СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА КВАНТОВЫХ СИСТЕМ[1])

Давид Рюелль

В статье показано, что методы, применявшиеся ранее для случая классических систем частиц, могут быть распространены на квантовые системы частиц с попарным взаимодействием. В частности, для малого канонического ансамбля доказано (для большого класса потенциалов) существование термодинамического предела свободной энергии частиц при бесконечном увеличении системы.

Введение

Цель этой статьи — распространить на квантовые системы некоторые результаты, установленные для классических систем в предыдущей статье [4], которую мы теперь будем называть статьей I.

Прежде всего необходимо дать точное определение гамильтониана H. Это сделано в п. 2 с помощью метода, предложенного К. О. Фридрихсом. В п. 1 установлены некоторые свойства следа оператора $e^{-\beta H}$. В п. 3 показано, как, используя эти свойства, распространить большинство результатов, установленных в статье I для случая классической системы частиц с попарным взаимодействием, на квантовые системы. В некоторых местах мы отсылаем читателя к статье I за доказательствами, которые здесь не воспроизводятся.

1. Предварительные леммы о следах

Пусть A — самосопряженный оператор с областью определения D_A, плотной в гильбертовом пространстве $\mathfrak{H}$. Мы предположим, что A ограничен снизу, т. е. существует константа α, такая, что для любого $\varphi \in D_A$

$$(\varphi, A\varphi) \geqslant \alpha(\varphi, \varphi). \tag{1}$$

Лемма 1. *Если оператор e^{-A} имеет конечный след, то для любого конечного ортонормированного набора векторов $\varphi_i \in D_A$, $i = 1 \ldots n$; $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij}$. Имеет место неравенство*

$$\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A\varphi_i)] < \operatorname{Tr} e^{-A}. \tag{2}$$

Для любого $\varepsilon > 0$ можно указать такую ортонормированную систему из достаточно большого числа векторов φ_i $\varphi_i \in D_A$ $i = 1 \ldots n$, чтобы выполнялось неравенство

$$\operatorname{Tr} e^{-A} - \sum \exp[-(\varphi_i, A\varphi_i)] < \varepsilon. \tag{3}$$

Доказательство. Так как оператор e^{-A} имеет конечный след, то его спектр дискретен и каждое собственное значение имеет

---

[1]) Ruelle D., Statistical mechanics of quantum systems of particles, *Helv. Phys. Acta*, **36**, № 6 (1963), 789—799.

конечную кратность. Пусть $A_1, A_2,\ldots, A_n$ — последовательность собственных значений (причем каждое повторяется столько раз, какова его кратность), расположенных в неубывающем порядке. Из ортонормированности системы φ_i найдем[1]), что

$$\sum_{i=1}^{k} A_i \leqslant \sum_{i=1}^{k} A'_i \quad k=1,\ldots, n, \text{ где } A'_i = (\varphi_i, A\varphi_i)\,^{2}). \tag{4}$$

Первая часть леммы будет доказана, если показать, что

$$\sum_{i=1}^{n} e^{-A'_i} \leqslant \sum_{i=1}^{n} e^{-A_i}. \tag{5}$$

Положив $z_0 = 1$, $z_k = \exp\left(-\sum_{i=1}^{k} A_i\right)$ $k=1,\ldots, n-1$, получим

$$z_k/z_{k-1} \geqslant z_{k+1}/z_k \tag{6}$$

и

$$F(z_1\ldots z_n) = \sum_{k=1}^{n} \frac{z_k}{z_{k-1}} = \sum_{i=1}^{n} e^{-A_i}. \tag{7}$$

Дифференцирование по $z,\ldots, z_n$ дает

$$\frac{\partial}{\partial z_k} F(z_1,\ldots, z_n) = \frac{1}{z_k}\left(\frac{z_k}{z_{k-1}} - \frac{z_{k+1}}{z_k}\right) \geqslant 0; \; k=1,\ldots, n-1, \tag{8}$$

$$\frac{\partial}{\partial z_n} F(z_1\ldots z_n) = \frac{1}{z_n - 1} \geqslant 0. \tag{9}$$

Итак, F — неубывающая функция от $z_1,\ldots, z_n$. Согласно (4), z_k уменьшается, когда A_i заменяются на A'_i, откуда и получается (5). Доказательство второй части леммы тривиально.

