

H 定理的一個補充*

張 宗 燧

(中國科學院數學研究所及北京師範大學物理系)

一. 引 言

統計力學中研究一個力學體系的平衡態通常所用的基本出發點,便是將體系的平衡態看作爲它的態對於一個極長的時間的平均。由此推論在平衡態中體系的相空間佔有相同體積的各部份有同樣的幾率,再由此推廣到量子統計力學中的“力學體系的各個量子態有同樣幾率”的假定。自這裏起, Fowler 討論了一個含有許多近獨立子系的力學體系(子系的所謂“近獨立”,乃是指在計算整個體系的能時子系間的作用能可以忽略的情形)在平衡中的情形,求出子系們在各種子系運動狀態(此後簡稱爲子系態)中的分佈¹⁾。用同一個精神, Khinchin 討論這個體系與另外一個極大的體系的平衡,援用了統計學中的中心極限定理 (Central limit theorem)^[1], 求得這個體系在各個態中的幾率,結果含有 Boltzmann 因子 $\exp(-E/kT)$, 與 Fowler 的結果相同。

另一方面,由 Boltzmann H 定理也可以獲得基本上相同的結果。 H 定理有廣義的及狹義的二種。廣義的 H 定理見 Pauli^[2], 證明力學體系的各個量子態有同樣的幾率。狹義的 H 定理見 Fowler, Nordheim^[3] 等,直接討論子系(簡稱質點)在各種子系(簡稱質點)態中的分佈。 H 定理不討論一個體系的態

* 1953 年 9 月 4 日收到。

1) 他的方法稱爲“最陡降法”(method of steepest descent)。這個方法是:如果要求某數 c_n , 我們先求出 $f(z) \equiv \sum c_n z^n$, 再計算

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f(z)}{z^{n+1}} dz,$$

式中 Γ 爲一個在複數 z 的平面中圍繞原點的封閉曲線。問題只在求 $f(z)$, 而在 Fowler 所處理的問題中, $f(z)$ 確可以求到。同理,如果 $\psi_1, \psi_2, \dots$ 爲一羣正交函數而我們能求出 $h(z) \equiv \sum c_n \psi_n(z)$, 那麼求 c_n 時只消求 ψ_n 與 $h(z)$ 的內乘積。事實上,令 $\psi_n(z) = e^{inz}$, 取適當的內乘積,我們也可以獲得 Fowler 的結果。

對於一個長時間的平均,而只討論體系在一剎那附近的情形,與上面所談的方法,精神上有些不同,因此它們的結果的一致,是值得注意的。

值得指出,除開狹義的 H 定理外,其他幾個理論都討論到整個力學體系的各個量子態有否同樣的幾率²⁾, 由這裏發展為尋常的統計力學。當我們看到狹義的 H 定理能直接給我們子系(簡稱質點)在各種子系(簡稱質點)態中的分佈定律³⁾, 我們立刻想到,也許在尋常統計力學中(即整個力學體系各量子態有同一幾率的理論)處理比較困難的問題——例如非理想氣體——中的質點分配律,可以用狹義的 H 定理(也許逐步近似地)解決;也許我們可以用狹義 H 定理解決一部分合作現象,證實其中的質點分配律^[1], 因而對狹義 H 定理發生了興趣。另一方面,我們可以想像到 H 似乎應該只有一個,因此狹義、廣義 H 定理的結論應該一樣,亦即狹義 H 定理的結果也應該通過整個體系各量子態有同一幾率的結果而獲得,或停留在這一點上。因此我們對於狹義的 H 定理,作了一個檢查。

