

**EQUILIBRIUM
AND NONEQUILIBRIUM
STATISTICAL MECHANICS**

RADU BALESCU

Faculté des Sciences

Université Libre de Bruxelles

Brussels, Belgium

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley and Sons

NEW YORK—LONDON—SYDNEY—TORONTO

Р. БАЛЕСКУ

РАВНОВЕСНАЯ
И НЕРАВНОВЕСНАЯ
СТАТИСТИЧЕСКАЯ
МЕХАНИКА

Перевод с английского
под редакцией
Д. Н. Зубарева
и Ю. Л. Климонтовича

ТОМ 1



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1978

Новая книга уже знакомого советским читателям известного ученого Р. Балеску представляет собой подробный курс статистической механики. В русском переводе книга издается в двух томах. Первый том посвящен равновесной статистической механике. В нем вводятся основные представления и понятия, применяемые и в равновесной, и в неравновесной теории. Параллельно рассматривается классическая и квантовая статистическая механика. Написанная с большим педагогическим мастерством, книга может служить хорошим учебным пособием. Вместе с тем она вводит читателя в круг современных представлений и методов такой быстро развивающейся науки, как статистическая механика.

Рассчитана на широкий круг читателей: студентов-физиков старших курсов и аспирантов, научных работников и инженеров, применяющих методы статистической механики и стремящихся глубже ознакомиться с ней.

Редакция литературы по физике

© 1975 by John Wiley and Sons, Inc.

All Rights Reserved.

Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1978

Предисловие редакторов перевода

Книга Р. Балеску посвящена систематическому изложению равновесной и неравновесной статистической механики классических и квантовых систем. В переводе она разбита на два тома; первый из них посвящен равновесной, а второй — неравновесной статистической механике. Автор книги — профессор теоретической физики Брюссельского университета — хорошо известен своими работами по статистической механике заряженных частиц; в частности, ему принадлежит вывод кинетического уравнения плазмы с учетом динамической поляризации (уравнение Балеску — Ленарда). Его книга «Статистическая механика заряженных частиц» была опубликована в русском переводе издательством «Мир» в 1967 г.

В новой книге Р. Балеску с единой точки зрения и в доступной форме изложен обширный материал, начиная с основных понятий статистической механики вплоть до исследований последних лет. Автор раскрывает общие черты методов равновесной и неравновесной, классической и квантовой статистической механики и показывает единство лежащих в их основе идей. Это значительно облегчает изучение статистической механики.

Предлагаемый первый том автор начинает с подробного обсуждения основных идей статистической механики, которые относятся в равной мере как к равновесному, так и к неравновесному случаю: методов динамики Гамильтона в классическом и квантовом случае, метода статистических ансамблей и метода частичных функций распределения (гл. 1—3).

Далее он переходит к систематическому изложению равновесной статистической механики (гл. 4—10), начиная с введения равновесных ансамблей Гиббса для различных типов контакта системы с окружением и обсуждения их связи с термодинамикой (гл. 4). В качестве простых примеров рассмотрены идеальные и слабоидеальные газы, причем очень подробно обсуждается диаграммный метод для случаев слабого взаимодействия и малой плотности. Большое внимание уделяется методу частичных распределений в равновесном случае. Этот метод далее, в гл. 8, служит основой для приближенных теорий жидкого состояния (уравнение Перкуса — Йевика, гиперцепное приближение). Большая

простота в изложении достигнута применением функциональных разложений. Приближенные решения сравниваются с результатами, полученными на ЭВМ методами молекулярной динамики и Монте-Карло. Последние две главы посвящены теории фазовых переходов и современной теории критических явлений (законы подобия, групша ренормировки и ϵ -разложение Вильсона).

Книга Р. Балеску написана с большим педагогическим мастерством и весьма подробно. Она будет полезна широкому кругу читателей, прежде всего студентам и аспирантам-физикам, а также всем желающим овладеть современными методами статистической механики.

Редакторы выражают искреннюю благодарность проф. Балеску за внимание к русскому переводу и замечания и разъяснения, внесенные им в текст.

Перевод выполнили М. Ю. Новиков (гл. 1, 3), В. А. Белоконь (предисловие автора, гл. 2, 4) и В. И. Емельянов (гл. 5—10).

*Д. Н. Зубарев
Ю. Л. Климонтович*

Предисловие автора

В последние годы появилось множество новых превосходных книг по статистической механике. И все-таки я уже давно не мог отделаться от ощущения, что для удовлетворения современного спроса не хватает книги вполне определенного типа. Именно поэтому я был чрезвычайно обрадован и польщен, когда проф. Райс предложил мне написать книгу по статистической механике. Преисполненный благодарности и энтузиазма, я согласился и немедленно принялся за осуществление своего замысла. Данная книга представляет собой результат четырехлетней работы. За эти годы рукопись подверглась многочисленным и серьезным переделкам, которые отражали перемены, происходившие в моих собственных представлениях о предмете. Разумеется, эти изменения — сугубо личное дело автора, и в эту работу я посвящал только моих ближайших друзей, сотрудников и учеников, которым я чрезвычайно признателен за моральную поддержку и ободрение на протяжении всех этих лет.

Решение подвести окончательный итог и завершить рукопись — дело всегда трудное. Как при исследованиях никогда не удается испытать чувства полного удовлетворения результатами своей работы, так и при создании книги возникает непреодолимое желание без конца улучшать и уточнять текст. Однако иные факторы действуют в противоположном направлении. Столь активная область, какой является статистическая механика, весьма далека от завершенности. Пока автор уточняет или по возможности сокращает какую-нибудь главу, успевают появиться новые и нередко важные результаты, из-за чего в свою очередь приходится переделывать некоторые другие главы. Не раз мне приходилось убеждаться в том, что это обстоятельство всегда приводит к чрезмерному разбуханию рукописи — сокращения с избытком компенсируются неизбежными дополнениями. Поэтому необходимо идти на компромисс и довольно произвольным образом заканчивать текст.

При разработке структуры книги я руководствовался следующими соображениями. Мне представляется, что в корректном изложении современной статистической механики равновесная и неравновесная теории должны занимать одинаковый объем. Именно отсутствие баланса между этими двумя аспектами теории представляет собой, по-моему, главный недостаток большинства

существующих в настоящее время книг. Исключение, пожалуй, составляют только две книги, в которых соблюден упомянутый баланс: это классические монографии Гиббса и Толмена. Поскольку, однако, эти книги были опубликованы соответственно в 1902 и 1938 гг., обновление представляется совершенно необходимым. В настоящей книге равновесная и неравновесная теории занимают примерно одинаковый объем. При изложении материала я постарался по возможности выделить особенности, общие и для равновесной, и для неравновесной статистической механики, чтобы подчеркнуть структурное единство этой науки.

Вторая общая особенность книги заключается в намеренной нечеткости деления статистической механики на классическую и квантовую. Эта особенность также связана с моим стремлением излагать всю статистическую механику с единых позиций. В некоторых разделах я намеренно переходжу от квантового языка к классическому и обратно, в других — пользуюсь общим формализмом, который свободно может быть применен и в том и в другом случае. С моей точки зрения, статистическую механику можно рассматривать как своего рода «механику переноса» (*«transfer mechanics»*)¹⁾, роль которой заключается в переносе информации с микроскопического уровня на макроскопический. Для этого статистическая механика должна выработать свой собственный формализм, который удобен именно для выполнения указанной роли и который в своей основе не должен зависеть от принятого способа описания на молекулярном уровне.

Одна из наибольших трудностей, с которой мне пришлось столкнуться при работе над книгой, была связана с выбором материала. Конечно, невозможно в пределах разумного объема книги не только обсудить, но и даже просто перечислить все направления в этой отрасли науки, объем информации в которой быстро приближается к «термодинамическому пределу». Поэтому я ограничился выбором нескольких определенных проблем, которые и изложил довольно подробно. Разумеется, остались практически незатронутыми такие важные проблемы, как физика твердого тела, физика низких температур, сверхпроводимость, релятивистская статистическая физика, не говоря уже о статистических задачах экономики и социологии. Тем не менее я полагаю, что читатель, усвоивший изложенные здесь понятия, методы и идеи, не испытает особых трудностей в понимании публикуемых работ по любому иному частному вопросу статистической механики.

В этой связи я хотел бы сделать специальное замечание. В самые последние годы наша брюссельская группа — И. Пригожин

¹⁾ По аналогии с «транспортной РНК» (*«transfer RNA»*) в молекулярной биологии.

с сотрудниками — получила ряд новых важных результатов, главным образом связанных с «причинной динамикой», «физическими представлениями частиц» и обобщенной H -теоремой. Некоторые читатели с удивлением заметят, что в данной книге эти разделы не рассматриваются. Однако их отсутствие объясняется двумя простыми соображениями. Прежде всего для исчерпывающего обсуждения этих проблем необходимы значительно более сложные математические понятия и методы, чем те, которые в основном используются в книге. Вопросы такого рода подходят скорее для отдельной специальной монографии, чем для обзорного учебного пособия, подобного данной книге. Вторая, и еще более важная причина заключается в том, что именно такая специальная монография в настоящее время готовится к публикации И. Пригожиным с сотрудниками, а я не хотел бы составлять им конкуренцию. Поэтому я ограничился тем, что привел необходимые ссылки на оригинальные работы.

Что же касается тех вопросов, которые излагаются в данной книге, то я старался выдержать баланс между «классическими» и новыми результатами. По моему мнению, заметная доля нового обязательно должна содержаться в любом курсе, автор которого хочет избежать сухого изложения установленных научных истин и стремится осветить перспективы современных исследований. Такой путь, конечно, связан с определенным риском. Прежде всего новые (а также и не столь новые) результаты нередко оказываются предметом ожесточенной полемики. В этом смысле я старался оставаться нейтральным (по мере возможности). Я отказался от попыток систематического сравнения различных теорий, посвященных одному и тому же вопросу, и стремился объединить идеи, лежащие в основе различных подходов. Более серьезный риск связан с судьбой тех новых представлений и понятий, которые решено включить в книгу. Однако я полагаю, что в какой-то момент каждый физик должен иметь смелость пойти на риск.

Что же касается общего стиля и манеры изложения, то следует иметь в виду, что книга написана прежде всего с педагогическими целями. Она предназначена главным образом для физиков и химиков. Разумеется, математики будут разочарованы. Я намеренно жертвовал математической строгостью в пользу физических идей. Однако отсутствие строгости, с моей точки зрения, еще не обязательно означает небрежность изложения. Моя цель, таким образом, заключалась в том, чтобы изложить материал с максимально возможной ясностью, без чрезмерной изощренности, но при этом «проложить путь» для строгого рассмотрения. Вместе с тем я избегал и другой крайности — философских дискуссий о великих проблемах типа картины Вселенной с точки зрения статистической механики, направления течения времени, первопричин необратимости и т. д. Как и все, я могу иметь свое собственное

мнение по этим вопросам, однако оно может и не быть окончательным. Поэтому я предпочел дать читателю физические и математические основы, предоставив ему самому делать умозрительные заключения.

Предполагается, что читатель активно владеет аппаратом классической и квантовой механики, а также термодинамики. Математические выкладки здесь не сложнее, чем в обычном курсе квантовой механики.

Я желал бы здесь выразить мою глубокую благодарность проф. Илье Пригожину, преимуществом совместной работы с которым я пользовался на протяжении почти двадцати лет. С самых первых дней, как только я окунулся в атмосферу этой великолепной научной школы, я почувствовал благотворное влияние наших страстных научных дискуссий, интенсивного потока свежих идей, никогда не угасающего энтузиазма Пригожина¹). Без этих вдохновляющих контактов, поддерживаемых не один год, эта книга никогда не была бы написана. Пригожин создал вокруг себя выдающуюся группу, нередко называемую «Брюссельской школой», где профессора, исследователи в области физики и химии, аспиранты, работая в атмосфере взаимной помощи и дружбы, успешно способствуют развитию статистической механики. Я признателен всем членам этой группы.

В особенности я благодарен за те многочисленные дискуссии, которые за многие годы мне приходилось вести со старыми моими друзьями и коллегами — проф. Клодом Жоржем, Франсуазой Энен, Грегором Николисом, Жоржем Северном и в особенности с Пьером Резибуа, который критически прочитал некоторые главы.

Но наиболее искреннее чувство благодарности я испытываю к моему другу и соратнику доктору Ирине Паива-Веретенниковой. Она тщательно просмотрела и проверила почти весь материал книги, «опробовав» многие ее разделы на своих студентах. Ее неизменный энтузиазм и оптимизм морально поддерживали меня при работе над книгой.

Уже после завершения рукописи мною были получены детальные замечания от профессоров И. Пригожина, С. Райса и Дж. Ивона. Замечания эти оказались цennыми для завершения окончательной редакции. Я хотел бы искренне поблагодарить их всех за помощь.

Кроме того, я хотел бы выразить свою признательность за весьма полезные обсуждения академику Н. Н. Боголюбову, профессорам Р. Брауту, Ю. Климонтовичу, Дж. Проспери, Л. Розенфельду, У. Шиве, В. Силину, Л. ван Хову, Н. ван Кампену,

¹⁾ Научные заслуги И. Пригожина получили высокую оценку — в 1977 г. ему присуждена Нобелевская премия по химии за работы по химической термодинамике. — Прим. ред.

Х. Вергеленду. С многочисленными коллегами и сотрудниками я вел весьма плодотворные обсуждения и хотел бы выразить признательность докторам Дж. Адерке, П. Аллену, М. Бо, Л. Бренгу, П. Клэвину, М. де Линеру, И. Драме, К. Хобольду, К. Ишикаве, У. Казимировски, К. Китахаре, Т. Котере, А. Кузеллу, Л. Ланцу, Л. Лугъято, П. Манделю, А. Манжени, Дж. Мисгишу, К. Нищикове, Дж. Пьясецки, Е. Пине, М. Поулейну, профессору А. Питти, докторам Л. Рейхлу, А. Сенаторски, Р. Серджизелю, И. Соле, Дж. Тернеру, Дж. Вардала и Дж. Валенборну.

Пользуюсь случаем выразить благодарность моей «альма матер» — Брюссельскому университету, руководство которого никогда не отказывало ни мне, ни моим сотрудникам в поддержке и одобрении нашей деятельности.

Часть проделанной при написании книги работы была выполнена в рамках сотрудничества нашей университетской лаборатории с «Евратором» в области статистической механики плазмы. Я глубоко благодарен этой мощной европейской организации за ее поддержку.

Часть книги написана во время моего пребывания в качестве приглашенного профессора в Техасском университете (Остин) в 1970—1971 гг. Хотелось бы поблагодарить профессоров Ф. де Ветте, У. Шиве и Р. Шехтера за гостеприимство и многочисленные дискуссии.

Я благодарен моей жене и дочерям за их поддержку и терпение при том бремени, которое я взвалил на семью, выполняя работу над книгой.

Наконец, последнее, но не менее важное: я желал бы поблагодарить за прекрасное исполнение секретарских обязанностей г-жу Н. Галан, г-жу Л. Томас, г-жу С. Деромо и г-жу М. Симон, а также г-на П. Кинэ и г-на Е. Керкса за техническую помощь.

P. Балеску

Брюссель, Бельгия
апрель 1974 г.

**ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ**

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИНАМИКИ ГАМИЛЬТОНА

1.1. Индивидуальное и. коллективное поведение

Статистическая механика — это механика больших ансамблей, состоящих из (относительно) простых систем, таких, как молекулы в газе, атомы в кристалле, фотоны в лазерном пучке, звезды в галактике, автомобили на шоссе, люди в социальной группе и т. д. Главная цель этой науки заключается в том, чтобы понять поведение ансамбля в целом на основе поведения составляющих его систем. Ясно, что целое не ведет себя как простая сумма своих частей. Поведение каждой составляющей изменяется вследствие простого присутствия вблизи нее другого партнера. Водителю автомобиля мешает впереди идущий автомобиль. Следовательно, он должен изменить путь движения своего автомобиля. В этом заключается сущность процесса взаимодействия. Вследствие кумулятивности эффектов взаимодействия свойства ансамбля в целом могут полностью и качественно отличаться от свойств индивидуальных составляющих. Элементарная симметрия движения отдельных частиц может оказаться нарушенной в больших ансамблях частиц. Одним из самых поразительных примеров нарушения симметрии оказывается нарушение инвариантности относительно обращения времени. На первой странице этой книги мы не будем подробно останавливаться на перечислении всех проблем. Сказанное является лишь как бы аперитивом, который следует выпить, прежде чем приступить к работе. По мере продвижения вперед задачи будут возникать одна за другой в естественном порядке.

Законы движения индивидуальных частей рассматриваются как *данные*: их вывод не является предметом статистической механики. Однако эти законы образуют фундамент данной науки и должны быть известны. Разумеется, в рамках одной книги невозможно рассмотреть все системы, перечисленные выше, и мы ограничимся лишь частным классом таких систем. Тем не менее общие методы и идеи, развитые в настоящей книге, можно с большим или меньшим успехом применять к изучению самых различных проблем.

Класс систем, выбранных для изучения в данной книге (и фактически во всех существующих учебниках статистической механики), включает системы, описываемые *динамикой Гамильтона*. К этому классу принадлежат все системы, описываемые (по край-

ней мере с хорошей точностью) законами классической или квантовой механики. Таким образом, в нашем распоряжении имеется весьма широкий класс систем. (Разумеется, водители автомашин на шоссе не относятся к этому классу, ибо в данном случае уже сами индивидуальные части образованы весьма разнообразными ансамблями молекул, законы движения и взаимодействия которых очень сложны и до сих пор не вполне изучены.)

Основной особенностью динамики Гамильтона является ее *структура*, которой определяется и изящество этой теории, и ее широкая применимость. Эта структура является общей для классических и квантовых систем. В данной главе мы дадим обзор классической и квантовой динамики, специально подчеркивая соответствующие структурные аспекты. Для понимания статистической механики важно хорошо чувствовать ее структуру, чтобы проследить за тем, где и как на окончательной стадии теряется гамильтонов характер описания.

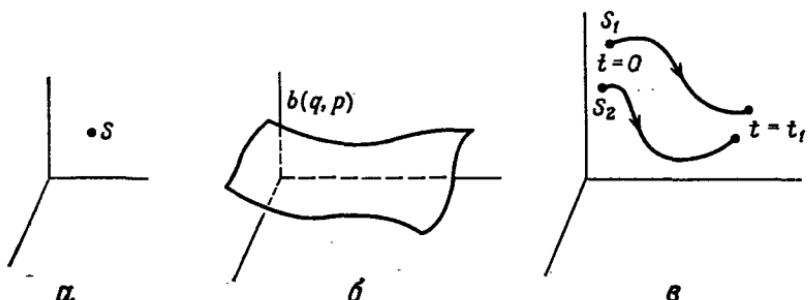
1.2. Метод Гамильтона в классической механике

В гамильтоновой динамике система в любой фиксированный момент времени характеризуется совокупностью $2N$ чисел $q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N$. Величины q_i называются *обобщенными координатами*, а величины p_i — *обобщенными импульсами*, сопряженными координатам q_i . Обобщенные координаты q_i могут представлять собой положения молекул в пространстве; кроме того, они могут быть и более абстрактными величинами, например амплитудами волн или некоторыми числами, характеризующими внутренние степени свободы молекулы. Обобщенные импульсы p_i связаны с q_i некоторым точным соотношением, хорошо известным из механики. Позже мы укажем условие, которому должны удовлетворять p_i и q_i для того, чтобы они образовывали пару сопряженных величин. Число N пар q_i, p_i , необходимое для того, чтобы полностью охарактеризовать динамическую систему, называется *числом степеней свободы*.

Чтобы избежать слишком сложных обозначений, в тех случаях, когда не возникает повода для недоразумений, мы будем часто использовать сокращенную запись. Для совокупности $2N$ переменных q, p будет неизменно использоваться следующее обозначение:

$$(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \equiv (q, p). \quad (1.2.1)$$

Такое описание можно представить геометрически. Рассматриваемую динамическую систему можно изобразить *точкой* в $2N$ -мерном пространстве, связанном с декартовой системой координат



Фиг. 1.2.1. Различные объекты в фазовом пространстве: *а* — точка *S* представляет состояние системы; *б* — образ гладкой динамической функции *b* (*q*, *p*); *в* — траектории динамических систем.

с $2N$ взаимно ортогональными осями, соответствующими переменным (q_1, \dots, p_N) . Это пространство называется *фазовым пространством* (иногда также Γ -пространством). Оно играет фундаментальную роль, определяя область применимости динамики и статистической механики. Хотя при $N > 1$ невозможно изобразить это пространство на листе бумаги, для уяснения этой концепции можно воспользоваться диаграммами, построенными в трехмерном пространстве, как на фиг. 1.2.1, хотя эта аналогия и не вполне точна.

Очень часто нас будут интересовать значения некоторых величин, которые характеризуют систему и которые в принципе могут быть измерены. Примеры таких величин — энергия, импульс и момент количества движения. Эти величины имеют определенное значение в каждом состоянии системы (q, p) . Другими словами, они могут быть охарактеризованы как множество всех вещественных функций $2N$ переменных $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$. Мы будем называть их *динамическими функциями* и обозначать через $b(q, p)$; они описывают всевозможные свойства системы. Можно ограничиться определенными типами таких функций. Например, можно использовать все аналитические функции q, p ; в этом случае каждая из них имеет следующий вид:

$$b(q, p) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} \bar{\beta}_{n_1 \dots n_N} q_1^{n_1} \dots \\ \dots q_N^{n_N} p_1^{m_1} \dots p_N^{m_N}, \quad (1.2.2)$$

где $\bar{\beta}_{n_1 \dots n_N}$ — произвольные вещественные постоянные. Можно также считать, что $b(q, p)$ принадлежат классу функций, которые

могут быть представлены рядом или интегралом Фурье:

$$b(q, p) = \int dk_1 \dots dk_N dj_1 \dots dj_N \beta_{k_1 \dots j_N} \times \\ \times \exp \left[i \sum_{n=1}^N (k_n q_n + j_n p_n) \right], \quad (1.2.3)$$

где $\beta_{k_1 \dots j_N}$ — произвольные¹⁾ функции k и j ¹⁾.

Приведенное выше описание полностью определяет состояние системы в данный момент времени, скажем при $t = 0$. Однако главная цель динамики заключается в изучении эволюции системы во времени. В динамике Гамильтона движение полностью определено, если мы зададим для системы некоторую особую динамическую функцию $H(q, p)$, называемую *гамильтонианом*²⁾. Эта функция полностью характеризует динамическую природу системы. Известно, что с физической точки зрения в большинстве случаев (но не всегда) $H(q, p)$ представляет полную энергию системы.

При эволюции системы изображающая точка движется по траектории в фазовом пространстве (см. фиг. 1.2.1, *в*). Эту траекторию можно представить совокупностью $2N$ функций времени $q_i(t)$, $p_i(t)$, которые определяются как решения *уравнений Гамильтона*

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

Такая система $2N$ уравнений позволяет определить единственным образом значения q_i , p_i во все моменты времени по их начальным значениям $q_i(0) = q_i^0$, $p_i(0) = p_i^0$. Через каждую точку фазового пространства проходит одна и только одна траектория, удовлетворяющая уравнениям (1.2.4).

Рассмотрим теперь произвольную динамическую функцию $b(q, p)$. Вследствие движения ее значение также изменяется

¹⁾ Коэффициенты $\beta_{k,j}$ могут быть «сингулярными функциями» своих аргументов. Например, динамическая функция $b(q, p) = q_1$ представляется формулой

$$q_1 \Rightarrow \beta_{k_1 \dots j_N} = i \delta'(k_1) \prod_{r=2}^N \delta(k_r) \prod_{n=1}^N \delta(j_n),$$

где $\delta(k)$ — сингулярная дельта-функция Дирака, и $\delta'(k) = d\delta(k)/dk$.

²⁾ Как правило, мы будем предполагать, что гамильтониан не зависит от времени.

во времени. Скорость этого изменения определяется формулой

$$\begin{aligned} \dot{b}(q, p) &= \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial b}{\partial q_n} \dot{q}_n + \frac{\partial b}{\partial p_n} \dot{p}_n \right) = \\ &= \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial b}{\partial q_n} \frac{\partial H}{\partial p_n} - \frac{\partial b}{\partial p_n} \frac{\partial H}{\partial q_n} \right). \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

Второе равенство получено с использованием уравнений Гамильтона. Выражение, стоящее в правой части, играет в теории столь важную роль, что для его обозначения используется специальный символ:

$$[b, c]_P = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial b}{\partial q_n} \frac{\partial c}{\partial p_n} - \frac{\partial b}{\partial p_n} \frac{\partial c}{\partial q_n} \right). \quad (1.2.6)$$

Это выражение называется скобкой Пуассона двух динамических функций $b(q, p)$, $c(q, p)$. Следовательно, можно написать

$$\dot{b} = [b, H]_P. \quad (1.2.7)$$

Это наиболее фундаментальное уравнение динамики Гамильтона. Уравнения (1.2.4) содержатся в нем в качестве частного случая.

Можно рассматривать скобку Пуассона как специальную алгебраическую операцию над динамическими функциями, которая связывает с каждой парой b , c новую динамическую функцию $v = [b, c]_P$. Легко проверить следующие свойства:

$$[b, c]_P = -[c, b]_P, \quad (1.2.8)$$

$$[b, [c, d]_P]_P + [c, [d, b]_P]_P + [d, [b, c]_P]_P = 0, \quad (1.2.9)$$

$$[b, \alpha]_P = 0. \quad (1.2.10)$$

Здесь α — скалярный, не зависящий от q и p параметр. Любая абстрактная операция, обладающая свойствами (1.2.8) — (1.2.10), называется в алгебре скобкой Ли. Скобка Пуассона (1.2.6) является частной «реализацией» абстрактной скобки Ли. Эти свойства сильно отличаются от правил выполнения более привычных операций, таких, как сложение или умножение. Например, уравнение (1.2.8) показывает, что скобка не коммутативна. Из него следует, что

$$[b, b]_P = 0. \quad (1.2.11)$$

Уравнение (1.2.9) означает, что скобка также и не ассоциативна. Это соотношение называется тождеством Якоби.

Теперь мы можем убедиться, что скобка Пуассона связана с другими алгебраическими операциями следующими правилами:

$$[(b+c), d]_P = [b, d]_P + [c, d]_P, \quad (1.2.12)$$

$$[\alpha b, c]_P = \alpha [b, c]_P, \quad (1.2.13)$$

$$[bc, d]_P = b [c, d]_P + [b, d]_P c. \quad (1.2.14)$$

Следовательно, действие оператора $[\dots, d]_P$ на любую динамическую функцию аналогично действию дифференциального оператора первого порядка. Это не удивительно в случае скобки Пуассона (1.2.6), но сказанное остается справедливым также и в более общих случаях, с которыми мы встретимся позже. Используя приведенные выше правила, можно вычислить скобку Пуассона любых двух элементов при условии, что известна «скобочная таблица умножения» основных элементов q_r, p_r . Такую таблицу легко найти при помощи (1.2.6):

$$\begin{aligned} [q_r, q_s]_P &= 0, \\ [p_r, p_s]_P &= 0, \\ [q_r, p_s]_P &= \delta_{rs}. \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

Здесь δ_{rs} — символ Кронекера, определенный, как и обычно, формулами

$$\begin{aligned} \delta_{rs} &= 0 \quad \text{для } r \neq s, \\ \delta_{rs} &= 1 \quad \text{для } r = s. \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

Эти соотношения определяют основной набор канонически сопряженных переменных.

Множество всех динамических функций будет именоваться динамической алгеброй \mathcal{D} . Причина этого названия заключается в том, что можно комбинировать любые элементы \mathcal{D} посредством операций сложения, умножения и образования скобок Пуассона, не выходя за пределы множества. Любое множество, на котором определены три перечисленные операции, формально называется алгеброй, или, точнее, алгеброй Ли.

Представление о скобках Пуассона можно использовать для определения класса операторов, действующих на динамические функции. Пусть a — фиксированная динамическая функция, принадлежащая \mathcal{D} . Мы определяем оператор $[a]$, действующий на произвольный элемент b динамической алгебры \mathcal{D} посредством формулы

$$[a] b \equiv [b, a]_P. \quad (1.2.17)$$

Такие операторы $[a]$ играют фундаментальную роль в динамике Гамильтона и статистической механике.

Возвратимся теперь к закону движения и, прежде чем продолжать изложение, сделаем следующее замечание. Вначале мы имеем произвольную динамическую функцию, заданную в нулевой момент времени формулой (1.2.2). При эволюции она преобразуется к моменту времени t в новую динамическую функцию $b(q, p; t)$, которую можно интерпретировать двояким образом. Ее можно рассматривать как *ту же самую* функцию, зависящую от преобразованных переменных:

$$b(q, p; t) = \sum_{n, m} \bar{\beta}_{nm} q_1^{n_1} \dots p_N^{m_N}(t). \quad (1.2.18)$$

Такая точка зрения соответствует первому уравнению (1.2.5). В этом представлении коэффициенты $\bar{\beta}_{nm}$ постоянны. С другой стороны, можно найти явные решения уравнений Гамильтона, т. е. определить $q_i(t), p_i(t)$ в виде функций от времени и начальных значений q_i, p_i . Подставляя эти функции в (1.2.18), мы получим некоторую новую функцию, зависящую от q_i, p_i , т. е. некоторую новую совокупность коэффициентов $\bar{\beta}_{nm}(t) \neq \bar{\beta}_{nm}$:

$$b(q, p; t) = \sum_{n, m} \bar{\beta}_{nm}(t) q_1^{n_1} \dots p_N^{m_N}. \quad (1.2.19)$$

В этом представлении переменные q_1, \dots, p_N постоянны во времени. Резюмируя, можно сказать, что $b(q, p; t)$ можно рассматривать либо как старую функцию новых переменных, либо как новую функцию старых переменных. Эквивалентность обеих точек зрения является важным свойством, которое будет рассмотрено вновь в конце данного раздела.

В статистической механике вторая точка зрения более естественна. В самом деле, множество (q, p) раз и навсегда определяет фазовое пространство. Мы хотим описывать все явления в этом единственном фазовом пространстве и, следовательно, не хотим рассматривать q и p как изменяющиеся объекты.

Теперь центральную задачу динамики можно сформулировать следующим образом:

Зная динамическую функцию $b(q, p)$ в момент $t = 0$, найти динамическую функцию $b(q, p; t)$, соответствующую b в момент времени t , если закон движения выражен уравнением (1.2.7).

Так как соответствие предполагается непрерывным, мы можем решить задачу, разлагая решение по степеням t . Имеем

$$b(t) = b + tb + \frac{1}{2} t^2 \ddot{b} + \dots, \quad (1.2.20)$$

где ради простоты не выписан аргумент $t = 0$ динамических функций, вычисленных в начальный момент времени. Кроме того, мы

опустили аргументы q и p функции b . Уравнение динамики (1.2.7) дает

$$\dot{b} = [b, H]_P = [H] b. \quad (1.2.21)$$

Но, поскольку \dot{b} также является динамической функцией, ее производная по времени снова дается уравнением (1.2.7):

$$\ddot{b} = [\dot{b}, H]_P = [[b, H]_P, H]_P = [H]^2 b. \quad (1.2.22)$$

В самом общем виде для n -й производной по времени $b^{(n)}$ имеем формулу

$$b^{(n)} = [H]^n b. \quad (1.2.23)$$

Подставляя эти выражения в (1.2.20), видим, что результат принимает вид экспоненциального ряда. Следовательно, мы формально определяем оператор $\bar{U}(t) = \exp\{t[H]\}$ уравнением

$$b(t) = \sum_{r=0}^{\infty} (r!)^{-1} t^r [H]^r b = e^{t[H]} b \equiv \bar{U}(t) b. \quad (1.2.24)$$

Это уравнение дает формальное решение начальной задачи для уравнения (1.2.7). (Такое решение все же лишь формально, так как на этом этапе мы не изучаем никаких вопросов, связанных со сходимостью, интегрируемостью и т. д.) Оператор $\bar{U}(t)$ определяет преобразование от начального значения b к значению $b(t)$ этой функции в момент времени t ; иногда его называют *оператором Грина или пропагатором*.

Прежде чем следовать дальше, отметим, что все скаляры α остаются *неизменными* при преобразовании $\bar{U}(t)$. В самом деле, в силу уравнения (1.2.10)

$$e^{t[H]} \alpha = \alpha. \quad (1.2.25)$$

Очень легко убедиться, что множество всех преобразований $\bar{U}(t)$, соответствующих всем допустимым значениям параметра t , обладает структурой *группы*. В самом деле, если последовательно осуществить преобразования $\bar{U}(t_1)$, $\bar{U}(t_2)$, то результат будет такой же, как если бы мы осуществили одно преобразование $\bar{U}(t_1 + t_2)$:

$$e^{t_1[H]} \{e^{t_2[H]} b\} = e^{(t_1+t_2)[H]} b. \quad (1.2.26)$$

Данная операция, очевидно, ассоциативна, и существуют *единичный элемент* $\bar{U}(0) = 1$:

$$e^{0[H]} b = b, \quad (1.2.27)$$

и *обратный элемент*:

$$e^{-t[H]} \{e^{t[H]} b\} = b. \quad (1.2.28)$$

Формально множество $\bar{U}(t)$ называется *однопараметрической непрерывной группой преобразований* (или группой Ли). Привилегированный элемент H называется *генератором* или *произведяющим элементом* группы.

Важную роль играет понятие *инфinitезимального преобразования* непрерывной группы: это предел преобразования $\bar{U}(\delta t)$ при $\delta t \rightarrow 0$. Очевидно, что

$$b(\delta t) = b + \delta t [b, H]_P. \quad (1.2.29)$$

Как вытекает из предшествующего рассмотрения, преобразование $\bar{U}(t)$ связывает с каждым элементом b из \mathcal{D} другой элемент $b(t)$ из \mathcal{D} ; оно задает отображение \mathcal{D} на себя. Но это отображение обладает одним весьма характерным свойством, которое придает ему особую важность: *оно сохраняет алгебраическую структуру \mathcal{D}* . Отображение, обладающее столь сильным свойством, называется *автоморфизмом*. В явном виде это означает, что если x, y, \dots, v — элементы \mathcal{D} , связанные операциями данной алгебры, например

$$z = x + y, \quad (1.2.30a)$$

$$w = \alpha x, \quad (1.2.30b)$$

$$u = xy, \quad (1.2.30c)$$

$$v = [x, y]_P, \quad (1.2.30d)$$

то те же самые соотношения сохраняются и между преобразованными элементами:

$$z_t = x_t + y_t, \quad (1.2.31a)$$

$$w_t = \alpha x_t, \quad (1.2.31b)$$

$$u_t = x_t y_t, \quad (1.2.31c)$$

$$v_t = [x_t, y_t]_P. \quad (1.2.31d)$$

Достаточно доказать эти соотношения для инфинитезимального преобразования (1.2.29). Начиная с правых частей, мы легко получаем, например, что

$$x_t y_t = (x + t [x, H]_P) (y + t [y, H]_P) =$$

$$= xy + t ([x, H]_P y + x [y, H]_P) + O(t^2) = xy + t [xy, H]_P = u_t.$$

При этом необходимо использовать свойство (1.2.14). Читатель может легко доказать аналогичным образом и другие формулы (1.2.31), используя только алгебраические свойства (1.2.8) — (1.2.14) скобки Ли.

Тот факт, что закон движения порождает автоморфизм, чрезвычайно важен. Из него, в частности, следует, что если в качестве базисных координат в фазовом пространстве взяты величины

$$q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N,$$

то преобразованные величины

$$q_1(t), \dots, q_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t)$$

образуют совершенно эквивалентный базис. Рассматриваемые величины в момент времени t подчиняются тем же самым уравнениям движения, что и в начальный момент (потому что все уравнения содержат лишь четыре основные операции алгебры). Последний факт является выражением *инвариантности законов механики относительно эволюции системы*.

Теперь мы можем поставить вопрос о том, является ли группа, порожденная гамильтонианом H , единственной инвариантной группой механики. Ответ очевиден: нет. С этой точки зрения в гамильтониане нет ничего специфического. Фактически каждый элемент G из \mathcal{D} порождает однопараметрическую группу автоморфизмов динамической алгебры:

$$x \rightarrow e^{\alpha[G]}x, \quad \alpha \text{--- вещественный параметр.} \quad (1.2.32)$$

Таким образом, мы получаем бесконечное семейство преобразований: они называются *группой канонических преобразований*. Каждое из них обладает теми же свойствами, что и $\bar{U}(t)$. Следовательно, мы можем сформулировать фундаментальное свойство: *динамика Гамильтона инвариантна относительно всякого канонического преобразования*.

Из инвариантности алгебры \mathcal{D} относительно канонических преобразований вытекает замечательное следствие, которое можно выразить следующим образом.

Пусть базисные переменные q и p преобразуются в $q(\alpha)$, $p(\alpha)$ некоторым каноническим преобразованием, порожденным элементом G :

$$e^{\alpha[G]}q = q(\alpha), \quad e^{\alpha[G]}p = p(\alpha).$$

Тогда имеется следующее совершенно общее соотношение, справедливое для любой динамической функции:

$$e^{\alpha[G]}b(q, p) = b(q(\alpha), p(\alpha)). \quad (1.2.33)$$

Иными словами, при каноническом преобразовании произвольная динамическая функция переходит в ту же самую функцию преобразованных переменных. В самом деле, для любой аналитической функции вида (1.2.2) величина $b(q, p)$ строится из переменных (q, p) комбинированием операций сложения и умножения. Так как операции суммирования и умножения сохраняются при канонических преобразованиях [см. формулы (1.2.30) и (1.2.31)], сразу же получаем (1.2.33).

Частным случаем этого результата является эквивалентность двух форм: (1.2.18) и (1.2.19).

1.3. Гамильтоново описание квантовой механики

Теперь рассмотрим важную задачу о том, как преобразовать результаты, полученные в классической механике, чтобы обеспечить плавный переход к квантовой механике. При этом мы предполагаем, что читатель уже знаком с основными положениями квантовой механики и с их физическим обоснованием.

Сущность различия между квантовой и классической механикой выражается *принципом неопределенности Гейзенberга*: координата и импульс частицы не могут быть определены одновременно с произвольной точностью. Чем меньше ошибка, допущенная при измерении импульса, тем больше неопределенность в координате (и наоборот) — произведение ошибок не может быть меньше некоторой постоянной:

$$\Delta p \Delta q \geq ah, \quad (1.3.1)$$

где h — постоянная Планка, a — численный множитель порядка единицы, точное значение которого несущественно. Константа h имеет размерность действия, т. е. произведения (энергия) \times (время) или (координата) \times (импульс); ее значение $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ эрг·с. Часто постоянная Планка встречается в комбинации $h/2\pi$, для которой используется специальное обозначение

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ эрг·с.} \quad (1.3.2)$$

Ясно, что формализм, развитый в разд. 1.2, не может учитывать соотношения (1.3.1): если наблюдаемые описываются числовыми функциями, представляющими реальные значения, которые наблюдаемые могут принимать в эксперименте, то ничто не мешает нам задать эти функции с произвольной точностью. Чтобы пояснить смысл понятия «наблюдаемой» в квантовой механике, необходим объект иного рода.

Как известно, гениальная идея Гейзенберга и Шредингера заключалась в установлении того факта, что все физические явления можно объяснить в рамках квантовой механики, если связать с q и p два абстрактных линейных оператора \hat{q} , \hat{p} , действующие в абстрактном гильбертовом пространстве. Эти операторы предполагаются некоммутирующими; точнее, предполагается, что выполняется соотношение

$$[\hat{q}, \hat{p}] = \hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i\hbar \hat{1}, \quad (1.3.3)$$

где $\hat{1}$ — единичный оператор (т. е. $i\hbar \hat{1}$ — обычное число, или, как часто говорится в квантовомеханической литературе, c -число). Как правило, оператор $\hat{1}$ не будет выписываться явно.

Построим реализацию квантовой гамильтоновой динамики, используя такой же ход рассуждений, как и в разд. 1.2. Вместо точки в фазовом пространстве состояние системы будет характеризоваться элементом гильбертова пространства (т. е. волновой функцией). Вместо функций в фазовом пространстве роль динамических функций теперь играют операторы, действующие в гильбертовом пространстве. Мы отложим более детальное рассмотрение состояний до следующих двух разделов и перейдем к построению алгебры динамических операторов \mathcal{D}_Q .

Прежде всего необходимо иметь правило, устанавливающее связь между абстрактными операторами и физическими наблюдаемыми величинами. Это правило основывается на следующем свойстве гильбертовых пространств: для каждого оператора (обычно) существует некоторое число элементов гильбертова пространства (или состояний), которые «почти» не изменяются при действии этого оператора. Точнее, оператор \hat{b} , действующий на такое состояние¹⁾, обозначаемое через $|m\rangle$, преобразует его в самое себя с точностью до численного множителя b_m :

$$\hat{b}|m\rangle = b_m|m\rangle. \quad (1.3.4)$$

Множество всех возможных собственных значений b_m (отвечающих всем возможным собственным состояниям $|m\rangle$) интерпретируется как множество тех значений, которые может принимать в некотором эксперименте наблюдаемая, связанная с \hat{b} . Вообще говоря, такое множество значений дискретно: в этом заложено определенное различие между классической и квантовой механикой. В квантовомеханической системе динамические переменные (такие, как энергия) могут принимать только некоторые строго определенные значения; в этом состоит сущность квантования. Другое важное замечание заключается в следующем: так как собственные значения b_m должны представлять наблюдаемые численные значения динамических функций, они с необходимостью должны быть вещественными числами. Это означает, что операторы \hat{b} , представляющие наблюдаемые, обязательно должны быть эрмитовыми, т. е.

$$\hat{b}^\dagger = \hat{b}, \quad (1.3.5)$$

где \hat{b}^\dagger — оператор, эрмитово сопряженный оператору \hat{b} . [Если оператор \hat{b} представлен комплексной матрицей b_{mn} , то эрмитово-

¹⁾ Мы предполагаем, что читатель знаком с дираковской системой обозначений. Произвольный элемент гильбертова пространства (или произвольное состояние) обозначается кет-вектором $|m\rangle$, где m — число или совокупность чисел, характеризующих состояние. Сопряженное состояние (элемент дуального гильбертова пространства) обозначается бра-вектором $\langle m|$. Скобка (Bracket) $\langle m | m \rangle$ обозначает норму состояния $|m\rangle$.

сопряженная матрица получается транспонированием с последующим комплексным сопряжением: $b_{mn}^* = (b_{nm})^*$.

Теперь постараемся ввести эти представления в алгебраические построения, проведенные в разд. 1.2. Из предыдущих замечаний ясно, что основным строительным материалом будет служить совокупность эрмитовых операторов \hat{q}_r, \hat{p}_r . Сравнивая (1.3.3) с (1.2.15), видим, что классической скобке Пуассона весьма естественно сопоставить коммутатор двух операторов (деленный на $i\hbar$):

$$[b, c]_P \rightarrow (i\hbar)^{-1} [\hat{b}, \hat{c}]_- \equiv (i\hbar)^{-1} (\hat{b}\hat{c} - \hat{c}\hat{b}). \quad (1.3.6)$$

Нетрудно убедиться, что этот коммутатор обладает всеми требуемыми свойствами скобки Ли [см. (1.2.8) — (1.2.14)]. Кроме того, заметим, что коммутатор двух эрмитовых операторов, умноженный на $(i\hbar)^{-1}$, тоже является эрмитовым оператором.

Обсудим теперь проблему, которая возникает при умножении операторов. Вообще говоря, произведение некоммутирующих эрмитовых операторов не является эрмитовым. Например,

$$(\hat{b}^2 \hat{c})^\dagger = \hat{c}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger = \hat{c} \hat{b}^2 \neq \hat{b}^2 \hat{c}.$$

Всегда можно построить такие линейные комбинации произведений операторов, которые являются эрмитовыми. Однако даже эта симметризационная процедура не единственна. В самом деле, в вышеприведенном примере можно рассмотреть два симметризованных произведения:

$$\frac{1}{2} (\hat{b}^2 \hat{c} + \hat{c} \hat{b}^2); \quad \hat{b} \hat{c} \hat{b}.$$

Оба они (или любая их линейная комбинация) эрмитовы и могут быть связаны с классической динамической функцией $b^2 c$. Следовательно, нам необходимо иметь однозначное правило, указывающее, как строить элементы алгебры. Необходимо отчетливо представлять себе, что подобное правило постулируется, и поэтому не имеет смысла пытаться доказать какие-либо утверждения относительно него. (Это не всегда достаточно ясно видно из литературы!) Наиболее часто используется правило, принадлежащее Г. Вейлю. Его можно сформулировать следующим образом:

Все динамические функции в квантовой механике являются операторами, которые могут быть представлены в виде¹⁾

$$\hat{b}(\hat{q}, \hat{p}) = \int dk dj \beta(k, j) \exp(i k \hat{q} + i j \hat{p}), \quad (1.3.7)$$

где $\beta(k, j)$ — числовая функция (возможно, сингулярная) чисел k, j . (Символ k обозначает множество k_1, \dots, k_N , $dk \equiv dk_1 \dots$

¹⁾ Здесь мы ограничиваемся рассмотрением систем частиц без внутренних степеней свободы. Более общий случай рассмотрен в конце этого раздела.

... dk_N ; кроме того, $k\hat{q} = \sum_r k_r \hat{q}_r$.) Для обеспечения эрмитова характера оператора \hat{b} дополнительно налагается следующее требование:

$$\beta(-k, -j) = \beta^*(k, j) \quad (1.3.8)$$

(звездочка обозначает комплексное сопряжение). Очевидно, что правило Вейля автоматически приводит к эрмитовым операторам. Более того, оно является *правилом соответствия* в том смысле, что определяет квантоводинамический оператор, соответствующий данной классической динамической функции $b(q, p)$. Если классическая функция представлена [как в (1.2.3)] в виде

$$b(q, p) = \int dk dj \beta(k, j) \exp(ikq + ijp), \quad (1.3.9)$$

то правило Вейля утверждает, что соответствующим оператором является оператор (1.3.7) с той же самой функцией $\beta(k, j)$.

Рассматривая опять приведенный выше пример, мы можем представить классическую функцию $q^2 p$ следующим образом:

$$q^2 p = \int dk dj [i^2 \delta''(k)] [i \delta'(j)] \exp(ikq + ijp),$$

где $\delta'(k)$ обозначает производную δ -функции Дирака: $\delta'(k) \equiv d\delta(k)/dk$. Соответствующий оператор будет иметь вид

$$\int dk dj [i^2 \delta''(k)] [i \delta'(j)] \exp(ik\hat{q} + ij\hat{p}) = \frac{1}{3} (\hat{q}^2 \hat{p} + \hat{q} \hat{p} \hat{q} + \hat{p} \hat{q}^2).$$

Правая часть этого равенства получена путем разложения подынтегральной экспоненты в ряд. При оперировании с экспоненциальными функциями от операторов всегда требуется большая осторожность для правильного учета некоммутативности. В частности, экспонента суммы операторов не равна произведению отдельных экспонент. В частном случае (справедливом для оператора Вейля), когда коммутатор операторов \hat{b} и \hat{c} является c -числом [см. (1.3.3)], справедлива следующая формула:

$$\exp(\hat{b} + \hat{c}) = \exp(\hat{b}) \exp(\hat{c}) \exp\left(-\frac{1}{2} [\hat{b}, \hat{c}]_-\right). \quad (1.3.10)$$

Эту формулу можно проверить разложением в ряд. Из нее вытекает следствие

$$\exp(\hat{b}) \exp(\hat{c}) = \exp(\hat{c}) \exp(\hat{b}) \exp(-[\hat{c}, \hat{b}]_-). \quad (1.3.11)$$

Теперь в нашем распоряжении имеются все элементы, необходимые для формальной реализации квантоводинамической алгебры \mathcal{D}_Q . Если опять ограничиться рассмотрением частиц без внутренних степеней свободы, то основным строительным материалом

будут элементы совокупности $2N$ эрмитовых операторов

$$\hat{q}_r, \hat{p}_r, \quad r = 1, 2, \dots, N,$$

удовлетворяющих уравнению (1.3.3). Элементами динамической алгебры \mathcal{D}_Q являются все операторы \hat{b} , построенные из \hat{q}_r и \hat{p}_r посредством следующих четырех алгебраических операций:

$$\begin{aligned} \alpha\hat{b} &— умножение оператора на число \alpha; \\ \hat{b} + \hat{c} &— сложение операторов; \\ \hat{b}\hat{c} &— произведение операторов; \\ (i\hbar)^{-1} [\hat{b}, \hat{c}]_- &— скобка Ли = (i\hbar)^{-1} \times \text{коммутатор}. \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

Иными словами, если α — любое комплексное число и \hat{b}, \hat{c} — операторы из \mathcal{D}_Q , то мы постулируем, что четыре оператора, определенные формулами (1.3.12), также принадлежат алгебре.

Можно заметить, что определенная таким способом алгебра содержит как эрмитовы, так и неэрмитовы операторы, ибо, как было объяснено выше, произведение двух эрмитовых операторов не обязательно является эрмитовым. Для построения алгебры вместо обычного произведения можно попытаться использовать произведение, симметризованное по Вейлю. Эта идея, однако, не очень удачна, поскольку, как легко проверить, такая операция не ассоциативна. Значительно лучше построить более богатое множество, обладающее той же структурой, что и классическое множество \mathcal{D} ¹⁾. Просто следует добавить ограничение, согласно которому только эрмитовы операторы из \mathcal{D}_Q представляют наблюдаемые величины.

Определив такую реализацию динамической алгебры, можно перенести все результаты разд. 1.2 на рассматриваемый случай без каких-либо формальных изменений: в соответствии с (1.3.12) изменяется лишь смысл символов.

В частности, рассмотрим кратко закон движения в квантовой механике. Теперь мы считаем операторы из \mathcal{D}_Q функциями параметра t , т. е. времени (которое, разумеется, не является оператором). Следовательно, квантовые операторы можно представить следующим образом:

$$\hat{b}(t) = \int dk dj \beta(k, j; t) \exp(i k \hat{q} + i j \hat{p}). \quad (1.3.13)$$

И в этом случае привилегированную роль играет особый оператор \hat{H} , гамильтониан, который порождает движение в соответствии

¹⁾ Ясно, что множество \mathcal{D}_Q , построенное посредством операций (1.3.12), содержит, в частности, и симметризованные произведения любых операторов, так как они получаются из обычных произведений при помощи линейной комбинации, т. е. допустимой алгебраической операции.

с уравнением, аналогичным (1.2.7):

$$\hat{b} = (i\hbar)^{-1} [\hat{b}, \hat{H}]_{-}. \quad (1.3.14)$$

Формальное решение этого уравнения можно представить в виде

$$\begin{aligned} \hat{b}(t) = \exp(t[\hat{H}]_{-}) \hat{b} &\equiv \hat{b} + \frac{t}{i\hbar} [\hat{b}, \hat{H}]_{-} + \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{t^2}{(i\hbar)^2} [[\hat{b}, \hat{H}]_{-}, \hat{H}]_{-} + \dots = \hat{U}(t) \hat{b}. \end{aligned} \quad (1.3.15)$$

Как и ранее, *оператор Грина*¹⁾ $\hat{U}(t)$ определяет преобразование от начального значения \hat{b} к значению $\hat{b}(t)$ этого оператора в момент времени t .

Преобразования $\hat{U}(t)$ образуют группу *канонических преобразований*, относительно которой алгебра квантовых операторов инвариантна. Нам не нужно, разумеется, специально доказывать эти утверждения, так как доказательство в разд. 1.2 было основано лишь на алгебраических свойствах операторов и, следовательно, непосредственно применимо и в квантовом случае.

Иногда полезно взглянуть на обсуждавшееся выше каноническое преобразование с немного иной точки зрения. В самом деле, посредством разложения в ряд нетрудно доказать, что

$$\hat{b}(t) \equiv \exp(t[\hat{H}]_{-}) \hat{b} = \exp\left(\frac{it\hat{H}}{\hbar}\right) \hat{b} \exp\left(-\frac{it\hat{H}}{\hbar}\right). \quad (1.3.16)$$

Далее, из функционального анализа (или элементарной квантовой механики) известно, что если \hat{H} — эрмитов оператор, то $\hat{u}(t) \equiv \exp(it\hat{H}/\hbar)$ есть *унитарное преобразование* в гильбертовом пространстве²⁾. Правая часть (1.3.16) представляет отображение оператора \hat{b} при унитарном преобразовании $\hat{u}(t)$:

$$\hat{b}(t) = \hat{u}(t) \hat{b} \hat{u}^{-1}(t). \quad (1.3.17)$$

¹⁾ Из предосторожности здесь уместно сделать небольшое замечание. Оператор $\hat{U}(t)$ имеет иную природу, чем операторы \hat{b} . В частности, он не действует на кет-векторы основного гильбертова пространства, на котором определены динамические операторы \hat{b} из \mathcal{D}_Q . Оператор $\hat{U}(t)$ действует на сами операторы алгебры \mathcal{D}_Q , которая также имеет структуру векторного пространства и может быть превращена в гильбертово пространство введением некоторых дополнительных аксиом. Подобные операторы, действующие на другие операторы, называют иногда супероператорами. Запомнив этот факт, мы не будем, однако, отягщать терминологию настороживыми напоминаниями о довольно несущественном различии.

²⁾ Заметим, что унитарный оператор $\hat{u}(t)$ в отличие от $\hat{U}(t)$ не является супероператором! Правая часть (1.3.16) представляет собой произведение трех операторов, принадлежащих \mathcal{D}_Q .

Таким путем мы устанавливаем связь с обычными концепциями квантовой механики.

В этом месте необходимо сделать существенное предостережение. Мы разрабатывали структуру квантовой механики, исходя из классической механики и используя правило соответствия. С каждой классической динамической функцией мы связали единственный квантовый оператор. Однако это соответствие не всегда имеет обратное. Существуют квантовые операторы, не имеющие классических аналогов. Такие операторы необходимы для полного описания системы частиц, обладающих *внутренними степенями свободы*. Известным примером является оператор спина. Если для описания электрона использовать только динамические операторы, построенные из \hat{q} и \hat{p} , мы не сможем объяснить всех свойств этой системы. Мы должны дополнительно ввести три новых основных оператора \hat{s}_x , \hat{s}_y , \hat{s}_z , связанных со спином, подчиняющихся перестановочным соотношениям

$$\begin{aligned} [\hat{s}_i, \hat{s}_j]_- &= i\epsilon_{ijk}\hat{s}_k, \\ [\hat{s}_i, \hat{q}]_- &= 0, \\ [\hat{s}_i, \hat{p}]_- &= 0 \end{aligned} \tag{1.3.18}$$

и обладающих собственными значениями $\pm \frac{1}{2}$. (ϵ_{ijk} есть хорошо известный антисимметричный символ Леви-Чивита.) В других, более сложных случаях в описание должны быть дополнительно введены и другие операторы: изоспин, странность и т. д. Ни одна из этих наблюдаемых не имеет классического аналога. Тем не менее они также могут быть введены в динамическую алгебру. Знание коммутационных формул (1.3.18) позволяет алгебраически построить любой динамический оператор \hat{b} , зависящий не только от \hat{q} и \hat{p} , но также и от \hat{s}_i . Следовательно, динамическая алгебра квантовых операторов \mathcal{D}_Q , как правило, богаче классической алгебры \mathcal{D} , но тем не менее обладает такой же структурой.

1.4. Чистые состояния в квантовой механике.

Бозоны и фермионы

В классической механике описание состояния системы не представляет серьезной проблемы. В заданный момент времени состояние системы полностью определено, если заданы координаты и импульсы всех ее частиц. Эта информация эквивалентна заданию координат одной точки в фазовом пространстве.

В квантовой механике задать состояния подобным образом невозможно. В силу принципа Гейзенберга нельзя задать одновременно импульс и координаты частицы с произвольной точ-

ностью. Самое лучшее, что можно сделать в квантовой механике,— это рассмотреть конфигурационное пространство, т. е. пространство координат (x_1, \dots, x_N) , определяющих положения всех частиц системы (оно составляет «половину» фазового пространства). Состояние системы описывается комплексной волновой функцией $\Psi(x_1, \dots, x_N) \equiv \Psi(x)$.

Если система обладает внутренними степенями свободы, волновая функция зависит и от совокупности квантовых чисел, определяющих эти переменные. Например, в случае системы электронов полная волновая функция имеет вид $\Psi_{\sigma_1 \dots \sigma_N}(x_1, \dots, x_N)$, где $\sigma_i = \pm \frac{1}{2}$. Чтобы не загромождать обозначений, мы, как правило, не будем выписывать соответствующие индексы; исключение составляют те случаи, когда эти переменные имеют непосредственное отношение к рассматриваемой проблеме.

Физически волновая функция интерпретируется как амплитуда вероятности. Иными словами, квадрат ее модуля $|\Psi(x)|^2$ дает плотность вероятности того, что система находится в точке x конфигурационного пространства. В соответствии с законами квантовой механики волновая функция дает максимальную информацию, которую мы можем иметь о системе. В том случае, когда волновая функция известна точно, говорят, что система находится в чистом состоянии. Такой статистический аспект квантовой механики будет вновь рассмотрен в разд. 2.3. Здесь же мы дадим краткий обзор важнейших правил квантомеханического формализма.

