcal{D}_{eq} -$$

$$- \beta e^{(\varepsilon + i\omega)t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(\varepsilon + i\omega)(\tau - t)} \theta(t-\tau) \frac{\partial B_\tau^*}{\partial \tau} d\tau \mathcal{D}_{eq} \ . \tag{4.93}$$

С другой стороны, из (4.85) находим

$$\langle A \rangle_t = \int A(\Omega)\mathcal{D}_{eq}(\Omega)\,d\Omega + \delta\langle A\rangle_t\,,$$

$$\delta\langle A\rangle_t = \int A(\Omega)\,\delta\mathcal{D}_t\,d\Omega \tag{4.94}$$

или ввиду (4.90)

$$\delta\langle A\rangle_t = \int A(\Omega)e^{-t\mathcal{I}}\delta\Delta_t\,d\Omega\;.$$

Но так как точечное преобразование

$$\Omega \to G_t(\Omega)$$

сохраняет фазовый объем, то

$$\delta\langle A\rangle_t = \int e^{t\mathcal{I}}\{A(\Omega)e^{-t\mathcal{I}}\delta\Delta_t\}\,d\Omega\,.$$

Кроме того, можем заметить, что

$$e^{t\mathcal{I}}\{\mathcal{U}(\Omega)\mathcal{B}(\Omega)\} = \mathcal{U}\{G_t(\Omega)\}\mathcal{B}\{G_t(\Omega)\} =$$
$$= \{e^{t\mathcal{I}}\mathcal{U}(\Omega)\}\{e^{t\mathcal{I}}B(\Omega)\}\,,$$

и потому

$$\delta\langle A\rangle_t = \int\{e^{t\mathcal{I}}A(\Omega)\}\delta\Delta_t\,d\Omega\,.$$

Отсюда на основании (4.93) будем иметь

$$\delta\langle A\rangle_t = -\beta e^{(\varepsilon-i\omega)t}\int_{-\infty}^{\infty} e^{(\varepsilon-i\omega)(\tau-t)}\theta(t-\tau)\langle A_t\frac{\partial B_\tau}{\partial\tau}\rangle\,d\tau -$$

$$-\beta e^{(\varepsilon+i\omega)t}\int_{-\infty}^{\infty} e^{(\varepsilon+i\omega)(\tau-t)}\theta(t-\tau)\langle A_t\frac{\partial B^*_\tau}{\partial\tau}\rangle\,d\tau\;. \tag{4.95}$$

Но в силу (4.48), (4.60), (4.61)

$$-\beta\langle A_t\frac{\partial B_\tau}{\partial\tau}\rangle = \beta\langle\frac{\partial A_t}{\partial t}B_\tau\rangle = \beta\langle\frac{\partial A_{t-\tau}}{\partial t}B\rangle = \langle[A_{t-\tau},B]\rangle,$$

$$-\beta\langle A_t\frac{\partial B^*_\tau}{\partial t}\rangle = \langle[A_{t-\tau},B^*]\rangle\;.$$

Поэтому, вводя в (4.95) вместо τ переменную интеграции

$$t - \tau = t'$$

и принимая во внимание соотношения (4.67), найдем по полной аналогии с квантовомеханической формулой (4.43)

$$\delta\langle A\rangle_t = e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} 2\pi \langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}\, \delta\xi + e^{-i(-\omega+i\varepsilon)t} 2\pi\langle\langle A,B^*\rangle\rangle_{-\omega+i\varepsilon}\, \delta\xi^* \quad (4.96)$$

Как видно, коэффициент при

$$e^{-i(\omega+i\varepsilon)}\delta\xi \quad (4.97)$$

будет равен

$$2\pi\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}\,.$$

Обозначим теперь коэффициент при множителе (4.97) в $\delta\mathcal{D}_t(\Omega)$ через

$$\Delta(z,\Omega),\quad z = \varepsilon - i\omega\,. \quad (4.98)$$

Тогда, во-первых,

$$2\pi\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = \int A(\Omega)\,\Delta(\varepsilon - i\omega,\Omega)\,d\Omega. \quad (4.99)$$

а во-вторых, из (4.81) и (4.86) вытекает следующее уравнение для определения этой функции (4.98):

$$(z+\mathcal{L})\Delta(z,\Omega) = [B(\Omega),\mathcal{D}_{eq}(\Omega)], \quad (4.100)$$
$$z = \varepsilon - i\omega,\quad \mathrm{Re}\,z > 0\,.$$

Имея в виду формулы (4.78), в которых $\langle\langle A,B\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}$ выражается через преобразование Лапласа от корреляционной функции

$$\int_0^\infty e^{-zt}\langle A_t B\rangle\,dt,\quad \mathrm{Re}\,z > 0\,, \quad (4.101)$$

можно привести несколько иной, но по существу совершенно аналогичный метод для построения выражений типа (4.101).