Замечание. Если $\mathrm{Tr}\, e^{-A}$ расходится, то неравенство (2) тривиально и для любого положительного N можно выбрать систему (φ_i), $1 \leqslant i \leqslant n$, где n достаточно велико, чтобы

$$\sum \exp\left[-(\varphi_i, A\varphi_i)\right] > N. \tag{10}$$

---

[1]) Пусть $\lambda_1 \leqslant \lambda_2 \leqslant \ldots \leqslant \lambda_n \leqslant \ldots$ собственные значения самосопряженного оператора A. Тогда

$$\lambda_n = \inf_{v_n \subset \mathfrak{B}} \max_{\substack{f \in v_n \\ \|f\|=1}} (f, Af),$$

где v_n — n-мерное подпространство пространства (см. Курант и Гильберт, Методы математической физики, стр. 119—121). Заметим, что если $f \in V \subset \mathfrak{B}$, то $(f, Af) = (f, P_V A P_V f)$, где P_V — оператор ортогонального проектирования на пространство V. Рассмотрим в качестве V пространство, натянутое на $\varphi_1,\ldots, \varphi_n$. В нем можно выбрать новый базис $\{f_i\}$, такой, что

$$(f_1, Af_1) = \max_{f\in V,\, \|f\|=1} (f, Af)(f_i, Af_i) = \max_{\substack{f \in V,\, (f, f_k)=0 \\ 1\leqslant k \leqslant i-1}} (f, Af).$$

Тогда $S_p P_V A P_V = \sum_{i=1}^{n} (\varphi_i, A\varphi_i) = \sum_{i=1}^{n} (f_i, Af_i)$, но очевидно, что

$$(f_i, Af_i) \geqslant A_{n-i}$$

(где A_k — собственные значения оператора A). — *Прим. перев.*

[2]) Последовательность A'_i мы будем считать неубывающей.

Мы можем выразить неравенство (1), написав $A \geqslant \alpha E$. Так как $A \geqslant \alpha E$, то мы можем на области определения оператора DA ввести новое скалярное произведение

$$[\varphi, \psi] = (\varphi, (A + (1 - \alpha) E) \psi). \tag{11}$$

D_A может быть пополнено по этому скалярному произведению (11) до гильбертова пространства L_A и каноническое вложение L_A в $\mathfrak{B}$ взаимно однозначно. Предположим, что $D \subset D_A$ и D плотно в L_A относительно скалярного произведения (11). Легко видеть, что соотношение (3) может быть удовлетворено с помощью ортонормированной системы $\varphi_i \in D$.

Пусть, в самом деле, векторы $\psi_i \in D_A$, $1 \leqslant i \leqslant n$, выбраны так, что $(\psi_i, \psi_j) = \delta_j^i$ и

$$\operatorname{Tr} e^{-A} - \sum_{i=1}^{n} \exp[-(\psi_i, A\psi_i)] < \frac{\varepsilon}{2}. \tag{12}$$

Пусть векторы ψ_k^i сходятся по норме (11) к векторам ψ_i. Если ψ_k^i подвергнуть ортогонализации по исходному скалярному произведению в $\mathfrak{B}$, то легко видеть, что полученные таким образом векторы φ_k^i все еще будут сходиться к ψ_i по норме (11) (2); неравенство (3) следует отсюда очевидным образом.

Мы можем рассмотреть эту задачу с несколько иной точки зрения. Пусть A_D — некоторый симметрический и не обязательно самосопряженный оператор, определенный на области D, плотной в $\mathfrak{B}$, и ограниченный снизу $A_D \geqslant \alpha E$. Мы можем ввести в D новое скалярное произведение

$$(\psi, (A_D + (1 - \alpha) E) \varphi) \tag{13}$$

и пополнить его до гильбертова пространства L_A по этому скалярному произведению. Каноническое отображение L_A в $\mathfrak{B}$ опять будет взаимно однозначным. Теперь, согласно Фридрихсу, **A_D имеет одно и только одно самосопряженное расширение (назовем его A), область определения которого (обозначим ее D_A) содержится в L_A.

Итак, мы оказались в ситуации, рассмотренной выше, и неравенство (3), таким образом, установлено для A, причем в левой части неравенства $\varphi_i \in D$. Из вышеприведенных замечаний ясно, что если A_D и A назвать A и A_f соответственно, то можно вновь сформулировать лемму 1 следующим образом.

Лемма 2. *Пусть A — симметрический оператор с областью определения D, плотной в $\mathfrak{B}$. Мы предположим, что он ограничен снизу, и обозначим A_f его расширение по Фридрихсу. Пусть $\varphi_i \in D$, $1 \leqslant i \leqslant n$ и $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_j^i$. Тогда*

$$\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A\varphi_i)] < \operatorname{Tr} e^{A_f}. \tag{14}$$

Очевидно, что достаточно проверить утверждение для $n = 2$. Пусть $\psi_1^k \to \psi_1$, $\psi_2^k \to \psi_2$ по норме (11). Заметим, что так как $(\psi_1, \psi_2) = 0$, то $(\psi_1^k, \psi_2^k) \to 0$. И, кроме этого, $[\psi_1^k, \psi_1^k]$ ограничены в совокупности.