Пусть \hat{b} — оператор, соответствующий некоторой наблюдаемой (например, энергии или импульсу). Вообще говоря, в эксперименте нельзя определить численное значение оператора \hat{b} ; единственная величина, которую мы можем указать, — это среднее значение \bar{b} соответствующей динамической величины в этом состоянии. Последнее число представляет собой среднее, возникающее в большом числе экспериментов, осуществляемых в одинаковых условиях над системой, находящейся в состоянии $\Psi(x)$. Выражение для среднего \bar{b} имеет вид

$$\bar{b} = \int dx \Psi^*(x) \hat{b} \Psi(x). \quad (1.4.1)$$

Волновая функция предполагается нормированной:

$$\int dx \Psi^*(x) \Psi(x) = 1. \quad (1.4.2)$$

Эти формулы можно также переписать в более общих и компактных обозначениях Дирака. Если состояние $\Psi(x)$ соответствует кет-вектору $| \rangle$, то формулы (1.4.1) и (1.4.2) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{b} &= \langle | \hat{b} | \rangle, \\ 1 &= \langle | \hat{1} | \rangle = \langle | | \rangle. \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

Существуют, однако, некоторые частные случаи, когда можно сделать точное предсказание. Так обстоит дело, когда система находится в собственном состоянии $|n\rangle$ оператора \hat{b} ; тогда результатом эксперимента с вероятностью, равной единице, является соответствующее собственное значение b_n . В самом деле, используя (1.3.4) и условие нормировки волновой функции, получаем

$$\hat{b} = \langle n | \hat{b} | n \rangle = b_n \langle n | n \rangle = b_n. \quad (1.4.4)$$

В общем случае бывает полезно разложить состояние системы по ортонормированным базисным функциям $\Phi_m(x)$ или $|m\rangle$, образующим гильбертово пространство (в качестве этих функций могут быть выбраны, хотя и не обязательно, собственные функции некоторой конкретной наблюдаемой, например энергии):

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \sum_m c_m \Phi_m(x), \\ | \rangle &= \sum_m c_m | m \rangle. \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

Полнота базисного набора выражается свойством

$$\sum_n \Phi_n^*(x) \Phi_n(y) = \delta(x - y), \quad (1.4.6)$$

а условие ортогональности имеет вид

$$\langle n | m \rangle \equiv \int dx \Phi_n^*(x) \Phi_m(x) = \delta_{n,m}. \quad (1.4.7)$$

Отсюда получаем следующее выражение для коэффициентов разложения:

$$c_n = \langle n | \rangle \equiv \int dx \Phi_n^*(x) \Psi(x). \quad (1.4.8)$$

Кроме того, условие нормировки (1.4.2) дает

$$\sum_n c_n^* c_n \equiv \sum_n \langle n | \rangle \langle | n \rangle = 1. \quad (1.4.9)$$

Теперь выражение (1.4.1) принимает вид

$$\bar{b} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int dx \Phi_m^*(x) \hat{b} \Phi_n(x). \quad (1.4.10)$$

Матричный элемент наблюдаемой \hat{b}_{mn} между состояниями Φ_m и Φ_n определяется как число

$$b_{mn} = \int dx \Phi_m^*(x) \hat{b} \Phi_n(x) \equiv \langle m | \hat{b} | n \rangle. \quad (1.4.11)$$

Теперь среднее значение записывается в виде

$$\bar{b} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n b_{mn} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle m | \hat{b} | n \rangle. \quad (1.4.12)$$

Статистическая механика, как правило, имеет дело с многочастичными системами. Как известно, рассмотрение подобных систем в квантовой механике требует введения постулата, который не использовался до сих пор, а именно *принципа неразличимости тождественных частиц*, принадлежащего Паули. Его можно сформулировать следующим образом.

Волновая функция ансамбля тождественных частиц может быть только симметричной или антисимметричной относительно перестановки любых двух частиц. В соответствии с этим признаком все существующие в природе частицы разделяются на **бозоны** (которым отвечают симметричные волновые функции) и **фермионы** (которым отвечают антисимметричные волновые функции). Если записать волновую функцию в виде $\Psi(\dots, x_k, \dots, x_l, \dots)$, где x_1, \dots, x_N — координаты N частиц, и рассмотреть две частицы k и l , оставив остальные неизменными, то принцип Паули требует, чтобы для каждой пары k, l выполнялось соотношение

$$\Psi(\dots, x_k, \dots, x_l, \dots) = \theta \Psi(\dots, x_l, \dots, x_k, \dots), \quad (1.4.13)$$

где

$$\begin{aligned} \theta &= +1 \text{ для бозонов,} \\ \theta &= -1 \text{ для фермионов.} \end{aligned} \quad (1.4.14)$$

В обоих случаях

$$|\Psi(\dots, x_k, \dots, x_l \dots)|^2 = |\Psi(\dots, x_l, \dots, x_k \dots)|^2; \quad (1.4.15)$$

последнее равенство и означает, что плотность вероятности данной конфигурации не изменяется при перестановках любых двух частиц. Другими словами, частицы невозможно пометить¹⁾.

Вследствие того что эти идеи имеют большое значение в статистической механике, мы дадим здесь обзор методов, которые применяются при рассмотрении двух типов частиц. Предположим, что мы построили все базисные функции одночастичной системы (для точечных частиц ими могут быть плоские волны, для атомов — волновые функции атома водорода и т. д.). Обозначим эти состояния через $\Phi_{m_i}(x_i)$, где m_i — совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние одной частицы и кратко называемых *уровнем* (например, три компоненты импульса и спин). Теперь мы можем записать произвольное N -частичное состояние в виде

¹⁾ Подчеркнем тот факт, что это свойство относится только к тождественным частицам. Например, вероятность того, что электрон будет найден в точке x , а протон — в точке y , отличается от вероятности того, что протон будет найден в точке x и электрон — в точке y . С другой стороны, невозможно отличить конфигурацию с электроном «номер один» в точке x и электроном «номер два» в точке y от конфигурации с электроном «номер два» в точке x и электроном «номер один» в точке y , хотя такое различие и считается вполне законным при классическом описании.

линейной комбинации произведений функций φ_m :

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} c(m_1, \dots, m_N) \varphi_{m_1}(x_1) \varphi_{m_2}(x_2) \dots \\ \dots \varphi_{m_N}(x_N). \quad (1.4.16)$$

Это просто более подробная запись функции (1.4.5). Базисные функции $\varphi_m(x)$ для системы N частиц представлены в виде прямых произведений N одночастичных базисных функций $\varphi_{m_i}(x_i)$. Вообще говоря, функция типа (1.4.16) не удовлетворяет условию (1.4.13). Она будет удовлетворять ему только в том случае, если для каждой пары k, l

$$c(\dots, m_k, \dots, m_l, \dots) = \theta c(\dots, m_l, \dots, m_k, \dots). \quad (1.4.17)$$

Отметим, в частности, что два фермиона не могут находиться на одном и том же уровне:

$$c(\dots, m, \dots, m, \dots) = 0 \text{ (для фермионов).} \quad (1.4.18)$$

Это соответствует более привычной форме *принципа запрета Паули*.

Существование соотношения (1.4.17) ясно указывает на то, что описание при помощи волновой функции (1.4.16) содержит избыточную информацию. Волновая функция (1.4.16) дает ответ на вопрос: «На каком уровне находится частица 1, частица 2 и т. д.?» Но, как вытекает из принципа неразличимости, такой вопросшен смысла. Вместо этого нам следует поставить вопрос следующим образом: «Сколько частиц находится на уровне m_1 , на уровне m_2 и т. д.?» Итак, в квантовой многочастичной задаче естественными переменными являются числа *заполнения* n_m , указывающие число частиц, занимающих уровень m (например, число частиц с импульсом $\hbar k$). Легко найти связь между двумя представлениями. В самом деле, плотность вероятности $|c(n_1, n_2, \dots)|^2$ того, что n_1 частиц будут находиться на уровне 1, n_2 — на уровне 2 и т. д., равна сумме вероятностей конфигураций, получающихся из данной конфигурации путем всех перестановок частиц 1, 2, ..., N , совместимых с нашим требованием:

$$|c(n_1, \dots, n_i, \dots)|^2 = \sum |c(m_1, \dots, m_N)|^2.$$

Но в силу соотношения (1.4.17) все члены в правой части этого равенства равны друг другу; с другой стороны, существует $N! / \prod_i (n_i!)$ способов распределения N частиц по занятым уровням, и поэтому

$$|c(n_1, \dots, n_i, \dots)|^2 = \left(\frac{N!}{\prod_i (n_i!)} \right) |c(m_1, \dots, m_N)|^2. \quad (1.4.19)$$

Это соотношение, справедливое как для бозонов, так и для фермионов, позволяет преобразовать старые выражения к представлению чисел заполнения.

Представление чисел заполнения называется также *представлением вторичного квантования*. Отметим, что во всех интересных случаях оно содержит бесконечное число переменных, ибо для каждой частицы существует бесконечное число разрешенных уровней m (например, разрешенные значения импульса, атомных состояний и т. д.). Однако в каждом состоянии N -частичной системы отлично от нуля лишь конечное число переменных n_m , так как очевидно, что

$$\sum_m n_m = N. \quad (1.4.20)$$

1.5. Формализм вторичного квантования

Теперь разработаем формализм, который наиболее удобен для описания больших квантовых систем. Он обладает тем преимуществом, что содержит в очень простой форме все «квантовостатистические» эффекты, возникающие из требований бозе- и ферми-симметрии. Два случая будут рассмотрены по отдельности.

A. БОЗОНЫ

Явное преобразование уравнения Шредингера к представлению чисел заполнения можно осуществить непосредственно, используя соотношение (1.4.19). Это преобразование мы предполагаем выполнить читателю в качестве упражнения, а сами воспользуемся более интуитивным методом.

Начнем с уравнения Шредингера

$$i\hbar\partial_t\Psi(x_1, \dots, x_N; t) = \hat{H}\Psi(x_1, \dots, x_N; t). \quad (1.5.1)$$

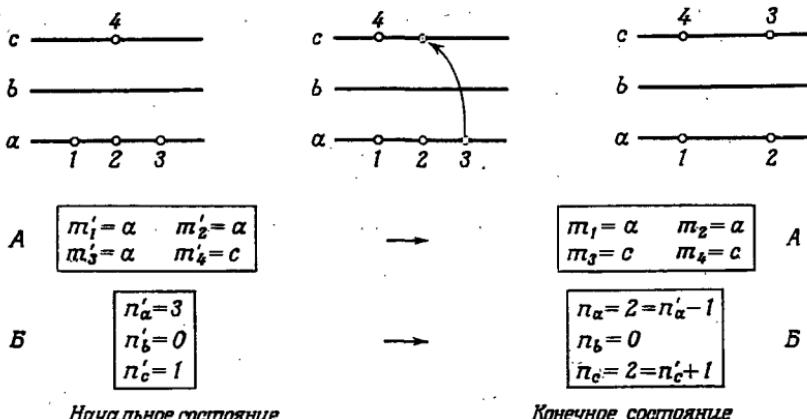
Чтобы упростить рассуждения, предположим, что \hat{H} является суммой одночастичных гамильтонианов:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{h}^{(j)}, \quad (1.5.2)$$

где оператор $\hat{h}^{(j)}$ действует только на x_j . Разложим состояние многобозонной системы в соответствии с (1.4.16). Матричные элементы конкретного гамильтониана (1.5.2) обладают следующим очевидным свойством:

$$\langle m_1, \dots, m_N | \hat{H} | m'_1, \dots, m'_N \rangle =$$

$$= \sum_{j=1}^N \langle m_j | \hat{h}^{(j)} | m'_j \rangle \cdot \prod_{\substack{r=1 \\ (r \neq j)}}^N \delta_{m_r, m'_r}. \quad (1.5.3)$$



Фиг. 1.5.1. Описание перехода в обычной квантовой механике (A) и в формализме вторичного квантования (B).

Уравнение Шредингера (1.5.1) преобразуется стандартным способом в уравнение для коэффициентов c (m_1, \dots, m_N):

$$i\hbar\partial_t c(m_1, \dots, m_N; t) =$$

$$= \sum_{j=1}^N \sum_{m'_j} \langle m_j | \hat{h}^{(j)} | m'_j \rangle c(m_1, \dots, m'_j, \dots, m_N; t). \quad (1.5.4)$$

Интерпретация правой части хорошо известна. Одночастичный гамильтониан определяет переходы частицы j с уровня m'_j на уровень m_j , а эволюция во времени определяется суммой всевозможных переходов этого типа. Амплитуда вероятности каждого перехода представляет собой матричный элемент гамильтониана.

Теперь можно выразить ту же мысль, пользуясь представлением чисел заполнения (фиг. 1.5.1). До перехода имелось $n'_{m'_j}$ частиц на уровне m'_j и n_{m_j} частиц на уровне m_j . После перехода число частиц на уровне m'_j стало равным $n'_{m'_j} - 1$, а на уровне m_j — равным $n'_{m_j} + 1$. Этот процесс можно изобразить как *уничтожение* частицы на уровне m'_j и *рождение* частицы на уровне m_j .

Нетрудно видеть, что любой квантовомеханический процесс можно описать в терминах уничтожения и рождения частиц. Следовательно, основные операторы формализма вторичного квантования как раз и должны осуществлять эти операции. Определим эти операторы формально.

Прежде всего введем полную ортонормированную систему волновых функций $\Phi(\dots, n_m, \dots)$, характеризующихся опре-

деленными значениями чисел заполнения и обладающих следующим свойством:

$$(\varphi(\dots, n_m, \dots), \varphi(\dots, n'_m, \dots)) = \prod_m \delta_{n_m, n'_m}, \quad (1.5.5)$$

где (φ, φ') — надлежащим образом определенное скалярное произведение. Теперь *оператор уничтожения* a_m определяется как¹⁾

$$a_m \varphi(\dots, n_m, \dots) = (n_m)^{1/2} \varphi(\dots, n_m - 1, \dots). \quad (\text{Б}) \quad (1.5.6)$$

Аналогично вводится *оператор рождения* a_m^\dagger :

$$a_m^\dagger \varphi(\dots, n_m, \dots) = (n_m + 1)^{1/2} \varphi(\dots, n_m + 1, \dots). \quad (\text{Б}) \quad (1.5.7)$$

Разумеется, для каждого уровня существует пара таких операторов. Легко проверить, что эти операторы эрмитово сопряжены друг другу:

$$\begin{aligned} (\varphi(\dots, n_m, \dots), a_m \varphi(\dots, n_m + 1, \dots)) &= \\ &= (a_m^\dagger \varphi(\dots, n_m, \dots), \varphi(\dots, n_m + 1, \dots)). \end{aligned} \quad (1.5.8)$$

Теперь легко видеть, что в соответствии с нашими рассуждениями оператор Гамильтона должен иметь вид

$$H = \sum_{m, m'} \langle m | \hat{h} | m' \rangle a_m^\dagger a_{m'}. \quad (1.5.9)$$

Этот оператор определяет необходимые переходы с правильными амплитудами вероятностей. Ясно, что индекс частицы j должен быть опущен, так как частицы больше не имеют собственных номеров. В представлении вторичного квантования операторы будут обозначаться рубленым полукирным шрифтом (a, b и т. д.).

Ясно, что операторы a_m, a_m^\dagger неэрмитовы; следовательно, они не представляют наблюдаемых динамических функций. Однако из них можно построить эрмитовы операторы, взяв их определенные комбинации, как это только что было сделано для гамильтониана. Основным оператором этого типа является $a_m^\dagger a_m$. Из определений (1.5.6) и (1.5.7) вытекает, что

$$a_m^\dagger a_m \varphi(\dots, n_m, \dots) = n_m \varphi(\dots, n_m, \dots). \quad (1.5.10)$$

Следовательно, оператор $a_m^\dagger a_m$ можно интерпретировать как *оператор числа частиц*: его собственными функциями являются состояния с определенным числом частиц, а собственными значениями — числа заполнения, т. е. бесконечная совокупность неотрицательных целых чисел n_m .

¹⁾ Все уравнения этого раздела, отмеченные символом (Б) или (Ф), справедливы соответственно *только* для бозонов или фермионов. Уравнения, не отмеченные этими символами, справедливы в обоих случаях (см. ниже).

Заметим, что в системе с заданным конечным числом частиц N сумма операторов чисел заполнения по всем уровням m есть скалярная величина:

$$\sum_m a_m^\dagger a_m = N. \quad (1.5.11)$$

Это равенство выражает постоянство полного числа частиц и эквивалентно равенству (1.4.20).

Из определений (1.5.6), (1.5.7) получаем также

$$a_m a_m^\dagger \Phi(\dots, n_m, \dots) = (n_m + 1) \Phi(\dots, n_m, \dots). \quad (1.5.12)$$

Следовательно, операторы a_m , a_m^\dagger не коммутируют друг с другом. Легко вывести следующие фундаментальные соотношения:

$$\begin{aligned} [a_m, a_{m'}]_- &= 0, \\ [a_m^\dagger, a_{m'}^\dagger]_- &= 0, \\ [a_m, a_{m'}^\dagger]_- &= \delta_{m, m'}. \end{aligned} \quad (\text{Б}) \quad (1.5.13)$$

Напомним, что скобки обозначают коммутатор: $[a, b]_- = ab - ba$. Из определения (1.5.6) следует, что если мы имеем состояние $\Phi(\dots, n_m, \dots)$ и применим к нему оператор уничтожения, то получим собственное состояние $\Phi(\dots, n_m - 1, \dots)$. Ясно, что этот процесс нельзя продолжать до бесконечности, так как в противном случае мы получили бы состояния с отрицательными числами заполнения. Следовательно, существует *вакуумное состояние* $\Phi(0, \dots, 0 \dots) \equiv \Phi_0$, в котором все уровни свободны. Применяя к этому состоянию любой оператор a_m , в соответствии с (1.5.6) получаем нулевое собственное значение

$$a_m \Phi_0 = 0 \quad \text{для всех } m. \quad (1.5.14)$$

Действуя в обратном направлении, мы можем систематически построить базис $\Phi(\dots, n_m, \dots)$, последовательно применяя к Φ_0 операторы рождения. Итак,

$$a_m^\dagger \Phi_0$$

есть одночастичное собственное состояние, нормированное надлежащим образом. Аналогично

$$a_m^\dagger a_{m'}^\dagger \Phi_0$$

есть двухчастичное собственное состояние. Из коммутационных соотношений (1.5.13) следует, что это состояние автоматически оказывается симметричным относительно перестановки m и m' . Из тех же соотношений видно, что ничто не препятствует нам поместить сколько угодно частиц на уровень m . Например,

$$(\sqrt{2})^{-1} a_m^\dagger a_{m'}^\dagger \Phi_0$$

является состоянием с двумя частицами на уровне m . Множитель $(\sqrt{2})^{-1}$ обеспечивает его правильную нормировку. Итак, конструируя таким способом многочастичные состояния, мы автоматически получаем правильные волновые функции бозонов. Наиболее общая волновая функция подобного типа имеет вид

$$\Psi = c_0 \Phi_0 + \sum_m c_m a_m^\dagger \Phi_0 + \sum_m \sum_{m'} (n_m! n_{m'}!)^{-1/2} c_{mm'} a_m^\dagger a_{m'}^\dagger \Phi_0 + \dots . \quad (1.5.15)$$

Это представление волновых функций называется *представлением Фока* — по имени ученого, впервые его предложившего.

В состоянии, подобном (1.5.15), полное число частиц не определено и обладает квантовомеханической неопределенностью, т. е. флюктуирует. Следовательно, такое представление особенно удобно в тех задачах, в которых частицы могут рождаться или уничтожаться в результате взаимодействий. В частности, это относится к частицам, связанным с полями, например фотонам, фононам и т. п. Когда мы изучаем материальные частицы, участвующие в процессах, не разрушающих их индивидуальности (т. е. исключаем слабые или сильные ядерные взаимодействия или химические реакции), полное число частиц сохраняется в процессе взаимодействий. В этом случае разрешенные состояния имеют вид

$$\Psi = \sum_{m_1} \dots \sum_{m_N} \left[\prod_i n_{m_i}! \right]^{-1/2} c_{m_1} \dots c_{m_N} a_{m_1}^\dagger a_{m_2}^\dagger \dots a_{m_N}^\dagger \Phi_0. \quad (1.5.16)$$

Разумеется, некоторые из чисел m_i могут быть одинаковыми (т. е. не обязательно $n_{m_i} = 0, 1$).

Рассмотрим теперь операторы, представляющие в данном формализме динамические функции. Пример с простым гамильтонианом, рассмотренный выше, ни в коем случае не является исключительным. Всякий оператор вызывает переходы некоторого числа частиц с одного уровня на другой. Другими словами, он уничтожает некоторое число частиц на одних уровнях и рождает их на других; амплитуда вероятности такого процесса равна матричному элементу оператора, взятому между соответствующими состояниями. Следовательно, общая форма подобного оператора, относящегося к n частицам, такова:

$$\begin{aligned} b^{(n)} = (n!)^{-1} \sum_{m_1} \dots \sum_{m_n} \sum_{m'_1} \dots \sum_{m'_n} & \sum_i \langle m_1, \dots, m_n | \hat{b}^{(n)} | m'_1, \dots, m'_n \rangle \times \\ & \times a_{m_1}^\dagger \dots a_{m_n}^\dagger a_{m'_1}^\dagger \dots a_{m'_n}^\dagger. \end{aligned} \quad (1.5.17)$$

Здесь $\langle m | \hat{b}^{(n)} | m' \rangle$ — матричный элемент оператора $\hat{b}^{(n)}$ в обычном представлении (т. е. в представлении, рассмотренном в разд. 1.3). Множитель $(n!)^{-1}$ обеспечивает удобную нормировку всего выражения.

Необходимо сделать замечание, касающееся порядка, в котором в подобных выражениях записываются (некоммутирующие) операторы. Мы условимся, что все операторы рождения и уничтожения должны быть упорядочены в виде *нормального произведения*¹⁾. Последнее определяется следующим образом:

В нормальном произведении все операторы рождения a^\dagger стоят левее всех операторов уничтожения a . Кроме того, операторы рождения расположены (слева направо) в обратном порядке по отношению к соответствующим операторам уничтожения²⁾. Нормальное произведение обозначается символом $(:\prod_j a_j^\dagger a_j:)$.

Приведем типичный пример нормального упорядочения:

$$:\prod_{j=1}^3 a_j^\dagger a_j: = a_3^\dagger a_2^\dagger a_1^\dagger a_1 a_2 a_3.$$

Ясно, что, используя коммутационные соотношения (1.5.13), можно представить любое произведение операторов a , a^\dagger в виде линейной комбинации нормальных произведений. Например,

$$a_1^\dagger a_1 a_2 a_2^\dagger a_1^\dagger a_1 = a_2^\dagger a_1^\dagger a_1^\dagger a_1 a_2 + a_2^\dagger a_1^\dagger a_1 a_2 + a_1^\dagger a_1^\dagger a_1 a_1 + a_1^\dagger a_1. \quad (\text{Б})$$

Теперь введем другое представление формализма вторичного квантования, полезное в некоторых задачах. В ряде случаев в качестве квантовых чисел m_i , характеризующих «уровни» частиц, могут быть выбраны просто их координаты x_i . Следовательно, вводя «квантованные волновые функции»

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_m a_m \varphi_m(x), \\ \psi^\dagger(x) &= \sum_m a_m^\dagger \varphi_m^*(x), \end{aligned} \quad (1.5.18)$$

мы переходим к *координатному представлению*. Эти объекты являются *операторами* в пространстве чисел заполнения. Их интерпретация ясна из определения: оператор $\psi(x)$ уничтожает частицу в точке x (каков бы ни был уровень m); аналогично оператор $\psi^\dagger(x)$ рождает частицу в точке x .

Используя свойство ортогональности базисных функций $\varphi_m(x)$ [см. (1.4.7)], можно обратить соотношения (1.5.18):

$$\begin{aligned} a_m &= \int dx \psi(x) \varphi_m^*(x), \\ a_m^\dagger &= \int dx \psi^\dagger(x) \varphi_m(x). \end{aligned} \quad (1.5.19)$$

¹⁾ Заметим, что в этом случае правило Бейля неприменимо. В самом деле, операторы a^\dagger , a не могут играть роль операторов \hat{q} , \hat{p} , так как первые неэргитовы и их коммутационные соотношения отличаются от (1.3.3).

²⁾ Второе указание несущественно в случае бозонов, так как операторы a^\dagger коммутируют друг с другом (равно как и операторы a). Это правило, однако, существенно для фермионов (см. ниже).

Легко видеть, что в силу коммутационных соотношений (1.5.13) аналогичным соотношениям удовлетворяют операторы ψ и ψ^\dagger . Например,

$$[\psi(x), \psi^\dagger(x')]_- = \sum_m \sum_{m'} [\mathbf{a}_m, \mathbf{a}_{m'}^\dagger]_- \varphi_m(x) \varphi_{m'}^*(x') = \\ = \sum_m \sum_{m'} \delta_{m, m'} \varphi_m(x) \varphi_{m'}^*(x') = \delta(x - x'), \quad (B)$$

где было использовано условие полноты (1.4.6). Таким образом, имеем

$$[\psi(x), \psi(x')]_- = 0, \\ [\psi^\dagger(x), \psi^\dagger(x')]_- = 0, \quad (B) \quad (1.5.20) \\ [\psi(x), \psi^\dagger(x')]_- = \delta(x - x').$$

Отметим, что вместо δ -символа Кронекера, входившего в коммутационные соотношения (1.5.13), здесь фигурирует δ -функция Дирака, ибо координата x — непрерывная переменная.

Оператор $\psi^\dagger(x)\psi(x)$ и в этом случае можно интерпретировать как число частиц в точке x , а полное число частиц N по аналогии с (1.5.11) запишется в виде

$$\int dx \psi^\dagger(x) \psi(x) = N. \quad (1.5.21)$$

Подставим теперь формулы (1.5.19) и (1.4.11) в (1.5.17):

$$b^{(n)} = (n!)^{-1} \sum_{m_1} \dots \sum_{m_n} \sum_{m'_1} \dots \sum_{m'_n} \int dx_1 \dots \int dx_n \int d\xi'_1 \dots \int d\xi'_n \times \\ \times \int d\xi_1 \dots \int d\xi_n [\varphi_{m_1}^*(\xi_1) \dots \varphi_{m_n}^*(\xi_n) \hat{b}_{(\xi)}^{(n)} \varphi_{m'_1}(\xi_1) \dots \varphi_{m'_n}(\xi_n)] \times \\ \times [\varphi_{m_1}(x_1) \dots \varphi_{m_n}(x_n) \psi^\dagger(x_1) \dots \psi^\dagger(x_n)] \times \\ \times [\varphi_{m'_1}^*(x'_n) \dots \varphi_{m'_n}^*(x'_1) \psi(x'_n) \dots \psi(x'_1)].$$

(Обозначение $\hat{b}_{(\xi)}^{(n)}$ введено для того, чтобы подчеркнуть, что оператор $\hat{b}^{(n)}$ действует на переменные ξ .)

С помощью условия полноты (1.4.6) нетрудно выполнить суммирование по m_i и m'_i и затем использовать получившиеся δ -функции для проведения интегрирования по ξ_i и x'_i . В результате получаем

$$b^{(n)} = (n!)^{-1} \int dx_1 \dots dx_n \psi^\dagger(x_1) \dots \psi^\dagger(x_n) \hat{b}^{(n)} \psi(x_n) \dots \psi(x_1), \quad (1.5.22)$$

где «обычный» оператор $\hat{b}^{(n)}$ действует на переменные x , расположенные справа от него. Итак, у нас имеется красивая и компактная форма записи любого n -частичного оператора $b^{(n)}$.

Рассмотрим теперь важный частный случай связи между операторами ψ^\dagger и a^\dagger , когда базисными функциями $\varphi_m(x)$ являются плоские волны, нумеруемые непрерывным волновым вектором \mathbf{k} :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(x) = (8\pi^3)^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (1.5.23)$$

Этот базис соответствует *импульсному представлению* для системы частиц, находящейся в бесконечно большом объеме. Ввиду важности этого случая мы приведем здесь соответствующие основные формулы. Единственное несущественное отличие от предыдущих формул возникает из-за непрерывности волнового вектора \mathbf{k} , заменяющего индекс m . Следовательно, вместо формул (1.5.18) имеем

$$\begin{aligned} \psi(x) &= (8\pi^3)^{-1/2} \int d\mathbf{k} a(\hbar\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \\ \psi^\dagger(x) &= (8\pi^3)^{-1/2} \int d\mathbf{k} a^\dagger(\hbar\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \end{aligned} \quad (1.5.24)$$

Для удобства мы записали аргумент операторов рождения и уничтожения a^\dagger , а в виде $\hbar\mathbf{k}$; эта величина имеет размерность импульса. Коммутационные соотношения, которым подчиняются операторы a^\dagger , a , немного отличаются от (1.5.13), так как δ -символ Кронекера заменяется δ -функцией Дирака:

$$\begin{aligned} [a(\hbar\mathbf{k}), a(\hbar\mathbf{k}')]_- &= 0, \\ [a^\dagger(\hbar\mathbf{k}), a^\dagger(\hbar\mathbf{k}')]_- &= 0, \\ [a(\hbar\mathbf{k}), a^\dagger(\hbar\mathbf{k}')]_- &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (\text{Б}) \quad (1.5.25)$$

Б. ФЕРМИОНЫ

Весьма заманчиво сформулировать также и многофермионную задачу в представлении чисел заполнения. Ясно, что изложенный выше формализм не пригоден для этой цели, так как его структура определяется бозонной симметрией. Однако положение облегчается тем, что модификация, по-видимому, должна быть несущественной. В качестве пробной попытки рассмотрим формулы (1.5.13) и заменим все знаки «минус» на «плюс»:

$$\begin{aligned} [a_m, a_{m'}]_+ &= 0, \\ [a_m^\dagger, a_{m'}^\dagger]_+ &= 0, \\ [a_m, a_{m'}^\dagger]_+ &= \delta_{m, m'}. \end{aligned} \quad (\Phi) \quad (1.5.26)$$

Здесь $[a, b]_+ \equiv ab + ba$ — антикоммутатор операторов a и b . Если сохранить интерпретацию в терминах операторов рождения и уничтожения, то можно видеть, что эти объекты обладают странными алгебраическими свойствами, которые тем не менее как раз и необходимы для описания фермионов.

Прежде всего мы видим, что

$$\mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m^\dagger \Phi(\dots, n_m, \dots) = \mathbf{a}_m \mathbf{a}_m \Phi(\dots, n_m, \dots) = 0. \quad (\Phi) \quad (1.5.27)$$

Следовательно, невозможно ни родить, ни уничтожить две частицы на одном уровне. Таким образом, числа заполнения каждого уровня могут принимать лишь значения 0 или 1. В этом можно также убедиться, замечая, что оператор числа частиц $N_m = \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m$ обладает следующим свойством:

$$N_m^2 = \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m = -\mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m \mathbf{a}_m + \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m = \mathbf{a}_m^\dagger \mathbf{a}_m = N_m. \quad (\Phi) \quad (1.5.28)$$

Равенство $N_m^2 = N_m$ действительно может выполняться лишь для операторов 0 и 1.

В этом случае можно снова определить вакуумное состояние Φ_0 уравнением (1.5.14), а полную ортонормированную совокупность собственных функций операторов чисел заполнения — выражениями (1.5.15) или (1.5.16). Однако ясно, что теперь перестановка двух уровней приводит к изменению знака. Отсюда следует, что явные представления (1.5.6) и (1.5.7) неверны: они не удовлетворяют соотношениям (1.5.26). Чтобы получить аналогичные представления, мы должны сначала условиться о некотором естественном (но в остальном произвольном) упорядочении одночастичных уровней:

$$m_1 < m_2 < \dots < m_n < \dots \quad (1.5.29)$$

Лишь приняв подобное соглашение, можно добиться определенности знака волновой функции. Теперь определим *оператор уничтожения*

$$\mathbf{a}_m \Phi(\dots, n_m, \dots) = (-1)^{s_m} n_m \Phi(\dots, n_m - 1, \dots) \quad (\Phi) \quad (1.5.30)$$

и *оператор рождения*

$$\mathbf{a}_m^\dagger \Phi(\dots, n_m, \dots) = (-1)^{s_m} (1 - n_m) \Phi(\dots, n_m + 1, \dots). \quad (\Phi) \quad (1.5.31)$$

В этих выражениях s_m — число занятых уровней, лежащих ниже уровня m :

$$s_m = \sum_{j=m+1}^m n_j. \quad (1.5.32)$$

В силу условия (1.5.29) это число имеет определенное значение.

Теперь мы ясно видим, что частица может быть удалена только с занятого уровня и введена только на свободный уровень. Из-за правила знаков [которое необходимо для того, чтобы обеспечить справедливость формул (1.5.26)] случай фермионов более сложен, чем бозонный случай. Это означает, что операторы \mathbf{a}_m^\dagger , \mathbf{a}_n^\dagger при $m \neq n$ не являются независимыми, как это имеет место в случае бозонов (в котором эти операторы коммутируют). Результат их

действия на данное состояние зависит от чисел заполнения всех нижележащих уровней. Однако мы увидим, что на практике это усложнение несерьезно. Действительно, как правило, мы не будем применять явные представления (1.5.6), (1.5.7) и (1.5.30), (1.5.31); значительно проще работать непосредственно с самими операторами a^\dagger , a , пользуясь соответствующими коммутационными или антисимметрическими соотношениями, а не явным видом их матричных элементов в представлении чисел заполнения.

Большая часть формул (все, не отмеченные значками «Б» или «Ф») применима и к фермионам, и к бозонам. Формулы (1.5.13) и (1.5.26) можно объединить:

$$\begin{aligned} [a_m, a_{m'}]_0 &\equiv a_m a_{m'} - \theta a_{m'} a_m = 0, \\ [a_m^\dagger, a_{m'}^\dagger]_0 &= 0, \\ [a_m, a_{m'}^\dagger]_0 &= \delta_{m, m'}. \end{aligned} \quad (1.5.33)$$

Величина θ определена в (1.4.14). В импульсном представлении с непрерывным волновым вектором \mathbf{x} формулы (1.5.25) записываются в обобщенном виде:

$$\begin{aligned} [a(\hbar\mathbf{x}), a(\hbar\mathbf{x}')]_0 &= 0, \\ [a^\dagger(\hbar\mathbf{x}), a^\dagger(\hbar\mathbf{x}')]_0 &= 0, \\ [a(\hbar\mathbf{x}), a^\dagger(\hbar\mathbf{x}')]_0 &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (1.5.34)$$

Аналогично (1.5.20) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}')]_0 &= 0, \\ [\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')]_0 &= 0, \\ [\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')]_0 &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (1.5.35)$$

Нетрудно ввести этот формализм в общую схему, разработанную в разд. 1.3. Мы уже приводили основные операции динамической алгебры \mathcal{D}_Q [см. (1.3.12)]. Их перевод на язык вторичного квантования как раз и заключается в том, что каждому обычному оператору \hat{b} ставится в соответствие оператор b , определенный соотношениями (1.5.17) или (1.5.22). В частности, скобка Ли алгебры \mathcal{D}_Q по-прежнему определяется как умноженный на $(i\hbar)^{-1}$ коммутатор ¹.

Краткая библиография

1.2. Наилучшим и самым современным изложением классической механики, и в частности гамильтоновой динамики, остается книга Goldstein H., Classical Mechanics, Addison-Wesley, Cambridge, Mass., 1953. (Имеется перевод: Г. Голдстейн, Классическая механика, Гостехиздат, М., 1957.)

¹) Для начинающих укажем, что динамика определяется коммутатором как для бозонов, так и для фермионов. Антисимметрический коммутатор не обладает необходимыми свойствами скобки Ли.

Замечательный обзор классической механики с точки зрения ее алгебраической и теоретико-групповой структуры опубликован, к сожалению, только в виде отчета

Sudarshan E. C. G., Principles of Classical Dynamics, Report NYO-10250, Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, 1963.

Тот же круг вопросов рассматривается в более доступном обзоре

Sudarshan E. C. G., Lectures in Theoretical Physics, Brandeis Summer Institute (1961), Benjamin, New York, 1962.

Очень важное значение имеет работа по гамильтоновой динамике с выходом на релятивистские задачи

Dirac P. A. M., Rev. Mod. Phys., 21, 392 (1949).

1.3. Разумеется, существует большое число книг по квантовой механике, и здесь невозможно все их перечислить. Наилучшей для глубокого изучения квантовой механики по прошествии сорока лет остается книга

Dirac P. A. M., The Principles of Quantum Mechanics (1st ed., 1930), 4th ed., Clarendon, Oxford, 1958. (Имеется перевод: *П. А. М. Дирак*, Принципы квантовой механики, Физматгиз, 1960.), а также книга того же автора

Dirac P. A. M., Lectures on Quantum Mechanics, New York, 1964. (Имеется перевод: *П. Дирак*, Лекции по квантовой механике, «Мир», М., 1968.)

К числу очень хороших более современных и исчерпывающих книг относятся

Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1949. (Имеется перевод: *Л. Шифф*, Квантовая механика, ИЛ, М., 1957.)

Messiah A., Mécanique Quantique, Dunod, Paris, 1959. (Английский перевод: Quantum Mechanics, North Holland, Amsterdam, 1961.)

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.

Bloch F., Zs. Phys., 74, 295 (4) (1932).

Вейлевское правило соответствия было введено в книге

Weyl H., Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2nd. ed., Hirzel, Leipzig, 1931. (Английский перевод: The Theory of Groups and Quantum Mechanics, Dover, New York, no date.)

1.4, 1.5. Очень ясное, хотя и старое изложение формализма вторичного квантования содержится в статье

Fock V. A., Zs. Phys., 75, 622 (1932).

Этот метод излагается также в книгах Дирака и Ландау и Лифшица, указанных выше. Интересный материал, ориентированный на статистическую физику, содержится в книге

de Boer J., Construction Operator Formalism in Many-Particle Systems, в кн. Studies in Statistical Mechanics, vol. 3, ed. J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, North Holland, Amsterdam, 1965.

Боголюбов Н. Н., Лекции по квантовой статистике, Избранные труды, т. II, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 287—493.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ АНСАМБЛИ

2.1. Макроскопическая и микроскопическая физика

В повседневной жизни мы окружены объектами, размеры которых сравнимы с нашими естественными мерами длины или превышают их: деревья, река, скрипка, магнит, двигатель внутреннего сгорания и т. д. Такие *макроскопические объекты* непосредственно воздействуют на наши чувства и поэтому прежде всего были подвергнуты систематическому изучению. К концу XVIII в. физика изучала только макроскопические объекты. Достаточно активное исследование макроскопических объектов продолжается и в наше время, после того коренного переворота в представлениях, к описанию которого мы сейчас перейдем.

Результаты экспериментальных работ, проводившихся на протяжении не одного столетия, к настоящему времени сведены в несколько четко разработанных теорий, охватывающих всю макроскопическую физику с такими разделами, как механика жидкости, теория упругости, термодинамика, электромагнетизм, акустика. Такие теории описывают любые воспринимаемые нами объекты в рамках привычной для нас схемы четырехмерного пространства-времени, поскольку нам нужно знать, что происходит в каждой точке пространства в каждый момент времени.

Абстрагируясь от наших непосредственных ощущений, в этих теориях и вещество, и энергию рассматривают как *непрерывные величины*. При таком подходе естественно использовать для математического представления физических величин *непрерывные или кусочно-непрерывные функции*¹⁾ $B(x, t)$ *пространственных координат* x и *времени* t . Такие непрерывные функции, описывающие физические величины, называются *полями*; их поведение в пространстве-времени подчиняется дифференциальным уравнениям в частных производных или интегродифференциальным уравнениям.

Эта физическая картина испытала глубочайшие перемены на протяжении XIX и XX столетий — период, когда возникла и прочно встала на ноги атомная физика. В итоге стало ясно, что непре-

¹⁾ Кусочно-непрерывными функциями приходится, например, описывать жидкость в сосуде или границы раздела между разными жидкостями. Тогда границам соответствуют локальные разрывы, резко разделяющие области, различающиеся по свойствам.

рывность вещества и энергии — это не более чем иллюзия и что на расстояниях порядка 10^{-7} см и менее мы можем наблюдать лишь совокупность огромного числа отдельных частиц, движение которых определяется силами взаимодействия. Следовательно, для описания процессов в рамках *микроскопической физики* естественно использовать динамику многих тел; при этом мы либо считаем отдельные тела точечными частицами, либо принимаем, что их размеры очень малы и они обладают лишь небольшим числом внутренних степеней свободы. Фундаментальными законами движения таких частиц являются законы квантовой механики, хотя для многих задач весьма удовлетворительным приближением служит классическая механика.

В настоящее время совершенно ясно, что законы макроскопической физики очень хорошо описывают макроскопические явления, а законы микроскопической физики адекватно описывают атомно-молекулярные явления. Столь же ясно, что наблюдаемые нами макроскопические свойства представляют собой проявление на нашем уровне обусловливающих их микроскопических атомных процессов. При столь различном характере описания природы на двух разных уровнях возникает необходимость в том, чтобы вывести законы макроскопической физики, оперирующей непрерывными величинами, из рассмотрения микроскопической эволюции совокупности дискретных частиц. *Статистическая механика* образует именно такой «мост» между упомянутыми двумя уровнями описания.

Эта наука по необходимости имеет дело с весьма сложными системами, состоящими из огромного числа частиц. Раньше нередко высказывалось утверждение, что статистическую механику пришлось придумать для того, чтобы скрыть нашу неспособность решать динамические задачи на начальные значения для столь сложных случаев. Однако в наши дни такое утверждение звучит недостаточно убедительно. Действительно, современные ЭВМ позволяют детально исследовать молекулярную динамику систем, состоящих из 1000 и более частиц. Такие модели уже могут воспроизвести ряд свойств реальных макроскопических тел. Важно подчеркнуть, что даже если бы существовала идеальная ЭВМ, способная решить задачу с начальными значениями для системы из 10^{23} частиц, полученное решение само по себе не помогло бы ответить на вопросы, поставленные макроскопической физикой.

Обсудим следующий простой, но важный пример. Фундаментальной динамической величиной является *энергия* системы. Исходя из нее, можно ввести понятие *плотности энергии*. Для этого рассмотрим количество энергии в единице объема для малого элемента в окрестности точки x и перейдем к пределу бесконечно малого элемента объема. Сам смысл плотности энергии, однако, совершенно различен в микроскопической и макроскопической

физике. В первом случае плотность энергии является функцией координат и импульсов индивидуальных частиц. Вследствие движения частиц плотность энергии в окрестности данной точки x представляет собою функцию времени, испытывающую сильные и нерегулярные флуктуации. В гидродинамике, наоборот, понятие плотности энергии связано с малым элементом жидкости. Здесь плотность энергии является совершенно гладкой, как правило, непрерывной функцией пространственных координат. Скорость ее изменения во времени зависит лишь от небольшого числа других макроскопических функций, таких, как распределение плотности и скорости. Такое описание совершенно отлично от микроскопического; однако основополагающее физическое понятие плотности энергии одинаково в обоих случаях. Следовательно, нам необходимо только сформулировать *правило соответствия*, которое позволяло бы установить однозначную связь между макроскопическими величинами и всеми возможными микроскопическими динамическими функциями. Сама по себе механика не содержит такого правила соответствия: на данном этапе в игру должен включиться *постулат*.

Теперь рассмотрим очень простой макроскопический эксперимент. Возьмем металлический стержень, начальное состояние которого характеризуется тем, что температура стержня линейно меняется от одного конца к другому. Представим этот стержень самому себе и будем фиксировать изменение температуры как функцию времени в некоторой заданной точке. Из опыта известно, что если многократно повторять указанный эксперимент при одинаковых начальных условиях, то получаются превосходно воспроизводимые результаты. Это показывает, что задания начального распределения температуры достаточно для полного макроскопического описания задачи.

С другой стороны, если рассматривать упомянутый металлический стержень как некоторую классическую совокупность атомов, то станет совершенно очевидным, что простое задание линейного распределения температуры ни в коей мере не определяет однозначные механические начальные условия. Действительно, с заданным макроскопическим условием одинаково хорошо совместимо необозримо большое число микроскопических конфигураций. Если данный эксперимент повторять несколько раз, как указано выше, то исходные микроскопические конфигурации атомов каждый раз с подавляющей вероятностью будут различными. Тем не менее опыт показывает, что наблюдаемые на макроскопическом уровне явления нечувствительны к этим различиям. Все механические начальные условия, совместимые с данными макроскопическими условиями, в определенном смысле эквивалентны, поэтому их следует рассматривать как равноправные. Один из способов математического выражения данной идеи заключается в том,

что всем возможным состояниям рассматриваемой системы в начальный момент времени приписывается определенный *вес*. Например, можно было бы приписать нулевой вес всем состояниям, несовместимым с макроскопическими условиями, а всем состояниям, совместимым с ними,— одинаковый вес. Затем возникает искушение определить макроскопическую величину (скажем, энергию) как среднее значение микроскопических величин, вычисленное по всем состояниям динамической системы, взятым с соответствующим весом, как уже говорилось выше. Ясно, что, в какой бы исходной конфигурации, совместимой с макроскопическими условиями, ни находилась система, при такой процедуре мы получим одни и те же значения макроскопических величин. Таким образом объясняется воспроизводимость результатов макроскопических экспериментов.

Теперь можно спросить: в какой мере такая теория способна делать какие-либо предсказания? Ясно, что невоизможно требовать от нее сколько-нибудь детального предсказания результата любого заданного эксперимента. Самое большее можно надеяться на то, что *такой формализм будет предсказывать усредненный результат большого числа экспериментов, выполненных при одинаковых условиях*. Не следует исключать возможности флюктуационных отклонений от такого среднего. Подобные флюктуации не могут подробно описываться данной теорией¹⁾). Однако из опыта известно, что (во всяком случае для достаточно больших систем) подавляющее большинство экспериментов типа описанного выше дает результат, чрезвычайно близкий к среднему значению, которое предсказывается теорией. Справедливость сделанного нами утверждения ограничивается лишь размером системы: если речь идет об эксперименте с металлической фольгой толщиной в несколько ангстрем, то флюктуации становятся весьма важными.

Таким образом, мы приходим к идее статистического описания системы многих тел. Здесь математический объект, представляющий систему,— это уже не некоторая точка в фазовом пространстве, а совокупность точек в фазовом пространстве, причем каждая из них характеризуется определенным весом, выраженным некоторым числом. Такая совокупность точек, каждой из которых приписывается определенный вес, будет далее называться *ансамблем*. Наблюдаемое значение динамической функции отождествляется со средним по ансамблю значением микроскопической функции. Значение, полученное таким способом, интерпретируется как усредненный результат большого количества идентичных экспериментов.

¹⁾ Заметим, однако, что данный формализм позволяет предсказывать статистические свойства флюктуаций, а именно их средний квадрат, статистические корреляции между флюктуациями различных величин и т. д.

Здесь следует обратить внимание на аналогию между такой интерпретацией статистической механики и интерпретацией обычной квантовомеханической теории. Квантовая механика также утверждает, что теоретически предсказуемы только средние значения наблюдаемых. Однако статистический характер квантовой теории определяется совершенно иными физическими причинами. Этот немаловажный факт можно понять, если опять обратиться к уже рассматривавшемуся простому эксперименту с потоком тепла, но дать ему на сей раз квантовомеханическую интерпретацию. Пусть теперь металл характеризуется микроскопически некоторой определенной волновой функцией, удовлетворяющей уравнению Шредингера. Для данного состояния можно вычислить квантовомеханическое среднее значение энергии и проследить эволюцию во времени этого значения. Однако волновая функция системы многих тел чрезвычайно сложна. Если в нулевой момент времени заданы лишь макроскопические условия (например, градиент температуры), то в нашем распоряжении имеется огромное число возможных волновых функций данной системы, совместимых с заданными макроскопическими условиями. Каждой из этих разрешенных функций, т. е. состояний, соответствует вполне определенное квантовомеханическое среднее значение энергии; эти значения обычно отличаются одно от другого. Следовательно, мы оказываемся в том же положении, как и в классическом случае. Рассуждая далее по аналогии, припишем соответствующим образом подобранные веса каждому возможному состоянию системы. Определим теперь наблюдаемое значение энергии как усредненное по ансамблю значение квантовомеханических средних величин микроскопической энергии. Таким образом, ясно, что описание квантовостатистической системы подразумевает два последовательных процесса усреднения: первое усреднение связано с принципом неопределенности Гейзенберга, а второе — с неопределенностью начального состояния системы многих тел.

2.2. Классические ансамбли. Функции распределения в фазовом пространстве

В разд. 2.1 мы, исходя из интуитивных соображений, обсудили физические обоснования идеи описания системы многих тел при помощи статистического ансамбля. Перейдем теперь к количественному обсуждению тех же идей.

В начале разд. 2.1 речь шла о том, что макроскопические величины описываются непрерывными (либо кусочно-непрерывными) функциями координат x в физическом пространстве и времени t , т. е. функциями $B(x, t)$, которые суть поля в физическом пространстве-времени. С другой стороны, микроскопические динамические величины представляют собой функции координат фазо-

вого пространства $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \equiv (q, p)$, которые могут зависеть также и от параметров x и t , т. е. имеют вид $b(q, p; x, t)$.

Статистическая механика служит связующим звеном между двумя уровнями описания, т. е. устанавливает соответствие между любой микроскопической динамической функцией $b(q, p; x, t)$ и единственной макроскопической динамической функцией

$$b(q, p; x, t) \rightarrow B(x, t).$$

Это соответствие определяет *отображение фазового пространства на физическое пространство*. Такое отображение становится вполне определенным, если потребовать выполнения некоторого числа разумных условий.

На математическом языке величина $B(x, t)$ называется *функционалом* от $b(q, p; x, t)$; это означает, что при любых фиксированных параметрах x и t каждой функции $b(q, p)$ переменных q, p соответствует некоторое число B . Таким образом, B представляет собою некоторую «функцию от функции». Иногда этот функционал обозначают следующим образом:

$$B(x, t) \equiv \langle b(q, p; x, t) \rangle \equiv \langle b \rangle \quad (2.2.1)$$

Совершенно естественно потребовать, чтобы наш функционал был *линеен*; это означает, что для данных двух динамических функций b, c и двух чисел β, γ должно выполняться следующее соотношение:

$$\langle \beta b + \gamma c \rangle = \beta \langle b \rangle + \gamma \langle c \rangle. \quad (2.2.2)$$

С другой стороны, потребуем, чтобы постоянные (не зависящие от q и p), в частности единица, оставались неизменными при рассматриваемом отображении; иными словами, должно выполняться условие

$$\langle 1 \rangle = 1. \quad (2.2.3)$$

Теперь уже нетрудно, пользуясь известными понятиями, построить в явном виде такую операцию, которая удовлетворяла бы как условию (2.2.2), так и условию (2.2.3). Действительно, рассмотрим функцию $F(q, p)$, заданную в фазовом пространстве, и запишем для нее следующее выражение:

$$B(x, t) \equiv \langle b \rangle = \int dq dp b(q, p; x, t) F(q, p), \quad (2.2.4)$$

где интегрирование производится по всему фазовому пространству рассматриваемой системы.

Данное выражение, очевидно, удовлетворяет условию (2.2.2). Чтобы удовлетворялось и условие (2.2.3), следует потребовать

выполнения равенства

$$\int dq dp F(q, p) = 1. \quad (2.2.5)$$

Любая функция F , удовлетворяющая условию (2.2.5), пригодна для построения функционала (2.2.4). Множество таких функций является подмножеством множества динамических функций: они называются *функциями распределения в фазовом пространстве*, короче, *функциями распределения* или просто *распределениями*. Теперь мы в состоянии сформулировать основной постулат статистической механики:

«Состояние» системы в данный момент времени полностью задается некоторой функцией распределения $F(q, p)$, удовлетворяющей условию (2.2.5). Наблюдаемое значение $B(x, t)$ динамической функции $b(q, p; x, t)$ для такой системы по определению должно выражаться формулой (2.2.4).

Ясно, что соотношения (2.2.4) и (2.2.5) явно подразумевают использование аппарата теории вероятностей. В самом деле, если ввести дополнительное условие

$$F(q, p) \geq 0, \quad (2.2.6)$$

то $F(q, p)$ можно интерпретировать как *плотность вероятности нахождения системы в точке q, p фазового пространства*. Условие (2.2.6) обеспечивает положительную определенность числового значения вероятности, как это и должно быть, а условие (2.2.5) означает, что система с достоверностью находится «где-то» в фазовом пространстве. Соотношение (2.2.4) представляет собой в таком случае просто обычную формулу для нахождения среднего (или ожидаемого) значения случайной переменной b . Таким образом, при данном подходе понятие «состояния системы» подвергается глубокому видоизменению по сравнению с обычным динамическим описанием, приведенным в разд. 1.2. Здесь состояние в момент t уже не задается фиксированной совокупностью значений q, p , т. е. некоторой точкой в фазовом пространстве. Вместо этого в заданный момент t каждая точка фазового пространства представляет возможное состояние системы. При этом каждая такая точка учитывается с определенным весом в соответствии со значением $F(q, p)$ функции распределения в этой точке. При заданной функции распределения можно вычислить значение всех возможных макроскопических переменных. Следовательно, в соответствии с основным постулатом *состояние системы в данный момент времени полностью определяется заданием функции распределения $F(q, p)$* . Таким образом, мы пришли как раз к той концепции ансамбля, которая качественно была определена в разд. 2.1.

Важно подчеркнуть, что читателя не должен вводить в заблуждение другой смысл слова «вероятность». Ниже будет показано, что фундаментальные законы (в частности, законы движения) статистической механики совершенно не отличаются от законов обычной «точной» механики: в частности, для объяснения макроскопических физических законов не нужна вероятностная модификация законов движения (лет двадцать назад многие еще сомневались в этом). Определение (2.2.4) представляет собою единственное внемеханическое «статистическое» предположение, добавляемое к теории. Это определение постулирует связь между макроскопическими величинами $B(x, t)$ и соответствующими микроскопическими величинами.

Разумеется, соотношение (2.2.6) подразумевает определенный выбор функции распределения $F(q, p)$ в данный момент времени ($t = 0$); это *не механическая задача*. Начальную функцию распределения следует выбирать так, чтобы она наилучшим образом представляла всю ту информацию о системе, которой мы обладаем. Общий подход к проблеме такого выбора был качественно рассмотрен нами в разд. 2.1, и к этой проблеме мы еще не раз будем возвращаться на протяжении всей книги. Однако, как только такой выбор сделан, последующая эволюция распределения жестко определена законами «точной» механики. Рассмотрим этот вопрос несколько детальнее.

Предположим, что мы подобрали распределение $F(q, p)$, описывающее начальное состояние системы. Нам нужно определить временную зависимость наблюдаемой $B(x, t)$ — среднего значения величины $b(q, p; x, t)$. Предположим, что первоначально

$$b(q, p; x, t = 0) = b(q, p; x), \quad (2.2.7)$$

где b — заданная динамическая функция. В таком случае

$$B(x, 0) = \int dq dp b(q, p; x) F(q, p). \quad (2.2.8)$$

Поскольку движение данной системы описывается уравнениями движения Гамильтона, величина $b(q, p; x)$ преобразуется в $b(q, p; x, t)$ в соответствии с (1.2.24); в качестве следствия получаем, что преобразование $B(x, 0)$ в $B(x, t)$ определяется формулой

$$B(x, t) = \int dq dp [e^{iHt} b(q, p; x)] F(q, p). \quad (2.2.9)$$

Это уравнение содержит закон движения в физическом пространстве, который задается в фазовом пространстве уравнениями Гамильтона. Здесь напрашивается аналогия с «гейзенберговским» представлением в квантовой механике, в котором состояние системы задано, а ее эволюция описывается изменением во времени динамических функций.

В описании такого рода имеется некоторая трудность. Из соотношения (2.2.9) видно, что приходится решать отдельную задачу на начальные значения для каждой динамической функции $b(q, p; x, t)$, макроскопическое среднее значение которой $B(x, t)$ мы хотим найти. Покажем теперь, что процедуру поиска можно сильно упростить, по крайней мере в принципе. В самом деле, достаточно решить *одну* задачу на начальные значения для уравнения в частных производных: решение такой задачи для любых значений времени позволяет при помощи «простых» квадратур найти значения всех макроскопических функций $B(x, t)$. Сначала докажем следующую лемму.

Лемма. *Если одно и то же каноническое преобразование $e^{[G]r}$ (где G — произвольная динамическая функция, r — параметр) применить к обоим подынтегральным сомножителям в соотношении (2.2.4), то значение этого интеграла останется неизменным:*

$$\int dq dp [e^{[G]r} b(q, p; x, t)] [e^{[G]r} F(q, p)] = \\ = \int dq dp b(q, p; x, t) F(q, p). \quad (2.2.10)$$

Доказательство проводится весьма простым способом; в самом деле, используя соотношение (1.2.33), можно написать

$$\int dq dp [e^{[G]r} b(q, p; x, t)] [e^{[G]r} F(q, p)] = \\ = \int dq dp b(q_r, p_r; x, t) F(q_r, p_r),$$

где

$$q_r = e^{[G]r} q, \\ p_r = e^{[G]r} p.$$

Произведем замену переменных интегрирования: $q \rightarrow q_r$, $p \rightarrow p_r$:

$$\int dq dp b(q_r, p_r; x, t) F(q_r, p_r) = \\ = \int dq_r dp_r |J| b(q_r, p_r; x, t) F(q_r, p_r),$$

где $|J|$ — якобиан преобразования. Как известно, якобиан любого канонического преобразования равен единице. Следовательно, полученный результат равен интегралу в правой части соотношения (2.2.10).

Будем исходить из (2.2.9) и применим к обоим сомножителям подынтегральной функции каноническое преобразование вида

$\exp(-[H] t)$:

$$B(x, t) = \int dq dp [e^{-[H]t} e^{[H]t} b(q, p; x)] [e^{-[H]t} F(q, p)]. \quad (2.2.11)$$

Ясно, что два последовательных канонических преобразования, действующие на b , эквивалентны тождественному преобразованию. Результат проделанной процедуры сводится к тому, что временная зависимость переходит от динамических функций к функции распределения. В самом деле, естественно определить функцию распределения, зависящую от времени:

$$F(q, p; t) = e^{-[H]t} F(q, p). \quad (2.2.12)$$

Через эту функцию наблюдаемая в момент t выражается в виде

$$B(x, t) = \int dq dp b(q, p; x) F(q, p; t); \quad (2.2.13)$$

при $t = 0$ это соотношение, очевидно, сводится к (2.2.8). Мы получили, таким образом, описание, при котором вся зависимость от времени определяется эволюцией состояния, в то время как динамические функции заданы и постоянны во времени. Такое представление можно считать «предингеровским представлением» в статистической механике. Хотя такое представление и эквивалентно «гейзенберговскому представлению» (2.2.4), оно кажется нам более естественным. В частности, здесь в принципе более проста задача на начальные значения, ибо задание начальной функции распределения определяет последующую эволюцию всех средних значений. Вместо исследования каждой наблюдаемой по отдельности задача статистической механики сводится к исследованию временной зависимости единственной функции $F(q, p; t)$.

Весьма удобна запись преобразования (2.2.12) в дифференциальной форме

$$\frac{\partial F(q, p; t)}{\partial t} \equiv \partial_t F(q, p; t) = -[e^{-[H]t} F(q, p), H]_P,$$

а также в виде

$$\partial_t F(q, p; t) = [H(q, p), F(q, p; t)]_P. \quad (2.2.14)$$

Это уравнение называется *уравнением Лиувилля*. Оно, несомненно, является наиболее важным уравнением статистической механики, подобно тому как уравнение Шредингера является центральным уравнением квантовой механики.