Рассмотрим эволюцию функции распределения:

$$\frac{\partial \mathcal{D}_t}{\partial t} + \mathcal{L}\mathcal{D}_t = 0,$$

начальное значение которой при $t=0$ бесконечно мало отличается от канонического:

$$\mathcal{D}_0 = \mathcal{D}_{eq} + B(\Omega)\mathcal{D}_{eq}\,\delta\xi .$$

Тогда

$$\mathcal{D}_t = \mathcal{D}_{eq} + \delta\mathcal{D}_t ,$$

причем

$$\frac{\partial \delta\mathcal{D}_t}{\partial t} + \mathcal{L}\,\delta\mathcal{D}_t = 0. \tag{4.102}$$

Так как

$$\langle A\rangle_t = \int A_t(\Omega)\mathcal{D}_0(\Omega)\,d\Omega = \int A(\Omega)\mathcal{D}_t(\Omega)\,d\Omega ,$$

то

$$\langle A\rangle_t = \langle A\rangle + \delta\langle A_t\rangle_t ,$$

где

$$\delta\langle A\rangle_t = \int A_t(\Omega)\,\delta\mathcal{D}_0(\Omega)\,d\Omega = \langle A_t B\rangle\,\delta\xi =$$
$$= \int A(\Omega)\,\delta\mathcal{D}_t(\Omega)\,d\Omega .$$

Поэтому

$$\int_0^\infty e^{-zt}\langle A_t B\rangle\,dt\,\delta\xi = \int A(\Omega)\left\{\int_0^\infty e^{-zt}\delta\mathcal{D}_t(\Omega)\,dt\right\}d\Omega . \tag{4.103}$$

Далее, помножим обе части уравнения для $\delta\mathcal{D}_t$ (4.102) на e^{-zt}, $Re\,z>0$, и проинтегрируем по частям:

$$\int_0^\infty \frac{\partial \delta\mathcal{D}_t}{\partial t} e^{-zt}\,dt = z\int_0^\infty e^{-zt}\delta\mathcal{D}_t\,dt - \delta\mathcal{D}_0 , \tag{4.104}$$

получим

$$(z+\mathcal{L})\int_0^\infty e^{-zt}\delta\mathcal{D}_t(\Omega)\,dt = B(\Omega)\mathcal{D}_{eq}(\Omega)\,\delta\xi . \tag{4.105}$$

Введем функцию

$$G(z,\Omega),\ \mathrm{Re}\, z > 0,$$

определенную уравнением

$$(z + \mathcal{Z})\, G(z,\Omega) = B(\Omega)\mathcal{D}_{eq}(\Omega) \ . \qquad (4.106)$$

Тогда на основании (4.103) находим

$$\int_0^\infty e^{-zt}\langle A_t B\rangle dt = \int A(\Omega) G(z,\Omega) d\Omega. \qquad (4.107)$$

Следует подчеркнуть, что метод изучения корреляционных функций с помощью преобразования Лапласа теперь широко используется в многочисленных работах /17-20/, особенно при изучении динамических систем классической механики.

Подобные же рассуждения можно также обобщить и для квантовомеханических систем.

Интересно сравнить уравнение (4.100) для $\Delta(z,\Omega)$, через которую выражаются частотные представления функций Грина, с уравнением (4.106) для функции $G(z,\Omega)$, с помощью которой находятся преобразования Лапласа корреляционных функций.

Как видно, всё различие сводится к различию правых частей этих уравнений. В уравнении (4.100) в правой части стоит скобка Пуассона $[B, \mathcal{D}_{eq}]$, а в уравнении (4.106)- произведение $B\mathcal{D}_{eq}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики. Гостехиздат, М.-Л., 1946.
2. Боголюбов Н.Н. Лекции по квантовой статистике. Избранные труды, т.II, "Наукова думка", Киев, 1970.
3. Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики (перевод с 4-го английского издания). Физматгиз, М., 1960.
4. Боголюбов Н.Н. (мл.). Украинский математический журнал, 1965, 17, №3, с.3; Physica, 1966, 32, p.933.
5. Bogolubov N.N., Jr. A Method for Studying Model Hamiltonians, Pergamon Press, Oxford-New York, 1972; Боголюбов Н.Н. (мл). Метод исследования модельных гамильтонианов. "Наука", М., 1974.
6. Боголюбов Н.Н. (мл.). Ядерная физика, 1969, 10, вып.2, с.425; Теоретическая и математическая физика, 1970, 4, с.412.
7. Bogolubov N.N., Jr. J.Math.Phys., 1973, 14, No.1, p.79.
8. Tindemans P.A.J., Capel H.W. Physica, 1975, 79A, p.478.
9. Боголюбов Н.Н. (мл.), Садовников Б.И. Некоторые вопросы статистической механики. "Высшая школа", М., 1975.
10. Bogolubov N.N., Jr., Plechko V.N. Physica, 1976, 82A, p.163; Preprint IC/75/68, Trieste, 1975.
11. Kubo R. J.Phys.Soc.Japan, 1957, 12, p.570; см. также: Вопросы квантовой теории необратимых процессов . ИЛ, М., 1961; Термодинамика необратимых процессов , ИЛ, М., 1962.
12. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. "Наука", М., 1971.
13. Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. "Наука", М., 1977.
14. Боголюбов Н.Н. (мл.), Садовников Б.И. ЖЭТФ, 1962, т.43, вып. 8, с.667; Selected Papers in Physics Published by the Physical Society of Japan, Tokyo,1968, p.108.

15. Адхамов А.А., Лебедев В.И. Применение метода функций Грина в классической статистической механике. "Дониш", Душанбе, 1975.

16. Боголюбов Н.Н. (мл.), Камаева В.В., Плечко В.Н. ТМФ, 1977, т.32, №1, с.59.

17. Dorfman J.R., Cohen E.G.D. Phys.Rev. A, 1972, v.6, p.776.

18. Ernst M.H., Hauge E.H., van Leeuwen J.M.J. Phys.Rev. A, 1971, v.4, p.2055.

19. Dorfman J.R., Cohen E.G.D. Phys.Rev., 1975, A12, p.292.

20. Боголюбов Н.Н. О стохастических процессах в динамических системах. ЭЧАЯ, 1978, т.9, вып.4, с.501; Preprint JINR, E17-10514, Dubna, 1977.

21. Боголюбов Н.Н., Тябликов С.В. ДАН СССР, 1959, 126, с.53.

Рукопись поступила в издательский отдел
10 марта 1980 года.