Рассмотрим последовательность $\varphi_k = \psi_2^k - (\psi_1^k, \psi_2^k)\psi_1^k$. Тогда

$$[\psi_2 - \varphi_k, \psi_2 - \varphi_k] =$$
$$= (\psi_2 - \psi_2^k + (\psi_2^k, \psi_1^k)\psi_1^k, (A - (1-\alpha)E)(\psi_2 - \psi_2^k + (\psi_1^k, \psi_2^k)\psi_1^k)) =$$
$$= (\psi_2 - \psi_2^k, (A - (1-\alpha)E)(\psi_2 - \psi_2^k) +$$
$$+ 2(\psi_2^k, \psi_1^k)((A + (1-\alpha)E)(\psi_2 - \psi_2^k), \psi_1^k) +$$
$$+ (\psi_1^k, \psi_2^k)(\psi_1^k, (A + (1-\alpha)E)\psi_1^k) \to 0.$$

Если $\operatorname{Tr} e^{-A_f}$ *конечен и если* ε *— любое положительное число, то можно выбрать систему* $\{\varphi_i\}$, $1 \leqslant i \leqslant n$, *из достаточно большего числа векторов, чтобы*

$$\operatorname{Tr} e^{-A_f} - \sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A\varphi_i)] < \varepsilon. \tag{15}$$

Если $\operatorname{Tr} e^{-A_f}$ *расходится и* N *— любое положительное число, то можно выбрать систему* $\{\varphi_i\}$, $1 \leqslant i \leqslant n$, *где* n *достаточно велико, чтобы*

$$\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A\varphi_i)] > N. \tag{16}$$

Отсюда мы немедленно получим наш главный результат.

Лемма 3. *Пусть симметрические операторы* A_1 *и* A_2 *определены на областях* D_1 *и* D_2, *плотных в* $\mathfrak{B}_1$ *и* $\mathfrak{B}_2$ *соответственно,* $D_2 \subset D_1$. *Мы предположим, что* A_1 *и* A_2 *ограничены снизу, что* $\operatorname{Tr} e^{-(A_1)f}$ *конечен и что* $A_2 - A_1 \geqslant \alpha E$ *на* D_2. *Тогда* $\operatorname{Tr} e^{-(A_2)f}$ *конечен и выполняется неравенство*

$$\operatorname{Tr} e^{-(A_2)f} \leqslant e^{-\alpha} \cdot \operatorname{Tr} e^{-(A_1)f}. \tag{17}$$

Для любой системы векторов $\{\varphi_i\}$, $1 \leqslant i \leqslant n$, лежащих в D_2, и таких, что $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_j^i$, мы имеем

$$\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A_2\varphi_i)] \leqslant e^{-\alpha} \sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A_1\varphi_i)] < e^{\alpha} \operatorname{Tr} e^{-(A_1)f}. \tag{18}$$

Сравнив неравенства (16) и (18), мы видим, что $\operatorname{Tr} e^{-(A_2)f}$ не может расходиться, а из неравенств (15) и (18) вытекает (17).

Лемма 4. *Пусть симметрические операторы* A_1 *и* A_2 *определены на одной области* D, *плотной в* $\mathfrak{B}$. *Мы предположим, что* A_1 *и* A_2 *ограничены снизу и что* $\operatorname{Tr} e^{-(A_1)f}$ *и* $\operatorname{Tr} e^{-(A_2)f}$ *конечны. Тогда если* $0 \leqslant \alpha_1 \leqslant 1$ *и* $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, *то*

$$\operatorname{Tr} e^{-(\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2)f} \leqslant (\operatorname{Tr} e^{-(A_1)f})^{\alpha_1} (\operatorname{Tr} e^{-(A_2)f})^{\alpha_2}. \tag{19}$$

В самом деле, для любой системы $\{\varphi_i\}$, $1 \leqslant i \leqslant n$, векторов, принадлежащих D, и таких, что $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_j^i$, мы имеем с помощью неравенства Гельдера

$$\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, (\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2)\varphi_i)] =$$
$$= \sum_{i=1}^{n} (\exp[-(\varphi_i, A_1\varphi_i)])^{\alpha_1} (\exp[-(\varphi_i, A_2\varphi_i)])^{\alpha_2} \leqslant$$
$$\leqslant \Big(\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i\, A, \varphi_i)]\Big)^{\alpha_1} \Big(\sum_{i=1}^{n} \exp[-(\varphi_i, A_2\varphi_i)]\Big)^{\alpha_2}. \tag{20}$$

2. Определение гамильтониана и ограничения, накладываемые на потенциал

Пусть Λ — (замкнутый) куб с объемом $V=\lambda^3$. Мы назовем $\mathfrak{B}_0^S$ (соответственно $\mathfrak{B}_0^A$) гильбертовым пространством измеримых и интегрируемых с квадратом функций $\varphi(x_1,\ldots, x_n)$, симметричных (соответственно антисимметричных) по своим n векторным аргументам. Скалярное произведение в $\mathfrak{B}_0^S$, $\mathfrak{B}_0^A$ задается формулой

$$(\varphi, \psi)=\int dx_1\cdot\ldots\cdot dx_n \varphi(x_1,\ldots, x_n)\psi^*(x_1,\ldots, x_n). \tag{1}$$