Наиболее важным свойством уравнения Лиувилля является его *линейность*. Эта специфическая особенность привносит важный элемент простоты в весьма сложную в прочих отношениях теорию; поэтому линейность уравнения Лиувилля следует использовать как можно более полно. Чтобы подчеркнуть это свойство уравнения Лиувилля, весьма удобна следующая форма записи

уравнения (2.2.14) ¹⁾:

$$\partial_t F(t) = L F(t), \quad (2.2.15)$$

где введен линейный оператор L , определяемый естественным образом:

$$LF = [H, F]_P = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_n} \frac{\partial F}{\partial p_n} - \frac{\partial H}{\partial p_n} \frac{\partial F}{\partial q_n} \right\}. \quad (2.2.16)$$

Фундаментальный оператор L будет далее именоваться оператором Лиувилля или лиувилианом системы. В аппарате статистической механики лиувилиан играет совершенно ту же роль, какую играет гамильтониан в аппарате обычной механики (см. разд. 1.2). В обычной механике гамильтониан задает закон эволюции состояния системы, т. е. движение любой точки в фазовом пространстве. В статистической механике, где состояние представлено функцией распределения, задание лиувилиана опять-таки полностью определяет закон эволюции состояния, т. е. эволюции функции F . Более абстрактно можно утверждать, что гамильтониан и лиувилиан являются двумя различными видами генераторов бесконечно малых сдвигов во времени. Они являются отражениями одной и той же структуры, т. е. одной и той же группы преобразований. Однако объекты, подвергаемые такому преобразованию, в этих двух случаях различны: в одном случае (в обычной динамике) речь идет о точках в фазовом пространстве, а в другом (статистическая динамика) — об элементах пространства функций F .

Для любых гамильтоновых систем оба описания эволюции эквивалентны: при заданном гамильтониане H оператор Лиувилля полностью определен уравнением (2.2.16). Различие между двумя описаниями заключается только в определении того, что называется состоянием системы, но не в законе эволюции системы. Стоит упомянуть, однако (хотя данная проблема и не обсуждается в нашей книге), что описание с помощью оператора Лиувилля открывает более широкие возможности. Ведь вполне можно себе представить системы, для которых гамильтониан не существует, но для которых можно построить лиувилиан. Иными словами,

¹⁾ Иногда встречается следующая запись уравнения (2.2.15):

$$i\partial_t F = L'F.$$

Ясно, что

$$L' = iL.$$

Смысл умножения обеих сторон (2.2.14) на мнимую единицу заключается в том, чтобы сделать аналогию с уравнением Шредингера более очевидной. Поскольку же, однако, H и F по определению являются действительными функциями, мы придерживаемся того мнения, что введение здесь мнимой единицы является несколько искусственным приемом.

уравнение (2.2.15) может послужить основой теории даже и в тех случаях, когда оператор L не определяется уравнением (2.2.16).

Формальное решение задачи на начальные значения (2.2.12) можно представить с помощью оператора Лиувилля следующим образом:

$$F(q, p; t) = e^{Lt} F(q, p). \quad (2.2.17)$$

Хотя это уравнение можно считать решением задачи статистической механики, оно все еще имеет слишком формальный характер. Ведь мы на самом деле не знаем, какой точный смысл следует приписывать экспоненциальной функции оператора L . Преобразование уравнения (2.2.17) в точное, обладающее физическим смыслом и пригодное для решения конкретных задач выражение в сущности и представляет собой задачу неравновесной статистической механики.

Уравнение (2.2.17) требует решения задачи о выборе начальных значений для уравнения Лиувилля. Нетрудно показать, что если в качестве исходной функции $F(q, p)$ выбрано приемлемое распределение, то оно остается приемлемым и для любого последующего момента времени. В частности, распределение обладает такими свойствами:

$$F(q, p; t) \geq 0 \text{ для любых } t, \quad (2.2.18)$$

$$\int dq dp F(q, p; t) = 1 \text{ для любых } t. \quad (2.2.19)$$

Эти свойства могут быть сформулированы следующим образом:

Знак и нормировка функции распределения инвариантны относительно движения в фазовом пространстве.

Преобразования вида (2.2.17) оставляют инвариантным данное множество функций распределения.

Легко видеть, что перечисленные свойства удовлетворяются автоматически. В самом деле, рассмотрим условие (2.2.19):

$$\begin{aligned} \int dq dp F(q, p; t) &= \int dq dp 1 [e^{-[H]t} F(q, p)] = \\ &= \int dq dp (e^{-[H]t} 1) [e^{-[H]t} F(q, p)] = \\ &= \int dq dp 1 F(q, p) = 1, \end{aligned}$$

где сначала мы использовали тот факт, что единица остается неизменной при каноническом преобразовании (1.2.25), а затем применили лемму (2.2.10) и начальные условия (2.2.5).

Доказательство соотношения (2.2.18) является также весьма простым, и мы оставляем его читателю в качестве упражнения.

В заключение данного раздела необходимо сделать важное предупреждение. Здесь мы определили отображение фазового пространства в физическое:

$$b(q, p) \rightarrow B.$$

Строго говоря, это означает, что каждому значению $b(q, p)$ соответствует одно и только одно значение B . Сразу возникает искушение сделать и обратное утверждение: «Каждому значению B соответствует одно и только одно значение $b(q, p)$ ». *Такое обратное утверждение неверно.* Как мы вскоре увидим, существуют такие макроскопические величины, которые нельзя представить в виде (2.2.4), т. е. как взвешенное среднее от динамических функций, где весом является функция распределения F . Действительно, такие величины играют весьма важную роль в термодинамике. Типичным примером подобной величины служит энтропия. Таким образом, множество макроскопических величин можно подразделить на два класса: *механические величины*, имеющие вид (2.2.4), и *тепловые величины*, которые не могут быть приведены к подобному виду.

Несмотря на то что эти проблемы еще будут подробно обсуждаться далее, мы вправе уже здесь задаться вопросом следующего рода: не означает ли существование таких немеханических макроскопических величин, что весь формализм непригоден? На этот вопрос мы с уверенностью можем ответить отрицательно. Напротив, существование наблюдаемых тепловых величин говорит о том, что функция распределения не есть просто математическая функция; она представляет собой реальный физический объект, свойства которого поддаются наблюдению и измерению. Поясним наше утверждение на двух примерах, предвосхищающих результаты, рассмотренные ниже.

Температура макроскопического тела имеет однозначный смысл только при тепловом равновесии. Таким образом, температура представляет собой понятие, характеризующее не столько динамическое поведение отдельной молекулы или небольшой системы молекул, сколько состояние макроскопической системы в целом. Следовательно, мы не можем определять температуру как среднее значение микроскопической функции, вычисленное с произвольной функцией распределения, как это подразумевается в формуле (2.2.4): температура скорее играет роль *параметра, характеризующего конкретную функцию распределения, описывающую систему в состоянии теплового равновесия*¹⁾.

¹⁾ Поясним данное утверждение. Иногда встречается следующее определение: «Температура представляет собой среднюю кинетическую энергию идеального газа в состоянии равновесия (с точностью до соответствующей постоянной)». Такое утверждение правильно, но оно имеет иной характер, чем (2.2.4), а именно оно отражает лишь тот факт, что равновесная функция

Другим важным примером может служить *энтропия*. Эта величина определяется как в равновесии, так и в отсутствие равновесия. Но и в этом случае опять-таки энтропия не является свойством отдельной частицы, а описывает «состояние беспорядка» системы в целом. Энтропию можно (в определенных случаях) формально представить в виде (2.2.4). Тем не менее в таком случае соответствующая функция $b(q, p)$ не является заданной, фиксированной функцией, а зависит от функции распределения. Таким образом, *энтропия не есть линейный функционал от $F(q, p, t)$* . При эволюции системы во времени *как b , так и F испытывают изменения в противоположность ситуации, описываемой формулой (2.2.13).*

Здесь мы только упомянули некоторые важнейшие факты. Далее мы увидим, как естественно они укладываются в теоретическую структуру статистической механики.

2.3. Квантовые ансамбли.

Неймановский оператор плотности

Распространим теперь идеи, развитые в предыдущем разделе, на квантовые системы. В разд. 2.1 уже отмечалось, что квантовым ансамблям присущи особые свойства, ибо квантовая механика является статистической по своей сути в силу соотношения неопределенностей Гейзенberга, которое гласит, что даже в том случае, когда имеется максимально полная информация о состоянии системы, мы можем делать лишь статистические предсказания относительно значений наблюдаемых.

Уточним наши утверждения. Пусть состояние системы определено волновой функцией $\Psi(x)$, где x означает совокупность пространственных координат N частиц. Эту волновую функцию можно разложить по ортонормированным базисным функциям аналогично разложению (1.4.5) либо (1.4.16):

$$\Psi(x) = \sum_r c_r \varphi_r(x) \quad (2.3.1)$$

(Из разд. 1.4 уже известно, что коэффициенты c_r должны быть симметричными либо антисимметричными относительно перестановок любых двух частиц.) Среднее значение произвольного оператора \hat{b} , соответствующее состоянию $\Psi(x)$, определяется фор-

распределения особым образом зависит от параметра T . В самом деле, среднее значение произвольной микроскопической динамической функции для равновесного состояния зависит от температуры (поскольку оно вычисляется через функцию распределения, зависящую от T). Наоборот, среднее значение кинетической энергии (или любой другой динамической функции), вычисленное для неравновесного состояния, может не иметь никакого отношения к температуре.

мулой (1.4.12):

$$\begin{aligned}\bar{b} &= \sum_r \sum_s c_r^* c_s b_{rs} = \\ &= \sum_r \sum_s c_r^* c_s \langle r | \hat{b} | s \rangle.\end{aligned}\quad (2.3.2)$$

Все обсуждавшиеся выше результаты справедливы при условии, что состояние системы $\Psi(x)$ известно с полной определенностью, т. е. система находится в *чистом состоянии*. Такая информация о системе, однако, не всегда доступна. Весьма часто, а когда речь идет о системах многих тел, практически всегда, мы знаем микроскопическое состояние системы лишь частично. В таких случаях мы можем определить лишь вероятность γ_i нахождения системы в каком-то одном состоянии $\Psi^{(i)}(x)$ из числа многих возможных состояний. Фактически мы здесь имеем дело с такой же неопределенностью, как и в соответствующей задаче классической статистической механики (см. разд. 2.2). Именно на этом этапе в квантовую теорию вводится *статистический ансамбль*. Иначе говоря, отдельная рассматриваемая система заменяется ансамблем идентичных систем (обладающих одинаковыми гамильтонианами), которые в начальный момент времени находятся в различных состояниях $\Psi^{(i)}$.

Выясним теперь, каково среднее значение некоторой наблюдаемой в тех случаях, когда система задана таким статистическим образом. Чтобы вычислить среднее значение, произведем разложение каждого из возможных состояний по ортонормированным базисным функциям $\Phi(x)$:

$$\Psi^{(i)}(x) = \sum_r c_r^{(i)} \varphi_r(x). \quad (2.3.3)$$

Среднее значение \bar{b} в состоянии $\Psi^{(i)}(x)$ задается выражением

$$\bar{b}^{(i)} = \sum_r \sum_s c_r^{(i)*} c_s^{(i)} b_{rs}. \quad (2.3.4)$$

Именно таково обычное выражение для среднего значения в квантовой механике [см. (2.3.2)]. Однако нам известно лишь то, что система находится в состоянии $\Psi^{(i)}(x)$ с некоторой вероятностью γ_i . Следовательно, мы должны выполнить *второе усреднение* для определения результирующего среднего значения $\langle b \rangle$, которое является уже измеримой величиной для нашей статистически заданной системы:

$$\langle b \rangle = \sum_i \gamma_i \bar{b}^{(i)} = \sum_i \gamma_i \sum_r \sum_s c_r^{(i)*} c_s^{(i)} b_{rs}; \quad (2.3.5)$$

при этом предполагается, что вероятности γ_i удовлетворяют условиям

$$\begin{aligned} \gamma_i &\geq 0, \\ \sum_i \gamma_i &= 1. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Теперь введем в рассмотрение матрицу ρ_{sr} , определяемую следующим образом:

$$\rho_{sr} = \sum_i \gamma_i c_s^{(i)} c_r^{(i)*} \quad (2.3.7)$$

(обратите внимание на порядок индексов!). Теперь среднее значение (2.3.5) можно представить в виде

$$\langle b \rangle = \sum_r \sum_s b_{rs} \rho_{sr}. \quad (2.3.8)$$

Обозначим далее символом $\hat{\rho}$ оператор, матрица которого состоит из элементов, отождествляемых с величинами ρ_{sr} :

$$\rho_{sr} = \int dx \varphi_s^*(x) \hat{\rho} \varphi_r(x) \equiv \langle s | \hat{\rho} | r \rangle; \quad (2.3.9)$$

$\hat{\rho}$ носит название *матрицы плотности (оператора) фон Неймана*¹). Теперь очевидно, что матричное произведение в формуле (2.3.8) может быть записано в виде

$$\langle b \rangle = \sum_r \langle r | \hat{b} \hat{\rho} | r \rangle. \quad (2.3.10)$$

Итак, среднее значение наблюдаемой \hat{b} может быть представлено в виде суммы диагональных элементов, т. е. как *след* матрицы $\hat{b}\hat{\rho}$. Однако, как известно, след матрицы (оператора) обладает характерным свойством: он не зависит от избранного представления, т. е.

$$B \equiv \langle b \rangle = \text{Tr } \hat{b} \hat{\rho} = \text{Tr } \hat{\rho} \hat{b}, \quad (2.3.11)$$

где второе равенство вытекает из инвариантности следа произведения операторов относительно циклической перестановки сомножителей.

Теперь мы можем привлечь общий формализм разд. 2.2. Формула (2.3.11) выражает макроскопическое значение $\langle b \rangle$ наблюдаемой \hat{b} в виде *линейного функционала* по этой наблюдаемой, подчиняющегося соотношению (2.2.2). Здесь также выполняется условие (2.2.3). Действительно, воспользовавшись соотношением (1.4.9),

¹⁾ См. Л. Д. Ландау, Zs. Phys., 45, 430 (1927) (см. также Л. Д. Ландау, Собрание трудов, т. 6); F. Bloch, Zs. Phys., 74, 295(4) (1932).

получаем

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_i \sum_r \gamma_i c_r^{(i)*} c_r^{(i)} = \sum_i \gamma_i.$$

Далее, используя (2.3.6), имеем

$$\text{Tr } \hat{\rho} = 1. \quad (2.3.12)$$

Следовательно, соотношения (2.3.11) и (2.3.12) нужно рассматривать как квантовые аналоги классических уравнений (2.2.4) и (2.2.5).

Теперь можно забыть подробности получения наших результатов и подойти к вопросу с более общей точки зрения. Определим множество операторов плотности как подмножество квантовомеханической алгебры, члены которого характеризуются условием (2.3.12). Любой член этого подмножества является приемлемым оператором плотности. Сформулируем теперь квантовомеханический вариант *основного постулата статистической механики*:

В статистической механике «состояние» системы в данный момент времени полностью задано оператором плотности $\hat{\rho}$, удовлетворяющим соотношению (2.3.12). Наблюдавшее значение $B \equiv \langle b \rangle$ динамической функции \hat{b} для такой системы задается формулой (2.3.11).

Перейдем теперь к обсуждению задач, связанных с положительной определенностью оператора $\hat{\rho}$. В противовес классической формуле (2.2.4) квантовая формула (2.3.11) не допускает простой вероятностной интерпретации. Чтобы пояснить это, запишем (2.3.8) в иной форме, разделив вклады диагональных и недиагональных членов матриц:

$$\langle b \rangle = \sum_r b_{rr} \rho_{rr} + \sum_{r \neq s} b_{rs} \rho_{rs}. \quad (2.3.13)$$

Первому члену справа можно дать вероятностную интерпретацию. В самом деле, диагональные матричные элементы оператора плотности, согласно формуле (2.3.7), имеют вид

$$\rho_{rr} = \sum_i \gamma_i c_r^{(i)*} c_r^{(i)} = \sum_i \gamma_i |c_r^{(i)}|^2.$$

Воспользовавшись формулами (2.3.6) и (2.3.12), получаем

$$\begin{aligned} \rho_{rr} &\geq 0, \\ \sum_r \rho_{rr} &= 1. \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

Из этих свойств следует, что ρ_{rr} можно интерпретировать как вероятность нахождения системы в состоянии r . Следовательно, если матрица ρ_{rs} оказалась диагональной для какого-то данного

базиса $\{\phi_r\}$, т. е. если справедливо условие $\rho_{rs} = 0$ при $r \neq s$, то определение наблюдаемого значения B оказалось бы тождественным с вычислением взвешенного среднего значения в классической механике.

Однако в общем случае матрица ρ_{rs} недиагональна; более того, даже если бы она оказалась диагональной в заданном базисе, в ином представлении она, вообще говоря, уже не была бы диагональной — диагональность не является обязательным свойством таких матриц. Недиагональные члены могут иметь любой знак, поэтому их нельзя интерпретировать как вероятности. Эти члены связаны с *интерференционными эффектами*, которые представляют собой чисто квантовомеханическое свойство, не имеющее классического аналога. (Они ответственны за такие явления, как дифракция электронов и туннельный эффект.) Эти члены обусловлены волновыми свойствами материи. Недиагональные коэффициенты ρ_{rs} могут быть связаны также с фазовой корреляцией между состояниями r и s .

Следовательно, хотя фундаментальный постулат квантовостатистической механики и определяет наблюдаемую величину B как линейный функционал микроскопического оператора \hat{b} , этому функционалу нельзя дать чисто вероятностную интерпретацию из-за существования недиагональных интерференционных членов. Для простоты, однако, мы будем называть такой функционал *квантовым средним*¹⁾.

Из (2.3.7) вытекает следующее более сильное свойство: для произвольных комплексных чисел α_s справедливо неравенство

$$\sum_r \sum_s \rho_{rs} \alpha_r \alpha_s^* \geq 0. \quad (2.3.15)$$

Иными словами, квадратичная форма для матрицы ρ_{rs} неотрицательна. Данное свойство можно считать ближайшим аналогом классического условия (2.2.6). Его следует рассматривать как дополнительное ограничение на класс операторов, допустимых в качестве операторов плотности.

Рассмотрим теперь закон движения, совместимый с таким формализмом. Совершенно так же, как и в разд. 2.2, желательно определить временную зависимость макроскопической наблюдаемой $B(x, t)$, т. е. среднего значения оператора наблюдаемой $\hat{b}(x, t)$ (который может зависеть от координаты x в физическом пространстве, а также от времени t). Если начальные условия имеют вид

$$\hat{b}(x, t=0) = \hat{b}(x), \quad (2.3.16)$$

¹⁾ Ясно, что существуют и такие наблюдаемые, которые не являются квантовыми средними микроскопических динамических операторов. Обсуждение наблюдаемых, проведенное в разд. 2.2, применимо и к квантовому случаю без каких-либо изменений.

тогда, очевидно,

$$B(x, t) = \text{Tr} \{ \exp ([\hat{H}] t) \hat{b}(x) \} \hat{\rho}. \quad (2.3.17)$$

Данное уравнение и представляет собою закон движения макроскопической наблюдаемой, соответствующий микроскопическому гамильтоновому описанию в «гейзенберговском представлении».

В этом случае мы также можем вместо оператора эволюции \hat{b} использовать оператор (матрицу) плотности¹⁾. В самом деле, лемма (2.2.10) допускает следующее обобщение:

Лемма. *Если одно и то же каноническое преобразование $\exp \{[\hat{G}] r\}$ (где \hat{G} — произвольный динамический оператор, r — параметр) применить к обоим сомножителям под знаком следа матрицы в соотношении (2.3.11), то среднее значение останется неизменным:*

$$\text{Tr} \{ \exp ([\hat{G}] r) \hat{b} \} \{ \exp ([\hat{G}] r) \hat{\rho} \} = \text{Tr} \hat{b} \hat{\rho}. \quad (2.3.18)$$

В этом случае доказательство также весьма просто. Используя соотношение (1.3.16), можно записать

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ \exp ([\hat{G}] r) \hat{b} \} \{ \exp ([\hat{G}] r) \hat{\rho} \} &= \\ &= \text{Tr} \left[\exp \left(\frac{ir\hat{G}}{\hbar} \right) \hat{b} \exp \left(-\frac{ir\hat{G}}{\hbar} \right) \right] \left[\exp \left(\frac{ir\hat{G}}{\hbar} \right) \hat{\rho} \exp \left(-\frac{ir\hat{G}}{\hbar} \right) \right] = \\ &= \text{Tr} \left[\exp \left(\frac{ir\hat{G}}{\hbar} \right) \hat{b} \hat{\rho} \exp \left(-\frac{ir\hat{G}}{\hbar} \right) \right]. \end{aligned}$$

Лемма вытекает из того, что след оператора (здесь оператором является произведение $\hat{b}\hat{\rho}$) инвариантен относительно унитарных преобразований.

Используя доказанную лемму, мы можем, как и в разд. 2.2, сразу же показать, что выражение (2.3.17) эквивалентно выражению

$$B(x, t) = \text{Tr} \hat{b} \hat{\rho}(t), \quad (2.3.19)$$

где

$$\hat{\rho}(t) = \exp (-[\hat{H}] t) \hat{\rho}. \quad (2.3.20)$$

В соответствии с (1.3.16) оператор плотности $\hat{\rho}(t)$ можно также представить в виде

$$\hat{\rho}(t) = \exp \left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar} \right) \hat{\rho} \exp \left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar} \right), \quad (2.3.21)$$

откуда непосредственно видно, что $\hat{\rho}(t)$ является результатом унитарного преобразования оператора $\hat{\rho}$, причем преобразование порождается гамильтонианом \hat{H} .

¹⁾ Для краткости опущен аргумент x , от которого могут зависеть \hat{b} , и B .

Мы опять получили описание, в котором зависимость от времени полностью сосредоточена в операторе (матрице) плотности, а не в динамических операторах. Такое представление может быть названо шредингеровским для статистической механики.

Дифференцирование обеих частей равенства (2.3.20) по времени дает дифференциальное уравнение для матрицы плотности

$$i\hbar \partial_t \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]_- \quad (2.3.22)$$

Это и есть фундаментальное уравнение квантовостатистической механики, называемое *уравнением фон Неймана*. Оно играет столь же фундаментальную роль, как и классическое уравнение Лиувилля. Квантовостатистическая механика представляет собой по сути дела не что иное, как исследование решений уравнения фон Неймана (2.3.22).

В заключение заметим, что уравнение фон Неймана (2.3.22) не зависит от конкретного представления, выбранного для операторов. В частности, если используется формализм вторичного квантования (см. разд. 1.5), то уравнение фон Неймана сохраняет свою форму:

$$i\hbar \partial_t \rho(t) = [H, \rho(t)]_-, \quad (2.3.23)$$

где H и ρ уже следует рассматривать как операторы в пространстве чисел заполнения.

2.4. Гамильтониан и лиувилиан системы взаимодействующих частиц

Проиллюстрируем теперь понятия и идеи, которые были изложены на общем уровне, применив их к конкретному случаю. Рассматриваемый здесь класс систем, однако, столь важен, что к нему относятся почти все проблемы, исследованию которых посвящена данная книга. Поэтому результаты, полученные в данном разделе, будут использоваться на протяжении всей книги.

Начнем с рассмотрения *классической* картины. Здесь исследуемая система определяется как совокупность N тождественных точечных частиц с массой m каждая. Система заключена в ящик объемом V . Фазовое пространство системы покрывается N векторами положения $q_1 \dots q_N$ и N векторами импульса $p_1 \dots p_N$. Можно также предположить наличие внешнего поля. Гамильтониан такой системы естественно записать в виде суммы трех членов:

$$H = H^0 + H' + H^F. \quad (2.4.1)$$

Здесь член H^0 соответствует *свободному движению* невзаимодействующих частиц в отсутствие внешнего поля. Это просто кинетическая энергия. Она обладает тем важным свойством, что представляет собой сумму N членов, каждый из которых зависит

только от импульса одиночной частицы:

$$H^0 = \sum_{j=1}^N H_j^0, \quad (2.4.2)$$

где

$$H_j^0 = \frac{p_j^2}{2m}. \quad (2.4.3)$$

Член H' учитывает взаимодействия между частицами: он представляет собой потенциал межмолекулярных сил. Его нельзя, разумеется, представлять в виде суммы членов, каждый из которых соответствует отдельной частице; смысл этого члена в том и состоит, что он определяет связь между частицами. Проще всего было бы предположить, что H' можно записать в виде суммы членов, каждый из которых (неаддитивно) зависит от канонических переменных двух частиц¹⁾:

$$H' = \sum_{j < n=1}^N V_{jn}. \quad (2.4.4)$$

Это предположение означает, что сила, действующая на частицу n со стороны частицы j , должна быть одной и той же независимо от того, изолированы частицы или находятся в окружении других частиц данной системы. Такое предположение не всегда справедливо, однако оно представляет собой достаточно хорошее приближение для весьма обширного класса важных физических систем.

Нередко можно пойти и на дальнейшее ограничение предполагаемого вида потенциала взаимодействия. Реальный потенциал взаимодействия V_{jn} обычно зависит лишь от положений \mathbf{q}_j , \mathbf{q}_n , а не от импульсов (такое предположение равносильно исключению магнитных взаимодействий). Более того, такое взаимодействие практически зависит только от расстояния $r_{jn} = |\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_n|$ между частицами, а конкретнее — от абсолютной величины этого вектора $|r_{jn}| \equiv r_{jn}$:

$$V_{jn} = V(|\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_n|) = V(r_{jn}). \quad (2.4.5)$$

Поскольку частицы тождественны, каждый член V_{jn} в (2.4.4) представляет собой одну и ту же функцию переменной r_{jn} , принадлежащей паре jn . Конкретная форма функции зависит, разумеется, от природы частиц: для заряженных частиц — это кулоновский потенциал r_{jn}^{-1} , для нейтральных молекул — потенциал Леннарда-Джонса и т. д. В нашей книге будут рассмотрены раз-

¹⁾ Особенности вычисления суммы (2.4.4) подробно обсуждаются в разд. 3.1.

личные частные случаи подобных потенциалов. Потенциал (2.4.5) обладает очевидным свойством симметрии:

$$V_{jn} = V_{nj} \quad (2.4.6)$$

Более того, отметим важное свойство этого потенциала:

$$\frac{\partial V_{jn}}{\partial q_j} = -\frac{\partial V_{jn}}{\partial q_n}. \quad (2.4.7)$$

Последнее равенство является не чем иным, как выражением третьего закона Ньютона (действие равно противодействию).

В ряде случаев удобнее работать с фурье-образом потенциала взаимодействия. Эта функция определяется двумя взаимно обратными уравнениями:

$$V(r) = \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.4.8)$$

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}} = (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.4.9)$$

Легко понять, что, согласно соотношениям (2.4.5) и (2.4.6), $\tilde{V}_{\mathbf{k}}$ представляет собой действительную функцию абсолютного значения k волнового вектора \mathbf{k} :

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}} = \tilde{V}_{-\mathbf{k}} = \tilde{V}_k. \quad (2.4.10)$$

Член H^F в (2.4.1) описывает воздействие внешнего поля, определяемое его потенциалом V^F . Это поле действует на каждую частицу по отдельности; таким образом, воздействие поля опять-таки описывается суммой членов, каждый из которых зависит от канонических координат отдельной частицы совершенно аналогично члену H^0 :

$$H^F = \sum_{j=1}^N V_j^F. \quad (2.4.11)$$

В случае электрического или гравитационного поля V_j^F зависит только от положения q_j частицы j ; в случае магнитного поля потенциал взаимодействия зависит и от p_j . Более того, V_j^F может также явно зависеть и от времени:

$$V_j^F = V_j^F(q_j, p_j; t). \quad (2.4.12)$$

Теперь перейдем к выводу конкретной формы лиувилиана для такой системы. Обычно вводят следующие обозначения для дифференциальных операторов, весьма часто встречающихся и в этой

книге:

$$\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}, \quad \partial_j = \frac{\partial}{\partial p_j}, \quad (2.4.13)$$

$$\nabla_j = \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad \partial_{jn} = \frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_n}.$$

Оператор Лиувилля (2.2.16) теперь можно представить в следующем виде:

$$L = \sum_{n=1}^N [(\nabla_n H) \cdot \partial_n - (\partial_n H) \cdot \nabla_n]. \quad (2.4.14)$$

Оператор Лиувилля линейно зависит от H ; отсюда следует что естественному разложению (2.4.1) гамильтониана соответствует аналогичное разложение лиувилиана:

$$L = L^0 + L' + L^F. \quad (2.4.15)$$

В свою очередь лиувилиан свободных частиц оказывается суммой членов, каждый из которых действует на канонические координаты отдельной частицы:

$$L^0 = \sum_{j=1}^N L_j^0, \quad (2.4.16)$$

где L_j^0 легко оценивается при помощи формулы (2.4.14):

$$L_j^0 = [H_j^0, \dots]_P = (\nabla_j H_j^0) \cdot \partial_j - (\partial_j H_j^0) \cdot \nabla_j.$$

Отсюда, воспользовавшись соотношением (2.4.3), находим

$$L_j^0 = - \left(\frac{p_j}{m} \right) \cdot \nabla_j = - v_j \cdot \nabla_j. \quad (2.4.17)$$

Здесь мы ввели обозначение *скорости*

$$v_j = \frac{p_j}{m}. \quad (2.4.18)$$

Рассмотрим теперь член взаимодействий. Очевидно, что

$$L' = \sum_{j < n=1}^N L'_{jn}. \quad (2.4.19)$$

Учитывая (2.4.5), получаем

$$L'_{jn} = [V_{jn}, \dots]_P = (\nabla_j V_{jn}) \cdot \partial_j + (\nabla_n V_{jn}) \cdot \partial_n.$$

Воспользуемся теперь уравнением (2.4.7); тогда имеем ¹⁾

$$L'_{jn} = (\nabla_j V_{jn}) \cdot \partial_{jn}. \quad (2.4.20)$$

¹⁾ Отметим, что оператор L'_{jn} действует на произвольную функцию $f(x_j, x_n)$, а градиент ∇_j действует только на функцию V_{jn} , но не на $f(x_j, x_n)$. Здесь x_j символизирует совокупность переменных (q_j, p_j) .

Наконец совершенно аналогичным способом находим оператор Лиувилля для системы во внешнем поле

$$L^F = \sum_{j=1}^N L_j^F, \quad (2.4.21)$$

где

$$L_j^F = (\nabla_j V_j^F) \cdot \partial_j - (\partial_j V_j^F) \cdot \nabla_j. \quad (2.4.22)$$

Уравнение Лиувилля для рассматриваемой нами системы можно теперь записать в весьма простом виде:

$$\begin{aligned} \partial_t F = & - \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j \cdot \nabla_j F + \sum_{i < n=1}^N \sum (\nabla_j V_{jn}) \cdot \partial_{jn} F + \\ & + \sum_{j=1}^N [(\nabla_j V_j^F) \cdot \partial_j F - (\partial_j V_j^F) \cdot \nabla_j F]. \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

Рассмотрим теперь *квантовомеханическое описание* такой же системы N взаимодействующих частиц. Для простоты ограничимся случаем, когда система свободна от воздействия внешнего поля, т. е. $V^F = 0$. В обычном координатном представлении гамильтониан опять имеет форму (2.4.1), но теперь является оператором. В частности, кинетическая энергия сохраняет вид (2.4.2), причем

$$\hat{H}^q = - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_j^2 \quad (2.4.24)$$

Энергия взаимодействия выражается формулами (2.4.4) и (2.4.5); этот оператор здесь является просто оператором умножения.

Рассмотрим теперь гамильтониан в рамках формализма вторичного квантования. Используя общее соотношение (1.5.22), получаем следующее выражение для гамильтониана:

$$\begin{aligned} H = & \int d\mathbf{x} \psi^\dagger(\mathbf{x}) \left[- \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \right] \psi(\mathbf{x}) + \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{x}' \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}') \mathbf{V}(\mathbf{x}-\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.4.25)$$

Этот гамильтониан автоматически обладает симметрией либо статистики Ферми — Дирака, либо Бозе — Эйнштейна соответственно природе операторов ψ^+ , ψ . Нередко бывает целесообразно перейти к импульсному представлению. Подставляя (1.5.24) в (2.4.25) и используя фурье-преобразование (2.4.8), получаем

$$\begin{aligned} H = & - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \int dx e^{i(\mathbf{x}'-\mathbf{x}) \cdot \mathbf{x}} \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}) (i\mathbf{x}')^2 \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}') + \\ & + \frac{1}{2} \frac{1}{(8\pi^3)^2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 dl \int dx dx' \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \exp[-i\mathbf{x}_1 \cdot \mathbf{x} - i\mathbf{x}_2 \cdot \mathbf{x}' + i\mathbf{l} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}') + i\mathbf{x}'_2 \cdot \mathbf{x}' + i\mathbf{x}'_1 \cdot \mathbf{x}] \times \\
 & \times \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}_1) \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}_2) \tilde{V}_1 \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}'_2) \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}'_1) = \\
 & = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}) \mathbf{x}'^2 \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}') + \\
 & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}'_2 d\mathbf{l} \delta(-\mathbf{x}_1 + \mathbf{l} + \mathbf{x}'_1) \delta(-\mathbf{x}_2 - \mathbf{l} + \mathbf{x}'_2) \times \\
 & \times \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}_1) \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}_2) \tilde{V}_1 \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}'_2) \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}'_1)
 \end{aligned}$$

и окончательно

$$H = H^0 + H', \quad (2.4.26)$$

$$H^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{x} \mathbf{x}^2 \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}) \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}), \quad (2.4.27)$$

$$H' = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{l} \tilde{V}_1 \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}_1) \mathbf{a}^\dagger(\hbar\mathbf{x}_2) \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}_2 + \hbar\mathbf{l}) \mathbf{a}(\hbar\mathbf{x}_1 - \hbar\mathbf{l}). \quad (2.4.28)$$

Краткая библиография

Понятие классического ансамбля в фазовом пространстве было впервые введено Гиббсом в его книге

Gibbs J. W., Elementary Principles in Statistical Mechanics, Yale Univ. Press., New Haven, 1902 (перепечатка: Dover, New York, 1960). (Имеется перевод: Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, Гостехиздат, М.—Л., 1946.)

Матрицу плотности впервые ввели в квантовую механику фон Нейман и Дирак, см. книги

von Neumann J., Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin, 1932. (Имеется перевод: И. фон Нейман, Математические основы квантовой механики, «Наука», М., 1964.)

Dirac P. A. M., The Principles of Quantum Mechanics, 4th ed. (1st ed., 1930), Clarendon, Oxford, 1958. (Имеется перевод: П. А. М. Дирак, Принципы квантовой механики, Физматгиз, М., 1960.)

В большинстве учебников понятие ансамблей рассматривается в основном для равновесных систем. Изложение, принятное в нашей книге, представляется нам более ясным, особенно для неравновесных ансамблей. Из него естественно вытекает метод изучения эволюции систем во времени. Более того, наш метод подчеркивает алгебраическую структуру теории ансамблей. Наше изложение близко к принятому в статье

Currie D. G., Jordan T. F., Sudarshan E. C. G., Rev. Mod. Phys., 35, 350 (1963).

Достоинство алгебраического и теоретико-группового подхода заключается в том, что такой подход позволяет естественно перейти к четкой ковариантной релятивистской (в рамках специальной относительности) формулировке статистической механики. Это показано в цитированной выше статье. Дальнейшей разработке названной проблемы посвящено очень много работ; см., например,

Balescu R., Kotera T., Physica, 33, 558 (1967).

Balescu R., Kotera T., Pina E., Physica, 33, 581 (1967).

Боголюбов Н. Н., Лекции по квантовой статистике, Избранные труды, т. II, «Наукова думка», Киев, 1970.

ЧАСТИЧНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

3.1. Классический вектор распределения

Формализм, развитый в гл. 2, является совершенно общим и не требует никаких предположений относительно вида гамильтонiana или других динамических функций. Однако небольшое исследование покажет нам, что динамические функции, встречающиеся в задачах, представляющих реальный интерес, обладают простыми характерными свойствами, которые вскоре будут установлены. Поэтому желательно использовать эти свойства и развить хорошо приспособленный к ним формализм. Наградой послужит тот факт, что такой формализм позволяет дать особенно ясное и изящное описание систем с очень большим числом степеней свободы, т. е. как раз тех систем, которые имеют особое значение в статистической механике.

В данном разделе мы рассмотрим классические системы. Чтобы установить основные идеи, обратимся к системе частиц с парным взаимодействием, описанной в разд. 2.4, хотя аналогичное рассмотрение можно провести и для других типов систем. Для ориентации обсудим сначала некоторые конкретные, особенно важные динамические функции.

Обратимся к гамильтониану (2.4.1). Для удобства введем сокращенное обозначение x_j для совокупности канонических переменных, относящихся к j -й частице:

$$x_j \equiv (q_j, p_j). \quad (3.1.1)$$

Гамильтониан является функцией всех канонических переменных x_1, \dots, x_N . Однако он имеет весьма специальную функциональную форму, а именно его можно записать в виде

$$H(x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N H_1(x_j) + \sum_{j < n=1}^N H_2(x_j x_n), \quad (3.1.2)$$

где $H_1(x_j) \equiv H_j^0 + V_j^F$ и $H_2(x_j x_n) = V_{jn}$. Итак, H является суммой одиночичных и двухчастичных членов. Он не содержит вкладов, которые зависели бы неаддитивно более чем от двух частиц. Такой тип функциональной зависимости весьма характерен для большинства важнейших динамических функций.

Очень важным классом наблюдаемых являются *локальные плотности* макроскопических величин в данной точке x физического пространства. Простым примером служит *плотность числа частиц*. Чтобы получить эту макроскопическую величину, следует усреднить сингулярную динамическую функцию. Если мы вычисляем плотность $n(x)$ в точке x (физического пространства), то вклад произвольной частицы равен $\delta(x - q_j)$. В самом деле, либо j -я частица не находится в точке x , и тогда она не дает вклада в $n(x)$, либо она находится в точке x , и тогда ее вклад бесконечно велик (ибо считается, что точечная частица занимает нулевой объем). Полная плотность дается суммой таких членов по всем частицам; ее среднее значение равно

$$n(x) = \int dq dp \sum_{j=1}^N \delta(q_j - x) F(q, p). \quad (3.1.3)$$

Следовательно, микроскопическая динамическая функция, соответствующая плотности числа частиц, имеет вид

$$n(q_1, \dots, q_N; x) = \sum_{j=1}^N \delta(q_j - x). \quad (3.1.4)$$

Это сумма одиночстичных функций. Другие плотности можно построить таким же образом.

Более тонким видом характеристик системы являются *корреляции*. Они характеризуют степень влияния явлений, происходящих в данной точке, на явления, происходящие в другой точке. Например, можно интересоваться одновременным измерением плотности в двух точках x_1, x_2 . С микроскопической точки зрения такая двухточечная плотность числа частиц $n_2(x_1, x_2)$ определяется следующим образом: рассмотрим два элемента объема $\mathcal{V}_{x_1}, \mathcal{V}_{x_2}$ с центрами в точках x_1, x_2 и пусть N_{x_1}, N_{x_2} — число частиц в каждой из этих ячеек; тогда по определению

$$n_2(x_1, x_2) = \lim_{\substack{\mathcal{V}_{x_1} \rightarrow 0 \\ \mathcal{V}_{x_2} \rightarrow 0}} \frac{N_{x_1} N_{x_2}}{\mathcal{V}_{x_1} \mathcal{V}_{x_2}}.$$

Ясно, что аналогичным образом можно определить и s -точечные плотности. Микроскопическую динамическую функцию, соответствующую двухточечной плотности числа частиц, можно получить, непосредственно применяя вышеизложенный способ:

$$n_2(q_1, \dots, q_N; x_1, x_2) = \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^N \delta(q_j - x_1) \delta(q_n - x_2). \quad (3.1.5)$$

Это сумма членов, зависящих от одной частицы (для $j = n$), плюс сумма двухчастичных членов. Ее среднее значение равно

$$n_2(x_1, x_2) = \int dq dp \sum_j \sum_n \delta(q_j - x_1) \delta(q_n - x_2) F(q, p). \quad (3.1.6)$$

Очевидно, что в общем случае среднее от произведения микроскопических плотностей не равно произведению их средних значений. Обычно обнаруживается, что в реальных системах функция $n_2(x_1, x_2)$ отличается от $n(x_1)n(x_2)$, если расстояние $x_1 - x_2$ достаточно мало. Это отклонение, которое (обычно) обусловлено межмолекулярным взаимодействием, называется *двухчастичной корреляцией*. Такие корреляции можно измерить экспериментально; кроме того, они влияют на вычисление многих важных макроскопических характеристик, например давления, плотности энергии и им подобных. Эти вопросы достаточно полно будут рассматриваться позже.

Можно представить себе и более сложные типы корреляций, например трех- или четырехчастичные корреляции (не сводимые к комбинациям двухчастичных). Однако более высокие корреляции практически все труднее и труднее обнаруживаются и не влияют на вычисление физически интересных величин.

После этих общих соображений рассмотрим данный вопрос более систематично. Динамические функции $b(x_1, \dots, x_N)$, характеризующие нашу систему, зависят от канонических переменных x_1, \dots, x_N . Поскольку частицы системы одинаковы, можно ограничиться рассмотрением тех функций, в которых все частицы играют одинаковую роль, ибо лишь такие функции представляют реальные физические величины. Следовательно, мы предполагаем, что все приемлемые функции симметричны относительно перестановки любых двух переменных:

$$\begin{aligned} b(x_1, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_N) &= \\ &= b(x_1, \dots, x_n, \dots, x_j, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

Теперь заметим, что любую функцию этого типа можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} b(x_1, \dots, x_N) &= b_0 + \sum_{j=1}^N b_1(x_j) + \sum_{j < n=1}^N b_2(x_j x_n) + \\ &+ \sum_{j < n < m=1}^N b_3(x_j x_n x_m) + \dots + b_N(x_1, \dots, x_N); \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

здесь $b_s(x_{j_1}, \dots, x_{j_s})$ — функция, зависящая только от s переменных, которую невозможно разбить на сумму функций, зависящих от меньшего числа переменных. Для согласования с условием (3.1.7) следует предположить, что все члены $b_1(x_j)$ являются

одинаковыми функциями различных переменных $x_j, j = 1, \dots, N$; то же самое относится и к b_2, b_3, \dots . Кроме того, все функции $b_s(x_{j_1}, \dots, x_{j_s})$ должны быть симметричны относительно перестановок своих аргументов; b_0 — постоянная.

Поясним более детально правило суммирования в (3.1.8). Ясно, что в члене $b_2(x_j, x_n)$ частицы j и n должны различаться, так как в противном случае имелся бы вклад типа b_1 . Кроме того, поскольку $b_2(x_j x_n) = b_2(x_n x_j)$, простое требование $j \neq n$ приводит к тому, что все различные члены учитываются дважды. Поэтому в двойную сумму должны быть включены только те члены, для которых $j < n$. Таким образом, для $N = 3$ имеем

$$\sum_{j < n=1}^3 b_2(x_j x_n) = b_2(x_1 x_2) + b_2(x_1 x_3) + b_2(x_2 x_3).$$

Совершенно эквивалентно, можно потребовать, чтобы в каждом члене, содержащем $b_s(x_{j_1}, \dots, x_{j_s})$, суммирование проводилось по всем значениям индексов j_1, \dots, j_s с единственным ограничением, что они все должны быть различны. Повторяющиеся члены в этом случае можно учесть, разделив сумму на $s!$. Таким образом, формулу (3.1.8) можно также переписать в виде

$$\begin{aligned} b(x_1, \dots, x_N) = b_0 + \sum_{j=1}^N b_1(x_j) + (2!)^{-1} \sum_{j \neq n} b_2(x_j x_n) + \\ + \dots + (s!)^{-1} \sum_{j_1 \neq \dots \neq j_s} \dots b_s(x_{j_1} x_{j_2}, \dots, x_{j_s}) + \dots + b_N(x_1, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

Чтобы проверить справедливость этого правила, рассмотрим опять случай $N = 3$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \sum_{j \neq n} \sum b_2(x_j x_n) = \frac{1}{2} [b_2(x_1 x_2) + b_2(x_1 x_3) + b_2(x_2 x_1) + \\ + b_2(x_2 x_3) + b_2(x_3 x_1) + b_2(x_3 x_2)] = \\ = \frac{1}{2} [b_2(x_1 x_2) + b_2(x_2 x_1)] + \frac{1}{2} [b_2(x_1 x_3) + b_2(x_3 x_1)] + \frac{1}{2} [b_2(x_2 x_3) + b_2(x_3 x_2)]; \end{aligned}$$

этот результат в силу симметрии функции b_2 совпадает с полученным выше.

Из предшествующего рассмотрения вытекает, что *динамические функции, представляющие реальный физический интерес, зависят только от конечного числа неприводимых функций b_0, b_1, \dots, b_s* , где, скажем, $S = 2$ или 3. Другими словами, для таких динамических функций $b_s \equiv 0$ для $s > S$. Это означает, что классификация динамических функций в соответствии с выражением (3.1.8) выявляет весьма простую черту, которая оказывается очень полезной, в особенности при рассмотрении систем, состоящих из большого числа частиц¹⁾.

Рассмотрим теперь процесс усреднения таких функций. Состояние системы (в данный момент времени) определяется функцией

1) Как вскоре будет показано, эта простота иллюзорна.

распределения $F(q, p) \equiv F(x_1, \dots, x_N)$. Поскольку все частицы одинаковы, предполагается, что эта функция симметрична относительно перестановок своих аргументов:

$$\begin{aligned} F(x_1, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_N) &= \\ &= F(x_1, \dots, x_n, \dots, x_j, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (3.1.10)$$

Далее, воспользуемся соотношением (2.2.4), чтобы вычислить среднее значение динамической функции b , записанной в форме (3.1.8) или, что удобнее, в форме (3.1.9). Среднее значение постоянной b_0 равно b_0 в соответствии с постулатом (2.2.5). Вклад одиночастичных членов можно представить в виде

$$\begin{aligned} \int dx_1 \dots dx_N \left[\sum_{j=1}^N b_1(x_j) \right] F(x_1, \dots, x_N) &= \\ &= N \int dx_1 dx_2 \dots dx_N b_1(x_1) F(x_1, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

В самом деле, в силу обсуждавшихся выше свойств симметрии интегралы от всех членов суммы в левой части равны друг другу, а все выражение в целом равно умноженному на N вкладу какого-нибудь одного члена, соответствующего, скажем, первой частице. Теперь заметим, что интегрирования по всем переменным, за исключением x_1 , распространяются только на функцию распределения F . Следовательно, можно ввести новую функцию, называемую *приведенной одиночастичной функцией распределения*:

$$f_1(x_1) = N \int dx_2 \dots dx_N F(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (3.1.12)$$

С помощью этой функции среднее в (3.1.11) записывается просто в виде

$$\int dx_1 \dots dx_N \left[\sum_{j=1}^N b_1(x_j) \right] F(x_1, \dots, x_N) = \int dx_1 b_1(x_1) f_1(x_1)$$

Рассмотрим теперь общий член в формуле (3.1.9). Снова используя соображения, связанные с симметрией, замечаем, что среднее от s -кратной суммы состоит из $[N!/(N-s)! s!]$ равных членов; это — число способов выбора s частиц (независимо от их порядка) из N частиц:

$$\begin{aligned} \int dx_1 \dots dx_N \left[\frac{1}{s!} \sum_{j_1 \neq j_2 \neq \dots \neq j_s} \dots \sum b_s(x_{j_1} \dots x_{j_s}) \right] F(x_1, \dots, x_N) &= \\ &= \frac{N!}{(N-s)! s!} \int dx_1 \dots dx_s \dots dx_N b_s(x_1, \dots, x_s) \times \\ &\quad \times F(x_1, \dots, x_s, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

Теперь определим *приведенную s-частичную функцию распределения* $f_s(x_1, \dots, x_s)$, $s \leq N$:

$$f_s = \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N F(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_N). \quad (3.1.14)$$

Очевидно, что эта функция также симметрична относительно перестановки индексов частиц:

$$f_s(x_1, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_s) = f_s(x_1, \dots, x_n, \dots, x_j, \dots, x_s). \quad (3.1.15)$$

В частности, отметим, что из условия нормировки (2.2.5) вытекают равенство

$$f_0 = 1 \quad (3.1.16)$$

и условие нормировки приведенных распределений

$$\int dx_1 \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s) = \frac{N!}{(N-s)!}. \quad (3.1.17)$$

Теперь правая часть равенства (3.1.13) приводится к виду

$$\frac{1}{s!} \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s). \quad 1201$$

Следовательно, среднее от динамической функции b можно выразить только через приведенные функции распределения:

$$\langle b \rangle = \sum_{s=0}^N (s!)^{-1} \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s). \quad (3.1.18)$$

В формулах этого типа принимается, что член, соответствующий $s = 0$, не содержит интегрирования.

Заметим, что в советской литературе часто используется несколько иное определение частичной функции распределения. Это определение, предложенное Н. Н. Боголюбовым, таково

$$f_s^B(x_1, \dots, x_s) = \mathcal{V}^s \int dx_{s+1} \dots dx_N F_N(x_1, \dots, x_N). \quad (3.1.18a)$$

Таким образом, рассматриваемые две функции связаны соотношением

$$f_s = \frac{N!}{(N-s)!} f_s^B. \quad (3.1.186)$$

Хотя соотношение между функциями f_s и f_s^B имеет весьма простую форму, при чтении статей необходимо тщательно проверять определения.

Частичные функции распределения можно определить также и другой совокупностью уравнений, которые в ряде случаев оказываются более полезными. Одночастичную функцию $f_1(y_1)$

можно записать как

$$f_1(y_1) = \int dx_1 \dots dx_N \left\{ \sum_{j=1}^N \delta(y_1 - x_j) \right\} F(x_1, \dots, x_N), \quad (3.1.19)$$

где теперь интегрирование производится по *всем* N переменным x_1, \dots, x_N . Присутствие δ -функции приводит к снятию одного из указанных интегрирований. Легко видеть, что вследствие симметрии функции $F(x_1, \dots, x_N)$ относительно перестановок сумма содержит N одинаковых членов, и результат совпадает с выражением (3.1.12), в котором сделана замена $x_1 \rightarrow y_1$. В более общем виде

$$f_s(y_1, \dots, y_s) = \int dx_1 \dots dx_N \left[\sum_{j_1 \neq j_2 \neq \dots \neq j_s} \dots \sum \delta(y_1 - x_{j_1}) \times \right. \\ \left. \times \delta(y_2 - x_{j_2}) \dots \delta(y_s - x_{j_s}) \right] F(x_1, \dots, x_N). \quad (3.1.20)$$

(Обратите внимание на правило суммирования: $j_1 \neq j_2 \neq \dots \neq j_s!$)

Можно непосредственно убедиться, что условие нормировки (3.1.17) выполняется:

$$\int dy_1 \dots dy_s f_s(y_1, \dots, y_s) = \\ = \int dx_1 \dots dx_N \sum_{j_1 \neq \dots \neq j_s} \dots \sum \int dy_1 \dots dy_s \delta(y_1 - x_{j_1}) \dots \delta(y_s - x_{j_s}) \times \\ \times F(x_1, \dots, x_N) = \sum_{j_1 \neq \dots \neq j_s} \dots \sum \int dx_1 \dots dx_N F(x_1, \dots, x_N) = \\ = \sum_{j_1 \neq \dots \neq j_s} \dots \sum 1 = N(N-1)\dots(N-s+1).$$

В таком подходе приведенные частичные функции распределения возникают как средние от *сингулярных* динамических функций

$$\sum_{j_1 \neq \dots \neq j_s} \dots \sum \delta(y_1 - x_{j_1}) \dots \delta(y_s - x_{j_s}),$$

зависящих от совокупности параметров y_1, \dots, y_s . Сравнивая выражения (3.1.19), (3.1.20) с (3.1.4), (3.1.5), видим, что приведенную s -частичную функцию можно интерпретировать как s -точечную плотность в фазовом пространстве.

Результаты этого раздела позволяют получить очень компактную и изящную формулировку статистической механики. Объединим все частичные функции распределения в совокупность

$$\mathfrak{f} = \{f_0, f_1(x_1), f_2(x_1x_2), \dots, f_N(x_1, \dots, x_N)\}. \quad (3.1.21)$$

Если все эти функции известны, то мы можем вычислять все средние от динамических функций; следовательно, функции (3.1.21)

полностью определяют состояние системы. Совокупность \mathbf{f} можно рассматривать как формальный N -мерный «вектор»; поэтому ее называют *вектором распределения* системы.

Аналогично любая симметричная динамическая функция $b(x_1, \dots, x_N)$ полностью характеризуется заданием вида функций $b_0, b_1(x_1), b_2(x_1x_2), \dots$ в представлении (3.1.9). Эти функции также можно сгруппировать в формальный вектор \mathbf{b} :

$$\mathbf{b} = \{b_0, b_1(x_1), b_2(x_1x_2), \dots, b_N(x_1, \dots, x_N)\}. \quad (3.1.22)$$

Теперь среднее от любой динамической функции формально имеет вид *скалярного произведения* двух векторов \mathbf{f} и \mathbf{b} , определенного следующим образом:

$$\langle b \rangle = (\mathbf{b}, \mathbf{f}) = \sum_{s=0}^N (s!)^{-1} \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s). \quad (3.1.23)$$

Заметим, что компоненты вектора распределения не являются совершенно независимыми. В самом деле, поскольку, согласно (3.1.14), различные функции f_s получаются из одной функции F , справедливо следующее соотношение:

$$f_r(x_1, \dots, x_r) = \frac{(N-s)!}{(N-r)!} \int dx_{r+1} \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s), \quad r < s \leq N. \quad (3.1.24)$$

Это соотношение, конечно, нельзя обратить: s -частичная функция содержит больше информации, чем f_r при $r < s$.

Разумеется, введенное нами новое представление совершенно эквивалентно представлению, использованному в гл. 2. На первый взгляд даже кажется, что оно обладает серьезным преимуществом. В самом деле, как мы видели, большая часть физически важных динамических функций обладает тем свойством, что $b_s(x_1, \dots, x_s) = 0$ для s , превышающих 2 или 3. В этом случае из выражения (3.1.18) следует, что если мы знаем первые два или три частичных распределения, то этого достаточно для решения большинства практических задач. Однако это преимущество иллюзорно. В разд. 3.4 мы увидим, что частичные распределения не подчиняются замкнутым уравнениям [тогда как $F(x_1, \dots, x_N)$ подчиняется замкнутому уравнению Лиувилля]. Более того, для точного определения данной функции f_s требуется знать *всю совокупность* частичных распределений f_1, f_2, \dots, f_N . Разумеется, можно развить соответствующие приближенные методы, которые позволяли бы расцепить на том или ином уровне систему уравнений для f_s . Поиск таких приближенных методов и составляет одну из задач статистической механики.

Следовательно, преимущество описания при помощи частичных распределений заключается не в этом: методы, используемые при

изучении уравнений для f_s , не проще и не сложнее методов, применяемых для изучения уравнения Лиувилля для F . Основное достоинство является более тонким и будет качественно рассмотрено в следующем разделе.

3.2. Принцип макроскопической эквивалентности

Статистическая механика оперирует с системами, состоящими из большого числа N частиц, находящихся в объеме \mathcal{V} , размеры которого велики по сравнению с молекулярными размерами. Ее конечная цель заключается в том, чтобы установить связь между законами макроскопической физики и микроскопическим поведением N тел. Чтобы лучше уяснить ту роль, которую в типичных задачах статистической механики играют указанные большие параметры, проанализируем сначала некоторые основные концепции макроскопической физики.

Эмпирически установлено, что механические величины, описывающие макроскопическую систему, — такую, как кусок металла, жидкость или газ, — делятся на два класса. К одному классу относятся величины, значение которых пропорционально размерам системы; они называются *экстенсивными величинами*. Типичные примеры — это объем \mathcal{V} , масса M , полная энергия E . К другому классу относятся величины, которые в каждой точке внутри системы имеют хорошо определенное значение, практически остающееся постоянным, когда размеры системы увеличиваются; они называются *интенсивными величинами*. Примерами могут служить плотность массы ρ , давление P , температура T , удельная (на единицу массы) теплоемкость при постоянном объеме c_v и вязкость η . Двух- или трехточечные плотности, определенные в разд. 3.1, также относятся к этому классу.

Разделив любую экстенсивную величину на произвольно выбранную экстенсивную величину, такую, как объем, получим интенсивную величину. Отсюда следует, что макроскопическую систему можно полностью описать с помощью одной экстенсивной переменной \mathcal{V} и некоторой совокупности интенсивных переменных.

Обшим экспериментальным результатом макроскопической физики является следующее утверждение: значения интенсивных переменных в произвольной точке системы определяются локальным окружением этой точки. Если система не находится в стационарном состоянии, то скорость изменения интенсивных величин (по крайней мере для не слишком больших времен) также определяется локальным окружением. В математике такие свойства адекватно описываются на языке теории поля. Мы уже отмечали выше, что макроскопическая физика как раз и является полевой теорией в соответствии с представлением о веществе как о кон-

тигууме. Для уяснения сущности статистической механики чрезвычайно важно четко понимать эти положения. Поэтому мы проиллюстрируем их на нескольких простых примерах.

В качестве первого примера рассмотрим *не зависящие от времени состояния*, описываемые двумерным уравнением Лапласа

$$\nabla^2 U(x, y) = 0. \quad (3.2.1)$$

Функция U может представлять распределение температуры в твердом теле, или распределение концентраций в смеси жидкостей, или электрический потенциал и т. д. Для описания конкретной системы следует сформулировать краевую задачу.

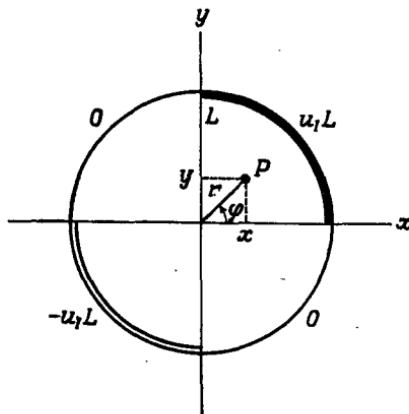
А. Сначала рассмотрим тривиальный, но вместе с тем важный случай. Допустим, что значение U задано и постоянно на окружности радиусом L . (Эта задача может описывать распределение температуры в цилиндрическом стержне бесконечной высоты, помещенном в термостат.) Тогда, как известно, единственным решением уравнения Лапласа внутри круга является константа. Следовательно, эта задача соответствует *пространственно-однородной* системе: интенсивная величина U одинакова во всех точках системы. Если рассмотреть последовательность систем возрастающего радиуса L и предположить, что значение U одинаково на всех границах, то значение U будет одним и тем же во всех точках каждой из этих систем.