本文的工作,僅是對於狹義 H 定理的檢查。比較仔細的考慮的結果是它的 H 正是廣義 H 定理中的 H ; 它的結果也正同廣義 H 定理一樣,只證明了互相能轉化的力學體系態有同樣的幾率。我們的工作與以前的工作的主要不同點,實質上乃是將下面(25)式所引入的 $B(m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_j, \dots)$ 及 $B(m_i-1, m_j+1, \dots)$ 認為不同。詳細情形見後。此外證明中又引入了一個小小的改變。這就等於將對於封閉體系的熵的討論,換為對於恆溫體系的自由能的討論,對於定理的有效性,當然沒有影響。(下面對於恆溫體系的 H 定理的證明,如果要改變回來以適應封閉體系,是毫無困難的。)所以如此改變的理由乃是:在原有的證明中,任何一個或一羣質點的態的變化,必須適合能量守恆定律,而事實上對於這些微觀的過程,如果質點的態的能是分立的,這個條件難以滿足。用了一個與外界有作用因而溫度不變的體系作為討論的對象,便免去了這個困難。這與原來的 H 定理的不同,有些類似 Khinchin 方法與 Fowler 方法的不同。

在下面,我們首先討論一個如此的體系的廣義 H 定理(第二節),其次討論一個如此的體系的狹義 H 定理(第三節)。在那裏,我們避免了原有證明中所引入

2) 如果只要求體系的各個可以互相轉化的態,有同樣的幾率,證明是存在的;例如廣義的 H 定理及 Birkhoff 對於一個經典力學的體系的態對於時間的平均的討論。但如果要求相空間各部分能互相轉化(或各個量子態均能互相轉化),那就比較困難。事實上, Birkhoff 解決這個問題的辦法是引入了一個尚未能證明的假定,稱為相空間的度規的不可分性 (metric indecomposability)。

3) 此間所指的都是用量子力學的語言的 H 定理。參閱 [4] 及 [2]。

的 Stirling 近似。如果只討論整個體系各量子態的幾率而不討論質點分配律時，這是很容易做到而無足奇怪的。

二. 廣義 H 定理

令我們所考慮的體系與某一個極大的體系在一起，與所有的其他物體隔絕；又令體系 Q 的各態的幾率已知適合尋常的統計力學。⁴⁾ 由於 Q 是極大的假定，我們可以將它的溫度 T 認為不變。稱 Q 的各態為 $\beta, \gamma, \dots$ ；將我們的體系的態分為組，組名為 $i, j, \dots$ ，組中態的數目為 $G_i, G_j, \dots$ 。以 P_i^β 代表我們的體系的態在 i 組中而 Q 的態為 β 的幾率，以 P_i 為我們的體系的態在 i 組中的幾率，則

$$P_i = \sum_{\beta} P_i^\beta. \quad (1)$$

以 $E_i, E_j, \dots, W_\beta, W_\gamma, \dots$ 代表我們的體系及體系 Q 在各種情形下的能。依照假定，

$$P_i^\beta / G_i = (P_i / G_i) \{e^{-W_\beta / kT} / \sum_{\gamma} e^{-W_\gamma / kT}\}. \quad (2)$$

這便是說，體系 Q 的各個態的幾率，適合尋常的統計力學。

我們現在考慮

$$\Psi \equiv \sum_i P_i \{ \log (P_i / G_i) + (E_i / kT) \} \quad (3)^5$$

對時間的變化。由量子力學，我們知 P_i 的變化可分為二項，一項相當於體系自 i 組態走出，變化為

$$\left(\frac{dP_i}{dt} \right)_1 = \left(\frac{d \sum P_i^\beta}{dt} \right)_1 = - \sum_{\beta, \gamma, j} A_{ji}^{\gamma\beta} G_j P_i^\beta; \quad (4)$$

另一項相當於體系自其他組走入 i 組，變化為

4) 這的確是不能令人滿意的假定。但是這個假定的危害性不太嚴重，因為應用了原來的廣義 H 定理到一個含有近獨立子系的力學體系 A ，子系的能已知只能是一個極小數 ϵ 乘上一整數，可以證明 A 的等能各態有相同的幾率。令 A 為極大的體系，它的一部分 A' 也是很大的，但比 A 小很多，那時 A' 的各態的幾率便適合 (2)。

5) (3) 式右方不再是熵，而是自由能 $\times (kT)^{-1}$ ，因此以 Ψ 代表之。

$$\left(\frac{dP_i}{dt}\right)_2 = \left(\frac{d \sum P_i^\beta}{dt}\right)_2 = \sum_{\beta, \gamma, j} A_{ij}^{\beta\gamma} G_i P_j^\gamma; \quad (5)$$