Система n одинаковых частиц, заключенных в кубе Λ, описывается гамильтонианом

$$H=T+U, \tag{2}$$

$$(T\varphi)(X)=\sum_{i=1}^{n}\left(-\frac{\Delta_i}{2m}\right)\varphi(x_1,\ldots, x_n), \tag{3}$$

$$(U\varphi)(X)=U(x_1,\ldots, x_n)\varphi(x_1,\ldots, x_n) \tag{4}$$

(оператор H рассматривается соответственно в пространствах $\mathfrak{B}_0^S$ или $\mathfrak{B}_0^A$, смотря по тому, являются ли частицы бозонами или фермионами), где Δ_i — лапласиан по i-й координате и U предполагается вещественной измеримой функцией, симметричной по своим аргументам и ограниченной снизу, принимающей, быть может, значения $+\infty$ в области, которая будет указана ниже[1]). Квантовомеханическое описание нашей системы требует, чтобы H был самосопряженным оператором, подходящим образом выбранным на замкнутом подпространстве $\mathfrak{B}_0^S$ или $\mathfrak{B}_0^A$ (в зависимости от сорта частиц). Пусть $D^2(\Lambda)^n$ — многообразие дважды непрерывно дифференцируемых функций с носителем в $(\Lambda)^n$ и[2])

$$D''=\{\varphi:\varphi\in\mathfrak{B}_0,\ U\varphi\subset\mathfrak{B}_0\}. \tag{5}$$

Мы вначале определим T и U как операторы с областями определения $D^2(\Lambda)^n\cap\mathfrak{B}_0$ и D'' соответственно.

Симметрический оператор A, определенный на плотном подмножестве гильбертова пространства $\mathfrak{B}$, называется существенно самосопряженным (essentially self-adjoint), если он имеет одно и только одно самосопряженное расширение, т. е. в том и только том случае, если его замыкание является самосопряженным оператором. Оператор T, однако, не является таким, так как квантование свободных частиц в ящике с твердыми стенками и с периодическими граничными условиями дает два различных самосопряженных расширения T. Мы выберем здесь самосопряженное расширение оператора T, которое определяется тем, что в качестве собственных функций расширенного оператора T_0 выбираются непрерывные функции φ, обращающиеся в 0 на границе куба $(\Lambda)^n$ и удовлетворяющие уравнению

$$\left(\sum_{i=1}^{n}-\left(\frac{\Delta_i}{2m}\right)-E_\nu\right)\varphi_\nu(x_1,\ldots, x_n)=0 \tag{6}$$

---

[1]) При условии симметричности $U(x_1,\ldots, x_n)$ подпространства $\mathfrak{B}_0^A$, $\mathfrak{B}_0^S$ инвариантны относительно оператора H. — *Прим. перев.*

[2]) Начиная с этого места, мы будем опускать индексы S и A, если утверждения справедливы в симметричном и антисимметричном случаях.

внутри куба $(\Lambda)^n$ (ящик с твердыми стенками). Это самосопряженное расширение T_0 оператора T совпадает с его расширением Фридрихса: $T_0 = T_f$, как показано в добавлении. Мы обозначим D' область определения T_0.

Для каждого числа $\alpha \geqslant 0$ определим множество

$$R_\alpha = \{X : X \in (\Lambda)^n \text{ и найдутся } i, j, i \neq j, \text{ такие, что } |X_i - X_j| < \alpha\}. \quad (7)$$

Пусть $U_\alpha(X) = +\infty$, если $X \in R_\alpha$ и $U_\alpha(X) = 0$ в противном случае. Обозначим $\mathfrak{B}_\alpha$ подпространство $\mathfrak{B}_0$, состоящее из функций φ, обращающихся в 0 на R_α, так что мы можем написать $U_\alpha \varphi = 0$ для $\varphi \in \mathfrak{B}_\alpha$. По определению оператор $T + U_\alpha = T_\alpha$, определенный на $D^2(\Lambda)^n \cap \mathfrak{B}_\alpha$, все еще не самосопряжен, но мы покажем в добавлении, что его расширение Фридрихса может быть физически интерпретировано как гамильтониан системы шаров, заключенных в ящике с твердыми стенками. Обозначим D'_α область определения T_α. Мы сейчас рассмотрим случай потенциалов $U(x)$, таких, что $U(x) = +\infty$ для $x \in R_\alpha$; $U(x)$ принимает конечные значения в точках $x \overline{\in} R_\alpha$ и область $D^2(\Lambda)^n \cap D''$, на которой определен $T + U$, имеет замыкание $\mathfrak{B}_\alpha \subset \mathfrak{B}_0$ при некотором $\alpha \geqslant 0$. Пусть S — подмножество $(\Lambda)^n$, образованное такими точками X, что $U(X)$ не интегрируема с квадратом в окрестности x. S — замкнуто. Очевидное необходимое и достаточное условие того, чтобы $D^2(\Lambda)^n \cap D'' = \mathfrak{B}_\alpha$, состоит в том, чтобы множество $S \setminus R_\alpha$ имело меру 0. В этом случае мы определим гамильтониан как самосопряженный оператор в $\mathfrak{B}_\alpha$:

$$H = (T + U)_f. \quad (8)$$

Это определение, конечно, справедливо, когда $(T + U)_f$ совпадает с замыканием $T_0 + U$ (т. е. когда $U = U_\alpha + U'$, U' — ограниченный оператор). Представляется трудным, однако, дать достаточно общие условия, при которых это верно (см. Като [1]). Поэтому, так как определение гамильтониана (2.8) очень удобно для дальнейшего, мы будем придерживаться его, оставляя в стороне вопрос точного описания случаев, когда оно физически оправдано.