Б. Рассмотрим теперь менее тривиальную задачу. Обращаясь к тому же самому уравнению (3.2.1), предположим, что на окружности радиусом L величина U имеет постоянное значение $u_1 L$ в первом квадранте ($0 \leq \varphi \leq \pi/2$), значение нуль во втором, значение $-u_1 L$ в третьем и значение нуль в четвертом квадранте (фиг. 3.2.1). Эту задачу можно решить точно: значение U внутри круга определяется формулой¹⁾

$$U(x, y) = \frac{u_1 L}{\pi} \left(\operatorname{arc tg} \frac{2Lx}{L^2 - r^2} + \operatorname{arc tg} \frac{2Ly}{L^2 - r^2} \right). \quad (3.2.2)$$

В этом случае мы имеем типичное *пространственно-неоднородное* состояние. Значения U различны в разных точках системы. Рассмотрим опять последовательность концентрических систем возрастающего радиуса L . Для всех этих систем сохраним значение u_1 фиксированным. В результате значение U на границах в первом и третьем квадрантах возрастет пропорционально размеру системы. Такой способ изменения масштаба систем гарантирует постоянство градиента U внутри системы, т. е. неизменность

¹⁾ Эта задача взята из книги W. R. Smythe, Static and Dynamic Electricity McGraw-Hill, New York, 1950, Ch.4, Problem 8. (Имеется перевод: В. Смайт, Электростатика и электродинамика, ИЛ, М., 1954.)



Фиг. 3.2.1. Краевая задача для уравнения Лапласа.

локального окружения. Сосредоточим внимание на точке P , находящейся на заданном расстоянии r от начала координат в каждой из этих систем нашей последовательности. Поскольку мы рассматриваем все большие и большие системы, значение U в точке P можно приближенно найти, разлагая правую часть выражения (3.2.2) в ряд по степеням r/L :

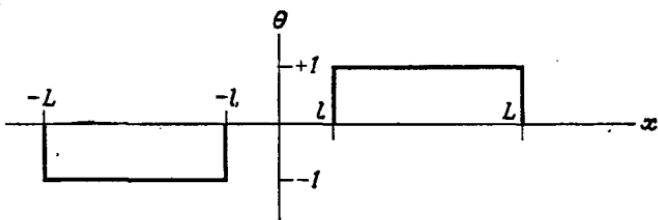
$$U(x, y) \approx \frac{u_1}{\pi} 2(x+y) \left(1 + \frac{r^2}{L^2} + \dots \right). \quad (3.2.3)$$

Следовательно, во всех точках, расположенных внутри системы, интенсивная величина U имеет значение, практически не зависящее от размера системы. Приближение тем лучше, чем больше система. Таким образом, это значение можно вычислить, предположив, что система имеет бесконечный радиус¹⁾.

В. Теперь рассмотрим задачу, в которой имеются *неоднородность в пространстве и нестационарность во времени*. Конкретнее, рассмотрим одномерную задачу теплопроводности. Обозначая через T_0 температуру в начале координат и через θ отклонение от этого значения ($\theta = T - T_0$), имеем

$$\frac{\partial \theta(x, t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \theta(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.2.4)$$

¹⁾ Если бы мы увеличивали системы, сохраняя значение $U = \pm U_1$ постоянным на границах (в первом и третьем квадрантах), то, как легко видеть, при $L \rightarrow \infty$ значение U всюду стремилось бы к нулю. Это обусловливается постепенным выравниванием внутренних градиентов при изменении масштаба; в таком процессе локальные условия не остаются постоянными



Фиг. 3.2.2. Начальная задача для уравнения теплопроводности.

Рассмотрим систему, которая в нулевой момент времени характеризуется следующим распределением температуры (фиг. 3.2.2):

$$\begin{aligned} \theta &= 0, & -\infty < x < -L, \\ \theta &= -1, & -L < x < -l, \\ \theta &= 0, & -l < x < l, & t = 0, \\ \theta &= +1, & l < x < L, \\ \theta &= 0, & L < x < \infty. \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Эта задача отражает следующий эксперимент. В нулевой момент времени имеются два термостата длиной $L - l$ при температуре $T_0 - 1$ слева и $T_0 + 1$ справа. Система длиной $2l$ при температуре T_0 приводится в контакт с первым термостатом своим левым концом, и со вторым — своим правым концом. Затем терморегуляция термостатов отключается, и мы измеряем распределение температуры в последующие моменты времени $t > 0$. Решение дается известной формулой¹⁾

$$\theta(x; t) = \frac{1}{2(\pi\kappa t)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \exp \left\{ -\frac{(x-x')^2}{4\kappa t} \right\} \theta(x'; 0). \quad (3.2.6)$$

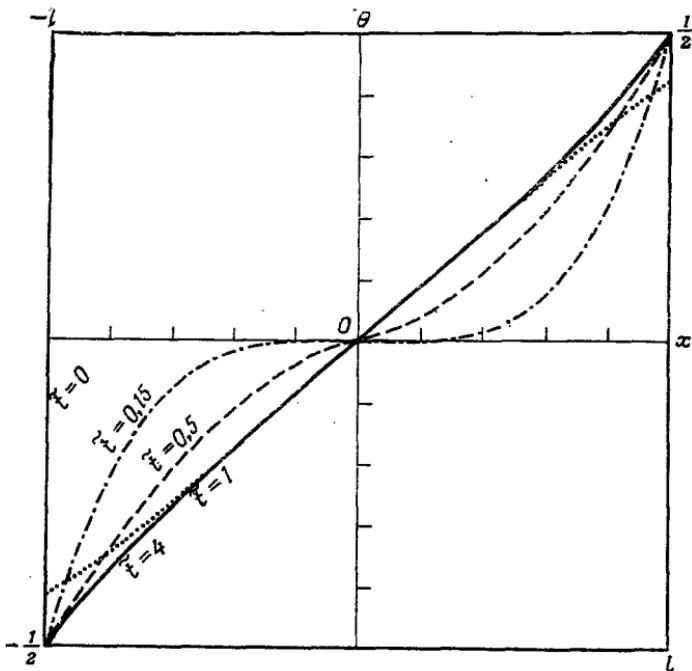
Эту формулу очень легко применить к конкретным начальным условиям (3.2.5), что дает

$$\begin{aligned} \theta(x; t) = \frac{1}{2} \left\{ \Phi \left(\frac{l+x}{2(\kappa t)^{1/2}} \right) - \Phi \left(\frac{l-x}{2(\kappa t)^{1/2}} \right) + \right. \\ \left. + \Phi \left(\frac{L-x}{2(\kappa t)^{1/2}} \right) - \Phi \left(\frac{L+x}{2(\kappa t)^{1/2}} \right) \right\}, \quad (3.2.7) \end{aligned}$$

где $\Phi(\xi)$ — функция ошибок:

$$\Phi(\xi) = \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_0^\xi dt e^{-t^2}. \quad (3.2.8)$$

¹⁾ См., например, книгу H. Margenau, G. M. Murphy, The Mathematics of Physics and Chemistry, Van Nostrand, New York, 1943.



Фиг. 3.2.3. Распределение температуры в малой системе при различных значениях приведенного времени $\tilde{t} = 4\pi t/l^2$ в пределе $L \rightarrow \infty$.

Рассмотрим снова класс систем с возрастающей общей длиной $2L$ и с фиксированным l . Главным образом нас интересует эволюция во времени температурного распределения внутри «малой» системы размером $2l$, т. е. те значения x , для которых

$$|x| < l. \quad (3.2.9)$$

Кроме того, характеристическое время, за которое в малой системе достигается квазистационарное и квазилинейное температурное распределение, равно $t_R = l^2/4\pi$. В нашем эксперименте нас главным образом интересуют такие времена t , для которых

$$t < \frac{l^2}{4\pi}. \quad (3.2.10)$$

Если рассмотреть те системы нашей последовательности, для которых

$$L \gg l, \quad (3.2.11)$$

то для всех значений x и t , удовлетворяющих условиям (3.2.9), (3.2.10), две последние функции ошибок, стоящие в скобках в формуле (3.2.7), можно приближенно заменить их асимптотиче-

скими значениями:

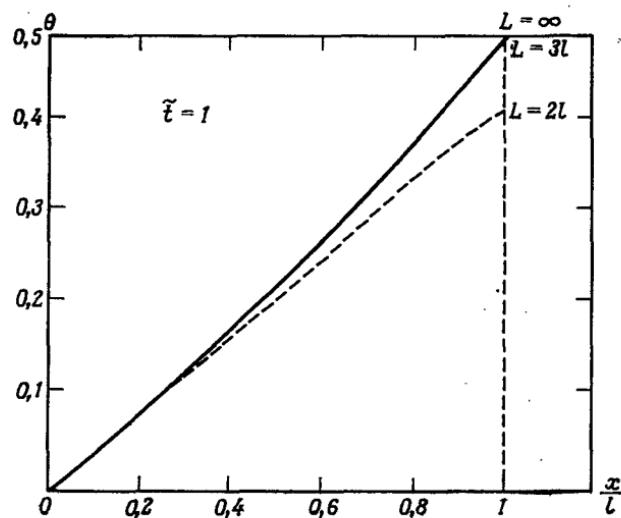
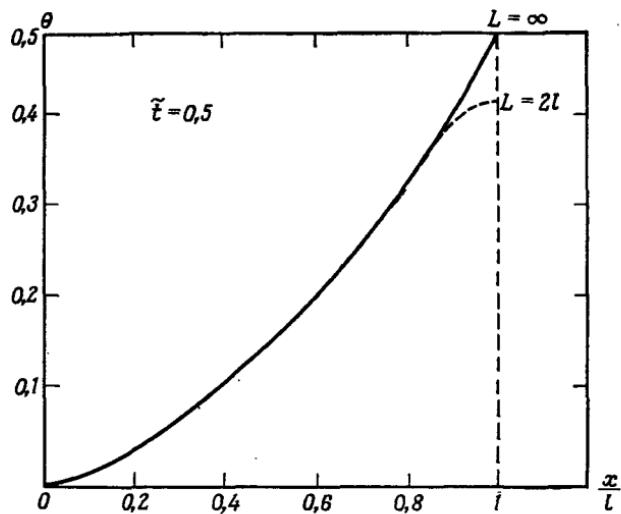
$$\Phi\left(\frac{L+x}{2(xt)^{1/2}}\right) \approx \frac{e^{-L^2/4xt}}{L/2(xt)^{1/2}} \left[1 + O\left(\frac{x^2}{L^2}\right)\right]. \quad (3.2.12)$$

Таким образом, мы видим, что границы оказывают пренебрежимо малое влияние на распределение температур и на закон эволюции этого распределения в малой системе. Соответствующие члены становятся существенными только на временах порядка $t \sim L^2/4x$. Следовательно, при выполнении условий $L \gg l$ и $t \ll L^2/4x$ эволюцию внутри «малой» системы можно изучать, как если бы полная система имела бесконечный размер. На фиг. 3.2.3 показано распределение температуры внутри малой системы для различных значений времени, вычисленное на основе (3.2.7) в пределе $L = \infty$. При $\tilde{t} \rightarrow 1$ температура достигает почти линейного распределения. На больших временах температура начинает медленно отклоняться от линейного распределения, главным образом вблизи границ (ибо граничные значения температуры не поддерживаются фиксированными). На фиг. 3.2.4 показано точное решение для трех различных значений \tilde{t} при учете граничных членов. Видно, что для наибольшего времени $\tilde{t} = 4$ в системе с $L = 4l$, соответствующей термостату, размеры которого лишь в 1,5 раза превышают длину интересующей нас системы, поправка пренебрежимо мала. Для $\tilde{t} = 0,5$ поправка ничтожно мала даже в случае $L = 2l$, соответствующем термостату, размеры которого вдвое меньше размеров системы. Эти фигуры ясно показывают, сколь быстрой является сходимость к предельному значению ($L = \infty$) в практических задачах.

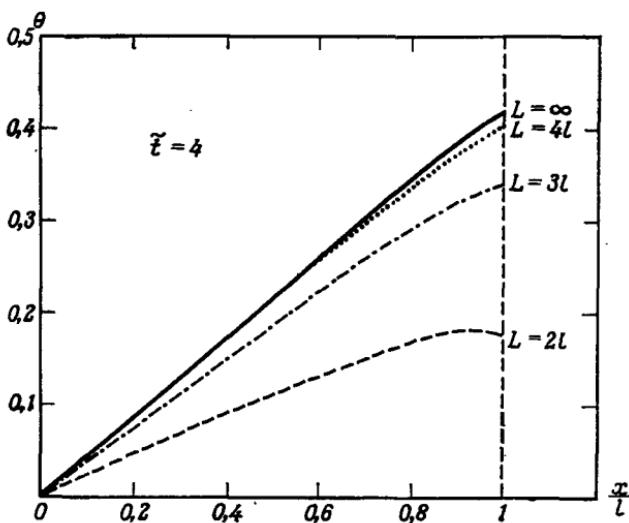
Теперь подытожим выводы, которые можно сделать из анализа этих простых примеров. В большинстве задач макроскопической физики, к которым приложима статистическая механика, представляется интерес изучение объемных свойств вещества, т. е. тех свойств, которые присущи самой рассматриваемой системе и не зависят от конкретных внешних условий. Внешние граничные условия, наложенные на систему, очень слабо влияют на эти свойства.

Описанной ситуацией можно воспользоваться для того, чтобы упростить изучение интересующих нас задач, исключив все ложные трудности, относящиеся к границам. Ясно, что это можно осуществить следующим образом.

Допустим, что нам нужно изучить интенсивные величины, характеризующие некоторую реальную систему объемом V . Мы связываем с этой задачей последовательность систем, нумеруемых индексом k , отличающихся от исходной системы своими объемами V_k . Считается, что условия на границах систем выбраны в надлежащем масштабе, обеспечивающем такую же симметрию,



Фиг. 3.2.4. Влияние границы на распределение температур внутри малой системы.



Фиг. 3.2.4. (Продолжение)

как и у исходной системы (как это было сделано в приведенных выше простых примерах). Пусть μ_k — значение некоторой интенсивной величины в k -й системе. Вообще говоря, эта величина зависит от координаты x и времени t ; кроме того, она зависит от размера системы \mathcal{V}_k . Теперь в качестве экспериментального факта сформулируем *принцип макроскопической эквивалентности*. Согласно этому принципу, интенсивная величина μ_k должна иметь вид

$$\mu_k = \mu + \mu'_k(\mathcal{V}_k), \quad (3.2.13)$$

где μ — величина, не зависящая от размера системы, и μ'_k — зависящий от объема остаточный член, такой, что

$$\mu'_k(\mathcal{V}_k) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \mathcal{V}_k \rightarrow \infty. \quad (3.2.14)$$

В однородной системе последнее свойство предполагается справедливым для всех точек. В неоднородной системе это свойство предполагается справедливым для всех точек, достаточно удаленных от границы. Для нестационарных систем оно справедливо на временах, достаточно малых по сравнению с некоторым характерным временем T_k , представляющим собой возрастающую функцию объема. Как следует из рассмотренных выше простых примеров, в практических задачах сходимость в формуле (3.2.14) является весьма быстрой.

В дальнейшем мы ограничимся изучением *объемного предела* интенсивных величин, т. е. члена μ в формуле (3.2.13). С учетом

вышеуказанных оговорок это значение является общим для всех систем, принадлежащих к ранее определенному классу, при условии, что их объем достаточно велик. Такие системы называются *макроскопически эквивалентными*. Вследствие эквивалентности систем для вычисления величины μ не обязательно рассматривать реальную систему, а можно использовать любую другую, макроскопически эквивалентную ей систему. В частности, можно взять *фиктивную систему, соответствующую* $\mathcal{V}_k = \infty$. Как правило, в этом случае вычисления наиболее просты, так как они не отягощаются ложными граничными эффектами.

3.3. Термодинамический предел

Теперь рассмотрим микроскопическую картину и попытаемся перевести результаты разд. 3.2 на молекулярный язык. Сначала следует отыскать способ идентификации экстенсивных и интенсивных величин. Действуя так же, как и в разд. 3.2, попытаемся построить последовательность систем возрастающего размера и установить условия, при которых эти системы можно рассматривать как макроскопически эквивалентные. Во всех последующих рассуждениях подразумевается, что если система неоднородна, то увеличение размеров систем, принадлежащих последовательности, производится в соответствии с полной симметрией, как было описано в разд. 3.2.

Прежде всего следует подчеркнуть, что даже с микроскопической точки зрения процесс увеличения размера при построении нашей последовательности не является чисто геометрической операцией. Если удвоить размер (реального или воображаемого) ящика, в который помещена система, то следует заполнить дополнительное пространство тем же веществом, каким заполнена первоначальная система. Поэтому мы должны удвоить также и количество вещества, т. е. удвоить массу. Если этого не сделать, то две системы, несомненно, не будут макроскопически эквивалентны: в новой системе важная интенсивная величина — плотность массы — будет равна лишь половине своего первоначального значения. С микроскопической точки зрения удвоение количества вещества означает удвоение числа молекул N . Таким образом, при построении нашей последовательности систем следует точно указывать, что при увеличении объема число молекул увеличивается в той же пропорции; следовательно, полная плотность числа частиц $N/\mathcal{V} = n$ остается постоянной во всех системах последовательности. В частности, когда рассматривается предельная система, для которой $\mathcal{V} \rightarrow \infty$, следует положить также $N \rightarrow \infty$; однако эти пределы не независимы. Должны выполняться

следующие условия:

$$\begin{aligned} \gamma &\rightarrow \infty, \\ N &\rightarrow \infty \quad (T\text{-предел}), \\ \frac{N}{\gamma^o} &= n \text{ — конечная постоянная.} \end{aligned} \tag{3.3.1}$$

Если принцип макроскопической эквивалентности справедлив, то эта частная предельная система описывает такое же локальное поведение, как и любая другая конечная система последовательности. Весьма важную предельную процедуру, определяемую формулами (3.3.1), называют *объемным пределом, термодинамическим пределом* или, кратко, *T-пределом*. Это характерный математический прием статистической механики.

На данном этапе мы еще не в состоянии утверждать, что все системы построенной выше последовательности макроскопически эквивалентны — очевидно, для этого недостаточно, чтобы все они обладали одинаковой плотностью числа частиц. Следует рассмотреть и все другие истинно динамические интенсивные величины. Наиболее типичными среди них являются плотности, двухточечные плотности и им подобные¹⁾. Все эти величины определены локально, в одной точке, в двух точках и т. д. Из рассуждений, проведенных в начале разд. 3.1, можно вывести общее определение микроскопических динамических функций, соответствующих локальным плотностям. Рассмотрим одночастичную динамическую функцию $\beta_1(q_1, p_1)$. Для определения соответствующей локальной плотности $b_1(q_1, p_1; x)$ в точке x напомним, что в неконтинуальном молекулярном описании в эту функцию будет давать вклад лишь та молекула, которая расположена в точке x , т. е. $q_1 = x$. Следовательно,

$$b_1(q_1, p_1; x) = \delta(q_1 - x) \beta_1(q_1, p_1).$$

В более общем случае s -точечная плотность имеет вид

$$\begin{aligned} b_s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s; x_1, \dots, x_s) &= \\ &= \delta(q_1 - x_1) \dots \delta(q_s - x_s) \beta_s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s). \end{aligned} \tag{3.3.2}$$

Как указывалось в разд. 3.1, физический интерес представляют такие интенсивные величины, что $b_s = 0$ для $s > S$, где S — конечное число, много меньшее N ; обычно $S = 2$ или 3. Среднее таких величин дается уравнением (3.1.18); однако в силу нашего ограничения фактический верхний предел суммирования равен не N ,

¹⁾ Мы ограничиваемся здесь рассмотрением лишь тех макроскопических наблюдаемых, которые можно выразить через средние от микроскопических величин. Наблюдаемые, не принадлежащие к этому типу (см. конец разд. 2.2), рассматриваются позже.

а малому конечному числу S :

$$\langle b \rangle = \sum_{s=0}^S (s!)^{-1} \int dy_1 \dots dy_s b_s(y_1, \dots, y_s; x_1, \dots, x_s) f_s(y_1, \dots, y_s). \quad (3.3.3)$$

Теперь вычислим это выражение для каждой из систем, принадлежащих к последовательности, построенной в начале данного раздела. Поэтому будем рассматривать его как функцию от \mathcal{V} и N . Зависимость от этих параметров может возникать только за счет

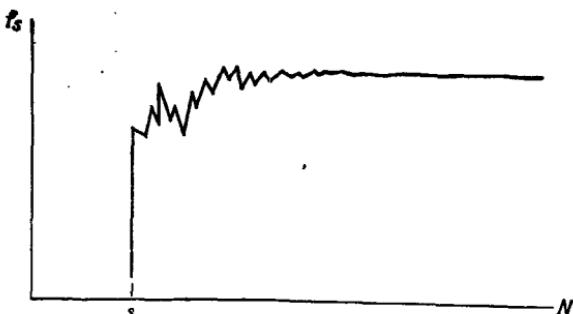
- 1) пределов интегрирования в уравнении (3.3.3);
- 2) функции b_s ;
- 3) функции f_s .

Конкретная форма (3.3.2) позволяет сразу же провести интегрирование по q :

$$\begin{aligned} \int dy_1 \dots dy_s b_s(y_1, \dots, y_s; x_1, \dots, x_s) f_s(y_1, \dots, y_s) = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots dp_s \beta_s(x_1, p_1, \dots, x_s, p_s) f_s(x_1, p_1 \dots, x_s, p_s). \end{aligned}$$

Естественными пределами интегрирования по импульсам служат $\pm\infty$: эти пределы не зависят от объема ящика, в который помещена система. Если β_s и f_s — достаточно регулярные функции импульса, то эти интегралы сходятся и равны конечным числам для любых заданных N и \mathcal{V} . С другой стороны, функции β_s , представляющие динамические функции замкнутой конечной s -частичной системы ($s \leq S$), не могут зависеть ни от N , ни от \mathcal{V} . Следовательно, зависимость от этих параметров может возникать только за счет частичных функций распределения $f_s(y_1 \dots y_s)$.

Указанные функции действительно зависят от объема и числа частиц, как можно видеть из формулы (3.1.14). В последней формуле производится интегрирование по $N - s$ частицам; интегрирование по q_j распространяется на ящик объемом \mathcal{V} . Хотя точная зависимость от этих параметров чрезвычайно сложна, с помощью качественных физических соображений можно наглядно представить проблему. Из определений (3.1.19) и (3.1.20) вытекает возможность интерпретации f_s как s -точечной плотности числа частиц в фазовом пространстве. Теперь заметим, что на поведение молекулы, локализованной в точке q , оказывает влияние присутствие соседней молекулы, ибо между ними существуют силы механического взаимодействия. Следовательно, значение функции $f_s(q_1 p_1, \dots, q_s p_s)$ физически определяется взаимодействиями между s различными молекулами, а также взаимодействиями каждой из них со всеми остальными ($N - s$) молекулами системы.



Фиг. 3.3.1. Зависимость функции $f_s(x_1, \dots, x_s)$ при фиксированных x_1, \dots, x_s от числа частиц, когда N возрастает при постоянной плотности (схематично).

Взаимодействия второго типа усредняются по всем положениям ($N = s$) частиц¹⁾. Заметим также, что обычно силы взаимодействия имеют конечный радиус действия, скажем r_c . Следовательно, значения и форма функции $f_s(x_1, \dots, x_s)$ определяются молекулами, находящимися на расстоянии порядка радиуса r_c от каждой из s различных молекул.

Теперь вернемся к нашей последовательности увеличивающихся систем и изучим влияние возрастания N при постоянной плотности n на значение $f_s(x_1, \dots, x_s)$ при фиксированных координатах x_1, \dots, x_s и фиксированном s . Прежде всего заметим, что при $N < s$ тривиально $f_s \equiv 0$. При $N = s$ функция скачком возрастает до конечного значения²⁾ $F(x_1, \dots, x_s)$. Добавление лишней частицы заметно возмущает окружение группы ($1 \dots s$), что приводит к изменению значения f_s (фиг. 3.3.1). Когда мы добавляем все больше и больше частиц, соответственно изменяя объем, среднее окружение любой частицы постепенно принимает практически неизмененный вид. Следовательно, когда N становится значительно больше s (причем всегда при постоянной плотности), значение f_s становится все менее и менее чувствительным к добавлению новых частиц. Итак, основываясь на физических соображениях, можно ожидать, что функция $f_s(x_1, \dots, x_s)$ должна сильно зависеть от N при малых значениях N , но тем не менее быстро стремиться к постоянному асимптотическому значению при достаточно больших N . Асимптотическое значение, разумеется, будет зависеть от плотности n .

¹⁾ В этом рассуждении зависимость от импульсов несущественна, так как (в нерелятивистской теории) силы взаимодействия не зависят от импульсов.

²⁾ При условии, что все координаты q_1, \dots, q_s лежат внутри объема $\mathcal{V} = N/n$.

Эти рассуждения дают нам основание ввести следующий постулат, ограничивающий типы систем, рассматриваемых в статистической механике (таковыми могут быть лишь те системы, которые приводят к хорошо определенному макроскопическому поведению). Частичные функции распределения $f_s(x_1, \dots, x_s)$ при любом конечном s стремятся к конечным функциям, не зависящим от N в термодинамическом пределе (3.3.1). Таким образом, s -частичная функция распределения ведет себя характерным образом, описанным в разд. 3.2. В тех случаях, когда наши соображения применимы, построенная последовательность систем дает класс макроскопически эквивалентных систем. Все наблюдаемые, определенные формулами (3.3.2) и (3.3.3), обладают свойством, выраженным соотношениями (3.2.13) и (3.2.14). Таким образом, объемное значение этих интенсивных величин может вычисляться для любой системы рассматриваемого класса и результат будет одинаков. В частности, для этого вычисления можно использовать предельную систему, определяемую условиями (3.3.1).

Рассмотренные в разд. 3.2 факторы, ограничивающие применимость принципа макроскопической эквивалентности, сохраняют силу и в данном случае. Даже в макроскопически однородной системе локальное окружение молекул, расположенных на расстоянии r_c от границы, отличается от окружения молекул, находящихся в объеме вещества. Переход к термодинамическому пределу приводит к неправильному описанию поведения этих молекул. Однако такие «поверхностные пленки» не влияют на объемные свойства вещества и здесь рассматриваться не будут.

В тех задачах, в которых имеется зависимость от времени, в термодинамическом пределе также исчезают некоторые эффекты, имеющие место в конечных системах. Самый знаменитый среди них связан с так называемыми возвратами Пуанкаре. Этот эффект выражается следующей точной теоремой классической динамики. Пусть имеется консервативная динамическая система N тел, помещенная в конечную область пространства. Тогда, начав движение из заданного состояния в нулевой момент времени, система по истечении промежутка времени T_p вернется сколь угодно близко к начальному состоянию. Поэтому движение любой конечной механической системы является квазипериодическим. Кроме того, при $\mathcal{T} \rightarrow \infty$ период T_p стремится к бесконечности. Следовательно, результаты, получаемые из теории в термодинамическом пределе, могут быть справедливы лишь для времен, значительно меньших времени возврата Пуанкаре. Однако оказывается, что для всех систем, представляющих интерес с точки зрения статистической механики, время T_p столь фантастически огромно, что фактически никакого ограничения не существует вообще (для 1 см³ газа T_p имеет порядок миллиона миллиардов лет). Поэтому с уверенностью можно утверждать, что эволю-

ция во времени достаточно большой системы происходит так же, как эволюция предельной системы (3.3.1) ¹⁾.

Теперь опишем кратко, как следует видоизменить понятия и определения, использованные в разд. 3.1, чтобы они были применимы в термодинамическом пределе. Поскольку $N \rightarrow \infty$, вектор распределения \mathbf{f} имеет бесконечное число компонент,

$$\mathbf{f} = \{f_0, f_1(x_1), f_2(x_1x_2), \dots\},$$

или просто

$$\mathbf{f} = \{f_s(x_1, \dots, x_s); s = 0, 1, 2, \dots\}. \quad (3.3.4)$$

Предполагается, что каждая компонента этого вектора — *конечная* функция. В термодинамическом пределе выражение (3.1.23) для средних принимает вид

$$\langle b \rangle = (\mathbf{b}, \mathbf{f}) = \sum_{s=0}^{\infty} (s!)^{-1} \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s). \quad (3.3.5)$$

Однако для интенсивных величин это выражение в действительности совпадает с (3.1.23), поскольку лишь конечное число (а именно S) членов отлично от нуля.

Сделаем несколько замечаний о свойствах «нормировки» частичных функций распределения в термодинамическом пределе. Соотношение (3.1.17) ясно показывает, что интегралы от всех частичных распределений (за исключением тривиального f_0) стремятся к бесконечности в T -пределе ²⁾. Однако весьма важен вопрос о порядке этой бесконечности, т. е. о главном члене асимп-

¹⁾ Следует предостеречь читателя от проведения слишком прямой аналогии с задачей теплопроводности, рассмотренной в разд. 3.2. Время Пуанкаре не совпадает с «большим» временем $L^2/4\kappa$, фигурировавшим в этой задаче. Уравнение теплопроводности (3.2.4) — это не механическое уравнение. Однако его можно вывести методами неравновесной статистической механики как уравнение, справедливое в термодинамическом пределе, т. е. на временах, значительно меньших времени Пуанкаре T_p . (Эта задача рассматривается в части III данной книги.) Чтобы сформулировать задачу теплопроводности на используемом здесь языке, рассмотрим «очень большую» систему длиной 2Λ . Внутри ее возьмем подсистему длиной $2L$, причем $L \ll \Lambda$; это будет полная система, описанная в разд. 3.2 (см. фиг. 3.2.2). «Малая» система длиной $2l$, $l \ll L$ является подсистемой в подсистеме. В конечном счете нас интересует эволюция малой системы. Поэтому полагаем $\Lambda \rightarrow \infty$, сохраняя L и l постоянными. В этом пределе уравнение теплопроводности представляет собой правильный способ описания. Затем полагаем $L \rightarrow \infty$ (порядок пределов соответствует ограничению $\Lambda/L \rightarrow \infty$) и получаем решение, показанное на фиг. 3.2.3. Мы еще не один раз встретимся с такими последовательными предельными переходами.

²⁾ Математически мыслящий читатель заметит, что эти интегралы *не связаны* с нормой вектора \mathbf{f} или со средними, определяемыми скалярным произведением (3.3.5). Это всего лишь специальное свойство отдельных компонент f_s .

тотики. Очевидно,

$$\frac{N!}{(N-s)!} = N(N-1)(N-2) \dots (N-s+1) \xrightarrow{T\text{-lim}} N^s. \quad (3.3.6)$$

Следовательно, условие нормировки (3.1.17) в T -пределe следует записать в следующей форме:

$$T\text{-lim } N^{-s} \int dx_1 \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s) = 1. \quad (3.3.7)$$

Аналогично выражение (3.1.14) в T -пределe принимает вид

$$f_r(x_1, \dots, x_r) = T\text{-lim } N^{r-s} \int dx_{r+1} \dots dx_s \times \\ \times f_s(x_1, \dots, x_r, x_{r+1}, \dots, x_s), \quad r < s. \quad (3.3.8)$$

Заметим, что в T -пределe соотношение между функциями f_s и соответствующими функциями Боголюбова f_s^B [выражение (3.1.18a)] имеет вид

$$f_s = T\text{-lim } \frac{N^s}{\sqrt{\sigma_s}} f_s^B = n^s f_s^B.$$

Мы решились дать столь подробное рассмотрение термодинамического предела, поскольку эта концепция является решающей для статистической механики. Можно надеяться, что способ, которым он был введен здесь, убедительно доказывает несостоятельность одного аргумента, упорно периодически появляющегося в литературе. В самом деле, некоторые авторы утверждают, что термодинамический предел является ошибочной концепцией, поскольку реальные системы конечны. Поэтому, продолжают они, всякой теории, основанной на термодинамическом пределе, присуща нефизичность. Ошибочность этих соображений заключается в буквальной интерпретации соотношений (3.3.1) как непосредственно описывающих бесконечную систему. В данном разделе было показано, что физическая интерпретация основывается на *эмпирическом* принципе макроскопической эквивалентности, относящемся к *реальным конечным* макроскопическим системам. Этот принцип утверждает, что *при изучении локального поведения макроскопической системы объем является несущественным параметром*. Мы применили этот принцип к микроскопическому представлению и смогли определить класс макроскопически эквивалентных систем. После того как это было сделано, для представления реальной системы мы выбрали один конкретный член этого класса, наиболее удобный для последующего математического рассмотрения; им оказался предельный член последовательности, определенный условиями (3.3.1). Его простота объясняется тем, что все зависящие от N вклады, усложняющие

микроскопическое описание и вместе с тем макроскопически необнаружимые, исчезают в термодинамическом пределе.

Вправе ли мы предположить, что T -предел описывает все возможные системы? Нет. Можно указать два типичных примера, к которым T -предел неприменим. Один — это случай очень тонкой металлической пленки (толщиной в несколько ангстрем). Подобную систему нельзя рассматривать как макроскопическую, поскольку один из ее размеров сопоставим с молекулярными размерами. Другим примером является ультраразреженный газ. В этом случае между частицами практически не происходит столкновений, и поведение системы определяется столкновениями со стенками, т. е. граничными эффектами, хорошо известными экспериментально из изучения так называемого кнудсеновского режима. Подобные системы, хотя они и очень интересны, в настоящей книге рассматриваться не будут.

3.4. Эволюция классического вектора распределения во времени

В предыдущих разделах был развит формализм, основанный на частичных функциях распределения, определяющих состояние системы в заданный момент времени. Перейдем теперь к изучению эволюции системы во времени.

Рассмотрим снова, как в разд. 2.4, классическую систему, предполагая сначала, что число частиц N и объем конечны. Эволюция системы описывается фундаментальным уравнением Лиувилля (2.4.23), которое с использованием обозначений разд. 2.4 можно записать более компактно как

$$\partial_t F = \sum_{j=1}^N (L_j^0 + L_j^F) F + \sum_{j < n} \sum L_{jn} F. \quad (3.4.1)$$

Уравнения эволюции частичных распределений порождаются этим уравнением.

Получим сначала два важных вспомогательных результата. Заметим, что число частиц в системе сохраняется. Это означает, что для любого значения времени (а не только в нулевой момент)

$$\int dx_1 \dots dx_N F(x_1, \dots, x_N; t) = \text{const} \text{ для всех } t. \quad (3.4.2)$$

Соответственно

$$\partial_t \int dx_1 \dots dx_N F(x_1, \dots, x_N; t) = 0, \quad (3.4.3)$$

и, следовательно, из уравнения (3.4.1) получаем

$$\int dx_1 \dots dx_N \left\{ \sum_{j=1}^N (L_j^q + L_j^F) + \sum_{j < n} \sum L'_{jn} \right\} F = 0.$$

Так как это соотношение должно выполняться при любом значении N , как при наличии, так и в отсутствие внешнего поля, каждый член по отдельности должен обращаться в нуль, откуда следует, что

$$\begin{aligned} \int dx_j L_j^q F(x_1, \dots, x_N) &= 0, \\ \int dx_j L_j^F F(x_1, \dots, x_N) &= 0, \\ \int dx_j dx_n L'_{jn} F(x_1, \dots, x_n) &= 0. \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

Эти соотношения можно проверить и непосредственно, используя явный вид операторов Лиувилля, или лиувилианов. Каждый из членов L_j^q , L_j^F или L'_{jn} содержит производную от F либо по q , либо по p . Мы всегда предполагаем, что функция F вместе с необходимым числом производных обращается в нуль на границах системы в конфигурационном пространстве, а также при $p_j = \pm \infty$ ¹⁾. Этим обеспечивается сходимость интегралов. Тогда из теоремы Грина следует, что

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{q}_j \nabla_j F &= 0, \\ \int dp_j \partial_j F &= 0, \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

откуда и вытекает (3.4.4).

Теперь легко написать уравнение эволюции для частичных функций распределения f_s . Используя определение (3.1.14) и уравнение (3.4.1), получаем

$$\partial_t f_s(x_1, \dots, x_s) =$$

$$\begin{aligned} &= \partial_t \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N F(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_N) = \\ &= \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N \left(\sum_{j=1}^N L_j^q F + \sum_{j < n} \sum_{j=n+1}^N L'_{jn} F \right), \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

где сумма $L_j^q + L_j^F$ кратко обозначена через L_j^q .

¹⁾ Можно рассматривать и другие граничные условия, приводящие к такому же результату.

Рассмотрим в этом уравнении первый член в скобках. Можно написать

$$\sum_{j=1}^N L_j^1 = \sum_{j=1}^s L_j^1 + \sum_{j=s+1}^N L_j^1.$$

Если j принадлежит группе $(1, \dots, s)$, оператор L_j^1 не затрагивается интегрированием и его можно написать перед интегралом; если j принадлежит группе $(s+1, \dots, N)$, то из (3.4.4) вытекает, что соответствующие члены в (3.4.6) обращаются в нуль. Следовательно, первый член в правой части рассматриваемого уравнения равен просто

$$\sum_{j=1}^s L_j^1 \left\{ \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N F \right\} = \sum_{j=1}^s L_j^1 f_s(x_1, \dots, x_s).$$

Второй член в скобках в (3.4.6) можно исследовать аналогичным образом. Следует обсудить три случая.

a. Как j , так и n принадлежат группе $(1, \dots, s)$. Оператор L'_{jn} можно снова написать перед интегралом; результат имеет вид

$$\sum_{j < n} \sum_{s=1}^s L'_{jn} f_s(x_1, \dots, x_s).$$

b. Как j , так и n принадлежат группе $(s+1, \dots, N)$. В силу уравнения (3.4.4) соответствующие вклады обращаются в нуль.

v. j принадлежит группе $(1, \dots, s)$, а n — группе $(s+1, \dots, N)$. Так как теперь x_n — немая переменная интегрирования, а функция F симметрична по своим аргументам, можно написать

$$\begin{aligned} & \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N \sum_{j=1}^s \sum_{n=s+1}^N L'_{jn} F(x_1, \dots, x_N) = \\ &= \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1} \dots dx_N \sum_{j=1}^s (N-s) L'_{js+1} F(x_1, \dots, x_N) = \\ &= \frac{N!}{(N-s-1)!} \int dx_{s+1} dx_{s+2} \dots dx_N \sum_{j=1}^s L'_{js+1} F(x_1, \dots, x_N) = \\ &= \sum_{j=1}^s \int dx_{s+1} L'_{js+1} \frac{N!}{(N-s-1)!} \int dx_{s+2} \dots dx_N F(x_1, \dots, x_N) = \\ &= \sum_{j=1}^s \int dx_{s+1} L'_{js+1} f_{s+1}(x_1, \dots, x_{s+1}). \end{aligned}$$

Собирая теперь все промежуточные результаты, получаем окончательное уравнение¹⁾

$$\begin{aligned} \partial_t f_s(x_1, \dots, x_s) = & \sum_{j=1}^s L_j^0 f_s(x_1, \dots, x_s) + \sum_{j=1}^s L_j^F f_s(x_1, \dots, x_s) + \\ & + \sum_{j < n=1}^s \sum_{j,n} L_{jn} f_s(x_1, \dots, x_s) + \\ & + \sum_{j=1}^s \int dx_{s+1} L_{js+1} f_{s+1}(x_1, \dots, x_{s+1}). \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

Это система (называемая также цепочкой или иерархией) уравнений, определяющая приведенные функции распределения; по именам своих создателей (Боголюбов — Борн — Грин — Кирквуд — Ивон) она называется *цепочкой ББГКИ*. В противоположность уравнению (3.4.1) для F , которое замкнуто, мы имеем теперь совокупность N уравнений: скорость изменения f_s зависит как от f_s , так и от функции более высокого порядка f_{s+1} .

Для удобства последующих ссылок выпишем в явной форме первые четыре уравнения цепочки:

$$\partial_t f_0 = 0, \quad (3.4.8)$$

$$(\partial_t - L_1^0 - L_1^F) f_1(x_1) = \int dx_2 L'_{12} f_2(x_1 x_2), \quad (3.4.9)$$

$$\begin{aligned} (\partial_t - L_1^0 - L_2^0 - L_1^F - L_2^F) f_2(x_1 x_2) = & \\ = L'_{12} f_2(x_1 x_2) + \int dx_3 (L'_{13} + L'_{23}) f_3(x_1 x_2 x_3), & \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

$$\begin{aligned} \left(\partial_t - \sum_1^3 L_j^0 - \sum_1^3 L_j^F \right) f_3(x_1 x_2 x_3) = & (L'_{12} + L'_{13} + L'_{23}) f_3(x_1 x_2 x_3) + \\ + \int dx_4 (L'_{14} + L'_{24} + L'_{34}) f_4(x_1 x_2 x_3 x_4). & \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

Заметим теперь, что уравнения (3.4.7) не содержат N в явном виде. Таким образом, мы вправе постулировать, что *функции распределения f_s подчиняются тем же самым уравнениям и в термодинамическом пределе* (3.3.1). В этом случае, разумеется, число уравнений в цепочке бесконечно. Здесь можно отметить, что действительно строгое доказательство существования $f_s(t)$ в тер-

¹⁾ Строго говоря, это уравнение справедливо при $s \geq 2$. В случае $s = 1$ третий член в правой части отсутствует (так как для взаимодействия необходимо иметь по крайней мере две частицы). В случае $s = 0$ функция $f_0 = 1$; следовательно, рассматриваемое уравнение тривиально сводится к $\partial_t f_0 = 0$.

термодинамическом пределе составляет очень трудную математическую проблему. Причина этого лежит в том, что всегда существуют начальные условия, приводящие к катастрофическому коллапсу системы с течением времени; для бесконечной системы их даже бесконечно много. Следует показать, что если гамильтониан удовлетворяет ряду определенных требований, то в некотором смысле такие условия являются «патологическими» или «исключительными». Мы не можем входить здесь в детальное рассмотрение этой проблемы, решение которой в настоящее время еще далеко от завершения — в литературе опубликованы результаты только для очень простых моделей.

Будучи физиками, мы, исходя из физических соображений, предположим, что решения (3.4.7) существуют и в термодинамическом пределе являются достаточно регулярными.

Уравнения (3.4.7) можно рассматривать как компоненты единственного уравнения для «вектора» распределения $\mathbf{f}(t)$. Операторы в правой части (3.4.7) группируются в виде матрицы \mathcal{L} , элементы которой являются операторами, определенными таким образом, чтобы они воспроизводили правую часть уравнений (3.4.7). Поэтому можно написать

$$\partial_t \mathbf{f}(t) = \mathcal{L} \mathbf{f}(t), \quad (3.4.12)$$

где

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^F + \mathcal{L}' . \quad (3.4.13)$$

Будем называть уравнение (3.4.12), описывающее эволюцию вектора распределения \mathbf{f} во времени, *(обобщенным) уравнением Лиувилля*, в котором \mathcal{L} является *(обобщенным) лиувилианом*. Компоненты векторного уравнения (3.4.12) записываются в виде

$$\partial_t f_s(t) = \sum_{s'=0}^{\infty} \langle(s) | \mathcal{L}^0 + \mathcal{L}^F + \mathcal{L}' | (s') \rangle f_{s'}(t). \quad (3.4.14)$$

(Заметим, что в конечной системе $f_{s'} = 0$ при $s' > N$; следовательно, сумма содержит конечное число членов. Однако в термодинамическом пределе сумма действительно бесконечна, так как вектор \mathbf{f} имеет бесконечное число компонент.)

Для того чтобы уравнение (3.4.14) было эквивалентно уравнениям (3.4.7), матричные элементы $\langle(s) | \mathcal{L} | (s') \rangle$ должны иметь следующий вид:

$$\langle(s) | \mathcal{L}^0 | (s') \rangle = \delta_{s', s} \left\{ \sum_{j=1}^s L_j^0 \right\}, \quad s > 0, \quad (3.4.15)$$

$$\langle(s) | \mathcal{L}^F | (s') \rangle = \delta_{s', s} \left\{ \sum_{j=1}^s L_j^F \right\}, \quad s > 0, \quad (3.4.16)$$

$$\langle (s) | \mathcal{L}' | (s') \rangle =$$

$$= \delta_{s', s} \left\{ \sum_{j< n=1}^s L'_{jn} \right\} + \delta_{s', s+1} \int dx_{s+1} \left\{ \sum_{j=1}^s L'_{js+1} \right\}, \quad s > 1, \quad (3.4.17)$$

$$\langle (1) | \mathcal{L}' | (s') \rangle = \delta_{s', 2} \int dx_2 L'_{12}, \quad (3.4.18)$$

$$\langle (0) | \mathcal{L}^0 | (s') \rangle = \langle (0) | \mathcal{L}^F | (s') \rangle = \langle (0) | \mathcal{L}' | (s') \rangle = 0. \quad (3.4.19)$$

Диагонального одночастичного элемента от \mathcal{L}' не существует, так как частица, разумеется, не может взаимодействовать сама с собой ($L'_{jj} = 0$). Все элементы, дающие вклад в f_0 , обращаются в нуль, так как f_0 — константа, $\partial_t f_0 = 0$. Итак, матрица \mathcal{L} имеет особую структуру и содержит ненулевые элементы только на двух соседних диагоналях:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \blacksquare & \blacksquare & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & \blacksquare & \blacksquare & 0 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \blacksquare & \blacksquare & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \blacksquare & \blacksquare & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \blacksquare & \blacksquare & 0 & \\ \vdots & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & \end{bmatrix} \quad \downarrow \quad \downarrow$$

Теперь введем графическое представление, которое окажется полезным в наших последующих исследованиях. Изобразим «состояние» $| (s) \rangle$, содержащее s частиц, посредством s пунктирных линий. Каждая линия имеет номер соответствующей частицы. Для операторов \mathcal{L}^0 и \mathcal{L}^F не требуется специального обозначения, так как они описывают распространение свободных частиц. Напротив, акты взаимодействия существенно изменяют состояние системы, вводя корреляции между партнерами. Изобразим оператор взаимодействия L'_{jn} вершиной, соединяющей линии j и n , идущие справа. Заметим теперь, что в уравнении (3.4.17) есть два типа матричных элементов, содержащих L'_{jn} . Один из них диагонален по числу частиц (взаимодействия в рассматриваемой группе частиц), и его естественно представить теми же самыми двумя линиями j, n , выходящими из вершины налево. Матричные элементы другого типа содержат взаимодействие с добавочной частицей (частицей среды), сопровождающее интегрированием по

$$\begin{aligned}
 (\partial_t - L_1^0 - L_1^F) f_1(x_1) = & \text{Diagram } 1 \\
 (\partial_t - L_1^0 - L_2^0 - L_1^F - L_2^F) f_2(x_1 x_2) = & \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \\
 \left(\partial_t - \sum_j^3 L_j^0 - \sum_j^3 L_j^F \right) f_3(x_1 x_2 x_3) = & \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \\
 & \text{Diagram 9} + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11}
 \end{aligned}$$

Фиг. 3.4.1. Диаграммы, представляющие первые три уравнения цепочки ББГКИ [см. уравнения (3.4.9) — (3.4.11)].

координатам этой добавочной частицы. Такой процесс можно описать как переход от $(s+1)$ -частичного состояния к s -частично-му состоянию. Из вершины налево выходит единственная линия.

Эти две элементарные диаграммы изображены в табл. 3.4.1. Имея в виду приведенные выше правила, уравнения (3.4.9) — (3.4.11) можно представить диаграммами, показанными на фиг. 3.4.1.

Таблица 3.4.1

Элементарные вершины в представлении $f = \{f_s(x_1, \dots, x_s)\}$

	<i>Вершина</i>	<i>Оператор</i>
<i>A</i>		L_{jn}
<i>B</i>		$\int dx_n L'_{jn}$

На этом этапе диаграммное представление может показаться чрезвычайно тривиальным. Однако вскоре мы убедимся в его полезности.

3.5. Однородные и неоднородные системы. Корреляции в классических системах

В этом разделе будет дан обзор нескольких концепций, которые имеют большое значение для статистической механики и которые могут быть очень четко выражены с помощью частичных функций распределения.

Прежде всего заметим, что среди всех возможных состояний системы существует класс особенно простых состояний. Система называется *пространственно-однородной* (или просто однородной), если ее локальные (интенсивные) физические характеристики одинаковы во всех точках пространства. Математически это свойство выражается *трансляционной инвариантностью* частичных функций распределения:

$$f_s(q_1 + a, \dots, q_s + a, p_1, \dots, p_s) = \\ = f_s(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s). \quad (3.5.1)$$

Здесь a — произвольный постоянный вектор ¹⁾.

Вследствие этого ограничения s -частичная функция распределения эффективно зависит только от $s - 1$ координат. В частности, f_1 не зависит от q , а f_2 зависит только от разности $q_1 - q_2$:

$$f_1(q, p) = n\varphi(p), \quad (3.5.2)$$

$$f_2(q_1, q_2, p_1, p_2) = f_2(q_1 - q_2, p_1, p_2), \quad (3.5.3)$$

где $n = N/\mathcal{V}$ — плотность числа частиц (которая постоянна в однородной системе). Согласно условию нормировки (3.1.17), мы должны иметь

$$\int d\mathbf{p}\varphi(\mathbf{p}) = 1. \quad (3.5.4)$$

Функция $\varphi(p)$ называется *функцией распределения по импульсам*. Она играет ведущую роль в кинетической теории однородных систем.

Если проинтегрировать одночастичную функцию по импульсу, то в результате получится постоянная плотность n ; однако интегрирование функции f_2 по импульсам p_1 и p_2 дает функцию, зависящую от расстояния между частицами. Ее можно представить следующим образом:

$$\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 f_2 = n'_2(q_1 - q_2) = n^2 \{1 + v(q_1 - q_2)\}. \quad (3.5.5)$$

¹⁾ Заметим, что формула (3.5.1), выражающая условие трансляционной инвариантности, справедлива для системы частиц, описываемой только такими каноническими переменными, для которых q_i определяет положение i -й частицы в пространстве. При другом выборе канонических переменных, а также для других типов систем рассматриваемое условие будет иметь другую форму.

Функция $v(q)$ играет важную роль в равновесной статистической механике. Она называется *парной корреляционной функцией* или *радиальной корреляционной функцией*.

Ни одно из перечисленных выше свойств неприменимо к *пространственно-неоднородным системам*. В таких системах локальные характеристики изменяются от точки к точке. Можно также сказать, что в неоднородных системах существуют *градиенты локальных характеристик* (плотности, скорости и т. д.).

Как в однородных, так и в неоднородных системах функции распределения более чем одной частицы позволяют ввести фундаментальное представление о *корреляциях*. Рассмотрим s -частичное распределение в фиксированный момент времени. Может оказаться, что эта функция имеет вид произведения одночастичных функций:

$$f_s^{\text{некорр}}(x_1, \dots, x_s) = \prod_{j=1}^s f_1(x_j). \quad (3.5.6)$$

Если это условие выполняется, то говорят, что система находится в *некоррелированном состоянии*; название заимствовано из теории вероятностей. В таком состоянии частицы статистически независимы друг от друга, т. е. на вероятность обнаружения частицы в некоторой точке не влияет присутствие любой другой частицы. В качестве следствия получаем, что среднее от произведения одночастичных динамических функций равно произведению средних значений сомножителей:

$$\int dx_1 \dots dx_s \left[\prod_{j=1}^s b_1(x_j) \right] f_s^{\text{некорр}}(x_1, \dots, x_s) = \langle b_1 \rangle^s, \quad (3.5.7)$$

где

$$\langle b_1 \rangle = \int dx b_1(x) f_1(x).$$

Однако в общем случае соотношение (3.5.7) несправедливо. Физическая причина этого заключается в существовании механических взаимодействий между частицами. Каждая частица влияет на поведение соседних с ней частиц, порождая корреляции. Радиус корреляций по меньшей мере равен радиусу межмолекулярных сил; в действительности же косвенные корреляции могут обладать значительно большим радиусом. Существование корреляций всегда можно описать, используя следующее представление функции распределения:

$$f_s(x_1, \dots, x_s) = \prod_{j=1}^s f_1(x_j) + g'_s(x_1, \dots, x_s). \quad (3.5.8)$$

Функция $g'_s(x_1, \dots, x_s)$ количественно характеризует степень коррелированности, т. е. отклонения истинного s -частичного распределения от произведения. Во многих случаях, однако, эта

функция не содержит достаточного количества информации. В случае $s = 2$ дальнейший анализ функции $g_2(x_1x_2)$ невозможен. Однако в случае $s = 3$ можно представить ситуации, когда частицы 1 и 2 коррелируют, а частица 3 является независимой или же когда взаимно коррелируют все три частицы. Ни в одном из этих случаев трехчастичная функция не является произведением трех одночастичных функций, однако типы корреляций в обоих случаях различны. Для анализа всех возможных ситуаций рассмотрим все способы разбиения множества $(1, \dots, s)$ на несвязные подмножества, содержащие по меньшей мере одну частицу. Интерпретируя каждое подмножество или *группу* (кластер) как совокупность взаимно скоррелированных частиц, статистически независимых от частиц других подмножеств, получаем следующее представление частичных функций распределения, называемое *групповым представлением*:

$$f_2(x_1x_2) = f_1(x_1)f_1(x_2) + g_2(x_1x_2), \quad (3.5.9)$$

$$\begin{aligned} f_3(x_1x_2x_3) = & f_1(x_1)f_1(x_2)f_1(x_3) + f_1(x_1)g_2(x_2x_3) + f_1(x_2)g_2(x_1x_3) + \\ & + f_1(x_3)g_2(x_1x_2) + g_3(x_1x_2x_3), \end{aligned} \quad (3.5.10)$$

$$\begin{aligned} f_4(x_1x_2x_3x_4) = & f_1(x_1)f_1(x_2)f_1(x_3)f_1(x_4) + f_1(x_1)f_1(x_2)g_2(x_3x_4) + \\ & + f_1(x_1)f_1(x_3)g_2(x_2x_4) + f_1(x_1)f_1(x_4)g_2(x_2x_3) + f_1(x_2)f_1(x_3)g_2(x_1x_4) + \\ & + f_1(x_2)f_1(x_4)g_2(x_1x_3) + f_1(x_3)f_1(x_4)g_2(x_1x_2) + f_1(x_1)g_3(x_2x_3x_4) + \\ & + f_1(x_2)g_3(x_1x_3x_4) + f_1(x_3)g_3(x_1x_2x_4) + f_1(x_4)g_3(x_1x_2x_3) + \\ & + g_2(x_1x_2)g_2(x_3x_4) + g_2(x_1x_3)g_2(x_2x_4) + g_2(x_1x_4)g_2(x_2x_3) + \\ & + g_4(x_1x_2x_3x_4) \end{aligned} \quad (3.5.11)$$

и т. д. Будем называть каждый член в правой части этих уравнений *корреляционной формой* [примеры: $f_1(x_1)f_1(x_2)$; $g_3(x_1x_2x_3)$, $f_1(x_1)g_2(x_2x_4)g_4(x_3x_5x_6x_7)$]. Функции $g_s(x_1, \dots, x_s)$ называются *(неприводимыми) s-частичными корреляционными функциями*. Заметим, что в соответствии с соотношением (3.1.15) корреляционные функции должны быть симметричны относительно перестановок индексов частиц:

$$\begin{aligned} g_s(x_1, \dots, x_j, \dots, x_n, \dots, x_s) = & \\ = & g_s(x_1, \dots, x_n, \dots, x_j, \dots, x_s). \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

Чтобы формулы типа (3.5.9) — (3.5.11) были менее громоздкими, полезно придумать компактную систему обозначений для корреляционных форм. Фактически мы введем *две* системы обозна-

¹⁾ По терминологии автора «correlation pattern», что означает тип или форму корреляции.—*Прим. ред.*

чений и будем использовать ту из них, которая более соответствует тем или иным выражениям.

В первой системе обозначений условимся перечислять все возможные разбиения множества (x_1, \dots, x_s) ($s \geq 1$), присваивая каждому разбиению удобный фиксированный индекс Γ_s . Договоримся, что полностью некоррелированное состояние всегда обозначается как $\Gamma_s = 0_s$, а неприводимая корреляционная функция — как $\Gamma_s = C_s$; значение индексов, приписываемое другим разбиениям, несущественно. Теперь данная корреляционная форма характеризуется числом (s), номерами (скажем, 1, 2, ..., s) образующих ее частиц и корреляционным индексом Γ_s ; она обозначается через $\pi_s(x_1, \dots, x_s; [\Gamma_s])$. В частности,

$$\pi_s(x_1, \dots, x_s; [0_s]) = \prod_{j=1}^s f_1(x_j), \quad (3.5.13)$$

$$\pi_s(x_1, \dots, x_s; [C_s]) = g_s(x_1, \dots, x_s). \quad (3.5.14)$$

Теперь общее групповое представление функций распределения запишется следующим образом:

$$f_s(x_1, \dots, x_s) = \sum_{\Gamma_s} \pi_s(x_1, \dots, x_s; [\Gamma_s]). \quad (3.5.15)$$

В этих обозначениях выражения (3.5.9) и (3.5.10) принимают вид

$$\begin{aligned} f_1(x_1) &= \pi_1(x_1; [0_1]), \\ f_2(x_1 x_2) &= \pi_2(x_1 x_2; [0_2]) + \pi_2(x_1 x_2; [C_2]), \\ f_3(x_1 x_2 x_3) &= \pi_3(x_1 x_2 x_3; [0_3]) + \pi_3(x_1 x_2 x_3; [1_3]) + \\ &\quad + \pi_3(x_1 x_2 x_3; [2_3]) + \pi_3(x_1 x_2 x_3; [3_3]) + \pi_3(x_1 x_2 x_3; [C_3]). \end{aligned} \quad (3.5.16)$$

Однако в некоторых случаях необходимы более явные формулы, наглядно показывающие тип существующей корреляции. В этих случаях мы фиксируем разбиение вертикальными черточками и используем довольно очевидное обозначение $\pi_s(i_1 | i_2 | i_3 i_4 i_5 | \dots | \dots \dots i_s)$. Например,

$$\pi_9(1 | 4 | 25 | 36 | 789) =$$

$$= f_1(x_1) f_1(x_4) g_2(x_2 x_5) g_2(x_3 x_6) g_3(x_7 x_8 x_9).$$

Корреляционные формы обладают особыми свойствами симметрии, являющимися прямым следствием общей симметрии (3.1.15) частичных функций распределения. Любая форма инвариантна относительно следующих операций:

перестановки индексов внутри группы,
перестановки самих групп.

Например,

$$\begin{aligned}\pi_6(1 | 4 | 25 | 36) &= \pi_6(1 | 4 | 52 | 36) = \pi_6(1 | 4 | 25 | 63), \\ \pi_6(1 | 4 | 25 | 36) &= \pi_6(4 | 1 | 25 | 36) = \\ &= \pi_6(1 | 25 | 4 | 36) = \pi_6(1 | 4 | 36 | 25) = \dots\end{aligned}$$

Следовательно, можно условиться о «стандартном обозначении», в котором все подмножества данного разбиения расположены слева направо в порядке возрастания размера, а индексы в каждом подмножестве — от меньшего к большему. Например, стандартным обозначением для $\pi_8(57 | 623 | 4 | 18)$ является $\pi_8(4 | 18 | 57 | 236)$.