此處

$$A_{ij}^{\beta\gamma} = A_{ji}^{\gamma\beta}, \quad E_i - E_j = W_\gamma - W_\beta. \quad (6)$$

由 (4), (5) 可算出

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dt} = & \sum_{ij\beta\gamma} \left(\log \frac{P_i}{G_i} \right) A_{ij}^{\beta\gamma} (G_i P_j^\gamma - G_i P_i^\beta) \\ & + \sum_{ij\beta\gamma} \frac{E_i}{kT} A_{ij}^{\beta\gamma} (G_i P_j^\gamma - G_i P_i^\beta). \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式中右方第一項依照 Pauli 可寫為

$$\frac{1}{2} \sum \left(\log \frac{P_i}{G_i} - \log \frac{P_j}{G_j} \right) A_{ij}^{\beta\gamma} G_i G_j \left(\frac{P_j^\gamma}{G_j} - \frac{P_i^\beta}{G_i} \right). \quad (8.1)$$

用同樣辦法, 可將 (7) 式右方第二項寫為

$$\frac{1}{2} \sum \frac{E_i - E_j}{kT} A_{ij}^{\beta\gamma} G_i G_j \left(\frac{P_j^\gamma}{G_j} - \frac{P_i^\beta}{G_i} \right),$$

亦即

$$\frac{1}{2} \sum \frac{W_\gamma - W_\beta}{kT} A_{ij}^{\beta\gamma} G_i G_j \left(\frac{P_j^\gamma}{G_j} - \frac{P_i^\beta}{G_i} \right). \quad (8.2)$$

因此 (7) 式之右方成為

$$\frac{1}{2} \sum \left\{ \log \frac{P_i}{G_i} e^{-(W_\beta/kT)} - \log \frac{P_j}{G_j} e^{-(W_\gamma/kT)} \right\} A_{ij}^{\beta\gamma} G_i G_j \left(\frac{P_j^\gamma}{G_j} - \frac{P_i^\beta}{G_i} \right). \quad (9)$$

利用假定 (2), 得

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2} \sum \left\{ \log \frac{P_i}{G_i} e^{-W_\beta/kT} - \log \frac{P_j}{G_j} e^{-W_\gamma/kT} \right\} A_{ij}^{\beta\gamma} G_i G_j \times \\ & \times \left\{ \frac{P_i}{G_i} e^{-W_\beta/kT} - \frac{P_j}{G_j} e^{-W_\gamma/kT} \right\} \cdot \left(\sum_\mu e^{-W_\mu/kT} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

這一定取負值或零值。因此在平衡時

$$(P_i / G_i) e^{-W_\beta / kT} = (P_i / G_i) e^{-W_\gamma / kT},$$

亦即

$$\frac{(P_i / G_i)}{(P_j / G_j)} = e^{-(W_\gamma - W_\beta) / kT} = e^{-(E_i - E_j) / kT},$$

亦即

$$(P_i / G_i) = \text{常數} e^{-E_i / kT}. \quad (11)$$

這即是我們所欲證明的。

三. 狹義的 H 定理

現在討論狹義的 H 定理。令力學體系包含許多同樣的質點。令 $q_1, q_2, \dots, q_\mu, \dots$ 代表一個如此的、自由的質點的各種動運狀態(簡稱態); 令 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ 為與它們相當的能。將鄰近的態合併為組, 組名為 $i, j, \dots$ 。令 $g_1, g_2, \dots$ 為第一、第二、等等組中態的數目。稱 $n_{i1}, n_{i2}, \dots$ 為在 i 組的第一、第二、等等態中的質點的數目, 而稱 $\sum_a n_{ia}$ 為 m_i 。 m_i 因此代表在 i 組中的質點的數目。