В заключение этого пункта мы введем ограничения на рассматриваемые потенциалы. Эти условия A и B уже рассматривались в классическом случае (см. I). Потенциалы, удовлетворяющие указанным ниже условиям, обеспечивают плотность области определения $T + U$ в $\mathfrak{B}_\alpha$.

Условия, накладываемые на потенциал. Пусть $\Phi(x)$ можно представить в виде

$$\Phi(x) = \Phi_1(x) + \Phi_2(x), \quad (9)$$

где функция $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ зависят только от $|x|$ и удовлетворяют условиям:

A_1. $\Phi_1(x)$ — измеримая неотрицательная функция. Множество $\{x : \Phi_1(x) = +\infty\}$ совпадает с $\{X : |x| < \alpha;\ \alpha \geqslant 0\}$. Если обозначить через σ — множество всех x, таких, что $\Phi_1(x)$ не интегрируема с квадратом в окрестности x, то σ есть объединение множества $\{x : \Phi_1(x) = +\infty\}$ и замкнутого множества меры нуль.

A_2. Φ_2 — непрерывна и абсолютно интегрируема. Если представить Φ_2 в виде

$$\Phi_2(x) = (2\pi)^{-3/2} \int dp e^{ipx} \hat{\Phi}_2(p), \quad (10)$$

то $\hat{\Phi}_2(p)$ неотрицательна и $\hat{\Phi}_2(0) > 0$.

B. Существует число $R > 0$, такое, что $\Phi(x) < 0$ при $|x| > R$.

3. Неравенство для свободной энергии и формулировка результатов

Так как $U(x)$ ограничена снизу, то из определения (2.8) и леммы 3 п. 1 вытекает, что при $\beta > 0$, $\operatorname{Tr} e^{-\beta H}$ конечен. Это следует из хорошо известного факта, что $\operatorname{Tr} e^{-\beta T_0}$ конечен. Мы можем поэтому интерпретировать $e^{-\beta H}/\operatorname{Tr} e^{-\beta H}$ как матрицу плотности нашей системы для канонического ансамбля с температурой $T = \beta^{-1}$ и определить свободную энергию f на одну частицу по формуле

$$e^{-n\beta f(\beta, \Lambda, n)} = \operatorname{Tr} e^{-\beta H}. \tag{1}$$

Из леммы 3 следует, что f возрастает, если значения потенциалов увеличиваются. Другое простое свойство состоит в следующем. Если кубы Λ_i, $1 \leqslant i \leqslant N$, содержащие n_i частиц, находятся друг от друга на расстояниях не меньше R и если все они содержатся в кубе Λ, то

$$\left(\sum_{i=1}^{N} n_i\right) f\left(\beta, \Lambda, \sum_{j=1}^{N} n_i\right) < \sum_{i=1}^{N} n_i f(\beta, \Lambda_i, n_i). \tag{2}$$

Мы можем теперь построить нижнюю грань $f(\beta, \Lambda, n)$ $n > 0$. Прежде всего мы знаем (см. I п. 1), что если потенциал Φ удовлетворяет условиям A и B, то функция $U(x)$ допустит оценку при $x_i \in \Lambda$, $1 \leqslant i \leqslant n$.

$$U(x) > \frac{1}{2}\left(A\frac{n}{v} - B\right) \text{ для } \lambda > \lambda_0, \tag{3}$$

где A, B, λ_0 — положительные константы.

Если Φ имеет твердую сердцевину с диаметром $\alpha \geqslant 0$, мы получаем

$$f(\beta, \Lambda, n) > \frac{1}{2}\left(A\frac{n}{v} - B\right) + f_\alpha(\beta, \Lambda, n), \tag{4}$$

где f_α есть свободная энергия для твердых шаров

$$e^{-n\beta f_\alpha(\beta, \Lambda, n)} = \operatorname{Tr} e^{-\beta T_\alpha}. \tag{5}$$

Очевидно,

$$f_\alpha(\beta, \Lambda, n) \geqslant f_0(\beta, \Lambda, n);\; f_0^A(\beta, \Lambda, n) \geqslant f_0^S(\beta, \Lambda, n), \tag{6}$$

где знаки A и S относятся соответственно к системам из бозонов или фермионов. Поэтому достаточно найти миноранту для f_0^S. Имеем

$$e^{-n\beta f_0^S(\beta, \Lambda, n)} = \sum_k e^{-\beta/2m\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2\left(\sum_{i=1}^{n} k_i^2\right)}, \tag{7}$$