Рассматривая снова три первых частичных распределения, напишем

$$\begin{aligned}f_1(x_1) &= \pi_1(1), \\ f_2(x_1x_2) &= \pi_2(1 | 2) + \pi_2(12), \\ f_3(x_1x_2x_3) &= \pi_3(1 | 2 | 3) + \pi_3(1 | 23) + \pi_3(2 | 13) + \\ &+ \pi_3(3 | 12) + \pi_3(123).\end{aligned}\tag{3.5.17}$$

Теперь исследуем кратко нормировочные свойства корреляционных форм. Рассматривая уравнение (3.5.9), разделим обе его части на N^2 и проинтегрируем по переменным x_1, x_2 :

$$\begin{aligned}N^{-2} \int dx_1 dx_2 f_2(x_1x_2) &= \left\{ N^{-1} \int dx_1 f_1(x_1) \right\} \left\{ N^{-1} \int dx_2 f_1(x_2) \right\} + \\ &+ N^{-2} \int dx_1 dx_2 g_2(x_1x_2).\end{aligned}$$

В термодинамическом пределе в соответствии с условием (3.3.7) левая часть равна единице; в силу того же условия первый член в правой части также равен единице и, следовательно,¹⁾

$$T\text{-lim } N^{-2} \int dx_1 dx_2 g_2(x_1x_2) = 0.$$

Этот результат легко обобщается:

$$T\text{-lim } N^{-s} \int dx_1 \dots dx_s g_s(x_1, \dots, x_s) = 0.\tag{3.5.18}$$

Отсюда следует, что в T -пределе вся нормировка функции $f_s(x_1, \dots, x_s)$ содержится в некоррелированном члене группового разложения, а все другие корреляционные формы дают

¹⁾ Для полноты приведем следующий результат, справедливый для конечной системы [см. соотношение (3.1.17)]:

$$\int dx_1 dx_2 g_2(x_1x_2) = -N.$$

нулевой вклад в нормировочный интеграл (3.3.7):

$$T\text{-}\lim N^{-s} \int dx_1 \dots dx_s \pi_s(x_1, \dots, x_s; [0_s]) = 1, \quad (3.5.19)$$

$$T\text{-}\lim N^{-s} \int dx_1 \dots dx_s \pi_s(x_1, \dots, x_s; [\Gamma_s]) = 0, \quad \Gamma_s \neq 0_s. \quad (3.5.20)$$

Эти формулы отражают глубокое и важное различие между корреляционными формами $\pi_s([0_s])$ и всеми другими формами, описывающими истинные корреляции. Последнее свойство будет использовано в дальнейшем.

3.6. Квантовый вектор распределения.

Вигнеровские функции

При сравнении результатов, полученных в разд. 1.2, 2.2 и 1.3, 2.3, создается обоснованное впечатление, что, несмотря на общую гамильтонову структуру, имеются существенные различия между классическим и квантовым формализмами. В самом деле, в первом случае основное множество динамических переменных реализуется в виде алгебры числовых функций, тогда как в квантовой механике оно выступает как алгебра операторов. Тем не менее в данном разделе мы увидим, что существует представление квантовой механики, более близкое к классической механике. Этот в высшей степени замечательный факт был открыт Вигнером в 1932 г., более полно развит Мойалем в 1949 г., а затем — многими другими авторами.

Для определенности рассмотрим систему N тождественных точечных частиц, о которой говорилось в разд. 2.4. Начнем с замечания, что любой оператор b квантодинамической алгебры всегда можно представить в виде, совершенно аналогичном выражению (3.1.8). Действительно, используя формализм вторичного квантования, развитый в разд. 1.5, и в частности представление (1.5.22), запишем

$$\begin{aligned} b = b_0 + \int dx_1 \psi^\dagger(x_1) \hat{b}_1 \psi(x_1) + \dots + (s!)^{-1} \int dx_1 \dots dx_s &\psi^\dagger(x_1) \dots \\ &\dots \psi^\dagger(x_s) \hat{b}_s \psi(x_s) \dots \psi(x_1) + \dots . \end{aligned} \quad (3.6.1)$$

При помощи матрицы плотности ρ среднее значение такого оператора записывается в виде

$$\begin{aligned} \langle b \rangle = \text{Tr } \rho b = \\ = \sum (s!)^{-1} \int dx_1 \dots dx_s \text{Tr} \{ \rho \psi^\dagger(x_1) \dots \psi^\dagger(x_s) \hat{b}_s \psi(x_s) \dots \psi(x_1) \}. \end{aligned} \quad (3.6.2)$$

На этом этапе, так же как и в разд. 3.1, можно заметить, что след по состояниям ($N - s$) частиц содержит только оператор ρ . Следовательно, по аналогии с классическими функциями распределения можно ввести **частичные матрицы плотности**, взяв частичный след оператора $\frac{1}{\hbar} \rho$. Однако посредством нескольких большего числа преобразований можно достичь более тесной аналогии с уравнениями разд. 3.1.

Ключевой этап этих преобразований определяется **вейлевским правилом соответствия**, о котором мы говорили в разд. 1.3. Согласно этому правилу, каждому квантовому оператору \hat{b}_s , записанному в виде

$$\hat{b}_s = \int dk_1 dj_1 \dots dk_s dj_s \beta(k_1 j_1 \dots k_s j_s) \exp \left[i \sum_{n=1}^s (k_n \cdot \hat{q}_n + j_n \cdot \hat{p}_n) \right], \quad (3.6.3)$$

можно поставить в соответствие одну и только одну обычную функцию b_s «классических» переменных ($q_1 p_1, \dots, q_s p_s$):

$$b_s(q_1 p_1, \dots, q_s p_s) = \int dk_1 dj_1 \dots dk_s dj_s \beta(k_1 j_1, \dots, k_s j_s) \times \exp \left[i \sum_{n=1}^s (k_n \cdot q_n + j_n \cdot p_n) \right]. \quad (3.6.4)$$

Сначала подробно проделаем преобразование в случае $s = 1$. Соответствующий член соотношения (3.6.2), скомбинированный с (3.6.3), дает

$$\langle b_1 \rangle = \int dx \int dk dj \beta_1(kj) \cdot \text{Tr } \rho \psi^\dagger(x) \{ \exp [ik \cdot x + ij \cdot (-i\hbar \nabla)] \} \psi(x), \quad (3.6.5)$$

где введено явное представление $\hat{q} = x$, $\hat{p} = -i\hbar \nabla \equiv -i\hbar (\partial/\partial x)$. Теперь, используя соотношение (1.3.10), факторизуем экспоненту, появившуюся в правой части:

$$\begin{aligned} \exp(ik \cdot x + \hbar j \cdot \nabla) &= \exp(ik \cdot x) \exp(\hbar j \cdot \nabla) \exp\left(-\frac{1}{2}[ik \cdot x, \hbar j \cdot \nabla]_-\right) = \\ &= \exp(ik \cdot x) \exp(\hbar j \cdot \nabla) \exp\left(\frac{1}{2}i\hbar k \cdot j\right). \end{aligned} \quad (3.6.6)$$

Далее, заметим, что экспонента от $a \cdot \nabla$, действующая на функцию $f(x)$, сдвигает каждую компоненту x на соответствующую компоненту a :

$$\{\exp(a \cdot \nabla)\} f(x) = f(x + a). \quad (3.6.7)$$

Это тождество легко проверить, заметив, что разложение экспоненты в ряд совпадает с разложением правой части в ряд Тейлора.

Следовательно, экспонента от линейной по градиенту формы является просто оператором конечного сдвига.

Подставляя (3.6.6) в (3.6.5) и используя (3.6.7), получаем

$$\langle b_1 \rangle = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{k} d\mathbf{j} \beta_1(\mathbf{k}, \mathbf{j}) \times \\ \times \text{Tr} \left\{ \rho \psi^\dagger(\mathbf{x}) \exp \left[i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{x} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \right] \psi(\mathbf{x} + \hbar \mathbf{j}) \right\}. \quad (3.6.8)$$

Теперь заметим, что след оператора, стоящий под интегралом, является обычной («с-числовой») функцией переменных \mathbf{x} , \mathbf{j} и \mathbf{k} . Введем функцию $f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ двух переменных \mathbf{q} , \mathbf{p} , воспользовавшись следующим определением¹⁾:

$$\int d\mathbf{x} \exp \left[i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{x} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \right] \text{Tr} \rho \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x} + \hbar \mathbf{j}) = \\ = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p}) f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (3.6.9)$$

Используя теорему Фурье, эту формулу можно обратить:

$$f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \\ = (8\pi^3)^{-2} \int d\mathbf{k} d\mathbf{j} \int d\mathbf{x} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p}) \exp \left[i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{x} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \right] \times \\ \times \text{Tr} \rho \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x} + \hbar \mathbf{j}) = \\ = (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{j} \int d\mathbf{x} \exp(-i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p}) \delta \left(\mathbf{x} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} - \mathbf{q} \right) \text{Tr} \rho \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x} + \hbar \mathbf{j}).$$

После интегрирования по \mathbf{x} получаем окончательно

$$f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \\ = (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{j} \exp(-i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p}) \text{Tr} \rho \psi^\dagger \left(\mathbf{q} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \psi \left(\mathbf{q} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right). \quad (3.6.10)$$

Эта важная функция называется *одночастичной функцией Вигнера*. Подставляя (3.6.9) в (3.6.8), имеем

$$\langle b_1 \rangle = \int d\mathbf{k} d\mathbf{j} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \beta_1(\mathbf{k}, \mathbf{j}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p}) f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

Теперь под интегралом появляется фазовая динамическая функция $b_1(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, которая, согласно правилу Вейля (3.6.3), (3.6.4), соответствует квантовому оператору \hat{b}_1 . Следовательно,

$$\langle b_1 \rangle = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} b_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}).$$

¹⁾ Заметим, что скалярную функцию $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{j})$ можно вынести из-под знака следа.

Это выражение имеет такую же форму, как и классическое среднее, причем в наше рассуждение не вводилось никаких приближений и не было допущено никаких отклонений от квантовой механики. Полученный результат легко обобщается. По определению *s*-частичная вигнеровская функция $f_s^W(\mathbf{q}_1\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s\mathbf{p}_s)$ имеет вид

$$\begin{aligned} f_s^W(\mathbf{q}_1\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s\mathbf{p}_s) = & (8\pi^3)^{-s} \int d\mathbf{j}_1 \dots d\mathbf{j}_s \exp \left(-i \sum_{n=1}^s \mathbf{j}_n \cdot \mathbf{p}_n \right) \times \\ & \times \text{Tr } \rho \psi^\dagger \left(\mathbf{q}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j}_1 \right) \dots \psi^\dagger \left(\mathbf{q}_s - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j}_s \right) \psi \left(\mathbf{q}_s + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j}_s \right) \dots \\ & \dots \psi \left(\mathbf{q}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j}_1 \right). \end{aligned} \quad (3.6.11)$$

Среднее значение квантовой наблюдаемой общего вида можно записать через эти функции:

$$\begin{aligned} \langle b \rangle = & \sum_{s=0}^{\infty} (s!)^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{q}_s d\mathbf{p}_s b_s (\mathbf{q}_1\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s\mathbf{p}_s) \times \\ & \times f_s^W(\mathbf{q}_1\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s\mathbf{p}_s). \end{aligned} \quad (3.6.12)$$

Последняя формула *совпадает* с классической формулой (3.3.5).

Само существование вигнеровских функций является совершенно неожиданной чертой квантовой механики. Из наших предыдущих рассуждений мы знаем, что фазовое пространство (q, p) системы не может иметь один и тот же смысл в классической и квантовой механике. В последнем случае невозможно изобразить чистое состояние системы точкой в фазовом пространстве, поскольку, согласно принципу Гейзенberга, q и p не могут быть измерены одновременно с произвольной точностью. Несмотря на это, возможно *статистическое* представление многочастичной системы посредством *вектора распределения*

$$\mathfrak{f}^W \equiv \{f_s^W(\mathbf{q}_1\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s\mathbf{p}_s); s = 0, 1, 2, \dots\}, \quad (3.6.13)$$

компонентами которого являются *s*-частичные функции Вигнера. В терминах этих функций и в терминах множества наблюдаемых $b_s(\mathbf{q}_1\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s\mathbf{p}_s)$ формулировка квантовой механики аналогична классической.

Разумеется, в некоторый момент мы должны обнаружить определенные различия. В частности, физическая интерпретация функции f_s^W не может быть такой же, как в классической механике. К этой задаче мы вернемся в разд. 3.7; здесь же мы изучим те свойства, которые в обоих случаях аналогичны.

Сначала вычислим нормировочный интеграл от $f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$:

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{q} dp (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{j} \exp(i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p}) \operatorname{Tr} \rho \psi^\dagger \left(\mathbf{q} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \psi \left(\mathbf{q} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) = \\ &= \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{j} \delta(\mathbf{j}) \operatorname{Tr} \rho \psi^\dagger \left(\mathbf{q} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \psi \left(\mathbf{q} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) = \\ &= \int d\mathbf{q} \operatorname{Tr} \rho \psi^\dagger(\mathbf{q}) \psi(\mathbf{q}) = N \operatorname{Tr} \rho = N. \end{aligned}$$

При этом использованы соотношения (1.5.21) и (2.3.12). Аналогичное вычисление приводит к более общему результату:

$$\int d\mathbf{q}_1 dp_1 \dots d\mathbf{q}_s dp_s f_s^W(\mathbf{q}_1 p_1, \dots, \mathbf{q}_s p_s) = \frac{N!}{(N-s)!}. \quad (3.6.14)$$

Таким образом, нормировка вигнеровских функций совпадает с нормировкой классических частичных функций распределения [см. (3.1.17)].

Введем теперь немного иное представление вигнеровских функций, особенно удобное для практических вычислений. Оно получается переходом из координатного представления в импульсное. Чтобы осуществить такой переход, используем выражения (1.5.24) и подставим их в (3.6.10):

$$\begin{aligned} f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{j} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' (8\pi^3)^{-1} \times \\ &\quad \times \exp \left[-i\mathbf{j} \cdot \mathbf{p} - i\mathbf{x} \cdot \left(\mathbf{q} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) + i\mathbf{x}' \cdot \left(\mathbf{q} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{j} \right) \right] \times \\ &\quad \times \operatorname{Tr} \rho \mathbf{a}^\dagger(\hbar \mathbf{x}) \mathbf{a}(\hbar \mathbf{x}') = \\ &= (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \delta \left(-\mathbf{p} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{x}' + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{x} \right) \times \\ &\quad \times \exp[i(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \cdot \mathbf{q}] \operatorname{Tr} \rho \mathbf{a}^\dagger(\hbar \mathbf{x}) \mathbf{a}(\hbar \mathbf{x}'). \end{aligned}$$

При помощи замены переменных

$$\mathbf{x}' - \mathbf{x} = \mathbf{k}, \quad \mathbf{x}' + \mathbf{x} = 2\mathbf{K},$$

якобиан которой равен единице, получаем

$$\begin{aligned} f_1^W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{k} d\mathbf{K} \delta(-\mathbf{p} + \hbar \mathbf{K}) \times \\ &\quad \times \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) \operatorname{Tr} \rho \mathbf{a}^\dagger \left(\hbar \mathbf{K} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right) \mathbf{a} \left(\hbar \mathbf{K} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right) = \\ &= (8\pi^3 \hbar^3)^{-1} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) \times \\ &\quad \times \operatorname{Tr} \rho \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right) \mathbf{a} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right). \end{aligned}$$

Это вычисление легко обобщить на s -частичную функцию, которую мы запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} f_s^W(q_1 p_1, \dots, q_s p_s) &= \\ &= (8\pi^3)^{-s} \int dk_1 \dots dk_s \exp \left(i \sum_{n=1}^s \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{q}_n \right) f_s^W(k_1 p_1, \dots, k_s p_s), \end{aligned} \quad (3.6.15)$$

где

$$\begin{aligned} f_s^W(k_1 p_1, \dots, k_s p_s) &= \\ &= \hbar^{-3s} \text{Tr } \rho a^\dagger \left(p_1 - \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) \dots a^\dagger \left(p_s - \frac{1}{2} \hbar k_s \right) a \left(p_s + \frac{1}{2} \hbar k_s \right) \dots \\ &\quad \dots a \left(p_1 + \frac{1}{2} \hbar k_1 \right). \end{aligned} \quad (3.6.16)$$

Функция $f_s^W(k_1 p_1, \dots, k_s p_s)$ — это просто фурье-образ функции $f_s^W(q_1 p_1, \dots, q_s p_s)$ по переменным q_1, \dots, q_s , т. е. по координатам. Чтобы не загромождать обозначения, мы не вводим специального символа для фурье-образа: различие определяется видом аргументов. Необходимо отметить следующее важное соотношение между аргументами k_j , p_j функции Вигнера, с одной стороны, и аргументами $P \equiv p_j - \frac{1}{2} \hbar k_j$ и $P'_j \equiv p_j + \frac{1}{2} \hbar k_j$, от которых зависят соответственно j -й оператор рождения и j -й оператор уничтожения в нормальном произведении, с другой стороны:

$$\begin{aligned} f^W(\dots k_j, p_j \dots) &= \hbar^{-3s} \text{Tr} \{ \rho \dots a^\dagger(P_j) \dots a(P'_j) \dots \}, \\ k_j &= \hbar^{-1}(P'_j - P_j), \\ p_j &= \frac{1}{2}(P'_j + P_j). \end{aligned} \quad (3.6.17)$$

Следует подчеркнуть тот факт, что множество функций $f_s^W(k, p)$ является столь же хорошим представлением вектора распределения f^W , как и множество функций $f_s^W(q, p)$. В самом деле, если первое из них известно, то с помощью (3.6.15) сразу же получается второе. Однако и сами функции $f_s^W(k, p)$ можно непосредственно использовать для вычисления средних. Можно осуществить фурье-преобразование динамических функций $b_s(q, p)$ по координатам¹⁾

$$\begin{aligned} b_s(q_1 p_1, \dots, q_s p_s) &= \int dk_1 \dots dk_s \times \\ &\times \exp \left\{ i \sum_{n=1}^s \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{q}_n \right\} b_s(k_1 p_1, \dots, k_s p_s). \end{aligned} \quad (3.6.18)$$

¹⁾ Заметим, что это соответствует «половине» преобразования (3.6.4).

Подставляя это выражение, а также выражение (3.6.15) в (3.6.12), без труда получаем

$$\langle b \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} (s!)^{-1} \int d\mathbf{k}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{k}_s d\mathbf{p}_s b_s(-\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1, \dots, -\mathbf{k}_s, \mathbf{p}_s) \times \\ \times f_s^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \mathbf{p}_s). \quad (3.6.19)$$

Разумеется, использование представления Фурье не ограничивается квантовой механикой. В равной степени его можно использовать в классической механике, что и осуществлялось весьма интенсивным образом. Однако оказывается, что в квантовой механике использование представления Фурье приводит к формулировке, которая на порядок проще описания в фазовом пространстве. Поэтому практически во всех приложениях будет использоваться фурье-образ вигнеровской функции.

В фурье-представлении будет применяться сокращенное обозначение, аналогичное (3.1.1). Чтобы подчеркнуть различие, будем обозначать совокупность волнового вектора и импульса греческими буквами ξ_j, η_j :

$$\xi_j = (\mathbf{k}_j, \mathbf{p}_j). \quad (3.6.20)$$

Теперь будем рассматривать вектор распределения как множество вигнеровских функций в представлении Фурье:

$$f^W = \{f_s^W(\xi_1, \dots, \xi_s); s = 0, 1, 2, \dots\}. \quad (3.6.21)$$

В заключение этого раздела изучим свойства симметрии функции Вигнера. Для простоты рассмотрим двухчастичную функцию. Если переставить индексы 1 и 2, то, очевидно, ничего не изменится:

$$\text{Tr } \rho a^\dagger \left(p_1 - \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) a^\dagger \left(p_2 - \frac{1}{2} \hbar k_2 \right) \times \\ \times a \left(p_2 + \frac{1}{2} \hbar k_2 \right) a \left(p_1 + \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) = \text{Tr } \rho a^\dagger \left(p_2 - \frac{1}{2} \hbar k_2 \right) \times \\ \times a^\dagger \left(p_1 - \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) a \left(p_1 + \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) a \left(p_2 + \frac{1}{2} \hbar k_2 \right).$$

Фактически рассмотренная операция эквивалентна перестановке пары $a^\dagger(1), a^\dagger(2)$ и одновременной перестановке пары $a(1), a(2)$. Поэтому как в случае ферми-, так и бозе-статистики эта операция оставляет нормальное произведение неизмененным. Следовательно,

$$f_2^W(\xi_1, \xi_2) = f_2^W(\xi_2, \xi_1). \quad (3.6.22)$$

Это такое же свойство, как и в классическом случае. Однако квантовые системы обладают также и более тонким свойством симметрии. Если переставить только $a(1)$ и $a(2)$, то значение

нормального произведения либо останется неизменным (для бозонов), либо изменит знак (для фермионов) ¹⁾:

$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho a^\dagger \left(p_1 - \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) a^\dagger \left(p_2 - \frac{1}{2} \hbar k_2 \right) \times \\ \times a \left(p_2 + \frac{1}{2} \hbar k_2 \right) a \left(p_1 + \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) = \theta \text{Tr } \rho a^\dagger \left(p_1 - \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) \times \\ \times a^\dagger \left(p_2 - \frac{1}{2} \hbar k_2 \right) a \left(p_1 + \frac{1}{2} \hbar k_1 \right) a \left(p_2 + \frac{1}{2} \hbar k_2 \right). \end{aligned}$$

Однако выражение в правой части представляет собой двухчастичную вигнеровскую функцию, зависящую от *иных* аргументов, чем функция в правой части. Действительно, при помощи правила (3.6.17) это соотношение записывается через вигнеровские функции следующим образом:

$$\begin{aligned} f_2^W(k_1, p_1; k_2, p_2) = \\ = \theta f_2^W \left[\frac{1}{2} (k_1 + k_2) + \hbar^{-1} (p_2 - p_1), \quad \frac{1}{2} (p_1 + p_2) + \frac{1}{4} \hbar (k_2 - k_1); \right. \\ \left. \frac{1}{2} (k_1 + k_2) + \hbar^{-1} (p_1 - p_2), \quad \frac{1}{2} (p_1 + p_2) + \frac{1}{4} \hbar (k_1 - k_2) \right]. \quad (3.6.23) \end{aligned}$$

Это важное свойство принципиально является квантовостатистическим. Оно наглядно показывает отличие бозонов от фермионов. Для *s*-частичной функции аналогичное соотношение справедливо для каждой пары переменных, которую можно выбрать среди переменных *s* частиц.

3.7. Эволюция во времени квантового вектора распределения

Теперь обобщим на квантовомеханические системы результаты разд. 3.4. Мы снова увидим, что структура уравнений эволюции вигнеровских функций чрезвычайно похожа на их классические аналоги.

Выведем эти уравнения для системы, описываемой гамильтонианом (2.4.26) — (2.4.28). Проведем вычисления со всеми подробностями для функции $f_2^W(\xi_1, \xi_2)$, так как при этом мы столкнемся со всеми особенностями, встречающимися в других случаях. Производная по времени от f_2^W определяется фундаментальным уравнением фон Неймана (2.3.23) для матрицы плотно-

¹⁾ Легко проверить, что перестановка a^\dagger (1) и a^\dagger (2) приводит к такому же результату, поэтому ее не следует рассматривать отдельно.

сти. Следовательно, из выражения (3.6.16) получаем

$$\begin{aligned} \partial_t f_2^{W'}(\xi_1, \xi_2) &= \hbar^{-6} \operatorname{Tr} (\partial_t \rho) \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \times \\ &\quad \times \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) = \\ &= \hbar^{-6} (i\hbar)^{-1} \operatorname{Tr} [\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}', \rho]_- \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{a} = \\ &= \hbar^{-6} (i\hbar)^{-1} \operatorname{Tr} \rho \left[\mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \times \right. \\ &\quad \times \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right), \quad [\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}']_- \quad (3.7.1) \end{aligned}$$

Последнее преобразование основано на известном тождестве для следа произведения операторов:

$$\operatorname{Tr} ABC = \operatorname{Tr} BCA = \operatorname{Tr} CAB. \quad (3.7.2)$$

Таким образом, задача сводится к вычислению коммутатора в правой части уравнения (3.7.1). Это — простое упражнение, которое легко выполнить, используя соотношения (1.5.34) и алгебраические свойства (1.2.12) — (1.2.14). Вклад гамильтониана \mathbf{H}^0 свободного движения [см. (2.4.27)] равен

$$\begin{aligned} (i\hbar)^{-1} [\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{a}, \mathbf{H}^0]_- &= \\ &= (i\hbar m)^{-1} \left\{ \left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right)^2 - \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right)^2 + \left(\mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right)^2 - \right. \\ &\quad \left. - \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right)^2 \right\} \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{a} = \\ &= - \left(\frac{i}{m} \right) (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{p}_2) \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \times \\ &\quad \times \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right). \quad (3.7.3) \end{aligned}$$

Вклад взаимодействия немного сложнее. На первом этапе при помощи (2.4.28) находим

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{a}, \mathbf{H}']_- &= \int d\mathbf{k} dl \tilde{V}_1 \left\{ \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \times \right. \\ &\quad \times \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \mathbf{a}^\dagger (\hbar \mathbf{k}) \mathbf{a} (\hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{l}) \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 - \hbar \mathbf{l} \right) + \\ &\quad + \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right) \mathbf{a}^\dagger (\hbar \mathbf{k}) \mathbf{a} (\hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{l}) \times \\ &\quad \times \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 - \hbar \mathbf{l} \right) \mathbf{a} \left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) - \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times a^\dagger(\hbar\mathbf{k}) a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2 - \hbar\mathbf{l}\right) a(\hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{l}) a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) \times \\ & \times a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) - a^\dagger(\hbar\mathbf{k}) a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{l}\right) a(\hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{l}), \times \\ & \times a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) \}. \end{aligned}$$

Это выражение не записано в форме нормального произведения; следовательно, мы должны привести его к этой форме, повторно используя соотношения (1.5.34) и производя некоторые, довольно очевидные изменения обозначений переменных интегрирования:

$$\begin{aligned} [a^\dagger a^\dagger a a, H]_- = & \int d\mathbf{l} \tilde{V}_1 \left\{ a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) \times \right. \\ & \times a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2 + \hbar\mathbf{l}\right) a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{l}\right) - a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{l}\right) \times \\ & \times a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2 - \hbar\mathbf{l}\right) a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) \} + \\ & + \hbar^{-3} \int d\mathbf{p}_3 d\mathbf{l} \tilde{V}_1 \left\{ a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a^\dagger(\mathbf{p}_3) \times \right. \\ & \times a(\mathbf{p}_3 + \hbar\mathbf{l}) a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{l}\right) + a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) \times \\ & \times a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a^\dagger(\mathbf{p}_3) a(\mathbf{p}_3 + \hbar\mathbf{l}) a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2 - \hbar\mathbf{l}\right) \times \\ & \times a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) - a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2 + \hbar\mathbf{l}\right) \times \\ & \times a^\dagger(\mathbf{p}_3 - \hbar\mathbf{l}) a(\mathbf{p}_3) a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) - \\ & - a^\dagger\left(p_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{l}\right) a^\dagger\left(p_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a^\dagger(\mathbf{p}_3 - \hbar\mathbf{l}) a(\mathbf{p}_3) \times \\ & \left. \times a\left(p_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_2\right) a\left(p_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k}_1\right) \right\}. \quad (3.7.4) \end{aligned}$$

Теперь промежуточные результаты (3.7.3), (3.7.4) подставляем в формулу (3.7.1), после чего замечаем, что, используя определение (3.6.17), правую часть можно записать через вигнеровские функции в следующем виде:

$$\begin{aligned} \partial_t f_2^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) = & -\left(\frac{i}{m}\right)(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{p}_2) f_2^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) + \\ & + (i\hbar)^{-1} \int d\mathbf{l} \tilde{V}_1 \left\{ f_2^W\left(\mathbf{k}_1 - \mathbf{l}, \mathbf{p}_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}; \mathbf{k}_2 + \mathbf{l}, \mathbf{p}_2 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}\right) - \right. \\ & - f_2^W\left(\mathbf{k}_1 - \mathbf{l}, \mathbf{p}_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}; \mathbf{k}_2 + \mathbf{l}, \mathbf{p}_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}\right) \} + \\ & + (i\hbar)^{-1} \int d\mathbf{p}_3 \int d\mathbf{l} \tilde{V}_1 \left\{ f_3^W\left(\mathbf{k}_1 - \mathbf{l}, \mathbf{p}_1 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{l}, \mathbf{p}_3 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}\right) - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -f_s^W \left(\mathbf{k}_1 - \mathbf{l}, \mathbf{p}_1 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l}; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{l}, \mathbf{p}_3 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l} \right) + \\
 & + f_s^W \left(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2 - \mathbf{l}, \mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l}; \mathbf{l}, \mathbf{p}_3 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l} \right) - \\
 & - f_s^W \left(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2 - \mathbf{l}, \mathbf{p}_2 + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l}; \mathbf{l}, \mathbf{p}_3 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{l} \right) \} . \quad (3.7.5)
 \end{aligned}$$

Это уравнение можно записать в очень простой и наводящей на размышления форме. Введем обозначения

$$\begin{aligned}
 \partial_j &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}, \quad \partial_{ij} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}, \\
 \delta_j &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_j}, \quad \delta_{ij} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_j} .
 \end{aligned} \quad (3.7.6)$$

Кроме того, введем следующие операторы:

$$L_j^0 = - \left(\frac{i}{m} \right) \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{p}_j, \quad (3.7.7)$$

$$\begin{aligned}
 L'_{jn} = (i\hbar)^{-1} \int d\mathbf{l} \tilde{V}_1 \Big[\exp \left(-\frac{1}{2} \hbar \mathbf{l} \cdot \partial_{jn} \right) - \\
 - \exp \left(\frac{1}{2} \hbar \mathbf{l} \cdot \partial_{jn} \right) \Big] \exp (-\mathbf{l} \cdot \delta_{jn}) . \quad (3.7.8)
 \end{aligned}$$

[Напомним, что экспонента от дифференциального оператора является оператором конечного сдвига, см. соотношение (3.6.7).] Теперь очевидно, что уравнение (3.7.5) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}
 \partial_j f_2^W (\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) &= (L_1^0 + L_2^0) f_2^W (\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) + \\
 &+ L'_{12} f_2^W (\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) + \int d\mathbf{p}_3 d\mathbf{k}_3 \delta(\mathbf{k}_3) (L'_{13} + L'_{23}) \times \\
 &\times f_3^W (\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{k}_3, \mathbf{p}_3) . \quad (3.7.9)
 \end{aligned}$$

Таким образом, мы смогли записать уравнение для функции Вигнера f_2^W точно в такой же форме, как и уравнение (3.4.10) для классической функции. Единственное различие заключается в смысле символов L_j^0 , L'_{jn} . Читатель легко убедится, что это утверждение носит совершенно общий характер. При использовании операторов (3.7.7), (3.7.8) вигнеровские функции f_s^W подчиняются системе уравнений, которая является прямым квантовым обобщением цепочки ББГКИ:

$$\begin{aligned}
 \partial_j f_s^W (\xi_1, \dots, \xi_s) &= \sum_{j=1}^s L_j^0 f_s^W (\xi_1, \dots, \xi_s) + \sum_{j < n=1}^s L'_{jn} f_s^W (\xi_1, \dots, \xi_s) + \\
 &+ \sum_{j=1}^s \int d\xi_{s+1} \delta(\mathbf{k}_{s+1}) L'_{js+1} f_{s+1}^W (\xi_1, \dots, \xi_{s+1}) . \quad (3.7.10)
 \end{aligned}$$

Совпадение структур классической и квантовой механики, выраженных на языке функций Вигнера, — весьма важное свойство. Оно поможет нам, в особенности в неравновесной теории, построить совершенно общий и единый формализм, который по желанию можно перевести простым определением соответствующих символов на язык классической или квантовой механики.

Все результаты, выведенные в разд. 3.4 из уравнения (3.4.7), можно без изменения перенести и в квантовую механику. Подчеркнем только тот факт, что полную динамику системы можно сформулировать при помощи квантового вектора распределения \hat{f} , введенного соотношением (3.6.21). Этот вектор подчиняется обобщенному квантовому уравнению Лиувилля, идентичному по своей структуре уравнению (3.4.12):

$$\partial_t \hat{f}^W(t) = \mathcal{L} \hat{f}^W(t). \quad (3.7.11)$$

Матричные элементы этого оператора точно определяются формулами (3.4.15) — (3.4.19) [если интерпретировать dx_j как $d\mathbf{k}_j d\mathbf{p}_j \delta(\mathbf{k}_j)$]. Таким образом, уравнение (3.7.10) служит весьма удобной отправной точкой для изучения квантовых систем в термодинамическом пределе.

3.8. Специальные свойства вигнеровских функций.

Квантовые корреляции

Мы обнаружили много аналогий между классическим и вигнеровским формализмами. Однако между ними должны существовать и некоторые отличия, которые находят свое выражение во многих свойствах, рассматриваемых в данном разделе.

Прежде всего из выражений (3.6.11) и (3.6.16) должно быть ясно, что вигнеровские функции представляют собой средние значения операторов (вычисленные с матрицей плотности ρ), которые не являются положительно определенными. Это означает, что *вигнеровские функции не являются положительными (или равными нулю) во всех точках*, а могут принимать и отрицательные значения. Следовательно, их нельзя интерпретировать как плотности вероятностей. Это та цена, которую приходится уплатить, чтобы не нарушить принципа неопределенностей Гейзенберга: фазовое пространство не может играть такую же роль, как в классической механике. Теперь уже невозможно связывать точку с состоянием системы. Замечательно, однако, что вигнеровские функции дают абсолютно самосогласованный формализм вычисления средних, аналогичный вероятностному, хотя его *интерпретация* другая. Однако во многих случаях эта интерпретация совершенно несущественна, ибо функции распределения в фазовом пространстве не являются непосредственно наблюдаемыми физическими величинами.

Чтобы наглядно показать связь указанного свойства с принципом Гейзенберга, заметим, что, согласно этому принципу, импульс частицы можно определить точно, если отказаться от каких бы то ни было утверждений о координате (и наоборот). Если наше рассуждение справедливо, то это должно означать, что вигнеровские функции, проинтегрированные по координатам (или импульсам), можно интерпретировать как плотности вероятностей. В самом деле, рассмотрим, например, одночастичную функцию и проинтегрируем ее по \mathbf{q} . Используя соотношение (3.6.15), получаем

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{q} f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) &= (8\pi^3\hbar^3)^{-1} \int d\mathbf{k} d\mathbf{q} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) \text{Tr } \rho \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p} - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k} \right) \times \\ &\times \mathbf{a} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k} \right) = \hbar^{-3} \int d\mathbf{k} \delta(\mathbf{k}) \text{Tr } \rho \mathbf{a}^\dagger \left(\mathbf{p} - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k} \right) \times \\ &\times \mathbf{a} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{k} \right) = \hbar^{-3} \text{Tr } \rho \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{p}) \mathbf{a}(\mathbf{p}) \geqslant 0. \end{aligned} \quad (3.8.1)$$

Теперь мы ясно видим, что результат представляет собой среднее значение оператора числа частиц в состоянии \mathbf{p} , т. е. оператора, который, очевидно, неотрицателен. К аналогичному заключению можно прийти и при интегрировании по \mathbf{p} , если исходить для удобства из представления (3.6.11).

Так же, как и в классической механике, *пространственно однородная система* определяется требованием трансляционной инвариантности вигнеровских функций [см. формулу (3.5.1)]. Если, однако, использовать представление Фурье, то это свойство будет выражаться немного иначе. Из соотношения (3.6.15) видно, что добавление ко всем координатам \mathbf{q} произвольного вектора \mathbf{a} , вообще говоря, приводит к изменению функции $f_s^W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$; не изменяется лишь вклад, обусловленный теми значениями \mathbf{k} , сумма которых равна нулю. Следовательно, в вигнеровскую функцию, описывающую однородную систему, могут давать вклад только фурье-компоненты с волновыми векторами, дающими в сумме нуль:

$$f_s^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \mathbf{p}_s) = \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_s) \tilde{f}_s^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \mathbf{p}_s) \quad (\text{однородная система}). \quad (3.8.2)$$

В частности, одночастичная функция имеет вид

$$f_1^W(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = 8\pi^3 n \delta(\mathbf{k}) \Phi^W(\mathbf{p}), \quad (3.8.3)$$

где $\Phi^W(\mathbf{p})$ — (истинная) функция распределения по импульсам. Двухчастичная функция фактически зависит от одного волнового

вектора:

$$f_2^W(k_1, p_1, k_2, p_2) = 8\pi^3 \delta(k_2 + k_1) \tilde{f}_2^W(k; p_1, p_2). \quad (3.8.4)$$

Радиальная функция распределения определяется аналогично (3.5.5):

$$\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \tilde{f}_2^W(k; p_1, p_2) = n'_2(k) = n^2 [1 + \tilde{v}(k)]. \quad (3.8.5)$$

Теперь перейдем к обсуждению *корреляций* в квантовых системах. При этом обнаруживаются серьезные отличия от классической механики. Сначала рассмотрим двухчастичную функцию. Если бы частицы были статистически независимы, то функция $f_2^W(\xi_1, \xi_2)$ факторизовалась бы. Однако в общем случае это несправедливо; следовательно, в полной аналогии с (3.5.8) можно написать

$$f_2^W(k_1, p_1, k_2, p_2) = f_1^W(k_1, p_1) f_1^W(k_2, p_2) + g'_2(k_1, p_1, k_2, p_2). \quad (3.8.6)$$

Последнее соотношение, несомненно, справедливо, так как оно представляет собой всего лишь определение корреляционной функции $g'_2(\xi_1, \xi_2)$. С другой стороны, оно имеет формальный недостаток, который легко увидеть. Из соотношения (3.6.23) мы знаем, что двухчастичная функция $f_2^W(\xi_1, \xi_2)$ обладает характерным свойством симметрии, связанным с фермионной или бозонной природой частиц. Но, очевидно, функция $f_1^W(\xi_1) f_1^W(\xi_2)$ не обладает этим свойством, а значит, им не обладает и $g'_2(\xi_1, \xi_2)$. Отсюда вытекает, что никогда нельзя положить $g'_2(\xi_1, \xi_2) = 0$, так как результатирующее состояние нарушило бы принцип Паули. Последний факт физически очевиден. Требование симметрии или антисимметрии полной волновой функции многочастичной системы приводит к тому, что *составляющие ее частицы не могут быть статистически независимы*. Рассмотрим, например, систему фермионов, где наличие частицы с импульсом \mathbf{p} исключает возможность того, что другая частица будет иметь этот импульс. В классической системе единственным источником корреляций является существование взаимодействия между частицами. В квантовой системе имеется второй источник корреляций — существование квантовостатистических бозонных или фермионных ограничений. Они имеются даже в идеальном газе невзаимодействующих частиц. Было бы полезно выделить эти квантовостатистические корреляции в явном виде.

Чтобы получить этот результат, достаточно написать в разбиении (3.8.6) наряду с членом $f_1^W(\xi_1) f_1^W(\xi_2)$ другой член, вид которого диктуется соотношением (3.6.23), и обозначить новый

остаток через $g_2^W(\xi_1, \xi_2)$:

$$\begin{aligned} f_2^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) &= f_1^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1) f_1^W(\mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2) + \\ &+ \theta f_1^W \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1), \frac{1}{2} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) + \frac{1}{4} \hbar (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \right] \times \\ &\times f_1^W \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2), \frac{1}{2} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) + \frac{1}{4} \hbar (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \right] + \\ &+ g_2^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{p}_2). \end{aligned} \quad (3.8.7)$$

Сумма первых двух членов обладает правильным свойством симметрии (3.6.23); значит, им обладает и функция g_2^W . Физически второй член представляет корреляцию: он факторизован, но каждый из сомножителей неприводимым образом зависит от переменных частиц 1 и 2. Он представляет *двуухчастичную корреляцию, возникающую за счет квантовой статистики*. С другой стороны, вместе с первым членом в правой части он характеризуется важным свойством: если одночастичная функция $f_1^W(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1)$ известна, то этот член полностью определен (как простой функционал одночастичной вигнеровской функции). Следовательно, часто бывает удобно объединить этот член с первым членом. Их сумму можно назвать *симметризованной* (или *антисимметризованной*) корреляционной формой $\pi_2^Q(1|2)$, отвечающей «классической» форме $\pi_2(1|2)$.

Теперь представим симметризованную корреляционную форму $\pi_2^Q(1|2)$ как результат действия *симметризующего оператора* $P(1|2)$ на форму $\pi_2(1|2)$:

$$\pi_2^Q(1|2) = P(1|2) \pi_2(1|2). \quad (3.8.8)$$

Это формальное равенство можно записать в явном виде:

$$\begin{aligned} \pi_2^Q(\mathbf{k}_1 \mathbf{p}_1 | \mathbf{k}_2 \mathbf{p}_2) &= \int d\mathbf{k}'_1 d\mathbf{k}'_2 \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | P(1|2) | \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 \rangle \times \\ &\times f_1^W(\mathbf{k}'_1 \mathbf{p}_1) f_1^W(\mathbf{k}'_2 \mathbf{p}_2), \end{aligned} \quad (3.8.9)$$

где матричный элемент, появившийся в правой части, является оператором, действующим на импульсы \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 . Легко проверить, что действие следующего оператора дает необходимый результат:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | P(1|2) | \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 \rangle &= \\ &= \left\{ \delta \left[-\mathbf{k}'_1 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_1) \right] \times \right. \\ &\times \delta \left[-\mathbf{k}'_2 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_2) \right] + \\ &+ \theta \delta \left[-\mathbf{k}'_1 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1) \right] \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \delta \left[-\mathbf{k}'_2 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \right] \} \times \\
 & \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \hbar [(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \cdot \partial_1 + (\mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2) \cdot \partial_2] \right\} = \\
 & = \sum_{(1|2)} (-)^P \delta \left[-\mathbf{k}'_1 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_{i_1} - \mathbf{p}_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_{i_1} + \mathbf{k}_1) \right] \times \\
 & \times \delta \left[-\mathbf{k}'_2 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_{i_2} - \mathbf{p}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_{i_2} + \mathbf{k}_2) \right] \times \\
 & \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \hbar [(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \cdot \partial_1 + (\mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2) \cdot \partial_2] \right\}. \quad (3.8.10)
 \end{aligned}$$

Суммирование производится по всем перестановкам индексов i_1, i_2 , т. е. $(i_1 = 1, i_2 = 2)$ и $(i_1 = 2, i_2 = 1)$. Показатель P определяется следующим образом:

бозоны: $P \equiv 0$;

фермионы: $P = 0$ для всех четных перестановок, $(3.8.11)$

$P = 1$ для всех нечетных перестановок.

Этот показатель обеспечивает правильные знаки членов в случае статистики Ферми.

Отметим, что первый член в (3.8.10), соответствующий тождественной перестановке, представляет собой просто тождественное преобразование $\delta(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \delta(\mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2)$; второй член осуществляет замену переменных их значениями, фигурирующими во втором члене выражения (3.8.7).

Заметим, что третий член в правой части (3.8.7) также можно записать как результат действия симметризующего оператора $P(12)$ на форму $g_2(12)$. Хотя этот оператор просто совпадает с единичным $\delta(-\mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}_1) \delta(-\mathbf{k}'_2 + \mathbf{k}_2)$, его поучительно переписать и в виде (3.8.10):

$$\begin{aligned}
 P(12) = & \sum_{(12)} (-)^P \delta \left[-\mathbf{k}'_1 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_{i_1} - \mathbf{p}_1) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_{i_1} + \mathbf{k}_1) \right] \times \\
 & \times \delta \left[-\mathbf{k}'_2 + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_{i_2} - \mathbf{p}_2) + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_{i_2} + \mathbf{k}_2) \right] \times \\
 & \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \hbar [(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}_1) \cdot \partial_1 + (\mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2) \cdot \partial_2] \right\}. \quad (3.8.12)
 \end{aligned}$$

Единственное отличие по сравнению с (3.8.10) заключается в правиле суммирования: вместо суммирования по обеим перестановкам (12), (21) двух частиц сохраняется лишь тождественная перестановка (12). Иными словами, исключается всякая перестановка (кроме тождественной) частиц 1 и 2, принадлежащих к одному

и тому же подмножеству, ибо g_2 (12) и без этого обладает правильной симметрией.

Теперь групповое разложение (3.8.7), отражающее квантово-статистические эффекты при использовании корреляционных форм, определенных в разд. 3.5, можно записать в очень компактном виде:

$$f_2^W(1, 2) = P(1|2)\pi_2(1|2) + P(12)\pi_2(12). \quad (3.8.13)$$

После столь детального рассмотрения двухчастичных корреляций обобщение на s -частичный случай становится довольно очевидным. Мы сформулируем его здесь без доказательства, но рекомендуем читателю рассмотреть случай $s = 3$, который убедит его в справедливости результата. Квантовое групповое представление s -частичной функции Вигнера записывается аналогично выражению (3.5.15):

$$f_s^W(\xi_1, \dots, \xi_s) = \sum_{\Gamma_s} P_s(\Gamma_s) \pi_s(\xi_1, \dots, \xi_s; [\Gamma_s]). \quad (3.8.14)$$

И в этом случае суммирование производится по всем разбиениям множества $(1, \dots, s)$, каждое из которых характеризуется индексом Γ_s . Теперь каждая корреляционная форма симметризована или антисимметризована посредством оператора $P_s(\Gamma_s)$, зависящего от числа частиц s и от разбиения Γ_s . В явном виде действие этого оператора определяется, как и в (3.8.9):

$$(P\pi)(k_1 p_1, \dots, k_s p_s; [\Gamma_s]) = \int dk'_1 \dots dk'_s \times \\ \times \langle k_1, \dots, k_s | P_s(\Gamma_s) | k'_1, \dots, k'_s \rangle \pi_s(k'_1 p_1, \dots, k'_s p_s; [\Gamma_s]). \quad (3.8.15)$$

Здесь

$$P_s(\Gamma_s) = \sum_{(\Gamma_s)} (-)^P \delta \left[-k'_1 + \hbar^{-1} (p_{i_1} - p_1) + \frac{1}{2} (k_{i_1} + k_1) \right] \dots \times \\ \times \delta \left[-k'_s + \hbar^{-1} (p_{i_s} - p_s) + \frac{1}{2} (k_{i_s} + k_s) \right] \times \\ \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \hbar \sum_{j=1}^s (k'_j - k_j) \cdot \partial_j \right\}. \quad (3.8.16)$$

Единственное различие между корреляционными формами заключается в правиле суммирования. Суммирование производится по всем перестановкам s частиц, за исключением (нетривиальных) перестановок частиц внутри одного и того же подмножества. Например, в случае $s = 3$ для формы $(1|2|3)$ учитываются все $3!$ перестановок индексов. Однако для формы $(1|23)$ в сумме содержится всего лишь $(3!/2!)$ членов, ибо надлежит исключить перестановки частиц в двухчастичном подмножестве (23) . Наконец,

для формы (123) в сумме содержится только тождественная перестановка. Для дальнейшей иллюстрации этого правила мы собрали в табл. 3.8.1 различные перестановки, сохраняющиеся в симметризующих операторах для всех форм $P_3(\Gamma_s)$, а также указали знаки соответствующих членов в случае фермионов.

Таблица 3.8.1

Значения индексов i_1, i_2, i_3 в различных членах выражения (3.8.16), дающих вклад в симметризованные трехчастичные корреляционные формы
В случае фермионов указан также знак соответствующих членов

$P_3(1 2 3)$	$P_3(1 23)$	$P_3(2 13)$	$P_3(3 12)$	$P_3(123)$
(+) 123	(+) 123	(+) 123	(+) 123	(+) 123
(-) 132		(-) 132	(-) 132	
(-) 243	(-) 243	(-) 243		
(+) 231				
(+) 312				
(-) 321	(-) 321		(-) 321	

На этом этапе можно сделать существенное замечание. Квантовостатистическую систему можно полностью охарактеризовать заданием полного множества *несимметризованных* корреляционных форм $\pi_s(\xi_1, \dots, \xi_s; [\Gamma_s])$, которые определяются точно так же, как и в классической механике. В самом деле, если они известны, то по формуле (3.8.14) можно восстановить s -частичную функцию Вигнера. Это замечание очень важно, ибо, как будет показано в разд. 14.3, формы $\pi_s(\Gamma_s)$ подчиняются замкнутой (хотя и бесконечной) цепочке уравнений, тогда как это не справедливо для симметризованных форм.

Наконец, заметим, что симметризующий оператор $P_s(\Gamma_s)$ имеет простой вид (3.8.17) только в представлении Фурье. Если бы мы использовали представление $\pi_s(q_{1p_1}, \dots, q_{sp_s}; [\Gamma_s])$, то вид симметризующего оператора был бы чрезвычайно сложным.

Краткая библиография¹⁾

Частичные функции распределения вводились различными авторами, но первое систематическое рассмотрение, по-видимому, принадлежит Ивону:

Yvon J., La Théorie Statistique des Fluides et l'Equation d'Etat, Act. scient. et ind., No 203, Hermann, Paris, 1935.

Более современное общее рассмотрение этих функций можно найти в следующих работах:

1) Здесь и далее звездочками отмечены работы, добавленные при переводе.— Прим. ред.

Green H. S., The Molecular Theory of Fluids, North Holland, Amsterdam, 1952.

Massignon D., Mécanique Statistique des Fluides, Dunod, Paris, 1957.

Yvon J., Les Corrélations et l'Entropie en Mécanique Statistique Classique, Dunod, Paris, 1965.

Münster A., Statistical Thermodynamics, Vol. 1, Springer, Berlin, Academic Press, New York, 1969.

Первоначально цепочка ББГКИ была введена в следующих работах:

Yvon J. (1935) (см. выше).

Born M., *Green H. S.*, Proc. Roy. Soc., A188, 10 (1946).

Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946).

Боголюбов Н. Н., Journ. Phys. USSR, 10, 257, 265 (1946).

Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М.—Л., 1946; см. также *Боголюбов Н. Н.*, Избранные труды, т. 2, «Наукова думка», Киев, 1970.

Строгая математическая формулировка для равновесных частичных распределений дана в книге

Ruelle D., Statistical Mechanics, Rigorous Results, Benjamin, New York, 1969. [Имеется перевод: Д. Рюэль, Статистическая механика (строгие результаты), «Мир», М., 1971.]

Математическое рассмотрение цепочки ББГКИ дано в статье

Galavotti G., *Lanford O. E.*, *Lebowitz J. L.*, Journ. Math. Phys., 11, 2898 (1970).

* *Боголюбов Н. Н.*, *Хацет Б. И.*, ДАН СССР, 66, 321 (1949).

* *Боголюбов Н. Н.*, *Петрина О. Я.*, *Хацет Б. И.*, ТМФ, 1, 251 (1969).

Вигнеровские функции были введены в работе

Wigner E., Phys. Rev., 40, 749 (1932).

Этот формализм был широко развит в работе

Moyal J. E., Proc. Cambr. Phil. Soc., 45, 99 (1949). (Имеется перевод в сб. «Вопросы причинности в квантовой механике», ИЛ, М., 1955.)

Из многих статей и книг, в которых используются функции Вигнера, отметим следующие:

Massignon D. (см. выше).

Климонтович Ю. Л., *Темко С. В.*, ЖЭТФ, 33, 132 (1957).

Mori H., *Oppenheim I.*, *Ross J.*, в кн.: Studies in Statistical Mechanics, Vol. 1 (eds. J. de Boer, G. E. Uhlenbeck), North Holland, Amsterdam, 1962.

Balescu R., Statistical Mechanics of Charged Particles, Wiley-Interscience, New York, 1963. (Имеется перевод: Р. Балеску, Статистическая механика заряженных частиц, «Мир», М., 1967.)

Гурев К. П., Основания кинетической теории, «Наука», М., 1966.

Силин В. П., Введение в кинетическую теорию газов, «Наука», М., 1971.

Часть II

РАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

РАВНОВЕСНЫЕ АНСАМБЛИ И ТЕРМОДИНАМИКА

4.1. Равновесные решения уравнения Лиувилля

Простейшим классом решений классического уравнения Лиувилля (2.2.15) являются решения, не зависящие от времени, т. е. удовлетворяющие уравнению

$$LF^0 = 0, \quad (4.1.1)$$

или, в более явном виде, уравнению

$$[H, F^0]_P = 0. \quad (4.1.2)$$

Множество решений данного уравнения находится сразу, ибо любая функция $F(H)$ гамильтониана удовлетворяет уравнению (4.1.2):

$$F^0(q, p) = F(H(q, p)). \quad (4.1.3)$$

Свойства функции F ограничиваются только условиями (2.2.5) и (2.2.6), а также условием конечности соответствующей частичной функции распределения в согласии с постулатом, введенным в разд. 3.3.

Совершенно аналогично классическому случаю в квантовой статистической механике можно утверждать, что любой оператор плотности, который может быть представлен в виде функции от гамильтониана \hat{H}

$$\hat{\rho}^0 = \hat{R}(\hat{H}) \quad (4.1.4)$$

и при этом удовлетворяет условиям (2.3.12), (2.3.14) и (2.3.15), является стационарным решением уравнения фон Неймана (2.3.22):

$$[\hat{H}, \hat{\rho}^0]_- = 0. \quad (4.1.5)$$

Функции вида (4.1.3) — не единственные решения уравнения (4.1.2). Ему удовлетворяет любая функция интеграла движения системы. В самом деле, интеграл движения α_n определяется соотношением [см. (1.2.7)] вида

$$[\alpha_n, H]_P = 0. \quad (4.1.6)$$

Следовательно, в принципе любая функция вида $F(\hat{H}, \alpha_1, \dots, \alpha_r)$ представляет собой стационарное решение. Однако простое алгебраическое определение типа соотношения (4.1.6) не позволяет

достаточно ясно понять математическую природу интегралов движения α_n . В самом деле, более детальный анализ показывает, что гамильтониан H (а для некоторых систем также и полный импульс и полный момент количества движения) качественно отличен от всех прочих интегралов движения, благодаря чему можно ограничиться рассмотрением только функций от H . Затронутые нами только что проблемы связаны со знаменитой эргодической теорией. Таково название целой главы динамики, имеющей дело с глобальной природой и устойчивостью траекторий динамической системы. Одно время существовало мнение, что эргодическая теория может быть использована для обоснования постулатов статистической механики. Ныне стало ясно, что взаимосвязь эргодической теории со статистической механикой носит довольно тонкий характер. Тем не менее мы включили в книгу приложение, посвященное эргодической теории. Это сделано не только потому, что эргодическая проблема по традиции излагается в монографиях по статистической механике, но и потому, что в последние десять лет в этой области произошел новый мощный сдвиг. Было получено множество красивых и весьма важных результатов, которые снова пробудили интерес к эргодической теории как таковой.

Возвращаясь снова к статистической механике, рассмотрим проблему построения равновесных ансамблей гораздо более прагматически, в духе рассуждений, проведенных в разд. 2.1. Основная идея при этом состоит в том, что среди всех решений уравнения (4.1.2) или (4.1.5) можно указать такой класс решений, которые совместимы с макроскопической информацией о состоянии системы, например всевозможные распределения, соответствующие заданному значению полной энергии. Однако этот класс решений все еще содержит огромное число функций различного вида. Если мы не располагаем более детальной информацией о состоянии системы, у нас нет никаких априорных причин отдать предпочтение той или иной функции. Следовательно, мы, естественно, должны построить функцию равновесного распределения, приписывая равный статистический вес всем функциям, совместимым с нашими требованиями. Такая процедура — в неявном виде использованная еще Гиббсом — была четко сформулирована Толменом в 1938 г. и названа принципом *равных априорных вероятностей*. Этот принцип обладает преимуществом простоты, ясности и гибкости. Принцип равных априорных вероятностей, очевидно, не является механическим, а представляет собой некоторое статистическое предположение. Однако, как уже говорилось выше, механика сама по себе не способна однозначно решить поставленную проблему.

В равновесной теории динамика играет тривиальную роль; этот вопрос мы почти полностью осветили уже на первой странице

данной главы. Оставшаяся проблема является чисто статистической. В неравновесной теории мы имеем обратное соотношение между динамическим и статистическим аспектами, поскольку здесь основную роль играют законы эволюции во времени при произвольных, вернее, при свободно заданных начальных условиях. Можно сказать, что равновесная статистическая механика является главным образом именно статистической, в то время как неравновесная статистическая механика является главным образом именно механической.

4.2. Микроканонический ансамбль

Ближайшая наша задача заключается в построении функции распределения, соответствующей равновесному состоянию данного типа. Начнем с квантового случая, поскольку он яснее и принципиально более важен во многих отношениях.

Простейшей системой, которую можно рассмотреть, является *изолированная система*. Такая система не взаимодействует с окружающим миром и характеризуется постоянной энергией. Однако нужно иметь в виду, что подобная система, разумеется, представляет собою идеализацию — в действительности невозможно полностью устраниТЬ взаимодействия с внешним миром. С другой стороны, у систем с многими степенями свободы число состояний на единичный энергетический интервал чрезвычайно велико ($\sim a^N$). Следовательно, любой малой (но макроскопической) неопределенности энергии системы соответствует чрезвычайно большое число возможных состояний системы; при корректном квантовом описании не имеет смысла говорить о точном значении энергии системы.

Поэтому определим «изолированную систему» как такую систему, полная энергия которой заключена между значениями E и $E + \Delta E$, причем

$$E \gg \Delta E. \quad (4.2.1)$$

Более того, принимается, что данная система заключена в конечный объем \mathcal{V} , который предполагается весьма большим по сравнению с типичными молекулярными объемами (т. е. 10^{-24} см^3). Если система состоит из частиц вещества, то предполагается, что число частиц N весьма велико (порядка 10^{23}).

В действительности каждая из этих частиц сама по себе представляет малую механическую систему и поэтому характеризуется некоторым числом s степеней свободы. Например, точечная частица обладает тремя степенями свободы; для жесткой двухатомной молекулы $s = 5$ и т. д. Следовательно, для N -частичной системы полное число степеней свободы составляет sN . Обычно все степени свободы частицы, за исключением степеней свободы центра масс, называются *внутренними степенями свободы*. Таким образом, число внутренних степеней свободы составляет $s_i = s - 3$.