為肯定起見, 我們只討論博色子。至於費米子的討論, 則因與博色子的討論相彷彿, 可以省略。力學體系的哈密爾頓 H 為

$$\sum_\mu \epsilon_\mu \xi_\mu \bar{\xi}_\mu + H', \quad (12)$$

此處 $\xi, \bar{\xi}$ 乃尋常的生成 (creation) 及湮滅 (annihilation) 算子, $\epsilon_\mu \xi_\mu \bar{\xi}_\mu$ 乃自由質點的能, H' 乃是作用能。我們引入 $n_\mu = \xi_\mu \bar{\xi}_\mu$ 及 $\langle n'_1 n'_2 \dots | \rangle$ 表示。當 H' 不存在時, H 的一個本徵波函數 $\langle n'_1 n'_2 \dots | \rangle$ 為

$$\delta(n'_1 - n_1^0) \delta(n'_2 - n_2^0) \delta(n'_3 - n_3^0) \dots$$

這個波函數可用 $\psi^0(n_1^0, n_2^0, \dots)$ 代表之, 簡寫為 ψ^0 。將 H' 分為二部分 U 及 V , 使 V 在 ψ^0 中的期待值為零。由於 U 的作用, $\psi^0(n_1^0 \dots)$ 變為 $\psi^U(n_1^0 \dots)$, 能量 $E(n_1^0 \dots)$ 變為 $E^U(n_1^0 \dots)$ 。如果只保持第一級的小量, 我們得

$$E^U(n_1^0 \dots) = \sum \epsilon_\mu n_\mu^0 + \langle n_1^0 \dots | U | n_1^0 \dots \rangle. \quad (13)$$

去掉“0”字樣, 得

$$E^U(n_1 \cdots) = \sum \epsilon_\mu n_\mu + \epsilon(n_1, n_2, \cdots). \quad (14)$$

H' 的形式曾被證明一定可以寫為 $\xi, \bar{\xi}$ 等的函數^[6], U, V 也同樣. 因此 U, V 可寫為

$$\left. \begin{aligned} & \sum' U_{\mu\nu} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu + \sum' U_{\mu\nu\rho} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu n_\rho + \sum' U_{\mu\nu} n_\mu n_\nu + \cdots, \\ & \sum' V_{\mu\nu} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu + \sum' V_{\mu\nu\rho} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu n_\rho + \cdots, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

(式中 Σ' 上的一撇, 指明取和時不包括 $\mu, \nu, \rho \cdots$ 取等值的情形). 很顯然的, H' 必須包含一項, 它的作用乃是使體系可能在一個足夠長時間中由一個對 $n_1, \cdots$ 的分佈變為另一個很不同的對 $n_1, \cdots$ 的分佈. 此外 H' 也可以包含一項, 它的作用只是在 ψ^0 及 E 上產生一個小的變化. 前一項是 V , 後一項是 U .

U 對於體系的態的變化的影響, 可以用一個么正變換消去. 這變換是

$$\psi = \sum \psi^0(n_1 \cdots) \langle n_1 \cdots | \rightarrow \psi^U(n_1 \cdots) \langle n_1 \cdots | \rangle'. \quad (16)$$

稱

$$\psi^U = (1+S)\psi^0, \quad (17)$$

則在新表示中, V 變為

$$(1-S)V(1+S) = V - [S, V] + O(S^2),$$

依然是

$$\sum' V_{\mu\nu} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu + \sum' V_{\mu\nu\rho\theta} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu \bar{\xi}_\rho \bar{\xi}_\theta + \sum' V_{\mu\nu\rho} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu n_\rho + \cdots \quad (18)$$

的形式.

在此我們讓我們的體系與另一個體系 Q 發生作用. 此時哈密爾頓中應加上一項 $H(Q)$, 同時 (18) 式中的 $V_{\mu\nu}, V_{\mu\nu\rho}, \cdots$ 均為 Q 的函數. 波函數

6) 例如在

$$U = \sum' U_{\mu\nu} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu + \sum' U_{\mu\nu\rho} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu n_\rho$$

的情形下,

$$S = \sum' \left\{ U_{\mu\nu} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu / (\epsilon_\nu - \epsilon_\mu) \right\} + \sum' \left\{ U_{\mu\nu\rho} \xi_\mu \bar{\xi}_\nu n_\rho / (\epsilon_\nu - \epsilon_\mu) \right\}.$$

$\langle n \cdots | \rangle'$ 應改為 $\langle n \cdots \beta | \rangle'$, 式中 β 代表體系 Q 的態. 為方便起見, $\langle n \cdots \beta | \rangle'$ 自現在起簡寫為 $\langle n \cdots \beta | \rangle$, $|\langle n \cdots \beta | \rangle'|^2$ 寫為 $c(n \cdots \beta)$, $\sum_{\beta} c(n \cdots \beta)$ 寫為 $c(n \cdots)$.