где сумма распространена на все наборы векторов $(k_1, \ldots, k_n) = k$ со строго положительными целыми компонентами. Если положить $c = \frac{\beta}{2m}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2$ и $0 \leqslant \chi \leqslant 1$, можно написать

$$e^{-n\beta f_0^S(\beta, \Lambda, n)} < \chi^{-n} \sum_{n'=0}^{\infty} \chi^{n'} e^{-n'\beta f_0^S(\beta, \Lambda, n')} = \chi^n \prod_k (1 - \chi e^{-ck^2})^{-1}. \tag{8}$$

Если теперь $0 \leqslant \chi \leqslant 1/2$, то $\log(1-x) > -2\chi$ и тогда

$$\beta f_0^s(\beta, \Lambda, n) > \log\chi + \frac{1}{n}\sum_k \log(1 - \chi e^{-ck^2}) > \log\chi - \frac{2\chi}{n}\sum_k e^{-ck^2}. \tag{9}$$

Теперь, так как

$$\sum_{k=1}^{\infty} e^{-ck^2} < \left(\int_0^{\infty} dx e^{-cx^2}\right)^3 = \frac{1}{8}\left(\frac{\pi}{c}\right)^{3/2} =$$
$$= \frac{1}{8}\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^3 \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \lambda^3 \left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2}, \tag{10}$$

то имеем

$$\beta f_0^s(\beta, \Lambda, n) > \log \chi - 2\chi \left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} \cdot \frac{\lambda^3}{n}. \tag{11}$$

Если взять $\chi = [(m/2\pi\beta)^{3/2} \cdot (\lambda^3/n + 2)]^{-1}$, то $0 < \chi < 1/2$, и поэтому

$$\beta f_0^S(\beta, \Lambda, n) > -\log\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} \cdot \frac{V}{n} + 2\right] - 2; \tag{12}$$

из (4), (6) и (12) мы можем получить наконец неравенство

$$\beta f(\beta, \Lambda, n) > \frac{\beta}{2}\left(A\frac{n}{V} - B\right) - \log\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} \cdot \frac{V}{n} + 2\right] - 2. \tag{13}$$

С другой стороны, имеем неравенство

$$\sum_k e^{-ck^2} > \left(\int_0^{\infty} dx e^{-cx^2} - 1\right)^3 = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} - 1\right]^3 =$$
$$= \left[\frac{\lambda}{2\pi}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} - 1\right]^3 = \left[\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{1/2}\lambda - 1\right]^3. \tag{14}$$

Поэтому, используя ту же технику, что и при первом выводе оценки (3.8), в I мы получим

$$\beta f(\beta, \nu) < -3\log\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{1/2}(v^{1/3} - R) - 1\right], \tag{15}$$

где

$$v^{1/3} > R + \left(\frac{2\pi\beta}{m}\right)^{1/2}.$$

Мы закончим наше изучение неравенств для f замечанием, что, как и в классическом случае, f есть вогнутый[1]) функционал потенциала. Это немедленно следует из лемм 4 и 3 п. 1.

Оценки (2), (13) и (15) для свободной энергии очень похожи на оценки, найденные в классическом случае. В частности, оценки (13) и (15) становятся совершенно идентичными оценками (2.5) и (3.8) в I при фиксированном β. С другой стороны, доказательства теорем, установленных в I для классического случая, основывались главным образом на этих свойствах и легко могут быть распространены на квантовый случай. Единственное исключение составляет только доказательство непрерывности давления как функции удельного объема (при постоянном β) для ограниченного потенциала. Мы не будем рассматривать здесь эту задачу; остальные же теоремы мы просто сформулируем в той форме, которую они принимают в квантовом случае. Пусть v_a^{-1} означает плотность наиплотнейшей упаковки шаров диаметром a. Для канонического ансамбля получаем следующий результат.

Теорема 1. *Пусть $N_i (1 \leqslant i < \infty)$ — последовательность натуральных чисел, стремящаяся к ∞, и V_i — последовательность положительных чисел, таких, что $\lim\limits_{i \to \infty} \frac{V_i}{N_i} = V > V_a$. Если снова*

[1]) Функционал $\varphi(f)$ называется вогнутым, если для $0 \leqslant \alpha, \leqslant 1$, $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, $\varphi(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) \leqslant \alpha_1 \varphi(f_1) + \alpha_2 \varphi(f_2)$. — *Прим. перев.*

обозначить Λ_i *кубы с объемом* V_i, *то последовательность* $f(\beta, \Lambda_i, N_i)$, $1 \leqslant i < \infty$, *сходится*.

$$\lim_{i \to \infty} f(\beta, \Lambda_i, N_i) = f(\beta, v) \tag{16}$$

и ее предел зависит только от β *и* v.

Теорема 2. *Функция* $\beta f(\beta, v)$, *определенная при* $\beta > 0$, $v > v_a$, *непрерывна по переменным* β, v, *вогнута по* β, *убывает и выпукла по* v. *Она удовлетворяет неравенствам*

$$\beta f(\beta, v) \geqslant \frac{\beta}{2}\left(\frac{A}{v} - B\right) - \log\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} + 2\right] - 2, \tag{17}$$

$$\beta f(\beta, v) < -3\log\left[\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{1/2}(v^{1/3} - R) - 1\right]; \quad v^{1/3} > R + \left(\frac{2\pi\beta}{m}\right)^{1/2}. \tag{18}$$

При изучении большого канонического ансамбля мы ограничимся случаем потенциала без твердого ядра.