Перейдем теперь к построению матрицы плотности для рассматриваемой системы. Запишем матрицу плотности в представлении, в котором гамильтониан диагонален; поскольку матрица плотности равновесной системы может зависеть только от гамильтониана (4.1.4), отсюда следует, что оператор плотности $\hat{\rho}$ также диагонален, т. е. что

$$\rho_{mn} = \Omega^{-1} a_m \delta_{mn}. \quad (4.2.2)$$

Здесь индекс m (либо n) обозначает квантовое число, полностью характеризующее собственное состояние системы¹⁾. Числа ($\Omega^{-1} a_m$) должны быть неотрицательными [см. (2.3.14)], поскольку они представляют собою вероятность нахождения системы в состоянии m .

Сформулируем теперь основной постулат равновесной статистической механики. Он отражает тот факт, что нам известно весьма немногое о микроскопическом состоянии системы; мы лишь предполагаем, что энергия системы лежит в узком интервале ($E, E + \Delta E$). Однако, как уже говорилось, у больших систем имеется огромное число собственных состояний, значения энергии которых лежат в данном интервале. При этом у нас нет никаких данных, которые позволили бы отдать предпочтение какому-либо одному состоянию и считать, что оно лучше других представляет рассматриваемую систему — все такие состояния одинаково хорошо совместимы с имеющейся информацией о системе. Таким образом, единственное разумное предположение заключается в следующем: каждое из этих состояний с равной вероятностью является реализацией макроскопического состояния системы. Именно в этом заключается знаменитый принцип равенства

¹⁾ В таком утверждении содержится неявная тонкость, которая даже в лучших книгах обсуждается лишь мимоходом. Из квантовой механики хорошо известно, что состояние системы должно описываться «полным набором коммутирующих наблюдаемых» (по терминологии Дирака). Приведенное нами утверждение подразумевает, что энергия уже сама по себе образует такой набор; все прочие наблюдаемые, коммутирующие с гамильтонианом, мы исключаем из рассмотрения. Разумеется, это не что иное, как неявная формулировка эргодической гипотезы.

Если это утверждение несправедливо, то из предположения о зависимости оператора $\hat{\rho}$ только от \hat{H} уже не следует диагональность $\hat{\rho}$ в энергетическом представлении. В самом деле, в таком случае каждое собственное значение энергии многократно вырождено, поскольку для полного описания состояния необходимы добавочные квантовые числа. В таком случае наше предположение говорит лишь о том, что представление оператора $\hat{\rho}$ диагонально для энергетических квантовых чисел, но не является таковым для иных чисел. Тогда для построения единственной матрицы плотности требуются добавочные предположения.

В разд. 5.2 будет показано, что в случае идеального газа, который представляет собой действительно неэргодическую систему с N инвариантами движения (каковыми являются энергии каждой частицы), при построении матрицы плотности (неявно) делаются более сильные предположения.

априорных вероятностей. Математически этот принцип выражается следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} a_m &= 1 \quad \text{при } E \leq E_m \leq E + \Delta E, \\ a_m &= 0 \quad \text{в других случаях,} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

где E_m — собственное значение энергии, соответствующее состоянию m . Нам еще остается только определить величину множителя в правой части выражения (4.2.2). Для этого воспользуемся условием нормировки (2.3.12):

$$\mathrm{Tr} \hat{\rho} = \sum_m \Omega^{-1} a_m = \Omega^{-1} \sum_m' 1 = 1 \quad (E \leq E_m \leq E + \Delta E),$$

откуда

$$\Omega = \sum_m' 1 \quad (E \leq E_m \leq E + \Delta E). \quad (4.2.4)$$

Таким образом, нормировочный множитель Ω представляет собой просто число состояний, собственные значения энергии которых лежат в интервале $(E, E + \Delta E)$. Для краткости назовем это число *числом возможных состояний*.

Заметим, что величина Ω зависит от энергии E , ширины энергетического интервала ΔE и, кроме того, зависит параметрически от объема системы \mathcal{V} и числа частиц в ней N :

$$\Omega \equiv \Omega (E; \Delta E; N, \mathcal{V}) = \Omega (E; \Delta E). \quad (4.2.5)$$

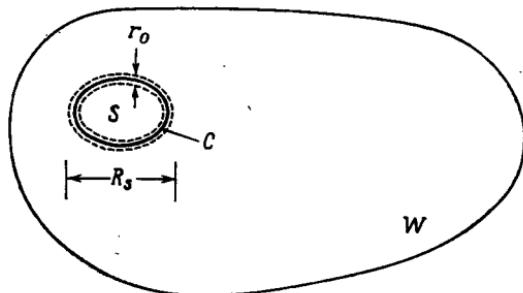
Последнее равенство отражает то обстоятельство, что параметры N и \mathcal{V} , как правило, не будут записываться явно.

Микроканонический ансамбль представляет собой фундаментальное понятие, поскольку он дает удобный способ построения равновесного ансамбля путем непосредственного применения принципа одинаковых априорных вероятностей. Однако в большинстве нетривиальных проблем использование такого ансамбля приводит к недостаточно гибкому и математически сложному описанию.

С другой стороны, исходя из микроканонического ансамбля, можно разработать методы исследования, которые находят более непосредственные применения и которые могут быть четко связаны с макроскопической физикой. Поэтому мы перейдем теперь к рассмотрению таких методов, не развивая далее теорию микроканонических ансамблей.

4.3. Канонический ансамбль

[Изолированные системы, как правило, не представляют большого интереса для физики. Гораздо более подходящим объектом изучения являются системы, находящиеся во взаимодействии



Фиг. 4.3.1. Подсистема S и «внешний мир» W ; коридор C показан пунктирной линией.

со своим окружением — либо посредством обмена различными формами энергии, либо посредством обмена веществом. Именно системами такого рода в первую очередь занимается макроскопическая термодинамика, которая исследует законы, управляющие такими процессами, и условия равновесия подобных систем с их окружением.

Рассмотрим сначала весьма большую изолированную систему U (мы можем назвать ее «вселенной»). Она статистически описывается микроканоническим ансамблем, соответствующим энергии E_U . Обратимся теперь к системе, являющейся малой подсистемой по отношению к U ; эта малая подсистема S взаимодействует с «внешним миром» W , т. е. со своим дополнением (фиг. 4.3.1).

Пусть число частиц N_s малой подсистемы S гораздо меньше числа частиц N_w «внешнего мира» W . Вместе с тем будем считать, что число N_s достаточно велико для того, чтобы статистическая механика оставалась применимой для описания малой подсистемы S . Следовательно,

$$1 \ll N_s \ll N_w. \quad (4.3.1)$$

Поскольку «вся вселенная» в целом находится в состоянии равновесия, ее плотность и все ее локальные параметры являются однородными, если не считать флуктуаций. Предположим, что при выборе подсистемы S мы не попадаем на область, где флуктуации чрезвычайно сильны; тогда плотность в области S мало отличается от плотности окружения W . Следовательно, отношение объемов системы \mathcal{V}_s и «внешнего мира» \mathcal{V}_w должно быть примерно равно отношению числа частиц:

$$\frac{\mathcal{V}_s}{N_s} \approx \frac{\mathcal{V}_w}{N_w}. \quad (4.3.2)$$

Все полученные ниже результаты должны быть пригодны для описания весьма больших систем. Вспоминая рассуждения, проведенные в разд. 3.3, мы должны принять, что N_s (а следовательно,

$\text{и } \mathcal{V}_S$) достаточно велики для того, чтобы был справедлив принцип макроскопической эквивалентности. Иными словами, мы должны показать, что, начав с подсистемы S , можно построить последовательность систем с числом частиц N_S , стремящимся к бесконечности, причем все члены такой последовательности будут макроскопически эквивалентными. Это утверждение будет обсуждаться в разд. 4.7, а пока заметим, что размеры «внешнего мира», соответствующего отдельным членам указанной последовательности, также должны все время увеличиваться. Действительно, из неравенства (4.3.1) следует, что число N_W должно возрастать быстрее, чем N_S . Поэтому в рассматриваемом случае термодинамический предел определяется следующими условиями:

$$\begin{aligned} N_S &\rightarrow \infty, & \mathcal{V}_S &\rightarrow \infty, \\ N_W &\rightarrow \infty, & \mathcal{V}_W &\rightarrow \infty, \\ \frac{N_S}{\mathcal{V}_S} &= \frac{N_W}{\mathcal{V}_W} = n, \\ \frac{N_W}{N_S} &\rightarrow \infty. \end{aligned} \tag{4.3.3}$$

Энергию U «вселенной» в совершенно общем случае можно записать в виде суммы трех членов:

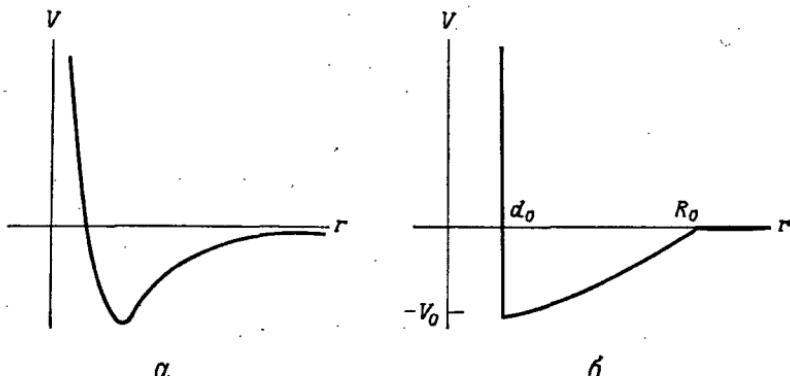
$$E_U = E_S + E_W + H'_{SW} \tag{4.3.4}$$

где члены справа представляют собою соответственно энергию малой подсистемы S , энергию «окружения» W и энергию взаимодействия подсистем S и W . Именно член H'_{SW} обусловливает реальные трудности. Покажем, однако, что при достаточно реалистических предположениях этим членом можно просто пренебречь.

Предположим, что молекулы «вселенной» описываются гамильтонианом вида (2.4.1), (2.4.4), причем $\hat{H}^F \equiv 0$. Потенциал парного взаимодействия $V(r)$ [см. (2.4.5)] для любого реального случая схематически изображен на фиг. 4.3.2. На малых расстояниях сила взаимодействия является отталкивателной, поскольку частицы не могут проникать друг в друга; на больших расстояниях действуют силы притяжения, уменьшающиеся более или менее плавно при $r \rightarrow \infty$.

Для упрощения рассуждений рассмотрим следующий модельный потенциал, который сохраняет характерные черты реального потенциала (фиг. 4.3.2, б):

$$\begin{aligned} V(r) &= \infty, & r < d_0, \\ -V_0 \leqslant V(r) \leqslant 0, & & d_0 \leqslant r \leqslant R_0, \\ V(r) &= 0, & r > R_0. \end{aligned} \tag{4.3.5}$$



Фиг. 4.3.2. Реалистический (а) и модельный (б) потенциалы межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, мы имеем бесконечно высокий отталкивательный потенциальный барьер; следовательно, данная модель представляет собой не что иное, как модель твердых сфер диаметром d_0 , испытывающих взаимное притяжение, если их центры сближаются на расстояние, меньшее R_0 .

Оценим теперь полную потенциальную энергию взаимодействия H_V молекул, заключенных в произвольном объеме \mathcal{V} . Очевидно, что

$$|H'_V| \leq V_0 \times \frac{\text{(число молекул в объеме } \mathcal{V})}{\text{в пределах радиуса силы притяжения данной молекулы}},$$

где V_0 — абсолютная величина минимального потенциала парного притяжения. Если n представляет собой плотность числа частиц, то число частиц (молекул) в объеме \mathcal{V} равно $n\mathcal{V}$. Последний множитель можно примерно оценить, рассматривая отношение объема сферы взаимодействия $(4/3)\pi R_0^3$ к объему жесткого ядра $(4/3)\pi d_0^3$. В самом деле, из-за наличия жесткого ядра максимальное возможное число молекул в сфере взаимодействия равно числу сфер радиусом r_0 , укладывающихся в эту область; если $R_0 > d_0$, то это число равно упомянутому отношению, умноженному на геометрический поправочный коэффициент α порядка единицы. Следовательно,

$$|H'_V| < V_0 \times n\mathcal{V} \times \alpha \left(\frac{R_0^3}{d_0^3} \right). \quad (4.3.6)$$

С другой стороны, полная кинетическая энергия, равная сумме одночастичных членов, должна быть пропорциональна числу частиц и, следовательно, пропорциональна [в силу (4.3.2)] объему \mathcal{V} . Таким образом, полная энергия системы с модельным гамильтонианом (4.3.5) пропорциональна объему.

Возвращаясь снова к выражению (4.3.4), отметим очевидные соотношения

$$|E_W| \sim \mathcal{V}_W, \quad |E_S| \sim \mathcal{V}_S.$$

Для оценки члена взаимодействия H_{SW} заметим, что во взаимодействии между малой подсистемой S и «внешним миром» W могут принимать участие только те молекулы, которые располагаются в слое, или «коридоре», толщиной R_0 вдоль границы между S и W . Если размер подсистемы S порядка R_S , то ее объем имеет величину порядка R_S^3 , а объем «коридора» — величину порядка $R_0 R_S^2$. Из (4.3.6) в таком случае вытекает, что

$$\frac{H'_{SW}}{|E_S|} \approx \frac{\mathcal{V}_{\text{кор}}}{\mathcal{V}_S^2} \approx \frac{R_0^2 R_0}{R_S^3} \approx \frac{R_0}{R_S} \approx R_0 \mathcal{V}_S^{-1/3}. \quad (4.3.7)$$

Поскольку R_0 представляет собою характеристику самого парного потенциала взаимодействия, относительный вклад взаимодействия подсистем H_{SW} можно сделать сколь угодно малым путем соответствующего выбора размера S , который должен быть достаточно большим по сравнению с радиусом действия парных сил. В частности, в термодинамическом пределе (4.3.3) это отношение обращается в нуль. Таким образом, мы приходим к заключению, что взаимодействие между рассматриваемой системой и внешним миром, которое физически весьма важно для обеспечения необходимого обмена энергией между указанными подсистемами, дает пренебрежимо малый вклад в полную энергию «вселенной». Поэтому можно считать, что рассматриваемая система и «внешний мир» практически не связаны друг с другом:

$$E_U \approx E_W + E_S. \quad (4.3.8)$$

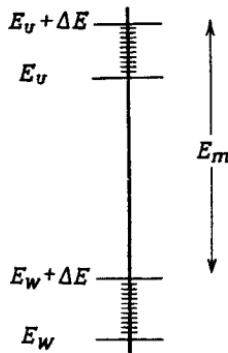
Заметим также, что

$$E_S \ll E_W. \quad (4.3.9)$$

Здесь уместно подчеркнуть тот факт, что в приведенных выше соображениях природа гамильтониана играет решающую роль. Эти соображения нуждаются в уточнении, если речь идет о более реалистических потенциалах, а в некоторых случаях они становятся весьма сложными. В понимании этих проблем в последние годы достигнут значительный прогресс; мы снова вернемся к ним в разд. 4.7. Перейдем теперь к нашей главной проблеме:

Если известно, что «вся вселенная» представлена микроканоническим ансамблем, то какова вероятность P_m нахождения подсистемы S в заданном квантовом состоянии, характеризующемся квантовыми числами m и собственным значением энергии E_m ?

Прежде всего заметим, что мы имеем возможность говорить об определенных квантовых состояниях самой подсистемы S



Фиг. 4.3.3. Масштаб энергий при выводе канонического ансамбля.

лишь благодаря чрезвычайно малой величине учитывающего взаимодействия члена H'_{SW} в полном гамильтониане. Только в этом случае можно рассматривать квазистационарные состояния подсистем S и W по отдельности. (Тогда уравнение Шредингера эквивалентно системе двух независимых уравнений для подсистем S и W .) Ясно, что значения энергии E_m зависят от объема \mathcal{V}_s и от числа частиц N_s . (Чтобы усвоить эти идеи, следует вспомнить собственные значения энергии одной частицы в ящике объемом \mathcal{V} и N свободных частиц в ящике; в таких элементарных задачах можно явно определить зависимость E_m от \mathcal{V} .)

Принятые нами предположения позволяют весьма существенно упростить главную проблему (фиг. 4.3.3). В самом деле, в силу соотношения (4.3.8), если подсистема S обладает точно заданной энергией E_m , то «внешний мир» может находиться в любом из многочисленных состояний с энергией, заключенной между $E_w = E_U - E_m$ и $E_w + \Delta E$. В соответствии с результатами разд. 4.2 число таких состояний равно $\Omega_w(E_U - E_m; \Delta E)$. Эта величина совпадает с числом таких конфигураций «всей вселенной», в которых подсистема S находится в состоянии m с энергией E_m , причем одновременно подсистема W обладает энергией в соответствующем диапазоне. Последнее утверждение вытекает из того, что S и W практически не связаны, т. е. не влияют друг на друга.

В силу нашего фундаментального предположения о равных априорных вероятностях все конфигурации,ываемые в Ω_w , равновероятны. Таким образом, искомая вероятность p_m равна просто отношению числа конфигураций системы U , при которых подсистема S достоверно находится в состоянии m [т. е. $\Omega_w(E_U - E_m; \Delta E)$], к полному числу допустимых состояний «вселенной», т. е. к $\Omega_U(E_U; \Delta E)$:

$$p_m = \frac{\Omega_w(E_U - E_m; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)}. \quad (4.3.10)$$

Теперь можно воспользоваться предположением (4.3.9), которое тем более справедливо, если заменить E_s одиночным энергетическим уровнем E_m . Такая процедура позволяет разложить числитель, или для лучшей сходимости его логарифм, в окрестности значения E_U , оставив лишь линейный член:

$$\ln \Omega_W(E_U - E_m; \Delta E) \approx \ln \Omega_W(E_U; \Delta E) - \beta E_m. \quad (4.3.11)$$

Здесь мы ввели параметр β , определяемый выражением

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_W(E; \Delta E)}{\partial E} \right)_{E=E_U}. \quad (4.3.12)$$

Следовательно,

$$\Omega_W(E_U - E_m; \Delta E) \approx \Omega_W(E_U; \Delta E) e^{-\beta E_m}. \quad (4.3.13)$$

Подстановка в (4.3.10) дает

$$p_m = Z^{-1} e^{-\beta E_m}. \quad (4.3.14)$$

Таким образом, мы получили искомый результат¹⁾. Вероятность p_m зависит от двух параметров: Z и β , которые не зависят от E_m . Параметр Z можно выразить через величины, относящиеся только к подсистеме S . В самом деле, распределение вероятностей (4.3.14) должно быть нормировано на единицу:

$$\sum_m p_m = 1. \quad (4.3.15)$$

Отсюда следует, что

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m}; \quad (4.3.16)$$

здесь сумма берется по *всем* состояниям подсистемы S без каких-либо ограничений [в противоположность суммированию при определении микроканонического значения Ω , см. (4.2.4)]²⁾.

Величина Z называется *статистической суммой*. Она представляет собой одну из наиболее важных величин равновесной статистической механики. Статистическая сумма Z явным образом зависит от параметра β (который нам еще предстоит интерпретировать); она также зависит от числа частиц N и от объема \mathcal{V} системы — через значения энергетических уровней E_m (теперь мы можем опускать индекс S).

Используя распределение вероятностей p_m (4.3.14), можно построить матрицу плотности, описывающую подсистему S (неза-

¹⁾ Эту формулу можно получить и другим, более традиционным и, по-видимому, более простым способом; этот вывод приводится в приложении к настоящей главе.

²⁾ Точнее, без каких-либо ограничений на энергию, но при условии постоянства числа частиц. — *Прим. ред.*

висимо от параметров внешнего мира!):

$$\rho_{mn}^{(c)} = Z^{-1} e^{-\beta E_m} \delta_{mn}. \quad (4.3.17)$$

Здесь матричные элементы выписаны в представлении, в котором гамильтониан (*данной системы S*) диагонален. В таком случае матрица плотности также диагональна. Она представляет собой равновесное решение уравнения фон Неймана для *данной системы S*. Поскольку выражение (4.3.17) имеет простую аналитическую форму, мы можем сразу записать матрицу плотности в любом ином представлении, в котором оператор энергии уже недиагонален:

$$\hat{\rho}^{(c)} = Z^{-1} \exp(-\beta \hat{H}), \quad (4.3.18)$$

причем статистическая сумма имеет следующий вид:

$$Z = \text{Tr} \exp(-\beta \hat{H}). \quad (4.3.19)$$

Выражения (4.3.18) и (4.3.19) определяют новый равновесный ансамбль, называемый *каноническим ансамблем*. Впервые такой ансамбль был введен Дж. У. Гиббсом (в классическом случае) около 1900 г. Средние значения оператора \hat{b} в таком ансамбле определяются весьма просто:

$$\langle \hat{b} \rangle = \text{Tr} \hat{b} \hat{\rho}^{(c)} = Z^{-1} \text{Tr} \hat{b} \exp(-\beta \hat{H}). \quad (4.3.20)$$

С практической точки зрения весьма важно то обстоятельство, что мы можем записать каноническую матрицу плотности в *произвольном* представлении (для микроканонического ансамбля это невозможно в силу его сингулярной природы). В самом деле, чтобы выч слить ρ_{mn} в виде (4.3.17) либо Z в виде (4.3.16), необходимо знать собственные значения гамильтониана, т. е. решить уравнение Шредингера для *S*, что практически неосуществимо для нетривиальных систем. Напротив, если исходить из выражений (4.3.18) и (4.3.19), то можно выбрать в качестве базиса любой подходящий набор ортонормированных функций, вычислить матричные элементы гамильтониана \hat{H} для этого базиса (что всегда осуществимо), а затем воспользоваться каким-либо удобным методом приближенных вычислений. Одно это уже дает представление о невероятной гибкости метода канонического распределения по сравнению с методом микроканонического распределения¹⁾.

¹⁾ Микроканоническое распределение, так же как и каноническое, можно записать в любом представлении, а именно в виде

$$\hat{\rho} = Q^{-1}(E) \Phi(\hat{H} - E),$$

где функции Φ отличны от нуля лишь в слое $\Delta E \ll E$. Преимущество канонического распределения перед микроканоническим состоит в том, что для него не требуется явного знания функции плотности состояний Q и при

Используя выражение (4.3.18), легко перейти к классическому случаю. *Классическое каноническое распределение* описывается выражением

$$F^{(c)}(q, p) = \bar{Z}^{-1} e^{-\beta H(q, p)}, \quad (4.3.21)$$

где через \bar{Z} обозначена нормировочная постоянная, определяемая следующим образом:

$$\bar{Z} = \int dq dp e^{-\beta H(q, p)}. \quad (4.3.22)$$

Формула для среднего значения динамической функции теперь имеет вид

$$\langle b \rangle = \bar{Z}^{-1} \int dq dp b(q, p) e^{-\beta H(q, p)}. \quad (4.3.23)$$

Как обычно, интегрирование в (4.3.22) и (4.3.23) проводится по всем доступным участкам фазового пространства.

Нормировочную постоянную в выражении (4.3.22) мы обозначили через \bar{Z} в отличие от квантовой статистической суммы Z , фигурировавшей в квантовомеханических выражениях (4.3.16) или (4.3.19). Легко убедиться в том, что величина \bar{Z} не представляет собой точного аналога Z . Действительно, Z — это бесразмерное число, которое получается в результате процесса подсчета, в то время как \bar{Z} обладает размерностью $[qp]^N$. «Состояния» классической механики распределены непрерывно и поэтому не могут быть подсчитаны. Чтобы найти классический аналог квантового состояния, вспомним, что квантовое состояние можно определить в лучшем случае лишь с неопределенностью δp_i в импульсе и δq_i в координате, причем эти величины должны удовлетворять соотношению неопределенностей Гейзенберга ¹⁾:

$$\delta q \delta p \sim \hbar^{sN}. \quad (4.3.24)$$

Иными словами, при квантовомеханическом подходе некоторая точка, лежащая в ячейке объемом \hbar^{sN} фазового пространства, неотличима от любой другой точки, расположенной в той же ячейке. Поэтому естественно предположить, что хороший классический аналог статистической суммы Z можно получить, поделив \bar{Z}

вычислении средних не надо накладывать дополнительных условий постоянства энергии. Если же учесть последнее условие методом неопределенных множителей Лагранжа, то это эквивалентно усреднению с микроканоническим распределением. Такое свойство означает термодинамическую эквивалентность статистических ансамблей.— *Прим. ред.*

¹⁾ Напомним обозначение

$$\delta q \delta p = \prod_{j=1}^N \prod_{\sigma=1}^s \delta q_{j\sigma} \delta p_{j\sigma},$$

где j — номер частицы, а σ — различные степени свободы.

на объем элементарной ячейки \hbar^{sN} . Однако этого недостаточно, поскольку в квантовой механике частицы *неразличимы*. Это означает, что ситуация, при которой частица 1 находится в ячейке a фазового пространства, а частица 2 — в фазовой ячейке b , неотличима от ситуации, при которой частица 1 находится в ячейке b , а частица 2 — в ячейке a . В более общем случае, если исходить из данной конфигурации с N частицами, то можно совершить $N!$ перестановок частиц; все полученные конфигурации в квантовой механике эквивалентны и учитываются как одно состояние. Наоборот, при интегрировании выражения (4.3.22) никаких ограничений не налагается: каждой точке $(q_1 = q, q_2 = q')$ соответствует точка $(q_1 = q', q_2 = q)$ в пределах области интегрирования. Следовательно, результат интегрирования выражения (4.3.22) даже после деления на \hbar^{sN} будет в $N!$ раз превышать результат соответствующего квантовомеханического расчета, т. е. требует соответствующей коррекции. Таким образом, мы приходим к следующему «классическому» определению статистической суммы:

$$Z = \hbar^{-sN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{-\beta H(q, p)}. \quad (4.3.25)$$

Соответственно каноническое распределение (4.3.21) также можно выразить через статистическую сумму

$$F^c(q, p) = \hbar^{-sN} (N!)^{-1} Z^{-1} e^{\beta H(q, p)}. \quad (4.3.26)$$

Приведенный здесь вывод «классического предела статистической суммы» является заведомо эвристическим. Строгий вывод основан на разложении квантовомеханической статистической суммы по степеням \hbar . Такое разложение было осуществлено Кирквудом; при этом выражение (4.3.25) получается в качестве основного члена при $\hbar \rightarrow 0$. Такой результат представляет собой окончательное подтверждение нашего выбора оценки (4.3.24) объема ячейки в фазовом пространстве, соответствующей квантовому состоянию.

4.4. Связь между статистической механикой и термодинамикой

Классическая термодинамика основана на немногих эмпирических результатах, которые были систематизированы, обобщены и сформулированы в виде «трех законов». Эти законы позволяют вывести огромное число соотношений между различными величинами, характеризующими механические и тепловые процессы. Равновесная термодинамика занимает уникальное положение в физике в силу своей идеальной логической структуры. Однако термодинамике присущи свои слабости и недостатки. Прежде всего термодинамика дает *соотношения* между различными параметрами, но

не позволяет вычислить их *абсолютную величину*. Например, термодинамика устанавливает связь между удельной теплоемкостью при постоянном объеме c_V и удельной теплоемкостью при постоянном давлении c_P . Если величина c_P известна, то величину c_V можно предсказать, не обращаясь к экспериментам; однако термодинамика ничего не говорит о том, каким способом вычислить исходное значение c_P .

Сейчас мы убедимся, что статистическая механика заполняет этот пробел. Метод канонического распределения дает нам модель системы, находящейся в тепловом равновесии, и позволяет выразить все термодинамические величины через величины, характеризующие микроскопические свойства молекул. Справедливость такой модели убедительно подтверждается сопоставлением с экспериментальными результатами. Статистическая механика позволяет решать проблемы двойского ряда. С одной стороны, она позволяет находить термодинамические параметры исходя из микроскопической механики (например, энергетических уровней молекул, определяемых спектроскопическими методами). С другой стороны, она позволяет определять микроскопические свойства (например, природу межмолекулярных взаимодействий) исходя из результатов измерений макроскопических термодинамических параметров. Наконец, последнее, но не самое маловажное обстоятельство: статистическая механика позволяет исследовать пределы применимости классической термодинамики, а также раздвинуть границы исследований макроскопических свойств вещества и распространить их на такие условия, при которых термодинамика заведомо непригодна.

Величины, используемые в термодинамике, можно разбить на три группы. Простейшими из них являются *внешние параметры*, точные значения которых фиксируются либо условиями внешней среды, либо экспериментатором и которые никак не связаны с внутренним состоянием системы. Типичными примерами внешних параметров являются объем \mathcal{V} , число частиц N , значения внешних полей (например, гравитационного, электрического, магнитного). Для упрощения изложения далее будем предполагать, что \mathcal{V} и N — единственные независимые внешние параметры, характеризующие системы, обсуждаемые в данном разделе.

Ко второй группе относятся чисто *механические величины*, такие, как внутренняя энергия E или давление P . Мы уже говорили о них в гл. 2 и знаем, что они определяются как средние от микроскопических динамических функций в соответствии с выражениями (2.2.4) либо (2.3.11).

Существует, однако, и третья, совершенно отличная группа величин, специфичная только для термодинамики¹⁾. Некоторые

¹⁾ Такой тип макроскопических наблюдаемых был кратко упомянут в конце разд. 2.2.

важнейшие величины, например температура, не имеют какого-либо микроскопического смысла и понять их можно только на макроскопическом уровне. Например, можно определить энергию отдельной молекулы, но нельзя говорить о ее температуре. Вследствие этого следует ожидать, что такие *тепловые параметры* (температура, энтропия и т. п.) должны определяться только свойствами функции распределения всего ансамбля, а не представлять собой среднее значение соответствующих одночастичных параметров. Названные величины представляют собой примеры *коллективных* свойств, которые определяются распределением всех частиц системы.

Теперь постараемся четко выявить искомую связь между статистической механикой и термодинамикой. Прежде всего заметим, что по определению внешние параметры не нуждаются в статистической трактовке, поскольку их значения предполагаются точно известными.

[Перейдем к рассмотрению второй группы параметров. Нетрудно видеть, что *внутренняя энергия* E есть не что иное, как среднее значение гамильтониана:

$$E = \text{Tr } \hat{H} \rho^{\text{(c)}} = Z^{-1} \sum_m E_m e^{-\beta E_m}. \quad (4.4.1)$$

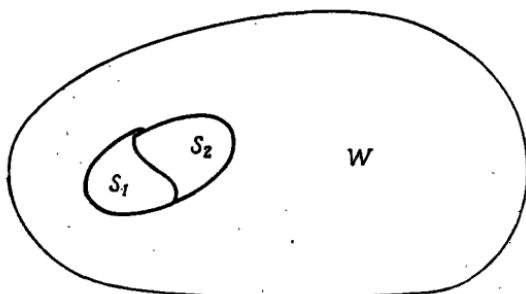
Таким образом, мы представили энергию в виде функции от параметра β (характерного параметра канонического распределения) и внешних параметров \mathcal{V} и N (входящих в зависимость неявно, через собственные значения E_m).

Чтобы дать удовлетворительное определение тепловых параметров, следует построить схему термодинамического процесса. Опять, как и в разд. 4.3, представим себе большую «вселенную» U , но теперь рассмотрим две подсистемы S_1 и S_2 . Будем предполагать, что эти системы находятся во взаимном тепловом контакте, т. е. могут обмениваться энергией посредством слабого взаимодействия (фиг. 4.4.1). Если предполагается, что размеры обеих систем значительно превышают радиусы межмолекулярных сил, то и в этом случае энергия взаимодействия (хотя она и играет важную физическую роль, обеспечивая тепловой контакт) пренебрежимо мала по сравнению с энергией подсистем S_1 и S_2 по отдельности. Непосредственно применяя к данному случаю соображения, развитые в разд. 4.3, получаем, что совместная вероятность нахождения системы S_1 в состоянии n (т. е. с энергией E_{1n}), а системы S_2 в состоянии m (с энергией E_{2m}) составляет

$$p_{nm} = (Z_1^{-1} e^{-\beta_1 E_{1n}}) (Z_2^{-1} e^{-\beta_2 E_{2m}}), \quad (4.4.2)$$

где

$$Z_i = \sum_r e^{-\beta_i E_{ir}}, \quad i = 1, 2.$$



Фиг. 4.4.1. Две системы, находящиеся в тепловом контакте.

В принципе значения β_1 и β_2 не обязательно равны. Теперь потребуем, чтобы подсистемы S_1 и S_2 находились в тепловом равновесии друг с другом. В таком случае столь же хорошее описание можно получить, рассматривая уже лишь одну объединенную систему S с энергией $E_{nm} = E_{1n} + E_{2m}$, находящуюся во «внешнем мире» W . Распределение вероятностей для этой системы задается каноническим ансамблем, т. е.

$$p_{nm} = Z^{-1} e^{-\beta(E_{1n} + E_{2m})}, \quad (4.4.3)$$

где

$$Z = \sum_{n, m} e^{-\beta(E_{1n} + E_{2m})}.$$

Из условия теплового равновесия между подсистемами S_1 и S_2 следует, что выражения (4.4.2) и (4.4.3) должны быть тождественными, откуда в свою очередь вытекает равенство

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta, \quad (4.4.4)$$

а также соотношение

$$Z = Z_1 Z_2, \quad (4.4.5)$$

или, эквивалентно,

$$\ln Z = \ln Z_1 + \ln Z_2. \quad (4.4.6)$$

Равенство (4.4.4) показывает, что два канонических распределения, представляющих системы, находящиеся в тепловом равновесии, должны обладать одним и тем же значением параметра β . С другой стороны, термодинамика утверждает, что две системы, находящиеся в тепловом равновесии, должны обладать одной и той же температурой. Поэтому естественно возникает мысль, что параметр β является функцией только температуры¹⁾:

$$\beta = \beta(T). \quad (4.4.7)$$

¹⁾ На самом же деле термодинамика утверждает, что все интенсивные термодинамические величины для систем S_1 и S_2 совпадают. Отсюда следует, что параметр β может зависеть и от нескольких других интенсивных параметров, например от давления. Однако догадка, выраженная соотношением (4.4.7), подтверждается в ходе дальнейших рассуждений.

Перейдем теперь к рассмотрению статистической суммы Z : она оказывается функцией объема \mathcal{V} и температуры T (а также, разумеется, числа частиц N , которое мы считаем неизменным). Соотношение (4.4.6) показывает, что $\ln Z$ представляет собой *аддитивную функцию*: он равен сумме соответствующих функций $\ln Z_i$ для подсистем, если предположить, что взаимодействие между ними пренебрежимо мало. Отмеченное свойство *наводит на мысль*, что $\ln Z$ является *экстенсивной величиной*, т. е. величиной, пропорциональной числу N частиц данной системы¹⁾. Попытаемся выяснить, действительно ли можно отождествить $\ln Z$ с какой-либо из известных экстенсивных термодинамических функций. Для ясности представим Z в виде

$$Z = e^{-\beta A}, \quad (4.4.8)$$

т. е. введем в рассмотрение функцию $A(\beta, \mathcal{V}, N)$. Отметим далее, что выполняется следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A) \right]_{V, N} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \sum_n e^{-\beta E_n} \right) = \\ &= Z^{-1} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}, \end{aligned}$$

где скобки $[]_{V, N}$ обозначают частную производную при неизменных значениях объема и числа частиц. Правая часть этого выражения представляет собой не что иное, как внутреннюю энергию, которая определяется соотношением (4.4.1):

$$\left(\frac{\partial \beta A}{\partial \beta} \right)_{V, N} = E. \quad (4.4.9)$$

Это соотношение следует сравнить со следующим известным термодинамическим соотношением, связывающим свободную энергию $A(T, \mathcal{V}, N)$ с внутренней энергией E :

$$\left(\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)} \right)_{V, N} = E. \quad (4.4.10)$$

Предположим, что β представляет собой функцию только температуры. В таком случае из двух последних соотношений следует, что искомая функциональная зависимость имеет вид

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (4.4.11)$$

где k_B — константа, подлежащая определению. Более того, легко убедиться в том, что функцию $A = -\beta^{-1} \ln Z$, т. е.

$$A(T, \mathcal{V}, N) = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}, N), \quad (4.4.12)$$

¹⁾ Пока это только догадка, нуждающаяся в доказательстве! См. разд. 4.7.

следует интерпретировать как *свободную энергию* данной системы. В самом деле, мы обнаружим, что она связана с уже известной нам *механической функцией* E посредством термодинамического соотношения (4.4.10).

Теперь остается лишь установить значение константы k_B . Из соотношения (4.4.8) видно, что она должна обладать размерностью энтропии (т. е. энергия на градус). Нужно найти такое ее значение, чтобы все термодинамические соотношения согласовывались друг с другом. Как известно, определение температурной шкалы в классической термодинамике связано (посредством понятия о газовом термометре) с законами идеального газа. В гл. 5 (разд. 5.2) показано, что уравнение состояния классического идеального газа, получаемое из канонического ансамбля, имеет вид

$$P\mathcal{V} = Nk_B T. \quad (4.4.13)$$

Это уравнение следует сравнивать с эмпирическим уравнением состояния

$$P\mathcal{V} = n_M RT, \quad (4.4.14)$$

где R — идеальная газовая постоянная ($R = 8,314 \cdot 10^7$ эрг/К·моль), а n_M — число молей в системе. Сравнивая эти два уравнения и вспоминая, что 1 моль содержит N_A молекул (поскольку N_A есть число Авогадро, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$), мы приходим к выводу, что *постоянная Больцмана* k_B имеет следующее значение:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38054 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}. \quad (4.4.15)$$

Следует подчеркнуть, что в любых выражениях статистической механики температура всегда фигурирует в сочетании $k_B T$. Поэтому символ β , определенный соотношением (4.4.11), широко используется вместо T или наряду с T ; это одно из наиболее широко используемых обозначений.

Соотношения (4.4.11), (4.4.12) и (4.4.15) дают окончательное решение поставленной нами здесь задачи. В самом деле, нам удалось вычислить свободную энергию $A(T, \mathcal{V}, N)$ как функцию температуры, объема и числа частиц. Мы также получили определение температуры, которое согласуется с термодинамическими свойствами этой величины. Как неоднократно подчеркивалось выше, температура не является средним значением некоторой микроскопической динамической функции. Скорее она представляет собой, как это яствует из соотношений (4.3.18) и (4.3.26), *параметр канонического распределения*. Аналогичное утверждение справедливо и для свободной энергии. Таким образом, эти величины являются *характеристиками равновесного состояния* системы в целом; нельзя говорить о температуре и свободной энергии *отдельной частицы*.

Свободная энергия, представленная в виде функции параметров T, \mathcal{V}, N , обладает хорошо известным свойством — она является *термодинамическим потенциалом*. Это означает, что, зная эту функцию, можно вычислить любые термодинамические функции посредством простых алгебраических операций или дифференцирования; некоторые из соотношений приведены в табл. 4.4.1.

Таблица 4.4.1

Наиболее важные термодинамические функции, выраженные через свободную энергию $A(T, \mathcal{V}, N)$ [либо через свободную энергию на частицу $a(T, n)$]

Функция	Символ	Термодинамическое определение
<i>Экстенсивные параметры</i>		
Свободная энергия, или энергия Гельмгольца	$A \equiv Na$	A
Свободная энталпия, или энергия Гиббса	$G \equiv N\mu$	$A + P\mathcal{V}^o$
Внутренняя энергия Энталпия	$E \equiv Ne$ $H \equiv Nh$	$A + TS$ $A + TS + P\mathcal{V}^o$
<i>Интенсивные параметры</i>		
Давление	P	$-(\partial A / \partial \mathcal{V}^o)_T = n^2 (\partial a / \partial n)_T$
Энтропия на частицу	s	$-(\partial a / \partial T)_n$
Удельная теплоемкость на частицу при постоянном объеме	c_V	$(\partial e / \partial T)_n$
Изотермическая сжимаемость	χ_T	$-\mathcal{V}^{o-1} (\partial \mathcal{V}^o / \partial P)_T = [n(\partial P / \partial n)_T]^{-1}$

Благодаря такому свойству свободной энергии *статистическая сумма играет важнейшую роль в равновесной статистической механике*. Нам не приходится рассчитывать каждую новую термодинамическую функцию по отдельности, ибо $Z(T, \mathcal{V}, N)$ заключает в себе всю информацию о термодинамически равновесных свойствах системы. В этом смысле можно утверждать, что проблема равновесной термодинамики в принципе полностью решена. Разумеется, расчет статистической суммы в явном виде — совсем не простая задача; в общем случае он связан со значительными математическими трудностями. Однако трудности эти носят скорее «технический», нежели принципиальный характер, поскольку в каждом случае известно, что мы хотим вычислить.

В заключение заметим, что все выкладки данного раздела можно было бы проделать и для классического случая, отправляясь не от (4.3.16), а от (4.3.25). Все результаты, не исключая, в част-

ности, и фундаментального соотношения (4.4.12), сохраняют свою силу как для классической, так и для квантовой статистической механики.

4.5. Большой канонический ансамбль

При выводе соотношений для канонического ансамбля рассматривалось распределение для подсистемы, которая находится в тепловом контакте с большой изолированной системой, т. е. может обмениваться энергией с окружающим миром. Число частиц в подсистеме считалось неизменным. Теперь сделаем следующий шаг и предположим, что подсистема может также обмениваться с окружающим миром порциями вещества, т. е. число частиц уже не остается неизменным.

Формализм предыдущего раздела нетрудно обобщить и применить к новой задаче. Рассмотрим большую изолированную систему с энергией E_U и числом частиц N_U . Вопрос состоит в следующем: какова вероятность нахождения подсистемы, содержащей N частиц, в квантовом состоянии m с энергией E_{mN} ¹⁾? Ответ выражается формулой, аналогичной формуле (4.3.10):

$$p_{mN} = \frac{\Omega_W(E_U - E_{mN}, N_U - N; \Delta E)}{\Omega_U(E_U, N_U; \Delta E)}. \quad (4.5.1)$$

Единственное отличие от (4.3.10) заключается в том, что теперь мы рассматриваем вероятность как функцию двух переменных: E_{mN} и N . И в этом случае, если подсистема мала, т. е. если

$$E_{mN} \ll E_U, \quad N \ll N_U, \quad (4.5.2)$$

то p_{mN} (точнее — логарифм этой функции) можно разложить по степеням E_{mN} и N , оставляя лишь линейные члены:

$$\ln \Omega_W(E_U - E_{mN}, N_U - N) \approx$$

$$\approx \ln \Omega_W(E_U, N_U) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial E} \right)_{E=E_U, N=N_U} E_{mN} - \\ - \left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial N} \right)_{E=E_U, N=N_U} N. \quad (4.5.3)$$

Второй член идентичен члену, входящему в (4.3.11), и обладает такой же зависимостью от $\beta = (k_B T)^{-1}$. Для третьего члена введем новый символ μ , интерпретация которого будет дана ниже:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_W}{\partial N} \right)_{E=E_U, N=N_U} = -\beta \mu. \quad (4.5.4)$$

¹⁾ Напомним, что собственное значение E_{mN} зависит, разумеется, от числа частиц.

Выкладки, аналогичные проделанным в разд. 4.3, приводят к соотношению

$$p_{mN} = \Xi^{-1} e^{-\beta E_{mN}} e^{\beta \mu N}. \quad (4.5.5)$$

Константа Ξ и здесь определяется условием нормировки, которое, однако, нуждается в обобщении. Поскольку число частиц теперь переменно, при усреднении следует производить суммирование по всем возможным значениям N :

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_m p_{mN} = 1, \quad (4.5.6)$$

откуда следует

$$\Xi = \Xi(\beta, \mathcal{V}, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N}. \quad (4.5.7)$$

Функция Ξ , зависящая от параметров β , μ , а также (неявно) от \mathcal{V} , представляет собой обобщение статистической суммы и играет в большом каноническом ансамбле ту же роль, что и Z в каноническом ансамбле. Ее называют *большой статистической суммой*.

Заметим теперь, что вероятностные коэффициенты p_{mN} (4.5.5) представляют собой диагональные элементы матрицы плотности в таком представлении, в котором и гамильтониан, и оператор полного числа частиц диагональны. Следует четко представлять, что теперь N считается оператором, собственные значения которого равны всем неотрицательным целым числам. При решении в большом каноническом ансамбле особенно удобен формализм вторичного квантования. Матрицу плотности легко привести к виду, пригодному для любого произвольного представления:

$$\rho^{(g)} = \Xi^{-1} \exp \{-\beta H + \beta \mu N\}, \quad (4.5.8)$$

где H — гамильтониан, а N — оператор полного числа частиц. Такая матрица плотности является совершенно общим определением *большого канонического ансамбля*. Теперь можно записать и специфическое выражение для большой статистической суммы:

$$\Xi(\beta, \mathcal{V}, \mu) = \mathcal{T}r \exp(-\beta H + \beta \mu N); \quad (4.5.9)$$

здесь символ $\mathcal{T}r$ означает, что след матрицы должен также учитывать суммирование по собственным значениям оператора N .

Вывод классического предела аналогичен процедуре, использованной в разд. 4.3, поэтому мы ограничимся тем, что просто приведем результат. Большая каноническая функция распределения $F_N^{(g)}(q, p)$ дает плотность вероятности нахождения N частиц в данной области $2sN$ -мерного фазового пространства рассматрив-

ваемой системы:

$$F_N^{(g)}(q, p) = h^{-sN} (N!)^{-1} \exp[-\beta H_N(q, p) + \beta \mu N], \quad (4.5.10)$$

где $H_N(q, p)$ — гамильтониан N -частичной системы.

Классическая большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} h^{-sN} (N!)^{-1} e^{\beta \mu N} \int dq dp \exp[-\beta H_N(q, p)]. \quad (4.5.11)$$

Следует обратить внимание на характерный множитель $h^{-sN} (N!)^{-1}$, который обеспечивает корректность перехода от квантовой к классической механике.

Исследуем теперь соотношение между большим каноническим ансамблем и термодинамикой. Большой канонический ансамбль соответствует *открытой системе*, в которой число частиц может меняться. Напомним, что в термодинамике условие равновесия между открытыми системами требует не только равенства температур, но и равенства *химических потенциалов* μ . Химический потенциал — интенсивная величина, которая определяется следующим образом:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, V}. \quad (4.5.12)$$

Теперь мы символом $\langle N \rangle$ обозначаем *наблюдаемое* число частиц в отличие от символа микроскопической переменной N .

Четыре наиболее общеупотребимых термодинамических потенциала E, H, A, G соответствуют описанию подсистемы в переменных $(S, V, \langle N \rangle)$, $(S, P, \langle N \rangle)$, $(T, V, \langle N \rangle)$ и $(T, P, \langle N \rangle)$. Ничто не мешает нам пользоваться описанием, в котором экстенсивная переменная $\langle N \rangle$ заменяется сопряженной с ней интенсивной переменной μ . Для построения термодинамического потенциала в переменных (T, V, μ) можно поступать так же, как при выводе, скажем, свободной энталпии (энергии Гиббса)¹⁾ $G(T, P, \langle N \rangle)$ из свободной энергии $A(T, V, \langle N \rangle)$, т. е. воспользоваться «преобразованием Лежандра». Кстати, напомним, что полный дифференциал свободной энергии $A(T, V, \langle N \rangle)$ записывается следующим обра-

¹⁾ Энергию Гиббса, или свободную энталпию G , в отечественной литературе иногда называют термодинамическим потенциалом Гиббса. В сборнике рекомендемых АН СССР терминов [«Термодинамика» (Терминология), вып. 85, «Наука», М., 1973] термин «энергия Гиббса» рекомендован как основной, а термины «изобарно-изотермический потенциал» и «свободная энталпия» допускаются как параллельные. Вместо термина «свободная энергия» в качестве основного рекомендуется термин «энергия Гельмгольца»; первый термин допускается в качестве параллельного. Будущее покажет, какие из этих терминов выживут. — Прим. ред.

зом:

$$dA = -SdT - PdV + \mu d\langle N \rangle. \quad (4.5.13)$$

Теперь введем новый потенциал $J \equiv (-A + \mu \langle N \rangle)$.

Его полный дифференциал имеет вид

$$dJ \equiv d(-A + \mu \langle N \rangle) = SDT + PdV + \langle N \rangle d\mu. \quad (4.5.14)$$

Итак, J представляет собой термодинамический потенциал, соответствующий независимым переменным (T, V, μ):

$$J(T, V, \mu) = -A(T, V, \mu) + \mu \langle N \rangle(T, V, \mu). \quad (4.5.15)$$

(Отметим тот важный факт, что наблюдаемое число частиц теперь рассматривается как функция переменных T, V, μ .) Из (4.5.14) следуют такие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} &= S, \\ \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} &= P, \\ \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} &= \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (4.5.16)$$

Заметим также, что функция $\mu \langle N \rangle$ представляет собой не что иное, как свободную энталпию (энергию Гиббса) G :

$$\mu \langle N \rangle = G = A + PV, \quad (4.5.17)$$

откуда ¹⁾

$$J(T, V, \mu) = G - A = VP(T, \mu). \quad (4.5.18)$$

Термодинамический потенциал J имеет, таким образом, весьма простой физический смысл.

Вернемся теперь к свойствам большого канонического ансамбля. Для этого ансамбля «механические» величины вполне четко определены. Так, для внутренней энергии имеем

$$E(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m E_{mN} \Xi^{-1} e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N}; \quad (4.5.19)$$

аналогично определяется наблюдаемое число частиц $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_m N \Xi^{-1} e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N}. \quad (4.5.20)$$

Определение «тепловых» функций для большого канонического ансамбля является непосредственным обобщением соображений,

¹⁾ Заметим, что давление P , представляющее собой интенсивную величину, не может зависеть от объема, который есть экстенсивный параметр. Давление может зависеть только от интенсивных переменных T и μ .

приведенных в разд. 4.4. Рассматривая равновесие между двумя подсистемами S_1 и S_2 (которые могут обмениваться и веществом, и энергией), приходим к выводу, что должно выполняться не только равенство $\beta_1 = \beta_2$, но и равенство $\mu_1 = \mu_2$. Далее, находим, что $\ln \Xi$ представляет собой экстенсивную величину, которая, по всей вероятности, должна быть связана с упомянутым выше термодинамическим потенциалом $J(T, \mathcal{V}, \mu)$. Чтобы установить эту связь в явном виде, заметим, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} (\beta^{-1} \ln \Xi) &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(\sum_N \sum_m e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N} \right) = \\ &= \Xi^{-1} \sum_N \sum_m N e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N} = \langle N \rangle. \end{aligned}$$

Сравнивая этот результат с третьим уравнением (4.5.16), легко убедиться в том, что μ можно действительно отождествить с химическим потенциалом и что вновь введенный термодинамический потенциал $J(T, \mathcal{V}, \mu)$ имеет вид

$$J(T, \mathcal{V}, \mu) = \mathcal{V}P(T, \mu) = k_B T \ln \Xi(T, \mathcal{V}, \mu). \quad (4.5.21)$$

Это и есть основная формула для большого канонического ансамбля, аналогичная канонической формуле (4.4.12). Важность этой формулы и в данном случае обусловлена тем фактом, что $J(T, \mathcal{V}, \mu)$

Таблица 4.5.1

Выражение важнейших термодинамических функций через термодинамический потенциал $J(T, \mathcal{V}, \mu)$ или через давление $P(T, \mu)$.

Функция	Символ	Термодинамическое определение
<i>Экстенсивные параметры</i>		
Термодинамический потенциал $J(T, \mathcal{V}, \mu)$	$J = \mathcal{V}P$	J
Свободная энергия (энергия Гельмгольца)	$A = \mathcal{V}\tilde{a}$	$\langle N \rangle \mu - J$
Свободная энталпия (энергия Гиббса)	G	$J + A = \langle N \rangle \mu$
Внутренняя энергия	$E = \mathcal{V}\tilde{e}$	$\langle N \rangle \mu + TS - J$
Энталпия	$H = \mathcal{V}\tilde{h}$	$\langle N \rangle \mu + TS$
<i>Интенсивные параметры</i>		
Плотность числа частиц	$n = \langle N \rangle / \mathcal{V}$	$(\partial P / \partial \mu)_T$
Давление	P	J / \mathcal{V}
Плотность энтропии	$\tilde{s} = \mathcal{V}^{-1} S$	$(\partial P / \partial T)_{\mu}$
Изотермическая склонаемость	χ_T	$-\mathcal{V}^{-1} (\partial \mathcal{V} / \partial P)_T = n^{-2} (\partial^2 P / \partial \mu^2)_T$

представляет собой термодинамический потенциал, из которого можно вывести весьма простым способом все прочие термодинамические величины (см. табл. 4.5.1).

Опять заметим, что все выводы могут быть проведены и для классической системы; результаты при этом не изменятся. Основное уравнение (4.5.21) применимо и к классическому, и к квантовому случаям.

В заключение заметим, что при некоторых расчетах удобно пользоваться вместо химического потенциала новой переменной — *фугитивностью* β , весьма просто связанной с μ :

$$\beta = e^{\mu}. \quad (4.5.22)$$

Выражая Ξ через β , мы получаем изящное соотношение между большим каноническим и каноническим распределениями. В самом деле, сравнивая (4.5.7) и (4.3.16) [либо (4.5.11) с (4.3.26)], можно записать

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} \beta^N Z(T, \mathcal{V}, N), \quad (4.5.23)$$

откуда видно, что большая статистическая сумма играет роль *производящей функции* по отношению к канонической статистической сумме. Иными словами, величина $N!Z(T, \mathcal{V}, N)$ представляет собой коэффициент при β^N в разложении Ξ в ряд Тейлора по β .

4.6. Эквивалентность равновесных ансамблей.

Флуктуации

Мы построили три различных ансамбля, описывающих системы в тепловом равновесии. Из самой процедуры вывода видно, что эти ансамбли соответствуют различным вполне определенным условиям, накладываемым на тот тип системы, который ими описывается (заданными величинами являются либо энергия, либо температура, либо химический потенциал). Покажем теперь, что в действительности можно забыть об этих ограничениях, поскольку результаты расчетов любых термодинамических величин при использовании каждого из трех методов оказываются весьма близкими. Последнее обстоятельство очень важно, поскольку дает возможность во многих случаях пользоваться попеременно то одним, то другим методом при решении одной и той же задачи, руководствуясь просто практическим удобством вычислений.

Причину такого сходства результатов можно качественно объяснить следующим образом. Микроканонический ансамбль описывает систему, энергия которой H фиксирована (в пределах, которые в классической физике могут быть сколь угодно узкими). В системе, описываемой каноническим ансамблем, энергия может

быть любой; фиксировано только ее среднее значение $\langle H \rangle$. Однако, как будет показано ниже, для достаточно большой системы вероятность нахождения члена ансамбля со значением энергии, существенно отличным от среднего $\langle H \rangle$, пренебрежимо мала. Иными словами, подавляющее большинство членов канонического ансамбля группируется (по энергии) в окрестности среднего значения. Следовательно, различие между каноническим и микроканоническим ансамблями — коль скоро речь идет о средних величинах — исчезает при переходе к большим системам. Аналогичные соображения имеют силу и для большого канонического ансамбля.

Для подтверждения наших качественных рассуждений покажем, что флуктуации энергии, вычисляемые для канонического распределения, весьма малы, а в силу этого дисперсия около среднего значения энергии действительно пренебрежимо мала по сравнению с этим средним. Строгие формулировки проблемы эквивалентности были разработаны лишь совсем недавно; их обзор проводится в разд. 4.7.

Вывод выражения для флуктуации энергии начнем с рассмотрения канонического классического распределения (4.3.26)¹⁾. Условие нормировки можно переписать [воспользовавшись соотношением (4.4.8)] в виде

$$h^{-sN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta A - \beta H(q, p)} = 1, \quad (4.6.1)$$

откуда получаем путем дифференцирования по β

$$h^{-sN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta A - \beta H(q, p)} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A) - H(q, p) \right) = 0. \quad (4.6.2)$$

Замечая, далее, что

$$E(T, \mathcal{V}, N) = h^{-sN} (N!)^{-1} \int dq dp H(q, p) e^{\beta A - \beta H(q, p)}, \quad (4.6.3)$$

убеждаемся, что соотношение (4.6.2) эквивалентно соотношению (4.4.9), устанавливающему связь между внутренней энергией и свободной энергией. Теперь продифференцируем обе стороны соотношения (4.6.2) по параметру β :

$$h^{-sN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta A - \beta H} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A) - H \right]^2 + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta A) \right\} = 0. \quad (4.6.4)$$

Используя соотношение (4.6.3), находим значение среднеквадратичного отклонения энергии:

$$\langle (H - E)^2 \rangle \equiv \langle H^2 \rangle - E^2 = - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta A) = - \frac{\partial}{\partial \beta} E.$$

¹⁾ Ради разнообразия, в этом разделе вычисления будут проведены для классической системы. Однако такой же результат может быть получен и для квантовой статистики.

Заметим, что дифференцирование по β производится при неизменном объеме, поэтому имеет смысл ввести величину *теплоемкость при постоянном объеме* C_V :

$$C_V = (\partial E / \partial T)_V. \quad (4.6.5)$$

Тогда получаем

$$\langle H^2 \rangle - E^2 = k_B T^2 C_V. \quad (4.6.6)$$

Это фундаментальная формула. Ее ценность заключается в том, что она связывает флуктуации микроскопической величины с макроскопической и легко измеримой величиной — *теплоемкостью*. Действительно, интуитивно ясно, что в среде с большой теплоемкостью должна наблюдаться тенденция к накоплению энергии в каких-то областях за счет обеднения энергией соседних участков.

Формула (4.6.6) содержит также и доказательство нашего первого утверждения. В самом деле, теплоемкость C_V представляет собой экстенсивную величину, т. е. пропорциональна N , в то время как T — интенсивная величина, не зависящая от N . Следовательно,

$$\langle H^2 \rangle - E^2 \sim N. \quad (4.6.7)$$

Относительный вклад флуктуаций можно количественно характеризовать отношением корня квадратного из $\langle (\Delta H)^2 \rangle$ к $\langle H \rangle$. Поскольку внутренняя энергия представляет собой также экстенсивную величину, получаем

$$\frac{\langle (H - E)^2 \rangle^{1/2}}{E} \sim \frac{N^{1/2}}{N} = N^{-1/2}. \quad (4.6.8)$$

Эта формула показывает, что, хотя флуктуации и весьма значительны по абсолютной величине ($\sim N^{1/2}$), ими можно пренебречь, поскольку они малы по сравнению со средней энергией ($\sim N$). В термодинамическом пределе это отношение стремится к нулю. Следовательно, практически можно считать, что вероятность нахождения значения энергии, существенно отличающегося от E , у систем, составляющих канонический ансамбль, равна нулю.