令 Ψ 為

$$\sum_{n_1, n_2, \dots} [\log c(n \cdots) + (E^U / kT)] c(n \cdots). \quad (19)$$

依照原來的證明,對於恆溫體系, Ψ 應為

$$- \sum_i \log \frac{(g_i + m_i - 1)!}{g_i! m_i!} + (E^U / kT). \quad (20)$$

除非體系的態為 m 的本徵態,上式是沒有意義的,而我們所欲討論的並非 m 的本徵態. 因此 (20) 式應改為

$$\sum_n \left\{ \left(- \sum_i \log \frac{(g_i + m_i - 1)!}{g_i! m_i!} + \frac{E^U}{kT} \right) c(n \cdots) \right\}. \quad (21)$$

這個式子有兩個缺點: 第一, 它的值與 g_i 等的選擇有關; 第二, 如此的 Ψ 不能嚴格的適合 $d\Psi / dt \leq 0$. 第一點是極易證明的, 證明在此不寫出; 第二點見以後的討論. 至於 (19) 式, 我們可以看出它同 (3) 式右方是同一性質的. 因此用 (19) 為 Ψ 後 $d\Psi / dt \leq 0$ 的證明與上節中 $d\Psi / dt \leq 0$ 的證明是極相似的.

考慮 (19) 式由於 V 中一項 $\sum' V_{\mu\nu} \xi_{\mu} \bar{\xi}_{\nu}$ 而產生的變化. 稱方括號中的項為 $f(n)$, 則 (19) 式自時刻 t 至時刻 $t + \Delta t$ 中的變化為

$$\sum_{n, n'} \sum_{\beta, \gamma} \{ c(n' \cdots \gamma) - c(n \cdots \beta) \} f(n) P(n \beta, n' \gamma); \quad (22)$$

式中 $P(n\beta, n'\gamma)$ 代表

$$\hbar^{-2} \left| \int_t^{t+\Delta t} \langle n' \gamma | \sum' V_{\mu\nu} \xi_{\mu} \bar{\xi}_{\nu} | n \beta \rangle \exp(i[E^U(n') - E^U(n) + W_{\gamma} - W_{\beta}] t / \hbar) dt \right|^2.$$

將 μ 寫為 jb , ν 寫為 ia , (22) 式可以變為

$$\begin{aligned} & \sum_{n, \beta, \gamma} \sum_{ij} \sum_{ab} f(n) A_{jb, ia}^{\gamma\beta} \delta[E^U(n_{ia}-1, n_{jb}+1, \dots) \\ & - E^U(n_{ia}, n_{jb}, \dots) + W_\gamma - W_\beta] n_{ia} (n_{jb}+1) \times \\ & \times \{ c(n_{ia}-1, n_{jb}+1, \dots, \gamma) - c(n_{ia}, n_{jb}, \dots, \beta) \}; \end{aligned} \quad (23)$$

式中 A 與 n 無關, 適合

$$A_{jb, ia}^{\gamma, \beta} = A_{ia, jb}^{\beta, \gamma}.$$

當然, 自 (23) 式用證明廣義 H 定理的辦法, 即能證明

$$\frac{c(n_{ia}-1, n_{jb}+1, \dots)}{c(n_{ia}, n_{jb}, \dots)} = \exp \{ E^U(n) - E^U(n_{ia}-1, n_{jb}+1, \dots) \} / kT; \quad (24)$$