Пусть $\chi = e^{\beta g}$; мы определим

$$e^{\beta V \cdot p(\beta, \chi, V)} = \Xi(\beta, \chi, V) = \sum_{n=0}^{\infty} \chi^n e^{-n\beta f(\beta, V, n)}. \tag{19}$$

Тогда получаем

Теорема 3. *Когда* V *стремится к бесконечности*, $p(\beta, \chi, V)$ *имеет предел*

$$\lim_{V \to \infty} p(\beta, \chi, V) = p(\beta, \chi) = \max_{0 < v < +\infty} \frac{g - f(\beta, v)}{v}. \tag{20}$$

Если для любого v *существует* $\partial f / \partial v$, *то*

$$f(\beta, v) - v\frac{\partial f}{\partial v} = g$$

и мы получаем

$$p(\beta, \chi) = \frac{g - f(\beta, v)}{v} = -\frac{\partial f}{\partial v}.$$

Заметим, что изученные в I свойства статистической суммы для классического случая остаются справедливыми и в квантовом случае.

Я признателен профессору Р. Джосту за очень полезные советы по поводу некоторых доказательств, содержащихся в этой статье, и профессору В. Баргману за то, что он прочел первоначальный вариант работы. Я хочу поблагодарить профессора Дж. В. Оппенгеймера за оказанный мне радушный прием в Advansed Study Institute.

Добавление

Пусть куб Λ определен соотношениями $0 \leqslant x_i \leqslant \lambda$, $i = 1, 2, 3$. Пусть функция $\varphi_k(x)$ (K — натуральное число) обращается в 0 при $x \leqslant 0$, $x \geqslant \lambda$ и

$$\varphi_k(x) = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{kx}{\lambda}\pi\right) \text{ для } 0 \leqslant x \leqslant \lambda. \tag{Д.1}$$

Если K — трехмерный вектор $[K = (k_1, k_2, k_3)]$, то положим

$$\varphi_K(x) = \varphi_{k_1}(x_1)\,\varphi_{k_2}(x_2)\,\varphi_{k_3}(x_3). \tag{Д.2}$$

Все векторы с натуральными компонентами можно расположить в бесконечную последовательность. Выберем такое расположение и для каждой неубывающей (в смысле установленной нумерации) последовательности $\mathscr{K}=(K^1, K^2,\ldots, K^n)$, положим

$$\varphi_{\mathscr{K}}(x)=\prod_{i=1}^{n}\varphi_{K^i}(x). \tag{Д.3}$$

Пусть теперь S_n — симметрическая группа порядка n; $\pi\in S_n$. Мы будем считать $\sigma(\pi)=0$, если π — четная подстановка, и $\sigma(\pi)=1$, если π — нечетная подстановка. Пусть, наконец,

$$\pi X=\pi(x_1,\ldots, x_n)=(x_{\pi(1)},\ldots, x_{\pi(n)}).$$

Каждой неубывающей последовательности $\mathscr{K}$ мы поставим в соответствие функцию

$$\psi^S_{\mathscr{K}}=N^{-1}_{\mathscr{K}}\sum_{\pi\in S_n}\varphi_{\mathscr{K}}(\pi x). \tag{Д.4}$$

Для возрастающей последовательности $\mathscr{K}$ определим функцию

$$\psi^A_{\mathscr{K}}=N^{-1}_{\mathscr{K}}\sum_{\pi\in S_n}(-1)^{\sigma(\pi)}\varphi_{\mathscr{K}}(\pi x).$$

Положительное число N_K выбрано так, чтобы ψ^S_K (соответственно ψ^A_K) имело норму 1 в $\mathfrak{B}^S_0$ (соответственно в $\mathfrak{B}^A_0$). Мы определим самосопряженный оператор $T^S_0(T^A_0)$ на $\mathfrak{B}^S_0(\mathfrak{B}^A_0)$ следующими формулами:

$$T^S_0\psi^S_{\mathscr{K}}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2\left(\sum_{i=1}^{n}(\mathscr{K}^i)^2\right)\psi^S_{\mathscr{K}}, \tag{Д.6}$$

$$T^A_0\psi^A_K=\frac{1}{2m}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2\left(\sum_{i=1}^{n}(K^i)^2\psi^A_{\mathscr{K}}\right). \tag{Д.7}$$