Исследуем теперь свойства большого канонического ансамбля. Убедимся в его эквивалентности каноническому ансамблю, показав, что флуктуации числа частиц около среднего значения малы. Расчеты проводятся совершенно аналогично предыдущему случаю. Исходя, как и прежде, из условия нормировки

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp F_N^{(g)}(q, p) = \sum_{N=0}^{\infty} h^{-sN} (N!)^{-1} \Xi^{-1} \int dq dp e^{-\beta H + \beta \mu N} = 1. \quad (4.6.9)$$

и дифференцируя его дважды по μ , получаем соотношение

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \beta^{-1} \left(\frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2} \right)_{VT} = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT}, \quad (4.6.10)$$

где были использованы соотношения (4.5.16). Уже из этой формулы очевидно, что $\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$ имеет порядок $\langle N \rangle$, т. е. что относительная флуктуация числа N пропорциональна $\langle N \rangle^{-1/2}$ и ею можно пренебречь при $\langle N \rangle \rightarrow \infty$. Этим и доказывается наше утверждение.

Мы можем при помощи простых преобразований термодинамических величин записать это соотношение в более знакомых переменных.

В самом деле,

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{VT} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{VT} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{VT} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V^0} \right)_{T\mu};$$

последнее равенство вытекает из соотношения (4.5.14). Теперь мы замечаем, что *экстенсивная* переменная $\langle N \rangle$, если ее записать в виде функции интенсивных переменных V^0 , T и μ , может иметь только такой вид:

$$\langle N \rangle = V^0 f(T, \mu),$$

где $f(T, \mu)$ представляет собой некоторую функцию интенсивных переменных T , μ . Но отсюда следует, что $\partial \langle N \rangle / \partial V^0 = \langle N \rangle / V^0$, т. е. что

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT} = \frac{\langle N \rangle}{V^0} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{VT} = \langle N \rangle \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{\langle N \rangle}{V^0} \right)_{VT}.$$

Если теперь число $\langle N \rangle$ рассматривать как функцию интенсивных переменных P , T , то оно должно принимать вид

$$\langle N \rangle = V^0 g(T, P).$$

Таким образом, величина $\langle N \rangle / V^0$ не зависит ни от V^0 , ни от $\langle N \rangle$; производную при постоянном V^0 можно тривиальным образом заменить на производную при постоянном $\langle N \rangle$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT} &= \langle N \rangle \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{\langle N \rangle}{V^0} \right)_{\langle N \rangle, T} = \langle N \rangle^2 \left(\frac{\partial V^{0-1}}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T} = \\ &= \frac{\langle N \rangle^2}{V^{0-2}} \left(\frac{\partial V^0}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T}. \end{aligned}$$

Итак, мы получили изящную формулу, аналогичную формуле (4.6.6) (см. табл. 4.5.1):

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = -k_B T \frac{\langle N \rangle}{V^{0-2}} \left(\frac{\partial V^0}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T} = k_B T n \chi_T. \quad (4.6.11)$$

Флуктуация числа частиц оказывается, таким образом, связанной с *изотермической сжимаемостью* системы: в системе с высокой сжимаемостью (например, в разреженном газе) большие флуктуации числа частиц более вероятны, чем, скажем, в твердом теле.

Заметим, что для всех устойчивых систем производная $(\partial V^0 / \partial P)_T$ является отрицательной, чем определяется положительный знак сжимаемости χ_T , а также среднеквадратичного отклонения от $\langle N \rangle$. Весьма интересная ситуация имеет место в окрестности критической точки фазового перехода газ — жидкость. В этой точке про-

изводная $(\partial P / \partial \mathcal{V})_T$ обращается в нуль, что говорит об экстремально большой величине флуктуаций плотности в критической области. Последнее обстоятельство и обуславливает известное явление критической опалесценции. Более детальное рассмотрение критических явлений содержится в гл. 9 и 10.

Закончим настоящий раздел своего рода предупреждением. Может показаться, что проблема флуктуаций тривиальна, поскольку флуктуации ничтожно малы. Действительно, мы показали, что флуктуации *полной* энергии или *полного* числа частиц малы. Этот результат весьма существен для обоснования справедливости методов статистической механики. Однако такой вывод отнюдь не исключает возможности существования значительных *локальных* флуктуаций в *малых* областях рассматриваемой системы. Такие локальные флуктуации действительно играют ключевую роль в объяснении многих важных физических явлений (например, рассеяния света, плазменных колебаний и т. п.). Позднее мы еще вернемся к обсуждению этих вопросов.

4.7. Динамика и термодинамика.

Существование термодинамического предела

В данной главе мы неоднократно подчеркивали тот факт, что правомерность использования в термодинамике моделей равновесных ансамблей не обеспечивается автоматически, ибо она критическим образом зависит от природы гамильтониана. Рассмотрим теперь эту связь более подробно, ограничиваясь случаем классической механики, а в этих рамках — каноническим ансамблем. Для этого ансамбля ключевой является формула (4.4.12). В разд. 4.4 уже было показано, что функция $A(T, \mathcal{V}, N)$ обладает формальными свойствами, позволяющими отождествлять ее с термодинамической свободной энергией, *при условии, что таковая существует!* Сам факт возникновения проблемы существования связан с тем, что мы неоднократно использовали переход к термодинамическому пределу для эмпирического подтверждения многих этапов наших рассуждений. Окончательное строгое обоснование равновесной статистической механики, таким образом, поконится на апостериорном доказательстве того, что функция $A(T, \mathcal{V}, N)$ существует в термодинамическом пределе. Более точно, мы должны доказать, что $A(T, \mathcal{V}, N)$ представляет собой экстенсивную функцию, или, эквивалентно, что плотность свободной энергии $\tilde{a} = A/\mathcal{V}^0$ конечна в термодинамическом пределе (3.3.1) и поэтому зависит только от плотности $n = N/\mathcal{V}^0$ (а также от температуры):

$$\lim_{\mathcal{V}^0 \rightarrow \infty} \mathcal{V}^{0-1} A(T, \mathcal{V}^0, n\mathcal{V}^0) = \lim_{\mathcal{V}^0 \rightarrow \infty} [-\mathcal{V}^{0-1} k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}^0, n\mathcal{V}^0)] = \tilde{a}(T, n). \quad (4.7.1)$$

Альтернативно можно рассматривать свободную энергию на частицу:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} A \left(T, \frac{N}{n}, N \right) &= - \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} k_B T \ln Z \left(T, \frac{N}{n}, N \right) = \\ &= a(T, n) = n^{-1} \tilde{a}(T, n), \end{aligned} \quad (4.7.2)$$

где опять $a(T, n)$ представляет собой ограниченную функцию. (В последующих выражениях мы не будем указывать явно зависимость A от температуры, поскольку эта зависимость несущественна для наших рассуждений.)

Для иллюстрации основных положений обсуждаемого вывода обратимся снова к нашей системе, свойства которой определяются соотношениями (2.4.1) — (2.4.5) при $H^F = 0$. Заметим прежде всего, что в силу соотношений (2.4.2), (2.4.3) вклад кинетической энергии в Z оценивается весьма просто. В самом деле, в выражении (4.3.25) интегрирование в импульсном пространстве выполняется тривиально. Это позволяет нам записать

$$Z(\mathcal{V}^o, N) = \Lambda^{-3N} Q'(\mathcal{V}^o, N), \quad (4.7.3)$$

где Λ — число, не зависящее ни от \mathcal{V}^o , ни от N и определяемое выражением

$$\Lambda^{-1} = h^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left(- \left(\frac{\beta}{2m} \right) p^2 \right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{1/2}. \quad (4.7.4)$$

Это характерное число детально обсуждается в гл. 5. Функция $Q'(\mathcal{V}^o, N)$, описывающая взаимодействие, представляет собой действительно нетривиальную часть статистической суммы:

$$Q'(\mathcal{V}^o, N) = (N!)^{-1} \int_{\mathcal{V}^o} dq_1 \dots dq_N \exp [-\beta H'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)]. \quad (4.7.5)$$

Очевидно, что $\bar{a}(n)$ существует только в том случае, когда энергия взаимодействия H' удовлетворяет определенным условиям, обеспечивающим «хорошее поведение» интеграла (4.7.5). Чтобы понять, что это за условия, снова рассмотрим наш модельный потенциал (4.3.5). По формуле (4.3.6) можно найти верхний предел абсолютного значения энергии взаимодействия N' ($= n\mathcal{V}^o$) частиц, занимающих объем \mathcal{V}^o . Из этих рассуждений следует, что если учесть знак потенциала, то рассматриваемое взаимодействие оказывается притягивающим. Используя неравенство (4.3.6), можно оценить нижнюю границу энергии взаимодействия $H'_{\text{q}o}$:

$$H'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \geq -Nw_A \text{ для любых } (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (4.7.6)$$

где в рассматриваемом случае $w_A = \alpha V_0 R^3/d_0^3$, т. е. является конечным числом, не зависящим от N или \mathcal{V}^o . Это неравенство носит название *условия устойчивости для потенциала взаимодействия*. Важной особенностью нижнего предела является его пропорциональность числу N . Физически же условие устойчивости исключает возможность коллапса системы, т. е. такого процесса, при котором частицы «падают друг на друга». В последнем случае выполнялось бы равенство $H' = -\infty$, явно означающее, что интеграл Q' расходится. В нашей модели условие устойчивости обеспечивается присутствием «жесткого ядра» в потенциале парного взаимодействия.

Для вывода второго условия разделим N частиц на две группы, содержащие соответственно N_1 и N_2 частиц с пространственно разделенными координатами, причем примем по определению, что *потенциальная энергия взаимодействия* $\Phi_{N_1 N_2}$ этих двух групп имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_{N_1 N_2}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1}; \mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_{N_2}) &= H'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1}; \mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_{N_2}) - \\ &- H'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1}) - H'(\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_{N_2}). \end{aligned} \quad (4.7.7)$$

Обращаясь вновь к нашей модели, рассмотрим группы из N_1 и N_2 частиц, обладающие тем свойством, что расстояние между любыми двумя частицами, принадлежащими различным группам, не меньше d_0 . Тогда, очевидно, взаимо-

действие между упомянутыми группами является чисто притягивающим:

$$\Phi_{N_1 N_2}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1}; \mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_{N_2}) \leq 0 \quad (4.7.8)$$

для любых $|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}'_j| \geq R$, где R — фиксированное число, причем $R \geq d_0$. Неравенство (4.7.8) определяет потенциал, который мы назовем *быстро убывающим потенциалом*. Если бы такое неравенство не удовлетворялось из-за существования каких-то достаточно интенсивных отталкивательных взаимодействий, способных проявляться на значительных расстояниях, то наша система испытала бы «взрыв»: взаимодействия не смогли бы удерживать частицы и свободная энергия возросла бы неограниченно. Покажем теперь, что *два условия* (4.7.6), (4.7.8) *достаточны для существования плотности свободной энергии*.

Сначала заметим, что если в интеграл Q' подставить вместо величины H' ее нижнее значение в соответствии с формулой (4.7.6), то получим

$$\begin{aligned} Z(\mathcal{V}', N) &\leq \Lambda^{-3N} (N!)^{-1} \int_{\mathcal{V}'} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_{N_A} e^{\beta w_A N} = \\ &= \Lambda^{-3N} (N!)^{-1} \mathcal{V}'^{N_A} e^{\beta w_A N}. \end{aligned} \quad (4.7.9)$$

Взяв логарифм этого выражения, а также заменив знак и приняв во внимание неравенство Стирлинга

$$\ln N! \geq N \ln N - N,$$

получаем неравенство

$$\begin{aligned} -\mathcal{V}'^{-1} k_B T \ln Z(\mathcal{V}', N) &\geq k_B T \mathcal{V}'^{-1} (3N \ln \Lambda + N \ln N - \\ &- N - N \ln \mathcal{V}' - \beta w_A), \end{aligned}$$

откуда вытекает, что

$$\mathcal{V}'^{-1} A(\mathcal{V}', n\mathcal{V}') \geq k_B T (\ln \Lambda^3 n - 1 - \beta w_A). \quad (4.7.10)$$

Следовательно, условие устойчивости означает, что левая часть этого неравенства ограничена снизу величиной, не зависящей от \mathcal{V}' , а в силу этого свойства конечна в термодинамическом пределе.

Рассмотрим, далее, две подобласти Ω_1, Ω_2 объемов $\mathcal{V}_1, \mathcal{V}_2$, разделенных расстоянием, по крайней мере удовлетворяющим неравенству $R \geq d_0$ ¹⁾. Если уменьшить область интегрирования в выражении (4.7.5) и сделать равной $\mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2 < \mathcal{V}'$, то результат интегрирования даст величину, меньшую чем Z , поскольку подынтегральная функция положительна.

Заметим теперь, что статистическая сумма $Z(\mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2, N)$ состоит из слагаемых, отвечающих соответственно 0 частиц в \mathcal{V}_1 и N частицам в \mathcal{V}_2 , 1 частице в \mathcal{V}_1 и $N - 1$ в \mathcal{V}_2 , ..., N_1 частицам в \mathcal{V}_1 и $N - N_1$ в \mathcal{V}_2 , ..., причем каждый соответствующий интеграл должен быть умножен на число, равное числу способов выбора N_1 частиц среди N :

$$\begin{aligned} Z(\mathcal{V}', N) &\geq \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \sum_{N_1} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \int_{\mathcal{V}_1} d\mathbf{q}_1 \dots \\ &\dots \int_{\mathcal{V}_1} d\mathbf{q}_{N_1} \int_{\mathcal{V}_2} d\mathbf{q}_{N_1+1} \dots \int_{\mathcal{V}_2} d\mathbf{q}_{N_1+N_2} \times \\ &\times \exp [-\beta H'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1}) - \beta H'(\mathbf{q}_{N_1+1}, \dots, \mathbf{q}_{N_1+N_2}) - \\ &- \beta \Phi_{N_1 N_2}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1+N_2})]. \end{aligned} \quad (4.7.11)$$

¹⁾ Очевидно, что $\mathcal{V}_1 + \mathcal{V}_2 < \mathcal{V}'$ в силу наличия упомянутого выше «коридора».

Поскольку все члены суммы положительны, неравенство остается в силе даже и в том случае, когда мы сохраним единственный член справа. Воспользуемся теперь условием быстрого убывания (4.7.8). Это условие означает, что $\exp(-\beta \Phi_{N_1 N_2}) \geq 1$; следовательно, неравенство усиливается следующим образом:

$$\begin{aligned} Z(\mathcal{V}^0, N) &\geq \frac{\Lambda^{-3(N_1+N_2)}}{(N_1+N_2)!} \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!} \int d\mathbf{q}_1 \dots \\ &\dots d\mathbf{q}_{N_1} \int d\mathbf{q}_{N_1+1} \dots d\mathbf{q}_{N_1+N_2} \exp[-\beta H'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_1}) - \\ &\quad - \beta H'(\mathbf{q}_{N_1+1}, \dots, \mathbf{q}_{N_1+N_2})]. \end{aligned}$$

Однако интеграл в правой части теперь распадается на два множителя, которые представляют собой просто статистические суммы, соответствующие N_1 частицам в \mathcal{V}^0_1 и N_2 частицам в \mathcal{V}^0_2 :

$$Z(\mathcal{V}^0, N_1+N_2) \geq Z(\mathcal{V}^0_1, N_1) Z(\mathcal{V}^0_2, N_2). \quad (4.7.12)$$

Это неравенство является основным при доказательстве существования плотности свободной энергии. Оно означает, что

$$\frac{A(\mathcal{V}^0, n\mathcal{V}^0)}{\mathcal{V}^0} \leq \frac{\mathcal{V}^0_1}{\mathcal{V}^0} \frac{A(\mathcal{V}^0_1, n_1\mathcal{V}^0_1)}{\mathcal{V}^0_1} + \frac{\mathcal{V}^0_2}{\mathcal{V}^0} \frac{A(\mathcal{V}^0_2, n_2\mathcal{V}^0_2)}{\mathcal{V}^0_2}, \quad (4.7.13)$$

где

$$n = \frac{N}{\mathcal{V}^0}, \quad n_1 = \frac{N_1}{\mathcal{V}^0_1}, \quad n_2 = \frac{N_2}{\mathcal{V}^0_2},$$

так что

$$n\mathcal{V}^0 = n_1\mathcal{V}^0_1 + n_2\mathcal{V}^0_2. \quad (4.7.14)$$

Последнее неравенство легко обобщается на случай, когда начальная область подразделена на произвольное число m подобластей (с соответствующими коридорами):

$$\frac{A(\mathcal{V}^0, n\mathcal{V}^0)}{\mathcal{V}^0} \leq \sum_{j=1}^m \frac{\mathcal{V}^0_j}{\mathcal{V}^0} - \frac{A(\mathcal{V}^0_j, n_j\mathcal{V}^0_j)}{\mathcal{V}^0_j}, \quad (4.7.15)$$

где

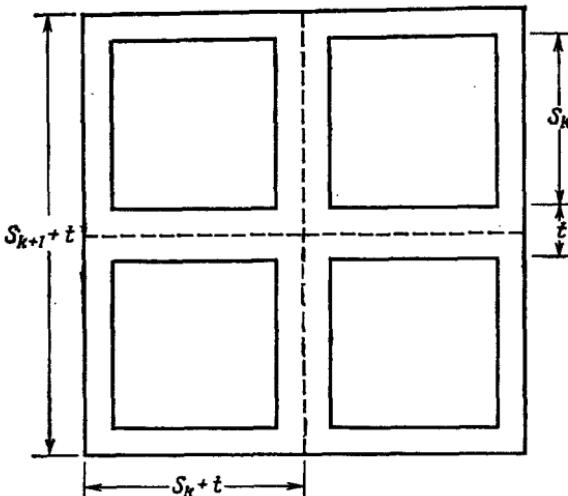
$$n = \sum_{j=1}^m \frac{\mathcal{V}^0_j}{\mathcal{V}^0} n_j. \quad (4.7.16)$$

Установив две основные леммы (4.7.10) и (4.7.15), перейдем теперь к доказательству существования плотности свободной энергии $\bar{a}(n)$. Для этого построим последовательность систем возрастающего объема и докажем, что такая последовательность представляет собой класс макроскопически эквивалентных систем в смысле разд. 3.3. Системы, образующие последовательность, заключены в кубические ящики со стороной $(s_k + t)$. Предположим, что

$$s_{k+1} = 2s_k + t, \quad (4.7.17)$$

где t — фиксированное число, не зависящее от k и удовлетворяющее неравенству

$$t > d_0.$$



Фиг. 4.7.1. Геометрическое построение для доказательства существования плотности свободной энергии.

Переходя от одной системы к другой, сдвинем вместе $2^3 = 8$ ящиков с одинаковыми сторонами s_k , оставив коридоры шириной t между ними (фиг. 4.7.1).

Предположим, далее, что $N_{k+1} = 8N_k$ частиц, приходящихся на ящик со стороной $s_{k+1} + t$, поровну распределены по восьми ящикам со сторонами, равными s_k , причем в коридорах частиц не имеется. В таком случае основное неравенство (4.7.15) гласит, что

$$\frac{A[(s_{k+1} + t)^3, N_{k+1}]}{(s_{k+1} + t)^3} \leq \sum_{i=1}^8 \frac{(s_k + t)^3}{(s_{k+1} + t)^3} \frac{A[(s_k + t)^3, N_k^{(i)}]}{(s_k + t)^3} = \\ = 8 \frac{(s_k + t)^3}{(2s_k + 2t)^3} \frac{A[(s_k + t)^3, N_k]}{(s_k + t)^3}, \quad (4.7.18)$$

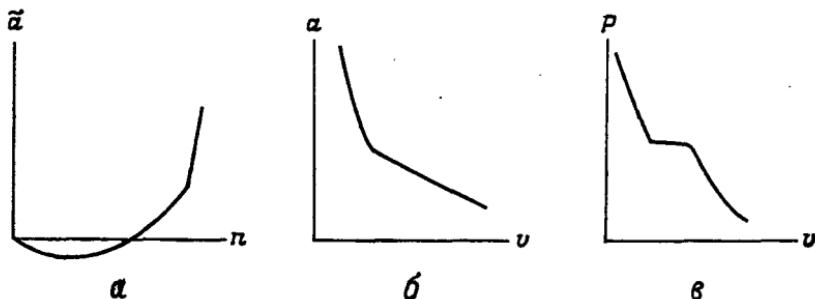
откуда

$$\frac{A(\mathcal{V}_{k+1}, n\mathcal{V}_{k+1})}{\mathcal{V}_{k+1}} \leq \frac{A(\mathcal{V}_k, n\mathcal{V}_k)}{\mathcal{V}_k}. \quad (4.7.19)$$

Таким образом, при переходе от любой системы в данной последовательности к следующей плотность свободной энергии может только убывать. Однако из (4.7.10) уже известно, что эта функция имеет нижний предел, не зависящий от объема. Следовательно, $A(\mathcal{V}, n\mathcal{V})/\mathcal{V}$ стремится к конечному пределу при $\mathcal{V} \rightarrow \infty$. Именно этот предел следует отождествлять с макроскопической плотностью свободной энергии $\tilde{a}(n)$. Тем самым соотношение (4.7.1) доказано.

Простым видоизменением только что приведенных рассуждений можно достичь удивительно многоного. Предполагая теперь, что частицы распределены по ящикам неравномерно, скажем, в одной половине ящиков находится N_{1k} частиц и N_{2k} — в другой, легко получаем, что в термодинамическом пределе справедливо неравенство

$$\tilde{a}\left(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2), \quad (4.7.20)$$



Фиг. 4.7.2. Поведение свободной энергии и давления.

или, в более общем случае,

$$\tilde{a} \left(\sum_i \omega_i n_i \right) \leq \sum_i \omega_i \tilde{a}(n_i), \text{ где } \sum_i \omega_i = 1. \quad (4.7.21)$$

Таким образом, график *плотности свободной энергии* является выпуклой функцией *плотности*, т. е. принадлежит к такому же типу, что и кривая на фиг. 4.7.2, а.

Покажем теперь, что такой ход функции означает *термодинамическую устойчивость* системы. Можно показать, что

$$\lim_{n \rightarrow 0} \tilde{a}(n) = 0. \quad (4.7.22)$$

Но в таком случае в силу (4.7.21) при $n_1 = 0$, $n_2 = n$ и $\omega_2 = \omega \ll 1$ имеем

$$\tilde{a}(\omega n) \leq \omega \tilde{a}(n). \quad (4.7.23)$$

Рассмотрим теперь другую величину: *свободную энергию*, приходящуюся на одну частицу, т. е. величину a , определяемую соотношением (4.7.2), но выразим ее через *объем*, приходящийся на частицу $v = V/N = n^{-1}$. Тогда соотношение (4.7.23) означает, что

$$a(v') \leq a(v) \text{ для } v' = \frac{v}{\omega} \geq v. \quad (4.7.24)$$

Следовательно, *свободная энергия на частицу есть монотонно убывающая функция объема*. (Такое утверждение не имеет силы в отношении \tilde{a} как функции n .) Теперь остается строго доказать дифференцируемость функции $a_v(v)$, откуда вытекает, что существует такая функция, как давление $P(v)$, и что оно повсюду положительно:

$$P(v) = -\frac{\partial a(v)}{\partial v} > 0. \quad (4.7.25)$$

Более того, давление представляет собой монотонную невозрастающую функцию v , откуда следует, что обратная изотермическая сжимаемость существует и является неотрицательной:

$$\chi_T^1 = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \geq 0. \quad (4.7.26)$$

Условие устойчивости для потенциала (4.7.6) и условие быстрого убывания (4.7.8) вместе достаточны для доказательства существования плотности свободной энергии в термодинамическом пределе. Доказательство можно обобщить, причем оказывается, что все идеи и понятия, введенные в данной

главе, такие, как микроканонический ансамбль, большой канонический ансамбль, а также эквивалентность всех упомянутых трех ансамблей, могут быть строго обоснованы как для классической, так и для квантовой статистической механики. Первая работа в этом направлении принадлежит ван Хову (1949 г.), рассмотревшему классический канонический ансамбль для некоторого класса систем, весьма сходных с модельными системами, обсуждавшимися в данной главе. Янг и Ли исследовали классический большой канонический ансамбль в 1952 г., но не дали доказательства его эквивалентности каноническому ансамблю. Главным стимулом к развитию успешных работ в этой области послужили работы Рюэля и Фишера (1963—1964 гг.), за которыми последовали работы многих других авторов. В настоящее время можно считать, что равновесная статистическая механика занимает привилегированное положение, поскольку это одна из немногих областей физики, в которой основные идеи и понятия могут быть определены с полной математической строгостью.

Теперь возникает следующий интересный вопрос: насколько удовлетворяют реальные системы математическим условиям стабильности и быстрого убывания? Если задан двухчастичный (либо многочастичный) потенциал, то доказательство выполнения условий далеко не всегда будет тривиальной задачей. Тем не менее можно показать, что потенциалы, описывающие взаимодействие нейтральных молекул (такие, как потенциал Леннарда-Джонса, к детальному рассмотрению которого мы обратимся позднее), удовлетворяют этим условиям. Имеется, однако, один тип систем, к которым указанные условия неприменимы; это *системы электрически заряженных частиц*. Если учесть всю важность подобных систем в природе, то такое исключение представляется довольно серьезным недостатком равновесной статистической механики. Каким же образом такие системы нарушают упомянутые условия?

Обращаясь сначала к условию устойчивости, мы ясно видим, что классическая система заряженных частиц (классическая плазма) с чисто кулоновскими взаимодействиями испытывает коллапс [хотя еще в 1939 г. Онсагер доказал, что заряженные частицы с жесткими (постулированными) ядрами удовлетворяют соотношению (4.7.6)]. Однако только в 1967—1968 гг. Дайсону и Ленарду удалось, наконец, получить строгое доказательство того, что электрически нейтральная совокупность заряженных частиц устойчива в смысле условия (4.7.6) в том случае, если отрицательные и (или) положительные частицы являются фермионами.

Условие быстрого затухания (4.7.7) нарушается наиболее грубо: частицы с одноименным зарядом отталкивают друг друга на любых расстояниях. В 1964 г. Фишер показал, каким образом можно смягчить условие быстрого затухания, предложив *условие слабого затухания*

$$\Phi_{N_1 N_2} (q_1, \dots, q_{N_1}; q'_1, \dots, q'_{N_2}) \leq \frac{N_1 N_2 w_b}{R^{3+\epsilon}} \quad (4.7.27)$$

при выполнении условия $|q_i - q_j| \geq R \geq R_0$, где R_0 и w_b — константы. Фишер показал, что все предыдущие результаты остаются в силе при выполнении такого ослабленного условия, допускающего существование отталкивателяного хвоста потенциала взаимодействия, если только это взаимодействие достаточно быстро затухает на расстояниях. Однако кулоновское взаимодействие, затухающее как R^{-1} , не удовлетворяет даже условию слабого затухания. Лишь в 1969 г. Лебовиц и Либ дали остроумное окончательное доказательство существования термодинамического предела для заряженных частиц. Ключевая физическая идея их рассуждений заключается в том, что взаимодействия, существующие в двухкомпонентной плазме, экранируются.

Теперь, после того как ликвидирован последний большой пробел в обосновании равновесной теории, можно спокойно вернуться к описанию некоторых конкретных результатов равновесной теории.

Приложение

МЕТОД НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Далеко не случайно мы привели в разд. 4.3 отнюдь не самый простейший способ вывода канонического ансамбля. Мы стремились подчеркнуть тот фундаментальный факт, что на само существование канонического ансамбля (а следовательно, и на само термодинамическое описание вещества) налагаются специфические динамические ограничения, связанные с видом гамильтониана. Наше изложение, таким образом, подготовило почву для новейших более строгих теорий, краткий обзор которых дан в разд. 4.7.

В качестве поучительной альтернативы мы приведем здесь более традиционный, более короткий, но лишь *на первый взгляд* более простой вывод канонического распределения, основанный на так называемом методе наиболее вероятного распределения.

Опять рассмотрим изолированную «вселенную», описанную в разд. 4.3, однако теперь будем считать, что она состоит из N систем S_i ($i = 1, 2, \dots, N$) (фиг. 4.П.1). Системы S_i предполагаются динамически тождественными; такую вселенную можно считать конкретной реализацией статистического ансамбля в соответствии с определением, данным в разд. 2.2. При этом допускается *слабое взаимодействие* систем S_i путем обмена энергией. Благодаря слабости взаимодействия каждую систему можно охарактеризовать индивидуальным значением энергии, тогда как полная энергия равна сумме энергий отдельных систем:

$$E = \sum_{i=1}^N E^{(i)}. \quad (4.\text{П}.1)$$

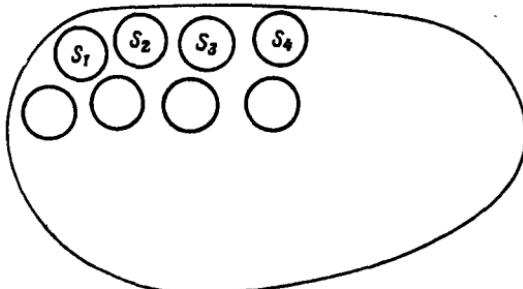
Точнее говоря, каждая система обладает своим спектром собственных значений ε_i , одинаковым для каждой из систем данного набора¹⁾.

Полная энергия E может быть распределена множеством способов среди подсистем; каждый из этих способов соответствует определенной «конфигурации», описываемой набором чисел заполнения v_i , указывающимо число подсистем, находящихся на данном энергетическом уровне ε_i . Данная конфигурация может быть реализована P способами в соответствии с числом перестановок подсистем:

$$P = \frac{N!}{v_1! v_2! \dots v_l! \dots}. \quad (4.\text{П}.2)$$

Набор чисел заполнения должен, очевидно, удовлетворять тому условию, что полное число систем фиксировано, как и полная энергия системы

¹⁾ На этой стадии, очевидно, нельзя избежать рассуждений, уже приводившихся в разд. 4.3, дабы удостовериться в справедливости выражения (4.П.1) [ср. переход от (4.3.4) к (4.3.8)].



Фиг. 4.П.1. Схематическое изображение «вселенной» для иллюстрации метода наименее вероятного распределения.

(вселенная мыслится изолированной):

$$\sum_l v_l = N, \quad (4.П.3)$$

$$\sum_l v_l \varepsilon_l = E; \quad (4.П.4)$$

суммы берутся по всем возможным состояниям системы.

Примем теперь, что наименее вероятная конфигурация представляет собой не что иное, как почти достоверную конфигурацию в пределе очень больших значений N . Иными словами, функция P , а следовательно, и $\ln P$ должны обладать чрезвычайно острым максимумом. Для отыскания этого максимума, на который накладываются условия (4.П.3) и (4.П.4), воспользуемся методом Лагранжа, заключающимся в поиске условного экстремума такой функции:

$$\ln P - \alpha \sum_l v_l - \beta \sum_l v_l \varepsilon_l, \quad (4.П.5)$$

где α и β — множители Лагранжа, подлежащие определению.

Введем асимптотику, используя приближение Стирлинга:

$$\ln (n!) \approx n (\ln n - 1).$$

Вариация выражения (4.П.5) теперь приводит к условию

$$-\sum_l \ln v_l \delta v_l - \alpha \sum_l \delta v_l - \beta \sum_l \varepsilon_l \delta v_l = 0,$$

откуда получаем

$$\ln v_l + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0.$$

Следовательно, наименее вероятное значение чисел заполнения выражается формулой

$$v_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}.$$

Коэффициент α можно сразу же исключить с помощью условия (4.П.3):

$$v_l = \frac{N}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}} e^{-\beta \varepsilon_l}. \quad (4.П.6)$$

Определяя вероятность p_l нахождения системы (т. е. любой системы) в состоянии l как отношение числа систем в состоянии l к полному числу систем ансамбля, находим

$$p_l = \frac{v_l}{N} = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_m e^{-\beta E_m}}; \quad (4.11.7)$$

таким образом, мы получили каноническое распределение (4.3.14).

Краткая библиография

Представление об ансамблях равновесной статистической механики (микроканоническом, каноническом, большом каноническом) было введено Гиббсом в его знаменитой книге

Gibbs J. W., Elementary Principles of Statistical Mechanics, Yale Univ. Press, 1902 (перепечатка: Dover, New York, 1960). (Имеется перевод: Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, Гостехиздат, М.—Л., 1946.)

Здесь мы приводим список наиболее важных общих книг по статистической механике. Большинство этих книг целиком или почти целиком посвящено изложению равновесной статистической механики.

Fowler R. H., Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1936.

Tolman R. C., Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1938.

Mayer J., Mayer M. G., Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1940. (Имеется перевод: Дж. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, М., 1952.)

Schrödinger E., Statistical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1948. (Имеется перевод: Э. Шредингер, Статистическая термодинамика, Гостехиздат, М., 1948.)

См. также дополнения ко 2-му изданию в книге

* Шредингер Э., Избранные труды по квантовой механике, «Наука», М., 1976, стр. 248—253.

Rushbrooke G. S., Introduction to Statistical Mechanics, Clarendon Press, Oxford, 1949.

Хинчин А. Я., Математические основания статистической механики, Гостехиздат, М., 1943.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, «Наука», М., 1976.

Sommerfeld A., Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 5: Thermodynamik und Statistische Mechanik, Dieterich, Wiesbaden, 1952 (английский перевод: Lectures in Theoretical Physics, Vol. 5, Academic Press, New York, 1964). (Имеется перевод: А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, М., 1955.)

ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, Rinehart, New York, 1954.

Hill T. L., Statistical Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1956. (Имеется перевод: Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, М., 1960.)

Huang K., Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1963. (Имеется перевод: К. Хуанг, Статистическая механика, «Мир», М., 1966.)

Kubo R., Statistical Mechanics, North Holland, Amsterdam, 1965. (Имеется перевод: Р. Кубо, Статистическая механика, «Мир», М., 1967.) (Эта книга содержит наиболее обширное собрание задач.)

Reif F., Statistical Physics, Berkeley Physics Course, Vol. 5, McGraw-Hill, New York, 1967. (Имеется перевод: *Ф. Рейф*, Статистическая физика, «Наука», М., 1976.)

Münster A., Statistical Thermodynamics, Vol. 1, Springer, Berlin, Academic Press, New York, 1969.

Isihara A., Statistical Physics, Academic Press, New York, 1971. (Имеется перевод: *А. Исихара*, Статистическая физика, «Мир», М., 1973.)

Kestin J., Dorfman J. R., A Course in Statistical Thermodynamics, Academic Press, New York, 1971 (приводится много задач).

Feynman R. P., Statistical Mechanics, Benjamin, Reading, Mass. 1972. (Имеется перевод: *Р. Файнман*, Статистическая механика, «Мир», М., 1975.) Читателям, желающим освежить в памяти сведения из термодинамики, можно порекомендовать следующие книги:

Prigogine I., Defay R., Thermodynamique Chimique, Desoer, Liège, 1950 (английский перевод: Chemical Thermodynamics, Longmans Green, London, 1954). (Имеется перевод: *И. Пригожин, Р. Дефай*, Химическая термодинамика, «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1966.)

Sommerfeld A. (см. выше).

Huang K. (см. выше).

Zemansky M. W., Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1951.

Landsberg P. T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, Wiley-Interscience, New York, 1961.

Badger P. H., Equilibrium Thermodynamics, Allyn and Bacon, Boston, 1967.

Полуклассический предел для статистической суммы был получен в работе

Kirkwood J. G., Phys. Rev., 44, 31 (1933).

Строгие результаты для термодинамического предела содержатся в работах (история и содержание которых обсуждались в разд. 4.7)

van Hove L., Physica, 15, 951 (1949).

Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 87, 404 (1952).

Ruelle D., Helv. Phys. Acta, 36, 183 (1963).

Ruelle D., Statistical Mechanics, Rigorous Results, Benjamin, New York, 1969. (Имеется перевод: *Д. Рюэль*, Статистическая механика (строгие результаты), «Мир», М., 1973.)

Fisher M., Arch. Rat. Mech. Anal., 17, 377 (1964).

Onsager L., Journ. Phys. Chem., 43, 189 (1939).

Dyson F. J., Lenard A., Journ. Math. Phys., 8, 423 (1967).

Lebowitz J., Lieb E., Phys. Rev. Lett., 22, 631 (1969).

Обзор этих результатов также дан Мюнстером (см. выше).

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

5.1. Определение идеальных систем

Мы приступаем теперь к применению общей теории, развитой в первых двух главах, к конкретным системам. Из них можно выделить особенно важный класс систем, называемых *идеальными системами*. Они определяются гамильтонианом следующего вида:

$$H^0 = \sum_{j=1}^N H_j^0, \quad (5.1.1)$$

где H_j^0 — функция координат и импульсов конечного (обычно малого) числа степеней свободы, набор которых обозначается индексом j . В квантовой механике H_j^0 представляет собой оператор, действующий лишь на конечный набор j координат конфигурационного пространства. Типичным примером является случай, когда j обозначает единственный атом; тогда в набор j входят три степени свободы, соответствующие перемещению центра масс. Для многоатомных молекул следует учитывать также вращательные и колебательные степени свободы. В некоторых задачах следует рассматривать также и внутриатомную электронную структуру, в особенности когда изучаются процессы возбуждения, ионизации или другие химические процессы. Для простоты мы будем называть набор переменных j *частичей*, понимая под этим, что в него могут входить как трансляционные, так и внутренние степени свободы. Следует также иметь в виду, что гамильтонианы вида (5.1.1) могут описывать системы, совершенно отличные от системы материальных частиц (например, гармонические осцилляторы, фононы или экситоны в кристаллах и т. д.).

Главной особенностью гамильтониана (5.1.1) является его *аддитивная форма*. Он описывает набор *взаимно независимых частич*. Движение каждой частицы не зависит от движения любой другой частицы системы. Динамическая эволюция N -частичной системы разбивается на N независимых одночастичных эволюций.

Важность подобных систем связана прежде всего с их простотой. В статистической механике такие модели могут быть рассмотрены наиболее полно (во многих случаях даже точно).

С другой стороны, следует помнить, что идеальных систем в природе не существует. Возникает даже фундаментальная трудность, если принимать эту концепцию слишком серьезно. Действительно, мы увидим в дальнейшем (см. гл. 13), что идеальная система с гамильтонианом (5.1.1) никогда не сможет достичь состояния теплового равновесия, если она первоначально находилась в произвольном состоянии; для достижения равновесия необходимо наличие взаимодействия между частицами. Однако если взаимодействия малы в каком-то смысле (который ниже будет определен точно), тогда конечной точкой временной эволюции системы является состояние равновесия, описываемое формулой (4.3.18). Свойства этого состояния определяются преимущественно частью гамильтониана, соответствующей идеальной системе (с малыми поправками, обусловленными наличием взаимодействий). Мы обнаруживаем, следовательно, следующие два фундаментальных факта:

1. *Равновесные свойства идеальной системы* представляют собой предельные свойства определенных реальных систем при некоторых четко оговоренных условиях, рассматриваемых в гл. 6.
2. *В идеальной системе не происходит релаксационных процессов (явлений переноса).*

5.2. Идеальные системы в предельном случае высоких температур. Больцмановский газ

Вывод термодинамических характеристик наиболее интересных реальных систем, которые могут считаться идеальными системами, по существу представляет собой квантовомеханическую проблему. Мы увидим, например, что для разреженного молекулярного газа наиболее интересные термодинамические свойства определяются внутренними степенями свободы, которые могут быть рассмотрены лишь квантовомеханически. Во многих случаях, однако, квантовые эффекты не проявляются. В частности, при достаточно высоких температурах исчезают характерные свойства, обусловленные фермионной или бозонной природой частиц. Поэтому вычисления могут быть существенно упрощены, что мы сейчас и покажем.

Рассмотрим систему N независимых идентичных частиц; их энергия при заданной конфигурации равна

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon^{(j)}, \quad (5.2.1)$$

где $\varepsilon^{(j)}$ — энергия уровня, занятого частицей j . Нам нужно вычислить статистическую сумму (4.3.16). На первый взгляд

кажется, что искомое выражение должно иметь следующий вид¹⁾:

$$Z' = \sum_{m^{(1)}} \dots \sum_{m^{(N)}} \exp \left(-\beta \sum_j e^{(j)} \right). \quad (5.2.2)$$

Здесь $m^{(j)}$ обозначает полный набор квантовых чисел, характеризующих состояние (или «уровень») одной молекулы j . Обычно $m^{(j)}$ содержит компоненты импульса центра масс, колебательные и вращательные квантовые числа, спин и т. д. В выражении (5.2.2) имеется N независимых суммирований по всем состояниям каждой частицы. Это выражение, однако, неправильно, так как в нем завышено число состояний. Действительно, заданное распределение частиц по различным одиночастичным состояниям m_k , характеризуемое числами заполнения n_k , может быть получено $N! / n_1! n_2! \dots$ способами путем перестановок частиц между собой. В силу квантовомеханического принципа неразличимости частиц (см. разд. 1.4) все эти конфигурации эквивалентны и должны рассматриваться как одна-единственная конфигурация. Следовательно, правильное выражение для статистической суммы имеет вид

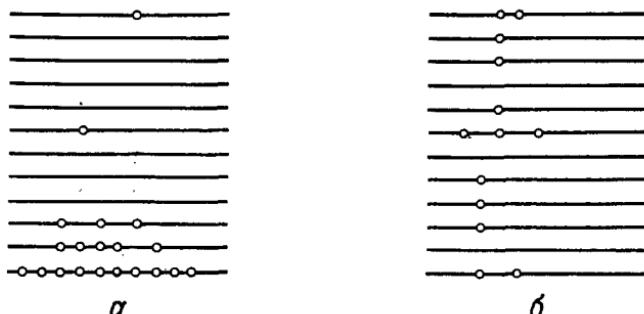
$$Z' = \sum_{m^{(1)}} \dots \sum_{m^{(N)}} \frac{n_1! n_2! \dots}{N!} \exp \left(-\beta \sum_j e^{(j)} \right). \quad (5.2.3)$$

При низких температурах главный вклад в сумму дают самые низколежащие энергетические уровни, так как для энергий, значительно превышающих $k_B T \equiv \beta^{-1}$, экспоненциальный множитель пренебрежимо мал (фиг. 5.2.1).

Однако при *высоких температурах* число допустимых энергетических уровней (дающих значительный вклад в статистическую сумму) становится очень большим; N частиц стремятся поэтому распределиться в основном на различных уровнях, и числа заполнения будут равны преимущественно 0 или 1; следовательно, для большинства конфигураций $(n_k!) = 1$. Кроме того, среднее значение n_k многое меньше единицы. В таких случаях можно забыть об ограничениях, налагаемых квантовой статистикой, так как

¹⁾ Отметим в связи с примечанием на стр. 132, что при записи выражений (5.2.1) и (5.2.2) мы используем представление, в котором не только полная энергия газа, но и энергия каждой частицы диагональны. Это возможно, поскольку в идеальном газе нет взаимодействий, следовательно, система не является эргодической. Каждое значение $e^{(j)}$ есть интеграл движения, а их набор представляет собой полный набор коммутирующих наблюдаемых. При построении равновесного ансамбля предполагается, что матрица ρ полностью диагональна по отношению ко всем энергетическим квантовым числам. Это допущение является более сильным, чем то, которое использовалось в разд. 4.2.

Каждое собственное значение полной энергии теперь многократно вырождено, так что заданная полная энергия может быть многими способами распределена среди N частиц.



Фиг. 5.2.1. Типичное распределение бозонов по одиночественным энергетическим уровням: при низких температурах (a) и при высоких температурах (b).

конфигурации, в которых они нарушаются, встречаются чрезвычайно редко. Следовательно, статистическую сумму можно аппроксимировать выражением

$$Z \approx (N!)^{-1} \sum_{m^{(1)}} \dots \sum_{m^{(N)}} \exp \left(-\beta \sum_j e^{(j)} \right). \quad (5.2.4)$$

Это приближение, называемое *больцмановским приближением*, дает гораздо более простое описание; к нему в предельном случае высоких температур сводятся статистики Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Более точный критерий его применимости будет дан ниже. В больцмановском приближении число состояний подсчитывается так, как будто частицы различимы [т. е. так, как это делается в классической механике или в выражении (5.2.2)], а неразличимость учитывается лишь поправочным множителем $N!$ (см. также разд. 4.3).

[Отметим теперь наиболее важное свойство статистической суммы идеальной системы, вычисленной в больцмановском приближении. Так как суммирования в (5.2.4) производятся независимо, а экспонента от суммы равна произведению экспонент, величина Z является *произведением* N сомножителей:

$$Z = (N!)^{-1} \prod_{j=1}^N \left[\sum_{m^{(j)}} \exp \left(-\beta e^{(j)} \right) \right]. \quad (5.2.5)$$

Но так как все частицы по предположению идентичны, все N сомножителей равны; следовательно,

$$Z = (N!)^{-1} Z_1^N, \quad (5.2.6)$$

где

$$Z_1 = \sum_m e^{-\beta e}. \quad (5.2.7)$$

Суммирование теперь производится по всем уровням *одной* частицы. Вследствие этого свободная энергия идеальной системы описывается формулой

$$\begin{aligned} A(T, \mathcal{V}, N) &= -k_B T \ln Z(T, \mathcal{V}, N) = \\ &= k_B T \ln(N!) - N k_B T \ln Z_1(T, \mathcal{V}). \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

Так как число $N!$ астрономически велико, можно использовать известную асимптотическую формулу Стирлинга¹⁾:

$$\ln(N!) \sim N \ln\left(\frac{N}{e}\right); \quad (5.2.9)$$

следовательно,

$$A(T, \mathcal{V}, N) = -N k_B T \ln[e N^{-1} Z_1(T, \mathcal{V})]. \quad (5.2.10)$$

В вычислении Z_1 можно сделать еще один шаг. Действительно, заметим, что для молекулы полную энергию всегда можно записать в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_i, \quad (5.2.11)$$

где $\varepsilon_{\text{пост}}$ — энергия, связанная с поступательным движением центра масс, а ε_i соответствует внутренним степеням свободы (вращениям, колебаниям, электронным возбуждениям и т. д.). Эти два члена зависят от различных переменных (соответствующие гамильтонианы коммутируют); поэтому статистическая сумма снова может быть факторизована:

$$Z_1 = Z_{1, \text{пост}} Z_i. \quad (5.2.12)$$

Если рассмотреть систему в отсутствие внешнего поля, то энергия $\varepsilon_{\text{пост}}$ равна просто кинетической энергии центра масс:

$$\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}. \quad (5.2.13)$$

Разрешенные значения компонент импульса зависят от размера и формы ящика, в который помещена система, а также от граничных условий. Однако в термодинамическом пределе интенсивные величины не зависят ни от одного из этих параметров. Следовательно, мы можем принять простые граничные условия, поскольку они в любом случае становятся несущественными в конце вычислений. Будем считать поэтому, что система заключена в кубиче-

¹⁾ Простой эвристический вывод ее приведен в книге Лацдау Лифшица: для больших N сумма $\ln(N!) = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$ аппроксимируется интегралом

$$\int_0^N dx \ln x = N \ln N - N.$$

ский ящик со стороной L и объемом $\mathcal{V} = L^3$, и допустим, что волновая функция принимает одни и те же значения на противоположных сторонах куба (периодические граничные условия). Для этого случая из элементарной квантовой механики известно, что собственные значения импульса задаются формулой

$$p_{i,n} = \frac{\hbar}{L} (2n_i + 1) \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad i = x, y, z. \quad (5.2.14)$$

Следовательно, статистическая сумма, соответствующая поступательному движению, равна

$$Z_{1,\text{пост}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right). \quad (5.2.15)$$

Однако в любой системе макроскопического размера разность между ближайшими значениями импульса чрезвычайно мала по сравнению с характерным тепловым импульсом $(2mk_B T)^{1/2}$:

$$\frac{p_{i,n} - p_{i,n-1}}{(2mk_B T)^{1/2}} = \frac{\hbar}{L(2mk_B T)^{1/2}} \ll 1. \quad (5.2.16)$$

Поскольку L — большая величина, а \hbar — малая, этот критерий очень хорошо выполняется даже при самых низких температурах. Импульс практически представляет собой непрерывную переменную. Следовательно, суммирование по дискретным переменным n_i можно заменить интегрированием по непрерывной переменной p_i при условии, что мы принимаем во внимание число разрешенных значений импульса внутри интервала dp_i , равное $D(p_i) dp_i$. Замена производится по следующему правилу:

$$\sum_{p_i} f(p_i) = \sum_{n_i} f(L^{-1}\hbar n_i) \rightarrow \int dp_i D(p_i) f(p_i) = \int dp_i \frac{L}{\hbar} f(p_i). \quad (5.2.17)$$

Статистическая сумма (5.2.15) теперь принимает вид

$$Z_{1,\text{пост}} = \frac{L^3}{\hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp \left(-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mk_B T} \right). \quad (5.2.18)$$

Интегрирование производится очень просто, так как под интегралом стоят гауссовые функции:

$$Z_{1,\text{пост}} = \mathcal{V} (2\pi mk_B T h^{-2})^{3/2} \equiv \mathcal{V} \Lambda^{-3}; \quad (5.2.19)$$

Функция $\Lambda = \Lambda(T)$ определяется этим соотношением.

Прежде чем продолжать наше изложение, заметим, что последнее выражение полностью согласуется с результатом, который мы получили бы, если бы использовали *классическое выражение* для статистической суммы. Действительно, классический гамильтониан

для заданной задачи не зависит от q :

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m}.$$

Следовательно, формула (4.3.25) для данного случая дает

$$Z_{1,\text{пост}}^{\text{кп}} = h^{-3} \int_{\mathcal{V}^0} d^3q \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) = h^{-3} \mathcal{V} (2\pi mk_B T)^{3/2}, \quad (5.2.20)$$

что полностью согласуется с (5.2.19). Этот результат неудивителен: если p рассматривать как непрерывный параметр, то квантование исчезает. Специфические квантовые эффекты в движении центра масс могут быть замечены только в том случае, когда частица заключена в объем молекулярного размера. Практически во всех случаях, представляющих физический интерес, поступательные степени свободы макроскопического ансамбля молекул можно рассматривать классическим образом¹⁾. Основная ценность этого результата заключается в том, что он дает способ прямой и явной проверки выполнения правила соответствия между квантовым и классическим выражениями для статистической суммы, которое обсуждалось в конце разд. 4.3.

Используя теперь выражения (5.2.19) и (5.2.12), мы можем получить свободную энергию Больцмановского газа (в отсутствие внешних полей) в более явном виде:

$$A(T, \mathcal{V}, N) = -Nk_B T \ln \left[e^{\frac{\mathcal{V}^0}{N}} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} Z_i \right], \quad (5.2.21)$$

где

$$\dot{Z}_i = \sum_{\varepsilon_i} g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right), \quad (5.2.22)$$

а g_i — кратность вырождения i -го уровня.

Чтобы продвинуться дальше, мы должны конкретизировать природу молекул, составляющих газ. Это, очевидно, необходимо для вычисления спектра внутренней энергии ε_i и, следовательно, Z_i . Более конкретные случаи будут рассмотрены в разд. 5.3. Однако ряд важных свойств можно получить уже из (5.2.21).

Прежде всего отметим, что *статистическая сумма, соответствующая внутренним степеням свободы, не может зависеть от объема* системы. Действительно, по определению внутренние переменные характеризуют изолированную молекулу при заданном положении ее центра масс. Соответствующие переменные (типич-

¹⁾ Заслуживающим внимание исключением является газ бозонов при температуре вблизи абсолютного нуля; см. разд. 5.6.

ным примером является амплитуда колебаний осциллятора, характеризующего молекулу) изменяются в области порядка размера молекулы, а не порядка размера системы. Точно так же энергетические уровни, соответствующие подсистемам, не могут зависеть от размера всей системы, как это имеет место в случае поступательных уровней [см. (5.2.13), (5.2.14)]. Следовательно, Z_i является функцией только температуры. Мы можем поэтому записать

$$A(T, \mathcal{V}, N) = -N \left[k_B T \ln \frac{\gamma^0}{N} + k_B T + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} k_B T \ln (2\pi m k_B T h^{-2}) - a_i(T) \right], \quad (5.2.23)$$

где

$$a_i(T) = -k_B T \ln Z_i(T). \quad (5.2.24)$$

В этом выражении мы явно разделили зависимость от объема и от температуры. Кроме того, если рассматриваются частицы, не обладающие внутренней структурой (скажем, электроны или однодольные молекулы при таких температурах, когда можно пренебречь электронными возбуждениями), то для них $a_i(T) = 0$.

Из выражения (5.2.23) следует, что в термодинамическом пределе существует свободная энергия в расчете на одну частицу. Выражение (4.7.2) в этом пределе приобретает вид

$$\lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} A \left(T, \frac{N}{n}, N \right) \equiv a(T, n) = k_B T \ln n - k_B T - \\ - \frac{3}{2} k_B T \ln (2\pi m k_B T h^{-2}) + a_i(T). \quad (5.2.25)$$

Этот результат, конечно, очень прост. В разд. 4.7 мы видели, что основная трудность доказательства существования термодинамических пределов связана с наличием взаимодействий.

Из (5.2.25) теперь нетрудно получить термодинамические свойства идеального бойльмановского газа. Используя соотношения, приведенные в табл. 4.4.1, получаем, что давление определяется формулой:

$$P = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n} \right)_T,$$

откуда имеем

$$P = nk_B T. \quad (5.2.26)$$

Это известное уравнение состояния идеального газа. Заметим, что его форма не зависит от внутренних степеней свободы. Энтропия определяется формулой

$$s = - \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_n = k_B \left\{ -\ln n + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln (2\pi m k_B T h^{-2}) - a'_i(T) \right\}, \quad (5.2.27)$$

где $a'_i(T) = da_i(T)/dT$. Внутренняя энергия в расчете на одну частицу

$$e = a + Ts = \frac{3}{2}k_B T + a_i(T) - Ta'_i(T). \quad (5.2.28)$$

Мы получили другой известный закон для идеальных газов — энергия зависит только от температуры. Для бесструктурных частиц [$a_i(T) = 0$] этот результат можно интерпретировать следующим образом: каждая из 3 степеней свободы частицы дает в энергию вклад, равный $\frac{1}{2}k_B T$. Такой результат представляет собой частный случай так называемого *принципа равнораспределения*, справедливого только для классических систем. Как будет показано в разд. 5.3, в случае, когда учитываются внутренние степени свободы, *принцип равнораспределения* можно сформулировать следующим образом. В классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный $\frac{1}{2}k_B T$. Вычислим в заключение теплоемкость при постоянном объеме в расчете на одну частицу:

$$c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_n = \frac{3}{2}k_B T - Ta''_i(T). \quad (5.2.29)$$

Для классических частиц, не обладающих внутренней структурой, теплоемкость равна константе; лишь внутренние степени свободы могут обусловливать температурную зависимость.

5.3. Молекулярная структура и термодинамика

Главное применение формализма, развитого в разд. 5.2, состоит в изучении термодинамических свойств разреженных газов в пределе, когда уравнение состояния идеального газа (5.2.26) является хорошим приближением. Если функцией $a_i(T)$ в соотношении (5.2.25) можно пренебречь, описание термодинамических свойств газа оказывается очень простым. Тогда в термодинамические выражения входит только один молекулярный параметр — легко измеримая *масса молекул* m .

Очевидно, однако, что молекула представляет собой более или менее сложную систему атомов, которые в свою очередь состоят из ядер и электронов¹⁾. Эта сложная структура характеризуется определенным числом молекулярных параметров, связанных с различными типами возможных движений относительно центра масс. Например, с каждой вращательной степенью свободы связан *главный момент инерции* I_j , с каждой колебательной степенью свободы

¹⁾ В условиях предельных значений давления и температуры, существующих в некоторых астрофизических системах (внутризвездное вещество, нейтронные звезды и т. д.), необходимо углубиться в строение материи и учитывать ядерные реакции, взаимопревращения элементарных частиц и тому подобное. Мы не будем здесь рассматривать эти проблемы [см., например недавнюю работу R. L. Bowers, J. A. Campbell, R. L. Zimmerman, Phys. Rev., D7, 2289 (1973)].

связана *характеристическая частота* v_k , каждому электронному состоянию соответствует *энергия возбуждения* $\Delta\varepsilon_j$. Все эти внутренние степени свободы дают вклад в гамильтониан и, следовательно, через статистическую сумму в термодинамические свойства. Именно по такой причине, например, экспериментально измеряемые теплоемкости реальных разреженных газов не равны просто постоянной величине $\frac{3}{2}k_B$, а обычно обнаруживают сложную температурную зависимость.

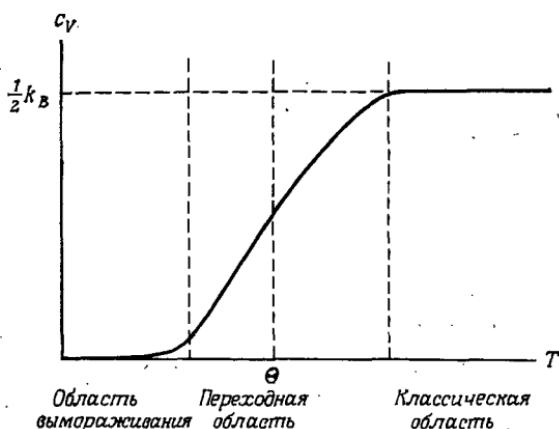
В первом приближении поступательные, вращательные и колебательные степени свободы можно рассматривать как независимые. Следовательно, их вклады в статистическую сумму мультиплексивны, а их вклады в свободную энергию аддитивны:

$$Z_i = Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}}, \quad (5.3.1)$$

$$a_i = a_{\text{вр}} + a_{\text{кол}}. \quad (5.3.2)$$

Прежде чем выводить эти выражения, отметим важную черту, общую для всех внутренних степеней свободы. Расстояние между соседними энергетическими уровнями, соответствующими различным динамическим процессам, зависит, конечно, от упомянутых выше характеристических параметров. Если температура такова, что величина $k_B T$ много меньше расстояний между энергетическими уровнями, тепловое движение не может индуцировать переходы в возбужденные состояния. Поэтому молекула остается в основном состоянии, соответствующий вклад в a_i имеет постоянную величину, а вклад в c_V равен нулю. Говорят, что при таких температурах соответствующая степень свободы *заморожена*¹⁾. С другой стороны, при температурах, когда $k_B T$ значительно больше характеристического расстояния между уровнями, соответствующую энергию можно рассматривать как непрерывно изменяющуюся величину, и система ведет себя как классическая: теплоемкость тогда равна $\frac{1}{2}k_B$, т. е. значению, соответствующему равнораспределению энергии. Такую ситуацию удобно описывать с помощью представления о *характеристической температуре* Θ_i , которая вводится для каждой внутренней степени свободы. Фактически она равна расстоянию между уровнями, поделенному на k_B . Вклад некоторой степени свободы в теплоемкость схематически показан на фиг. 5.3.1, которая иллюстрирует приведенные выше соображения. Полная теплоемкость является су-

¹⁾ Как известно, расстояние между основным уровнем и первым возбужденным электронным состоянием по величине на порядок больше расстояния между колебательными или вращательными уровнями в молекуле. По этой причине при всех обычных температурах электронные возбуждения заморожены, и мы не рассматриваем их в (5.3.1) и (5.3.2). Лишь в нескольких исключительных случаях, когда основное состояние является мультиплетом (как, например, в окиси азота NO), электронное возбуждение играет роль при обычных температурах.