(在此證明時, 只消令廣義 H 定理中各符號作一相當的改變, 例如 i, j 等各換為一組 n 的值; G_i, G_j 等換為 1 等等.) 因為要一齊討論 (19), (21) 式的變化起見, 我們不這樣做. 讓我們假定 $c(n \dots \beta)$ 的依賴於 $n \dots$, 只通過 m ; 因此可令

$$\left. \begin{aligned} c(n_1 \dots \beta) &= c(m_1 \dots \beta) = \prod \frac{g_i! m_i!}{(g_i+m_i-1)!} B(m_1 \dots \beta), \\ c(n_1 \dots) &= c(m_1 \dots) = \prod \frac{g_i! m_i!}{(g_i+m_i-1)!} B(m_1 \dots). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

同時又假定 E^U 的依賴於 n , 也只通過 m . 最後假定 A 不甚依賴 a, b . 由於這些假定我們能在 (23) 式中對 a, b 取和, 又能對各種使 m 相同而本身不同的 n 值取和, 得

$$\begin{aligned} & \sum_{m, \beta, \gamma} \sum_{ij} f(m) A_{ji}^{\gamma\beta} \delta(\dots) \{ (m_j+1)(g_i+m_i-1) B(m_i-1, m_j+1, \dots, \gamma) \\ & - m_i(m_j+g_i) B(m, \beta) \}, \end{aligned} \quad (26)$$

式中 $f(m)$ 為

$$\sum_i \log \frac{g_i! m_i!}{(g_i + m_i - 1)!} + \log B(m) + \frac{E^U(m)}{kT}. \quad (27)$$

在 (26) 式中先將 (βi) , (γj) 交換, 再以 m_i 代替 $m_i + 1$, m_j 代替 $m_j - 1$, 與原來的 (26) 平均, 得

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{m \beta \gamma} \sum_{ij} [f(m_u + \delta_{ui} - \delta_{uj}) - f(m)] A_{ji}^{\gamma \beta} \delta(\cdots) \times \\ & \quad \times \{ (m_j + 1) (g_i + m_i - 1) B(m_i - 1, m_j + 1, \cdots \gamma) \\ & \quad - m_i (m_j + g_i) B(m, \beta) \}. \end{aligned} \quad (28)$$

由於 (27) 式, (28) 式中方括號內的兩項成爲

$$\begin{aligned} & \log \frac{(m_i - 1)! g_i!}{(g_i + m_i - 2)!} + \log \frac{(m_j + 1)! g_j!}{(g_j + m_j)!} - \log \frac{m_i! g_i!}{(g_i + m_i - 1)!} \\ & - \log \frac{m_j! g_j!}{(g_j + m_j - 1)!} + \log B(m_i - 1, m_j + 1, \cdots) - \log B(m) \\ & + \frac{1}{kT} \{ E^U(m_i - 1, m_j + 1, \cdots) - E^U(m) \} \\ & = \log \frac{(m_j + 1)}{(g_j + m_j)} \frac{(g_i + m_i - 1)}{m_i} \frac{B(m_i - 1, m_j + 1)}{B(m_i, m_j)} + \frac{1}{kT} (W_\beta - W_\gamma). \end{aligned}$$

以此代入 (28) 式, 同時以

$$B(m) \exp(-W_\beta / kT) / \left\{ \sum_a \exp(-W_a / kT) \right\}$$

代替 $B(m, \beta)$, 代入 (28) 式, 得

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{m \beta \gamma} \sum_{ij} \left\{ \log \left[\frac{m_j + 1}{g_j + m_j} e^{-W_\gamma / kT} B(m_i - 1, m_j + 1) \right] \right. \\ & \quad \left. - \log \left[\frac{m_i}{g_i + m_i - 1} e^{-W_\beta / kT} B(m) \right] \right\} \times \\ & \quad \times \left\{ \frac{m_j + 1}{g_j + m_j} e^{-W_\gamma / kT} B(m_i - 1, m_j + 1) - \frac{m_i}{g_i + m_i - 1} e^{-W_\beta / kT} B(m) \right\} \times \\ & \quad \times (g_i + m_i) (g_i + m_i - 1) A_{ji}^{\gamma \beta} \delta[\cdots] \left\{ \sum_a \exp(e^{-W_a / kT}) \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (29)$$