Очевидно, что T_0 есть расширение T. Мы покажем, что T_0 совпадает с Tf, доказав, что вектор ψ_K лежит в гильбертовом пространстве L_T, т. е. в пополнении $D^2(\Lambda)^n\cap D''$ по скалярному произведению $(\psi, T\varphi)$. Это скалярное произведение на многообразии $D^2(\Lambda)^n\cap D''$ задается формулой

$$(\psi, T\varphi)=\frac{1}{2m}\int dx_1\cdot\ldots\cdot dx_n\sum_{i=1}^{n}\sum_{\alpha=1}^{3}\left(\frac{\partial}{\partial x^\alpha_i}\psi(x_1,\ldots, x_n)^*\right)\times$$
$$\times\left(\frac{\partial}{\partial x^\alpha_i}\varphi(x,\ldots, x_n)\right). \tag{Д.8}$$

Пусть теперь $a^j(x)$ (j — натуральное) — последовательность непрерывно дифференцируемых функций, таких, что

$$a^j(x)=a^j(\lambda-x),\ 0\leqslant a^j(x)\leqslant 1,\ a^j(x)=0$$
$$\text{при } x\leqslant 0,\ x\geqslant\lambda$$

и $a^j(x)=1$ для $\frac{1}{j}\leqslant x\leqslant\lambda-\frac{1}{j}$. Рассмотрим

$$\varphi^j_k(x)=\int_{-\infty}^{x}dy\left(\frac{2}{\lambda}\right)^{1/2}\frac{k\pi}{\lambda}\cos\left(\frac{ky}{\lambda}\pi\right)a^j(y). \tag{Д.9}$$

По аналогии с (Д.2, 3, 4, 5) построим функции $\psi^j_{\mathscr{K}}(x)$. Совершенно ясно, что $\psi^j_{\mathscr{K}}(x)$ сходятся $\psi_k(x)$ в L_T. Рассмотрим более общий самосопряженный оператор $T_\alpha = (T + U_\alpha)_f$, $\alpha \geqslant 0$. Так же как и для T_f, скалярное произведение $(\psi, (T + U_\alpha)\varphi)$ задается на $D^2(\Lambda)^n \cap \mathfrak{B}_\alpha$ выражением

$$(\psi, (T + U_\alpha)\varphi) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{n} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \psi(x_1, \ldots, x_n)^* \right) \times \\ \times \left(\frac{\partial}{\partial x_i^\alpha} \varphi(x_1, \ldots, x_n) \right). \qquad (\text{Д}.10)$$

Через $[\psi, \varphi]$ обозначим его расширение на всем пространстве L_{T+U_α}. Если φ — собственная функция $(T + U_\alpha)_f$, т. е.

$$T_\alpha \varphi = E\varphi, \qquad (\text{Д}.11)$$

то $\varphi \in L_{T+U_\alpha}$. Мы можем написать $\varphi = \lim_{j \to \infty} \psi_j$, где $\psi_j \in D^2(\Lambda)^n \cap \mathfrak{B}_\alpha$, и последовательность ψ_j сходится в гильбертовом пространстве L_{T+U_α}. Согласно (Д.10), это значит, что производные первого порядка (по каждой из переменных) сходятся в $L^2(R^{3N})$. Так как сходимость в $L^2(R^{3N})$ влечет за собой сходимость в смысле обобщенных функций[1]) и так как производная обобщенных функций является обобщенной функцией, то ***первые производные от φ, рассматриваемые как обобщенные функции, суть квадратично интегрируемые функции***. С другой стороны, если $\varphi \in D^2(\Lambda)^n \cap \mathfrak{B}_\alpha$, мы имеем

$$(E\varphi, g) = [\varphi, g] = \lim_{i \to \infty} [\psi_i, g] = \\ = \lim_{i \to \infty} (\psi_i, (T + u_\alpha) g) = (\varphi, (T + U_\alpha) g), \qquad (\text{Д}.13)$$

и поэтому

$$(\varphi, (T + U_\alpha - E) g) = 0.$$

Это значит, что в открытом множестве $((\Lambda)^n - R_\alpha)^0$ (внутренности $((\Lambda)^n - R_\alpha)$) φ удовлетворяет уравнению в частных производных

$$\sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\Delta_i}{2m} \right) \varphi = E\varphi \qquad (\text{Д}.14)$$

в смысле обобщенных функций.

Отсюда следует, что φ — аналитическая функция в $((\Lambda)^n - R_\alpha)$ и удовлетворяет там уравнению (Д.14) в обычном смысле (см. [5], стр. 145). Эти два свойства, которые мы установили для собственных функций φ оператора $T_\alpha = (T + U_\alpha)_f$, позволяют нам рассматривать его как оператор, описывающий систему твердых шаров в ящике с твердыми стенками.

[1]) Имеется в виду пространство обобщенных функций над пространством финитных бесконечно дифференцируемых функций $3N$ переменных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kato T., *Trans. Amer. Math. Soc.*, **70**, 195 (1951).
2. Peierls R., *Phys. Rev.*, **54**, 918 (1938).
3. Рисс Ф. и С.-Надь Б., Лекции по функциональному анализу, ИЛ, М., 1954.
4. Ruelle D., *Helv. Phys. Acta*, v. 36, 1963, p. 183.
5. Schwartz L., Théorie des Distributions, v. 1, 2-e ed., Paris, 1957.