因此,如果 $d\Psi/dt$ 等於零,我們必須有

$$\frac{m_i+1}{(g_i+m_i)} e^{-W_r/kT} B(m_i-1, m_j+1) = \frac{m_i}{(g_i+m_i-1)} e^{-W_\beta/kT} B(m), \quad (30.1)$$

亦即是

$$\begin{aligned} \frac{c(m_i-1, m_j+1)}{c(m_i, m_j)} &= \frac{(g_i+m_i-1)}{m_i} \frac{m_j+1}{(g_j+m_j)} \frac{B(m_i-1, m_j+1)}{B(m_i, m_j)} \\ &= e^{-(W_\beta-W_r)/kT} \\ &= \exp \{E^U(m_i, m_j) - E^U(m_i-1, m_j+1)\} / kT. \end{aligned} \quad (31.1)$$

同樣,如果考慮 Ψ 由於 V 中一項 $\Sigma' V_{\mu\nu\rho\theta} \xi_\mu \xi_\nu \bar{\xi}_\rho \bar{\xi}_\theta$ 而產生的變化, (30.1) 式變為

$$\begin{aligned} \frac{m_i+1}{g_i+m_i} \frac{m_l+1}{g_l+m_l} e^{-W_r/kT} B(m_i-1, m_k-1, m_j+1, m_l+1) \\ = \frac{m_i}{g_i+m_i-1} \frac{m_k}{g_k+m_k-1} e^{-W_\beta/kT} B(m), \end{aligned} \quad (30.2)$$

亦即

$$\frac{c(m_i-1, m_k-1, m_j+1, m_l+1)}{c(m_i, m_k, m_j, m_l)} = \exp \{E^U(m) - E^U(m_i-1, \dots)\} / kT. \quad (31.2)$$

因此我們證明了對於互相可以來往的態,它們的幾率的比率只是 Boltzmann 因子。

用了 (21) 式作為 Ψ 後, (29) 式中方括號中的 $B(m)$ 及 $B(m_i-1, m_j+1, \dots)$ 便不再存在,那時除非將曲括號中的 $B(m)$ 及 $B(m_i-1, m_j+1, \dots)$ 認為相等,便無法證明 $d\Psi/dt \leq 0$ 。以往的辦法,實際上是用 (21) 式作為 $\bar{\Psi}$ 而同時忽略了曲括號中二個 B 的不同。這當然是不嚴格的。

在 (29) 和 (30) 式中忽略了二個 B 的不同,又忽略了式中的“1”字樣,便得了

$$\begin{aligned} \frac{m_i/(g_i+m_i)}{m_j/(g_j+m_j)} &= \exp \{-(W_r-W_\beta)/kT\} \\ &= \exp \{ - [E^U(m_i, m_j, \dots) - E^U(m_i-1, m_j+1, \dots)] / kT \}. \end{aligned} \quad (32)$$

如果以 $\Sigma m_i \epsilon_i$ 作為 $E^U(m)$, 那麼便得了尋常的式子

$$\log \{m_i / (g_i + m_i)\} = K_i - (\epsilon_i / kT); \quad (33)$$

式中 K_i 為一個常數(即與 m 無關),對於能夠互相變化的各組態,取相同的值。如果

$$E^U = \sum m_i \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum m_i m_j l_{ij}, \quad (34)$$

得

$$\begin{aligned} E^U(m_i m_j) - E^U(m_i - 1, m_j + 1) &= \epsilon_i - \epsilon_j \\ &+ \sum l_{ik} m_k - \sum l_{jk} m_k - \frac{1}{2} l_{ii} - \frac{1}{2} l_{jj} + l_{ij}. \end{aligned}$$

忽略上式中的 $-\frac{1}{2} l_{ii} - \frac{1}{2} l_{jj} + l_{ij}$, (32) 式可以化為

$$\log \frac{m_i}{g_i + m_i} = K_i - \frac{1}{kT} \{ \epsilon_i + \sum l_{ik} m_k \}. \quad (35)$$

由於以上,可見狹義 H 定理的嚴格結果是 (31) 式,而不嚴格的結果是 (33) 或 (35) 式。所以不同乃是由於是否將 $B(m_i - 1, m_j + 1, \dots)$ 及 $B(m)$ 認為相等或不相等。

初看起來,將上面二個 B 認為相等會引進一些困難的。這就是: 如果將 (29) 式中的 $B(m_i - 1, m_j + 1, \dots)$ 換為 $B(m)$, 那麼拿類如 (33) 或 (35) 式中的 m 來滿足 $d\Psi/dt = 0$ 是不可能的。因為 (33) 或 (35) 式同總質點數為已知常數的條件完全決定了 m , 因此如果要求在平衡時 $d\Psi/dt = 0$, 那麼 $B(m)$ 除開 m 取一套某某值的情形外都必須等於零, 而這個情形不可能是永久不變的。為避免這個困難起見,我們不妨將 $d\Psi/dt = 0$ 的條件,改為 $d\Psi/dt$ 式中許多項中的最主要項等於零(即 $B(m)$ 除開 m 取一套某某值外均幾乎等於零,而不完全等於零)。如此便解決了上面的困難。

不利用整個體系各態的幾率的討論而要直接證明 $B(m)$ 與 $B(m_i - 1, m_j + 1, \dots)$ 相同,幾乎是不可能的。通過整個體系各態的幾率的討論,也只能在 m 等取很大的值而接近平衡值時,獲得所需的證明。當整個體系各態的幾率已知適合 (24) 式而 m_i 等都很大,平衡值 $\bar{m}$ 可以用求使

$$\prod \frac{(g_i + m_i - 1)!}{g_i! m_i!} \exp(-E^U(m)/kT)$$

達到最大值的辦法(在總質點數目不變情形下)而求到(用了 Stirling 近似)。平衡值 $\bar{m}$ 適合 (32), (35) 式, 代入 (30) 式, 便證明了上面所說的二個 B 可以認為相同。不利用整個體系各態的幾率的討論, 我們便無法證明這一點。

由於以上, 我們的結論是: 由 H 定理不能直接獲得質點在各個質點態中的分佈; 要獲得後者必須通過整個體系各量子態的幾率的討論; 這個正是 H 定理所能供給的。 (此稿在寫畢前, 蒙王竹溪教授提供許多寶貴意見, 特此誌謝。)

參 考 文 獻

- [1] Khinchin, A. I., *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, 1949.
- [2] Pauli, W., *Sommerfeld Festschrift*, Leipzig, 1928.
- [3] Fowler, R. H., *Statistical Mechanics*, 2nd ed., 1936.
- Nordheim, L. W., *Proc. Roy. Soc., A*, **119** (1928), 689.
- [4] Tolman, R. C., *The Principles of Statistical Mechanics*, 1938.
- [5] Stoner, *Proc. Roy. Soc., A*, **165** (1938), 372.
- [6] Chang, T. S., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **43** (1947), 183.

A REMARK ON BOLTZMANN H THEOREM

CHANG TSUNG-SUEI

(Institute of Mathematics, Academia Sinica
and Dept. of physics, Normal University, Peking)

ABSTRACT

It is pointed out that the quantum-mechanical Boltzmann H theorem in the restricted sense (i.e. with explicit consideration of the statistics of the particles constituting the system and their interactions) does not lead directly to the distribution laws for the particles among their various states as is commonly believed, but to the equality of the probability for all states belonging to the system as a whole if the system is isolated, (or to the Boltzmann factor for the probabilities of states belonging to a system at constant temperature), in agreement with the result of the generalized quantum-mechanical H theorem as given by Pauli. The distribution laws for the particles among their various states may of course be deduced from the latter.

In the course of proof, we have also introduced the following minor improvements:

(i) To avoid conservation of energy in microscopic processes which lead to changes in the states of the particles and thus to equilibrium, we let our system be in interaction with a heat reservoir, so that energy may be supplied by or given to it. This is tautomount to changing the study of the entropy for an isolated system to that of the free energy for a system at constant temperature.

(ii) Interaction energies between the particles which affect the total energy of the system and thus the distribution laws for the particles among their various states are included.