Фиг. 5.3.1. Типичный вклад внутренней степени свободы в удельную теплоемкость в расчете на одну частицу как функция температуры.
Необходимо отметить, что поведение в переходной области не обязательно должно быть монотонным.

перпозицией таких S-образных кривых; так как характеристические температуры Θ , обычно сильно отличаются для разных степеней свободы, результирующая кривая может быть весьма сложной. Изучим теперь некоторые простые примеры внутренних степеней свободы.

A. ВРАЩЕНИЕ

Рассмотрим лишь простой случай двухатомных молекул. Из квантовой механики известны собственные значения энергии жесткого ротора:

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \left(\frac{\hbar^2}{2I} \right) j(j+1), \quad j=0, 1, 2, \dots, \quad (5.3.3)$$

где I — момент инерции ротора. Каждый уровень g -кратно вырожден, причем $g = 2j + 1$. Естественно определить характеристическую температуру $\Theta_{\text{вр}}$ следующим образом:

$$\Theta_{\text{вр}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \quad (5.3.4)$$

Если молекула состоит из двух различных атомов (гетероядерная молекула), статистическая сумма равна¹⁾

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\left(\frac{\Theta_{\text{вр}}}{\pi} \right) j(j+1) \right]. \quad (5.3.5)$$

¹⁾ Так как собственное значение ε_j характеризуется $(2j+1)$ -кратным вырождением, для каждого значения j в статистической сумме следует учитывать $(2j+1)$ состояний.

Суммирование не может быть проведено явно. К счастью, характеристическая температура $\Theta_{\text{вр}}$ обычно очень мала. Следовательно, при обычных температурах справедливо классическое приближение, состоящее в замене суммы интегралом. Таким образом,

$$Z_{\text{вр}} \approx \int_0^{\infty} dj (2j+1) \exp \left[-\left(\frac{\Theta_{\text{вр}}}{T} \right) j(j+1) \right]. \quad (5.3.6)$$

В случае гомоядерных молекул следует учитывать то, что две ориентации, отличающиеся на угол π , идентичны и поэтому неразличимы. Статистическую сумму, следовательно, нужно разделить на 2. В более общем случае мы вводим *индекс симметрии* σ , равный 1 для гетероядерных молекул и 2 для гомоядерных молекул¹⁾. Тогда

$$\begin{aligned} Z_{\text{вр}} &\approx \sigma^{-1} \int_0^{\infty} dj (2j+1) \exp \left[-\left(\frac{\Theta_{\text{вр}}}{T} \right) j(j+1) \right] = \\ &= \sigma^{-1} \int_0^{\infty} dy \exp \left[-\left(\frac{\Theta_{\text{вр}}}{T} \right) y \right] = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{вр}}}, \quad T \gg \Theta_{\text{вр}}. \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

Вклад вращения в термодинамические функции, следовательно, описывается выражениями

$$\begin{aligned} a_{\text{вр}} &= -k_B T \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_{\text{вр}}} \right), \\ s_{\text{вр}} &= k_B \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_{\text{вр}}} \right) + k_B, \\ e_{\text{вр}} &= k_B T, \\ c_{v, \text{вр}} &= k_B. \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

Очевидно, в этом классическом приближении удельная теплоемкость имеет значение $2 \times 1/2 k_B$, отвечающее равнораспределению (жесткий ротатор соответствует двум квадратичным членам в классическом гамильтониане).

¹⁾ В пределе низких температур рассмотрение гомоядерных молекул не столь просто. Значение $Z_{\text{вр}}$ получается по формуле (5.3.5) суммированием только по четным или только по нечетным значениям j . Выбор зависит от полного ядерного спина молекулы; полная (ядерная \times вращательная) волновая функция должна быть антисимметричной. В высокотемпературном пределе «нечетная» и «четная» вращательные статистические суммы практически равны половине полной вращательной статсуммы. Хорошо известной системой, где эти тонкие вопросы играют важную роль, является водород H_2 , который существует в двух состояниях (орт- и пара-), в точности соответствующих двум упомянутым выше случаям. Проблема орто- и пааводорода обсуждается в большинстве учебников и здесь рассматриваться не будет.

Б. КОЛЕБАНИЯ

Колебательное движение многоатомной молекулы всегда может быть представлено как суперпозиция f независимых гармонических колебаний¹⁾, каждое с характеристической частотой ν_k . Число нормальных мод f для n -атомной молекулы равно $f = 3n - 5$, если молекула линейная, и $f = 3n - 6$ в противном случае. Собственные значения энергии тогда определяются формулой

$$\varepsilon_{\text{кол}} = \sum_{k=1}^f \left(\frac{1}{2} + v \right) \hbar \nu_k, \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.3.9)$$

а статистическая сумма имеет вид²⁾

$$Z_{\text{кол}} = \prod_{k=1}^f Z_k. \quad (5.3.10)$$

Свободная энергия равна

$$a_{\text{кол}} = \sum_{k=1}^f a_k. \quad (5.3.11)$$

Естественно определить характеристическую колебательную температуру нормальной моды k следующим образом:

$$\Theta_k = \frac{\hbar \nu_k}{k_B}. \quad (5.3.12)$$

Соответствующая статистическая сумма представляет собой сумму членов геометрической прогрессии и может быть вычислена точно:

$$\begin{aligned} Z_k &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left\{ -\left(\frac{\Theta_k}{T}\right) \left(v + \frac{1}{2}\right) \right\} = \\ &= \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Theta_k}{T}\right) \right] \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-v \left(\frac{\Theta_k}{T}\right) \right] = \\ &= \frac{\exp \left[-\frac{1}{2} (\Theta_k/T) \right]}{1 - \exp \left[-(\Theta_k/T) \right]} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\Theta_k/2T)}. \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

¹⁾ При условии, что амплитуды достаточно малы, чтобы можно было пренебречь ангармоническими членами в гамильтониане.

²⁾ Отметим, что в некоторых случаях две или более нормальные моды могут иметь одну и ту же характеристическую частоту (см. табл. 5.3.1). В этих случаях вклады следует учитывать с соответствующей кратностью. Например, для CO₂ имеем

$$Z_{\text{кол}} = (Z_{960})^2 Z_{1900} Z_{3400}.$$

Таблица 5.3.1

Характеристические температуры для различных внутренних степеней свободы *

Числа в скобках указывают количество одинаковых частот колебаний.

	$\Theta_{\text{бр}}$	$\Theta_{\text{кол}}$
Водород H_2	85,4	6100
Дейтерид водорода HD	64,1	5300
Дейтерий D_2	42,7	4300
Хлористый водород HCl	15,2	4140
Иодистый водород HI	9,0	3200
Азот N_2	2,86	3340
Двуокись углерода CO_2		960 (2) 1900 3400
Вода H_2O		2294 5180 5400
Четыреххлористый углерод CCl_4		313,7 (3) 451,8 (2) 659,0 1116,5 (3)

* Из книги: A. H. Wilson, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press, London, 1957.

Термодинамические функции могут быть теперь вычислены с помощью обычной процедуры

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{2} k_B \Theta_k + k_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_k}{T} \right) \right], \\ s_k &= -k_B \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_k}{T} \right) \right] + k_B \left(\frac{\Theta_k}{T} \right) \left[\exp \left(\frac{\Theta_k}{T} \right) - 1 \right]^{-1}, \\ e_k &= \frac{1}{2} k_B \Theta_k + k_B \Theta_k \left[\exp \left(\frac{\Theta_k}{T} \right) - 1 \right]^{-1}, \\ c_{V,k} &= k_B \frac{(\Theta_k/T)^2 \exp(\Theta_k/T)}{[\exp(\Theta_k/T) - 1]^2} \equiv k_B \mathcal{E} \left(\frac{\Theta_k}{T} \right). \end{aligned} \quad (5.3.14)$$

Функция $\mathcal{E}(x)$, фигурирующая в выражении для теплоемкости, называется функцией Эйнштейна. Она хорошо изучена и подробно табулирована ¹⁾. Общий вид этой функции представлен на фиг. 5.3.1; она стремится к значению $2 \times \frac{1}{2} k_B$ при $T \rightarrow \infty$ (нормальная мода дает два квадратичных члена в гамильтониане).

Из этих простых примеров видно, что знание нескольких молекулярных параметров типа представленных в табл. 5.3.1 дает

¹⁾ J. Hilsenroth, G. G. Ziegler, Tables of Einstein Functions, U.S. National Bureau of Standards Monograph 49, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1962.

возможность детально предсказать термодинамические функции идеальных газов. Эти параметры легко получить, например, из спектроскопических данных. Здесь мы встречаемся с первым примером, когда статистическая механика устанавливает прямую связь между микроскопической структурой и макроскопическими свойствами. Конечно, статистические предсказания были тщательно проверены экспериментально.

5.4. Идеальные системы бозонов и фермионов

При рассмотрении идеальных систем, находящихся при низких температурах или при высоких плотностях, уже нельзя использовать приближения предыдущего раздела. Важную роль в определении термодинамических свойств теперь играет природа объектов, из которых состоит система, а именно, представляют они собой бозоны или фермионы. Естественно поэтому использовать здесь формализм вторичного квантования (см. разд. 1.5), который автоматически учитывает эффекты квантовой статистики.

Для определенности рассмотрим систему N точечных частиц, находящихся в объеме \mathcal{V} . Чтобы включить в рассмотрение физически интересные системы, предположим, что каждая частица имеет отличный от нуля полный спин S^1). Таким образом, каждый уровень частицы обозначается соответствующим собственным значением импульса p и значением z -компоненты спина $\sigma \hbar$. Из элементарной квантовой механики известно, что для каждого значения p спин σ может принимать только одно из $2S + 1$ целых или полуцелых значений: $\sigma = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$. Причем, что в отсутствии внешнего поля собственные значения энергии $\epsilon_{p,\sigma}$ зависят лишь от p и не зависят от спина:

$$\epsilon_{p,\sigma} = \epsilon_p = \frac{p^2}{2m}. \quad (5.4.1)$$

Следовательно, каждое из этих собственных значений g -кратно вырождено, причем

$$g = 2S + 1. \quad (5.4.2)$$

Обозначая через $a_{p\sigma}^\dagger$ ($a_{p\sigma}$) оператор рождения (уничтожения) частицы с импульсом p и спином σ ²), можно записать гамильтон-

¹⁾ Не имеет смысла рассматривать здесь колебательные или вращательные степени свободы. Они не имеют отношения к перестановкам частиц в пространстве и поэтому не зависят от того, какому типу статистики, Бозе или Ферми, подчиняется система. Их рассмотрение даже в квантовых газах по сути проводится так же, как в разд. 5.3. Даже учет спина не существен с точки зрения квантовой статистики. Мы ввели спин лишь из-за его важности для практических приложений.

²⁾ Для краткости мы называем «частицей со спином σ » частицу в состоянии с z -компонентой спина, равной $\sigma \hbar$.

ниан системы в виде

$$H^0 = \sum_p \sum_{\sigma} \varepsilon_p a_{p\sigma}^\dagger a_{p\sigma}. \quad (5.4.3)$$

Каноническая статистическая сумма теперь имеет вид

$$Z = \text{Tr} \exp (-\beta H^0) = \sum_{n_{p\sigma}} \exp \left(-\beta \sum_p \sum_{\sigma} \varepsilon_p n_{p\sigma} \right). \quad (5.4.4)$$

$$\left(\sum_p \sum_{\sigma} n_{p\sigma} = N \right)$$

Такая простая форма получается потому, что гамильтониан диагонален в представлении чисел заполнения. Следовательно, вычисляется следующим образом: для каждого значения p и σ выполняем суммирование по всем возможным значениям числа заполнения $n_{p\sigma}$ соответствующего уровня. Символ $\sum_{\{n_{p\sigma}\}}$, таким образом, обозначает бесконечное число суммирований: по одному для каждого значения p и σ .

Следует помнить, однако, что общее число частиц N фиксировано. Это на первый взгляд невинное условие значительно усложняет вычисление правой части соотношения (5.4.4). Если бы оно отсутствовало, статистическая сумма просто факторизовалась. Однако при наличии указанного условия суммирование не может быть проведено. Различные уровни энергии ε_p не являются независимыми — между частицами из-за их неразличимости существуют корреляции. Таким образом, мы снова обнаруживаем квантовостатистические корреляции, которые рассматривались в разд. 3.7.

Чтобы отчетливо представить себе различие между бозоновым и фермионным случаями, заметим, что в предыдущем подразделе мы не использовали формализм вторичного квантования, который неприменим к различимым частицам. Однако если бы мы выразили статистическую сумму через числа заполнения, то увидели бы, что каждая конфигурация для различимых частиц (со спином $S = 0$) может быть реализована $N! / \prod p!$ различными способами; следовательно,

$$Z_B = \sum_{\{n_p\}} \frac{N!}{\prod n_p!} \prod_p e^{-\beta \varepsilon_p n_p},$$

$$\left(\sum_p n_p = N \right)$$

Коэффициент при экспоненте в точности равен полиномиальному коэффициенту, следовательно, сумма при наличии ограничения на число частиц легко вычисляется с помощью формулы полинома Ньютона:

$$Z_B = (e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots)^N = \left(\sum_p e^{-\beta \varepsilon_p} \right)^N,$$

что совпадает с (5.2.6) с точностью до множителя $N!$, который, как мы знаем, не может быть получен при классической процедуре подсчета числа конфигураций. Трудность случаев бозе- и ферми-статистик связана с отсутствием полиномиального коэффициента.

Сейчас мы в первый раз продемонстрируем преимущества большого канонического ансамбля. Попытаемся получить термодинамические характеристики из большой статистической суммы (4.5.7), которая в данном случае имеет следующий вид:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_{p\sigma}\} \\ (\sum n_{p\sigma}=N)}} \exp \left(\beta \mu \sum_p \sum_{\sigma} n_{p\sigma} \right) \exp \left(-\beta \sum_p \sum_{\sigma} \varepsilon_p n_{p\sigma} \right). \quad (5.4.5)$$

Дополнительное суммирование по N очень удачно дает как раз ту возможность, которую уничтожило введение ограничения на число частиц. Действительно, теперь мы представляем статистическую сумму как произведение сумм по n , каждая из которых содержит неограниченное число членов:

$$\Xi = \sum_{\{n_{p\sigma}\}} \exp \left[\beta \sum_p \sum_{\sigma} (\mu - \varepsilon_p) n_{p\sigma} \right] = \prod_p \prod_{\sigma} \sum_n \exp [\beta n (\mu - \varepsilon_p)]. \quad (5.4.6)$$

Чтобы понять переход от (5.4.5) к (5.4.6), рассмотрим простую систему, имеющую лишь два уровня энергии, и обозначим $a = \exp [\beta (\mu - \varepsilon_1)]$ и $b = \exp [\beta (\mu - \varepsilon_2)]$. Большая статистическая сумма равна

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{n_1 \ n_2 \\ (n_1+n_2=N)}} a^{n_1} b^{n_2} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^N a^{N-n} b^n.$$

Правило суммирования, следовательно, таково: фиксируем N и суммируем по n от 0 до N ; затем суммируем частичные результаты от $N = 0$ до $N = \infty$, т. е. составляем суммы в горизонтальных рядах следующей последовательности:

$$\begin{array}{c} 1 \\ \alpha + b \\ \alpha^2 + ab + b^2 \\ \alpha^3 + a^2b + ab^2 + b^3 \\ \dots \end{array}$$

Но мы можем также просуммировать члены, стоящие в диагональных рядах, параллельных стрелке. Это означает следующее: фиксируем степень a и суммируем по всем степеням b от 0 до ∞ , затем суммируем по всем степеням a . Такому суммированию соответствует следующая формула:

$$\Xi = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} a^{n_1} b^{n_2} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} a^n \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} b^m \right),$$

которая и дает требуемый результат.

Теперь очень просто завершить вычисления.

В случае фермионов числа заполнения могут принимать лишь значения $n = 0, n = 1$, поэтому суммирование в (5.4.6) производ-

дится тривиально и дает следующий результат:

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \mu) = \prod_p \prod_{\sigma} (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}). \quad (\Phi) \quad (5.4.7)$$

В случае бозонов p принимает любые целые неотрицательные значения; мы должны вычислить сумму членов геометрической прогрессии, что очень легко делается:

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \mu) = \prod_p \prod_{\sigma} (1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)})^{-1}. \quad (\text{Б}) \quad (5.4.8)$$

Заметим, что при этом ряд геометрической прогрессии предполагается сходящимся, т. е. принимается, что экспонента меньше единицы. Чтобы это условие выполнялось при любых значениях ε_p , включая $\varepsilon_p = 0$, химический потенциал μ должен быть отрицательным:

$$\mu < 0. \quad (\text{Б}) \quad (5.4.9)$$

В случае статистики Ферми — Дирака такого ограничения нет.

Можно рассматривать далее оба случая параллельно, используя удобный символ θ , который равен $+1$ для бозонов и -1 для фермионов [см. формулу (1.4.14)]. Тогда

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \mu) = \prod_p \prod_{\sigma} (1 - \theta e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)})^{-\theta}. \quad (5.4.10)$$

Таким образом, мы видим, что для идеального квантового газа большая статистическая сумма снова faktorizуется. Однако сомножители соответствуют теперь не отдельным частицам (как в случае Больцмановского газа), а индивидуальным энергетическим уровням, поэтому в отличие от первого случая здесь имеется бесконечное число сомножителей.

Термодинамический потенциал $J(T, \mathcal{V}, \mu)$ теперь легко найти по формуле (4.5.21):

$$J(T, \mathcal{V}, \mu) \equiv P\mathcal{V} = -\theta k_B T \sum_p \sum_{\sigma} \ln (1 - \theta e^{(\mu - \varepsilon_p)/k_B T}). \quad (5.4.11)$$

Все термодинамические соотношения можно вывести из этого выражения с помощью формул, приведенных в табл. 4.5.1. Можно, однако, провести дальнейшие преобразования формулы (5.4.11). Заметим сначала, что, поскольку ε_p не зависит от σ , суммирование по σ дает просто множитель g , т. е. кратность вырождения уровня ε_p . Для большой системы разрешенные значения p расположены очень тесно, поэтому, снова обращаясь к рассуждениям, использованным при переходе от (5.2.15) к (5.2.18), можно заметить суммирование интегрированием¹⁾ по p . Используя так-

¹⁾ В случае бозонов при низких температурах этого нельзя делать; это важное исключение мы обсудим ниже (см. разд. 5.6).

же (5.4.1), получаем

$$P\mathcal{V} = -\theta g k_B T \mathcal{V} h^{-3} \int dp \ln \left[1 - \theta \exp \left(\frac{\mu - (p^2/2m)}{k_B T} \right) \right]. \quad (5.4.12)$$

Интеграл можно вычислить в полярных координатах, проинтегрировать по углам и произвести замену переменных $\eta = p^2/2mk_B T$ в получившемся интеграле:

$$P = -2^{5/2} \pi \theta g m^{3/2} (k_B T)^{5/2} h^{-3} \int_0^\infty d\eta \sqrt{\eta} \ln \left\{ 1 - \theta \exp \left[-\eta + \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right] \right\}. \quad (5.4.13)$$

Интегрируя по частям и вводя важный параметр Λ (являющийся функцией температуры) [см. также (5.2.19)]:

$$\Lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2\pi mk_B T} \right)^{1/2}, \quad (5.4.14)$$

получаем

$$P(T, \mu) = \frac{2}{3} k_B T g \Lambda^{-3} \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{3/2}}{e^{\eta - (\mu/k_B T)} - \theta}. \quad (5.4.15)$$

Таким образом, мы выразили давление через температуру и химический потенциал. Последняя переменная, однако, не очень удобна, так как ее нельзя измерить. Обычно давление выражают через температуру и плотность, т. е. в форме *уравнения состояния*. Чтобы получить его, заметим, что плотность n может быть также выражена через температуру и химический потенциал посредством формулы из табл. 4.5.1:

$$n = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{2}{3} \Lambda^{-3} \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{3/2} e^{\eta - (\mu/k_B T)}}{[e^{\eta - (\mu/k_B T)} - \theta]^2}.$$

Проинтегрировав по частям, можно переписать эту формулу в более простом виде:

$$n = g \Lambda^{-3} \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \right) \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{1/2}}{e^{\eta - (\mu/k_B T)} - \theta}. \quad (5.4.16)$$

Два уравнения (5.4.15) и (5.4.16) являются параметрическим представлением *уравнения состояния идеального квантового газа*. Чтобы получить явное уравнение, надо решить (5.4.16), найти μ как функцию T и n и подставить результат в (5.4.15). В общем случае это, очевидно, трудная проблема, к которой мы возвратимся в дальнейшем.

Другие термодинамические функции легко вычислить, исходя из выражения для $P(T, \mu)$ и используя формулы из табл. 4.5.1.

В качестве примера рассмотрим плотность энергии

$$\tilde{e}(T, \mu) \equiv \mathcal{V}^{-1} E = g k_B T \Lambda^{-3} \left(\frac{2}{\pi^{1/2}} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{3/2}}{e^{\eta - (\mu/k_B T)} - 1}. \quad (5.4.17)$$

Последнее выражение весьма замечательно. Действительно, сравнивая его с (5.4.15), получаем

$$P = \frac{2}{3} \tilde{e}. \quad (5.4.18)$$

Это соотношение справедливо для *всех идеальных систем* — больцмановских, бозонных и фермионных. Этот факт весьма важен, поскольку, как мы видели, выражения для отдельных термодинамических функций в этих трех случаях имеют совершенно различный вид. В частности, уравнение состояния бозонного или фермионного идеального газа совершенно отлично от классического соотношения (5.2.26): ферми- и бозе-газы в термодинамическом смысле не являются «идеальными газами».

Рассмотрим теперь более подробно уравнения состояния этих систем. Как указывалось выше, исключение химического потенциала из двух уравнений (5.4.15) и (5.4.16) представляет собой весьма нетривиальную задачу. Хотя квантовые идеальные газы изучаются в течение шестидесяти лет, точное аналитическое выражение для уравнения состояния было найдено совсем недавно. В 1968 г. Леонард нашел весьма изящный математический метод обращения формул для давления и плотности; этот метод получил дальнейшее развитие в работе Ньюто в 1970 г. Детальное изложение метода Леонарда завело бы нас слишком далеко в сторону; поэтому мы приведем лишь его результаты. Для фермионного газа уравнение состояния имеет вид

$$P = nk_B T + [2^{3/2} \pi g]^{-1} \Lambda^3 n P \int_1^{\infty} dt t^{-2} [\phi_n(t) - \phi_P(t)], \quad (5.4.19)$$

где

$$\phi_n(t) = \arctg \frac{[4(2\pi)^{1/2} g/n\Lambda^3] (\ln t)^{1/2}}{1 + [4(2\pi)^{1/2} g/n\Lambda^3] t \int_1^{\infty} dy (\ln y)^{1/2} [y(y-t)]^{-1}}, \quad (5.4.20)$$

$$\phi_P(t) = \arctg \frac{[8(2\pi)^{1/2} gk_B T/3P\Lambda^3] (\ln t)^{3/2}}{1 + [8(2\pi)^{1/2} gk_B T/3P\Lambda^3] t \int_1^{\infty} dy (\ln y)^{3/2} [y(y-t)]^{-1}}. \quad (5.4.21)$$

Это все еще неявное уравнение (оно не решено относительно P как функции n и T); кроме, того оно содержит весьма сложные интегралы. Чтобы его можно было использовать, требуется про-

вести вычислительную работу по табулированию P , что пока еще не проделано.

Для всех практических целей предпочтительнее вывести приближенные уравнения, справедливые в определенной области. В настоящем разделе мы получим приближение, справедливое в случае, когда квантовостатистические эффекты малы.

Допустим, что фугитивность, определяемая выражением (5.4.22), мала по сравнению с единицей:

$$\beta \equiv e^{\mu/k_B T} \ll 1.$$

Так как зависимость β от T и n на данном этапе неизвестна, смысл этого критерия пока не ясен. В конце вычислений мы увидим, при каких условиях справедливы полученные результаты. Интеграл в (5.4.15) может быть вычислен путем разложения подынтегральной функции:

$$\int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{3/2}}{e^{\eta\beta^{-1}-\theta}} = \int_0^\infty d\eta \eta^{3/2} e^{-\eta\beta} (1 + \theta e^{-\eta\beta} + e^{-2\eta\beta^2} + \dots).$$

Интегрирование проводится элементарно и дает

$$P = gk_B T \Lambda^{-3} \beta (1 + \theta 2^{-5/2} \beta + 3^{-5/2} \beta^2 + \dots). \quad (5.4.22)$$

Таким же методом из (5.4.16) находим разложение плотности

$$n = g \Lambda^{-3} \beta (1 + \theta 2^{-3/2} \beta + 3^{-3/2} \beta^2 + \dots). \quad (5.4.23)$$

Этот степенной ряд можно обратить, используя теорему Лагранжа¹⁾:

$$\beta = g^{-1} \Lambda^3 n \left[1 - \theta 2^{-3/2} g^{-1} \Lambda^3 n + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) g^{-2} \Lambda^6 n^2 + \dots \right]. \quad (5.4.24)$$

Подставляя, наконец, результат в (5.4.22), получаем

$$P = nk_B T \left[1 - \theta 2^{-5/2} g^{-1} \Lambda^3 n + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{3/2}} \right) g^{-2} \Lambda^6 n^2 + \dots \right] \quad (5.4.25)$$

или с более удобными численными коэффициентами

$$P = nk_B T [1 - 0,17680 g^{-1} \Lambda^3 n - 0,0033 g^{-2} \Lambda^6 n^2 + \dots]. \quad (5.4.26)$$

Таким образом, мы нашли уравнение состояния в форме разложения в ряд по степеням плотности. Такая форма называется *виртуальным разложением* и характерна для неидеальных газов. Снова подчеркнем тот факт, что отклонение от свойств идеальных

¹⁾ Несколько первых коэффициентов даны в книге: H. B. Dwight, Tables of Integrals, McMillan, New York, 1961, p. 15. (Имеется перевод издания 1947 г.: Г. Драйт, Таблицы интегралов, ИЛ, М., 1948.)

газов здесь обуславливается квантовой статистикой, а не реальными взаимодействиями. Отметим, что первый поправочный член к закону идеального газа имеет разные знаки для фермионов и бозонов. В первом случае при заданной плотности и температуре давление выше, чем для идеального газа. Эффект статистики Ферми аналогичен наличию сил отталкивания между частицами. Очевидно, что такая отталкивательная псевдосила связана с принципом Паули, препятствующим возникновению конфигураций, в которых частицы находятся вблизи друг друга. Для бозонов ситуация противоположна; здесь эффект квантовой статистики аналогичен наличию притягивающей псевдосилы.

Мы можем теперь рассмотреть более точно пределы справедливости нашего разложения и, следовательно, пределы справедливости больцмановского приближения, полученного в разд. 5.2. Критерий справедливости определяется безразмерным числом δ , которое называется *параметром вырождения*:

$$\{\delta = g^{-1} \Lambda^3 n = g^{-1} \left(\frac{\pi \hbar^2}{2 \pi m k_B T} \right)^{3/2} n \ll 1. \quad (5.4.27)$$

Теперь мы ясно видим, что больцмановское приближение для заданной плотности справедливо при *высоких температурах*, а для заданной температуры — при *низкой плотности*. Важно также отметить зависимость от массы. Из-за этой зависимости квантовостатистические эффекты наиболее важны и легче всего обнаруживаются в газах из легких молекул (например, гелий), находящихся при низких температурах. Газообразный водород в принципе мог бы быть лучшим кандидатом, но здесь преобладают межмолекулярные взаимодействия (напомним, что гелий — инертный газ). В результате, наличие взаимодействия маскирует квантовостатистические отклонения от закона идеального газа (см. гл. 6).

5.5. Распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Для более детального изучения термодинамических свойств идеальных квантовых систем, в особенности в области сильного вырождения ($\delta \gg 1$), важно иметь более точные представления об их микроскопической структуре. Ключевой в этом отношении величиной является *среднее число заполнения уровня* (p, σ), обозначаемое через $\langle n_{p\sigma} \rangle$.

Система в целом описывается матрицей плотности большого канонического ансамбля:

$$\rho^{(\sigma)} \equiv \Xi^{-1} \exp [\beta \sum_p \sum_\sigma (\mu - \varepsilon_p) a_{p\sigma}^\dagger a_{p\sigma}]. \quad (5.5.1)$$

Так как число частиц на уровне (p, σ) определяется оператором $a_{p\sigma}^\dagger a_{p\sigma}$, нас интересует среднее

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \mathcal{T} r a_{p\sigma}^\dagger a_{p\sigma} \rho^{(g)}. \quad (5.5.2)$$

Последняя величина непосредственно связана с одиночастичной функцией распределения Вигнера, как можно видеть из (3.8.1) и (3.8.3). Частичные функции распределения будут подробно рассматриваться в гл. 7. В настоящем разделе мы ограничимся выводом некоторых результатов, которые понадобятся нам в разд. 5.6 и 5.7.

Среднее (5.5.2) можно вычислить, непосредственно обобщая использованный ранее метод.

Рассуждая так же, как и при выводе соотношения (5.4.6), легко получаем

$$\begin{aligned} \langle n_{p\sigma} \rangle &= \frac{\left(\sum_{n_{p\sigma}} n_{p\sigma} \exp [\beta (\mu - \varepsilon_p) n_{p\sigma}] \right) \prod_{p' \sigma' (\neq p\sigma)} \left(\sum_{n_{p'\sigma'}} \exp [\beta (\mu - \varepsilon_{p'}) n_{p'\sigma'}] \right)}{\prod_{\text{по всем } p\sigma} \left(\sum_{n_{p\sigma}} \exp [\beta (\mu - \varepsilon_p) n_{p\sigma}] \right)} = \\ &= \frac{\sum_n n \exp [\beta (\mu - \varepsilon_p) n]}{\sum_n \exp [\beta (\mu - \varepsilon_p) n]}. \end{aligned}$$

Последнее выражение можно переписать в виде

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{\partial}{\partial (\beta \mu)} \ln \left\{ \sum_n \exp [\beta (\mu - \varepsilon_p) n] \right\}. \quad (5.5.3)$$

Сумма, стоящая в аргументе логарифма, уже была вычислена [см. (5.4.7) — (5.4.10)]; таким образом,

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{\partial}{\partial (\beta \mu)} \ln \{1 - \theta \exp [\beta (\mu - \varepsilon_p)]\}^{-\theta}.$$

Окончательно имеем

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - \theta}. \quad (5.5.4)$$

Две функции, задаваемые этой формулой, представляют знаменитое распределение Бозе — Эйнштейна

$$\langle n_{p\sigma} \rangle_B = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1} \quad (5.5.5)$$

и распределение Ферми — Дирака

$$\langle n_{p\sigma} \rangle_F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} + 1}. \quad (5.5.6)$$

Заметим, что $\langle n_{p\sigma} \rangle$ не зависит от σ . Следовательно, на каждом уровне имеется одинаковое число частиц с любой ориентацией спина. Поэтому средний полный спин газа равен нулю, т. е. равновесное состояние «неполяризовано».

Наряду с функцией $\langle n_{p\sigma} \rangle$ важную роль в квантовой статистике играет функция $1 + \theta \langle n_{p\sigma} \rangle$. Для фермионов эта функция допускает ясную интерпретацию. Действительно, микроскопическая переменная $n_{p\sigma}$ может принимать лишь значения 1 или 0. Следовательно, данный уровень ($p\sigma$) или занят одной частицей, или свободен. Это можно образно выразить, сказав, что уровень занят либо частицей, либо дыркой. Таким образом, функция $1 - \langle n_{p\sigma} \rangle$ представляет собой среднее число дырок на уровне ($p\delta$). Для случая бозонов такая простая картина неприменима. В обоих случаях

$$1 + \theta \langle n_{p\sigma} \rangle = \frac{e^{\beta(e_p - \mu)}}{e^{\beta(e_p - \mu)} - \theta}. \quad (5.5.7)$$

5.6. Сильно вырожденные идеальные ферми-газы

Перейдем теперь к изучению квантовых газов в пределе сильного вырождения:

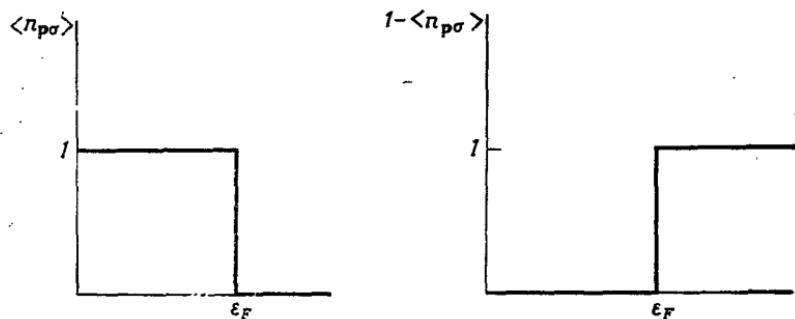
$$\delta = \frac{\Lambda^3 n}{g} \gg 1. \quad (5.6.1)$$

В этом случае типичные квантовые эффекты выражены наиболее явно. В результате ферми- и бозе-газы ведут себя совершенно различно, и поэтому их следует изучать по отдельности.

Начнем с более простого случая ферми-газа. Пусть плотность такой системы остается постоянной, а температура понижается. Частицы тогда будут стремиться распределиться так, чтобы энергия была минимальной. Однако в силу принципа Паули они не могут скапливаться на каком-либо одном уровне. При приближении температуры к нулю энергетически наиболее выгодно такое распределение, при котором частицы заполняют подряд все уровни от низшего до некоторого предельного, пока все частицы не окажутся распределенными. При этом на каждом заполненном уровне находится по одной частице (или, если он вырожден, по g частиц). Этот предельный уровень называется *энергией Ферми* и обозначается как ε_F . Таким образом, фермионный газ имеет значительную «нулевую энергию» при $T = 0$. Мы увидим, что в последнем заключается наиболее важное отличие от бозонного газа.

Среднее число заполнения $\langle n_{p\sigma} \rangle$ при нулевой температуре, таким образом, равно

$$\langle n_{p\sigma} \rangle = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_p), \quad T = 0, \quad (5.6.2)$$



Фиг. 5.6.1. Функция распределения Ферми — Дирака $\langle n_{p\sigma} \rangle$ и дополнительная функция $1 - \langle n_{p\sigma} \rangle$ при нулевой температуре.

где $\Theta(x)$ — ступенчатая функция Хевисайда:

$$\begin{aligned}\Theta(x) &= 0, & x < 0, \\ &= 1, & x > 0.\end{aligned}\quad (5.6.3)$$

Зависимость величины $\langle n_{p\sigma} \rangle$, а также дополнительной к ней величины $1 - \langle n_{p\sigma} \rangle$ от энергии изображена на фиг. 5.6.1.

Связем теперь этот результат с общей формой распределения Ферми — Дирака (5.5.6). Рассмотрим его предел при $T \rightarrow 0$, т. е. при $\beta \rightarrow \infty$. Экспонента ведет себя следующим образом:

$$\begin{aligned}e^{\beta(\varepsilon - \mu)} &\rightarrow 0 & \text{для } (\varepsilon - \mu) < 0, \\ e^{\beta(\varepsilon - \mu)} &\rightarrow \infty & \text{для } (\varepsilon - \mu) > 0.\end{aligned}\quad (5.6.4)$$

Отсюда вытекает, что

$$\begin{aligned}\langle n_{p\sigma} \rangle &= \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rightarrow 1, & \varepsilon < \mu, \\ &\rightarrow 0, & \varepsilon > \mu.\end{aligned}\quad (5.6.5)$$

Последнее выражение эквивалентно выражению (5.6.2), если положить

$$\mu = \varepsilon_F, \quad T = 0 \quad (5.6.6)$$

(при $T = 0$ это соотношение является точным).

Энергия Ферми легко вычисляется. Действительно, если фиксировать число частиц, то из (5.4.16) находим в пределе $T \rightarrow 0$ [беря $\varepsilon = k_B T \eta$ в качестве переменной интегрирования и используя (5.6.2) и (5.6.5)]

$$n = 2^{5/2} \pi m^{3/2} h^{-3} g \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) = 2^{5/2} \pi m^{3/2} g (2\pi\hbar)^{-3} \left(\frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \right),$$

откуда следует выражение для ε_F как функции плотности n :

$$\varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) n^{2/3}. \quad (5.6.7)$$

Энергии Ферми соответствует импульс Ферми p_F , связанный с ней соотношением

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}; \quad (5.6.8)$$

он следующим образом зависит от плотности:

$$p_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \right)^{1/3} \hbar n^{1/3}. \quad (5.6.9)$$

Внутренняя энергия вычисляется по формуле (5.4.17):

$$\tilde{e} = \frac{3}{5} n \varepsilon_F, \quad (5.6.10)$$

а давление — по формуле (5.4.18):

$$P = \frac{2}{5} n \varepsilon_F = \frac{1}{5} \left(\frac{6\pi}{g} \right)^{2/3} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) n^{5/3}. \quad (5.6.11)$$

Таким образом, благодаря наличию нулевой энергии давление фермионного газа при нулевой температуре имеет значительную величину; подобное поведение совершенно отлично от поведения газа бозонов, в котором $P \rightarrow 0$ при нулевой температуре (молекулы в основном состоянии не обладают импульсом).

Вычислим теперь значения термодинамических величин при низких, но не равных нулю температурах. Для этого нам потребуется систематический метод (разработанный Зоммерфельдом) вычисления величин типа

$$I = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (5.6.12)$$

в пределе $k_B T \rightarrow 0$, т. е. $\beta \rightarrow \infty$. Здесь $g(\varepsilon)$ — произвольная функция ε , такая, что $g(0) = 0$. Введем также функцию

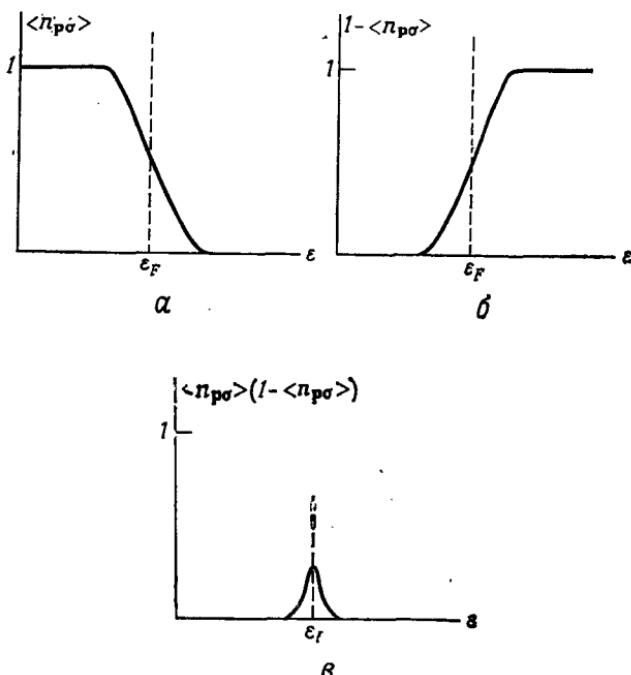
$$G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon d\eta g(\eta). \quad (5.6.13)$$

Интегрируя по частям, преобразуем (5.6.12) к виду

$$I = \beta \int_0^\infty d\varepsilon G(\varepsilon) \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2}. \quad (5.6.14)$$

Заметим теперь, используя (5.5.6) и (5.5.7), что

$$\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1)^2} = \langle n_{p\sigma} \rangle (1 - \langle n_{p\sigma} \rangle). \quad (5.6.15)$$



Фиг. 5.6.2. Функции распределения Ферми — Дирака в окрестности нулевой температуры.

При низких температурах $\langle n_{p\sigma} \rangle$ почти не отличается от ступенчатой функции, изображенной на фиг. 5.6.1; лишь углы ступеньки несколько сглажены, так как некоторые частицы могут находиться за пределами уровня Ферми (фиг. 5.6.2, а). Функция $1 - \langle n_{p\sigma} \rangle$ равна среднему числу пустых уровней (или «дырок»); ее форма симметрична по отношению к $\langle n_{p\sigma} \rangle$ (фиг. 5.6.2, б). Произведение $\langle n_{p\sigma} \rangle(1 - \langle n_{p\sigma} \rangle)$ отлично от нуля лишь в узкой области вблизи уровня Ферми (фиг. 5.6.2, в), ширина которой порядка $k_B T$.

Если предположить теперь, что функция $G(\varepsilon)$ мало изменяется в области энергий $\delta\varepsilon \sim k_B T$, то можно разложить ее вблизи $\varepsilon = \mu$. После элементарных преобразований находим

$$I = \beta \int_{-\mu}^{\infty} dx G(x + \mu) \frac{e^{\beta x}}{(e^{\beta x} + 1)^2} \approx \int_{-\beta\mu}^{\infty} dy \sum_{n \geq 0} \frac{1}{n!} \frac{y^n}{\beta^n} G^{(n)}(\mu) \frac{e^y}{(e^y + 1)^2},$$

где $G^{(n)}(\mu)$ — значение производной n -го порядка от $G(\varepsilon)$, взятое при $\varepsilon = \mu$.

При низких температурах (большие β) можно заменить нижний предел интегрирования на $-\infty$ (с точностью до экспоненциально

малого члена). Кроме того, заметим, что отношение экспонент в подынтегральном выражении — четная функция y ; следовательно, вклад в интеграл дают только четные степени y :

$$I \approx \left(\sum_{n \geq 0} \frac{1}{(2n)!} \frac{1}{\beta^{2n}} G^{(2n)}(\mu) \right) \left(2 \int_0^{\infty} dy y^{2n} \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} \right).$$

Для $n = 0$ имеем

$$\int_0^{\infty} dy \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} = \frac{1}{2}.$$

Для $n > 0$, интегрируя по частям, находим

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dy y^{2n} \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} &= 2n \int_0^{\infty} dy y^{2n-1} (e^y + 1)^{-2} = \\ &= (1 - 2^{1-2n}) (2n-1)! \zeta(2n) = (2^{2n-1} - 1) \pi^{2n} B_n, \end{aligned} \quad (5.6.16)$$

где B_n — хорошо известные и табулированные¹⁾ числа Бернулли. Собирая вместе все полученные формулы, выразим результат через первоначальную функцию $g(\varepsilon)$:

$$I \approx \int_0^{\mu} \deg(\varepsilon) + \sum_{n \geq 1} \frac{2}{(2n)!} (2^{2n-1} - 1) \pi^{2n} B_n (k_B T)^{2n} g^{(2n-1)}(\mu). \quad (5.6.17)$$

Существенно, разумеется, лишь конечное число членов этого асимптотического разложения. Первые несколько членов имеют следующий вид:

$$I = \int_0^{\mu} \deg(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 g''(\mu) + \dots. \quad (5.6.18)$$

Используя этот результат в (5.4.16), находим для плотности при $g(\varepsilon) = \varepsilon^{1/2}$

$$n = 2^{5/2} \pi m^{3/2} h^{-3} g \left\{ \frac{2}{3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \right\},$$

откуда при учете равенства (5.6.6) следует

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]; \quad (5.6.19)$$

¹⁾ E. Jahnke, F. Emde, Tables of Functions, Dover, New York, 1945 (имеется перевод: Е. Янкэ, Ф. Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми, Физматгиз, М., 1959); И. М. Рыжик, И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, М., 1963.

это уравнение задает зависимость химического потенциала от температуры и плотности (через ε_F) при низких температурах. Для плотности энергии аналогичным образом из (5.4.17) и (5.6.10) получаем

$$\tilde{e} = \frac{3}{5} n e_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]; \quad (5.6.20)$$

следовательно, теплоемкость в расчете на одну частицу равна

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{|k_B T|}{\varepsilon_F} k_B. \quad (5.6.21)$$

Линейная зависимость удельной теплоемкости от температуры вблизи $T = 0$ К характерна для фермионного газа.

Наиболее важной системой, к которой применимо представление об идеальном фермионном газе, является *электронный газ в металле*. Как известно, электроны внешних оболочек (валентные электроны) очень слабо связаны, поэтому приближенно можно считать, что они движутся совершенно свободно внутри кристаллической решетки. Типичные порядки величин ε_F и T_F , которые получаются при использовании соответствующих численных данных, приведены в табл. 5.6.1. Видно, что параметр вырождения

Таблица 5.6.1

Характеристические параметры электронного газа для двух типичных металлов

	ε_F , эрг·К ⁻¹	T_F , К
Li	$6,34 \cdot 10^{-12}$	$4,84 \cdot 10^4$
Na	$4,32 \cdot 10^{-12}$	$3,30 \cdot 10^4$

настолько мал, а температура Ферми настолько высока, что электронный газ является очень сильно вырожденным фермионным газом. При комнатных температурах эту систему можно рассматривать как находящуюся практически при абсолютном нуле температуры ($T/T_F \approx 10^{-3}$).

Одним из первых крупных успехов квантовой статистической механики явилась работа Зоммерфельда (1928 г.), в которой он показал, что единственный путь объяснения казавшихся тогда загадочными свойств металлов лежит в использовании статистики Ферми — Дирака. Эта работа после соответствующей коррекции, учитывающей эффект периодического потенциала, создаваемого ионами решетки, легла в основу современной теории металлов. В действительности теория работает столь хорошо, что вызывает

новые вопросы. Почему модель *идеального газа* так хорошо описывает электроны, тогда как мы знаем, что они взаимодействуют друг с другом посредством кулоновских сил, благодаря чему газ должен быть сильно неидеальным? Ответ на этот вопрос был дан лишь тридцать лет спустя. Качественно он заключается в том, что именно из-за взаимодействий электроны окружают друг друга поляризационными облаками, которые экранируют кулоновское взаимодействие. В результате свойства металлов определяются почти независимыми «квазичастицами». Однако имеются и такие явления, которые не могут быть объяснены на основе модели идеального газа: они связаны с коллективными возбуждениями газа (плазменные колебания). Однако последние имеют столь большую энергию, что не проявляются при обычных температурах. В этой книге мы не будем детально рассматривать названные проблемы, хотя в разд. 6.5 будут изучаться классические аспекты кулоновских взаимодействий.

Упомянем вкратце еще один случай фермионной системы в вырожденном состоянии, который в самые последние годы стал предметом чрезвычайно активной исследовательской деятельности. В этих исследованиях небольшая кручинка, содержащая смесьдейтерия и трития, облучается весьма мощным и коротким (сложной формы во времени) лазерным импульсом (энергией, скажем, $\sim 100\,000$ Дж за 10^{-9} с); при этом у поверхности кручинки происходит внезапное резкое повышение плотности энергии. При таком воздействии на кручинку («мишень») наблюдаются многочисленные сложные процессы; в частности, возникает последовательность слабых ударных волн, распространяющихся в направлении центра «мишени». В результате вещество «мишени» чрезвычайно сильно сжимается (до плотности, превышающей нормальную плотность твердого тела в 10 000 раз, т. е. до $n \approx 10^{26}$ см⁻³), а температура его повышается до 10^8 К в центре «мишени», где при таких условиях должна инициироваться реакция термоядерного синтеза. Описанный процесс *лазерного термоядерного синтеза* в настоящее время рассматривается в качестве весьма серьезного кандидата для реализации контролируемой термоядерной реакции.

Легко проверить, что такие условия достижимы только при сильной вырожденности электронов вещества «мишени». Только при сохранении достаточно сильного вырождения (т. е. при достаточно низкоэнтропийном сжатии, поскольку энтропия $S/Nk_B = -\mathcal{J}(T/T_F) \approx T/T_F$ при $T \ll T_F$) можно рассчитывать на умеренное противодавление, т. е. энергия, затрачиваемая на сжатие, будет относительно невелика. Сжатая мишень превращается в настоящую «микрозвезду», получаемую в лаборатории. Детальное исследование поведения вещества при столь экстремальных условиях пока остается открытой проблемой, возвращающей значительный интерес.

5.7. Сильно вырожденный идеальный бозонный газ

Идеальный бозонный газ, как мы сейчас увидим, ведет себя при низких температурах совершенно по-иному, нежели фермионный газ.

Рассмотрим два основных выражения (5.4.15), (5.4.16), которые перепишем, используя фугитивность β [формула (4.5.22)], причем для простоты положим $g = 1$:

$$P(T, \beta) = k_B T \Lambda^{-3} Y(\beta), \quad (5.7.1)$$

$$n(T, \beta) = \Lambda^{-3} y(\beta), \quad (5.7.2)$$

где

$$Y(\beta) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{3/2}}{\beta^{-1} e^\eta - 1}, \quad (5.7.3)$$

$$y(\beta) = \beta Y'(\beta) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^{1/2}}{\beta^{-1} e^\eta - 1}. \quad (5.7.4)$$

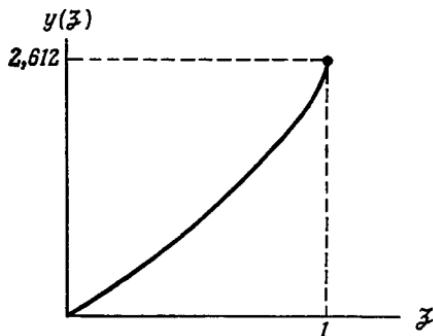
Прежде чем переходить к обсуждению физической стороны вопроса, важно хорошо представлять себе поведение функций $y(\beta)$ и $Y(\beta)$. Отметим, что допускаются только положительные значения β (β определяется как экспонента). В формулах (5.4.22), (5.4.23) фигурировали разложения

$$\begin{aligned} Y(\beta) &= \sum_{m=1}^{\infty} m^{-5/2} \beta^m, \\ y(\beta) &= \sum_{m=1}^{\infty} m^{-3/2} \beta^m. \end{aligned} \quad (5.7.5)$$

Эти представления справедливы при условии, что ряды сходятся. Так как оба ряда состоят лишь из положительных членов, минимальное значение обеих монотонно возрастающих функций от β равно нулю [$Y(0) = 0$, $y(0) = 0$]. Критической точкой является значение $\beta = 1$, которое оказывается равным радиусу сходимости двух рядов (5.7.5). Чтобы понять, почему это так, рассмотрим уравнение

$$e^\eta - \beta = 0. \quad (5.7.6)$$

Это уравнение имеет положительное решение η тогда и только тогда, если $\beta > 1$. В этом случае существует значение η в области $0 < \eta < \infty$, которое обращает в нуль знаменатель подынтегральных функций в (5.7.3), (5.7.4), приводя к расходимости интегралов. Таким образом, при $\beta > 1$ функции $Y(\beta)$, $y(\beta)$ просто не существуют. При $\beta = 1$ они имеют конечное значение, которое мож-

Фиг. 5.7.1. Функция $y(z)$.

но выразить через функцию Римана ζ :

$$Y(1) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-5/2} = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,342, \quad (5.7.7)$$

$$y(1) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-3/2} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612.$$

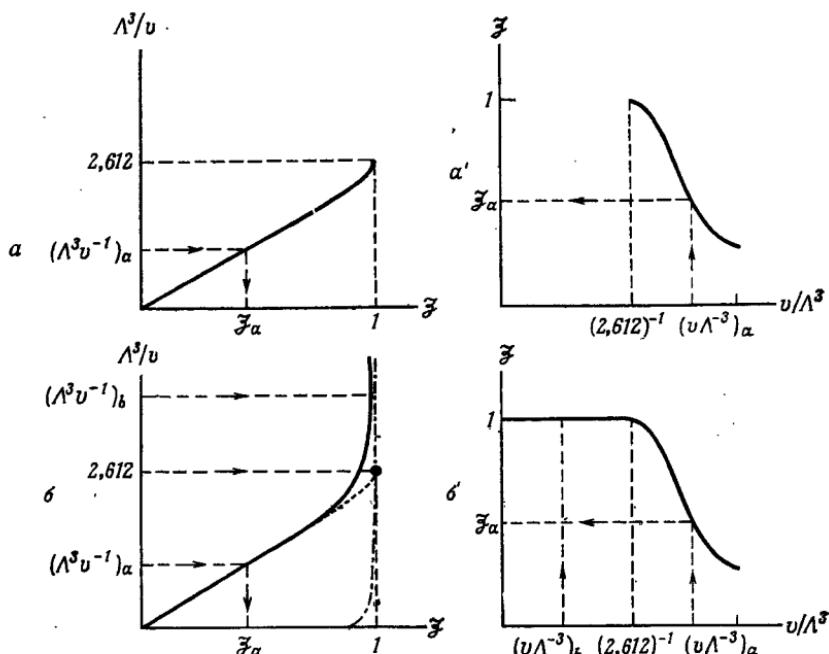
Можно также показать, что производные функции $y(z)$ обращаются в бесконечность при $y = 1$; в частности, $y'(1) = \infty$. Функция $y(z)$ изображена на фиг. 5.7.1; функция $Y(z)$ имеет качественно сходную форму¹⁾.

Возвратимся теперь к формулам (5.7.1) и (5.7.2) и, следуя нашей общей процедуре, исключим из них фугитивность. Рассмотрим уравнение (5.7.2), или

$$n\Lambda^3 = y(z).$$

При достаточно высоких температурах произведение $n\Lambda^3$ ($\sim nT^{-3/2}$) мало. Используя график на фиг. 5.7.1, определим значение z (< 1), соответствующее заданному значению плотности и температуры (фиг. 5.7.2, *a* и *a'*). Зафиксируем значение n , будем понижать температуру; тогда величина $n\Lambda^3$ будет возрастать, а вместе с ней

¹⁾ Интересно, сравнить это поведение с поведением соответствующих ферми-функций $Y^F(z)$, $y^F(z)$. Они также могут быть представлены в виде рядов (5.4.22), (5.4.23), но теперь члены ряда знакопеременны. Радиус сходимости рядов также равен $z = 1$, но эта точка не является критической. Функция, представленная рядом, может быть аналитически продолжена в область $z > 1$. Последнее ясно видно из того, что в интегралах типа (5.7.3), (5.7.4) теперь стоит знаменатель $(z^{-1}e^{\eta} + 1)$, который не обращается в нуль для положительных значений z . Следовательно, функции существуют для всех z в области $0 < z < \infty$.



Фиг. 5.7.2. Графическое построение функции $\hat{z} (\mathcal{V}^0 / \Lambda^3)$.
 а, а' — некорректное уравнение (5.7.2); б, б' — корректное уравнение (5.7.13).

и \hat{z} , вплоть до значения $\hat{z} = 1$. Такое значение достигается при температуре $T = T_c$, определяемой из условия

$$n\Lambda_c^3 = y(1)$$

или

$$T_c = \left(\frac{\hbar^2}{(2,612)^{2/3} 2\pi m k_B} \right) n^{2/3}. \quad (5.7.8)$$

При более низких температурах (но по-прежнему при той же самой плотности) уравнение (5.7.2) уже не имеет решений! Теперь будем поддерживать температуру постоянной, но увеличивать плотность вплоть до ее критического значения n_c (которое зависит от температуры):

$$n_c \Lambda^3 = y(1),$$

или

$$n_c^{-1} = v_c = (2,612)^{-1} \hbar^3 (2\pi m k_B)^{-3/2} T^{3/2} \quad (5.7.9)$$

(иногда удобно вместо плотности использовать удельный объем v — объем, приходящийся на одну частицу). Снова для плотностей, превосходящих n_c , уравнение (5.7.2) не имеет решения. Все

происходит так, как будто, когда мы пытаемся добавить в заданный объем дополнительные частицы и стремимся при этом сохранить равновесие, частицы загадочным образом исчезают из системы, попадая в какую-то ловушку. Очевидно, здесь имеется несогласованность, так что уравнение (5.7.2), по-видимому, неверно.

Бозе-статистика дает нам ключ к устранению этого парадокса. Вспомним общее свойство. Когда температура понижается, равновесное распределение частиц стремится к энергетически наиболее выгодному распределению. В случае бозонов такое распределение соответствует накоплению частиц в самом нижнем энергетическом состоянии, которое мы (условно) примем за начало отсчета, $\varepsilon_0 = -\infty$. В этом заключается основное отличие от фермионного газа. В ферми-газе накопление частиц невозможно в силу принципа Паули. Наиболее выгодным энергетическим распределением является такое распределение, когда на каждом из самых низких уровней находится по одной частице. Ни один уровень не имеет макроскопически большого числа заполнения. Заметим теперь, что уравнение (5.7.2) не учитывает частиц, находящихся на уровне $\varepsilon_0 = 0$. Подынтегральное выражение в этом уравнении содержит множитель $\eta^{1/2} = (\varepsilon/k_B T)^{1/2}$, следовательно, частицы с нулевой энергией не дают вклада.

Таким образом, становится физически ясной природа «ловушки», куда попадают «исчезающие частицы». Теперь надо сформулировать проблему математически удовлетворительным образом. Слабым местом предыдущего вывода был переход от (5.4.11) к (5.4.12), т. е. вычисление термодинамического предела. Переход от суммы к интегралу справедлив, когда все различные члены в сумме конечны, т. е. частицы равномерно распределены между уровнями. Однако в случае бозонов при очень низких температурах происходит накопление значительной доли частиц на уровне $\varepsilon = 0$; поэтому единственный член, соответствующий $\varepsilon = 0$ в (5.4.11), дает в $P\mathcal{V}$ вклад того же порядка, что и сумма всех остальных членов. В пределе $N \rightarrow \infty$ этот член даст дельтообразную сингулярность в (5.4.12). Поэтому его следует выделить из суммы и рассматривать отдельно:

$$P\mathcal{V} = -k_B T \left\{ \ln(1-\beta) + \sum_{p \neq 0} \ln \left[1 - \beta \exp \left(-\frac{\varepsilon_p}{k_B T} \right) \right] \right\}. \quad (5.7.10)$$

Подобным же образом выражение (5.4.16) должно быть заменено следующим:

$$n = \frac{\beta}{1-\beta} + \sum_{p \neq 0} \frac{1}{\beta^{-1} e^{-\beta \varepsilon_p} - 1}. \quad (5.7.11)$$

Рассмотрим теперь очень большую, но конечную систему. Если исключить член с $p = 0$, то суммы можно аппроксимировать соот-

всегоющими интегралами $Y(\zeta)$ и $y(\zeta)$. Первые члены в правых частях нужно, однако, рассмотреть более подробно:

$$P(T, \zeta) = k_B T [-\mathcal{V}^{-1} \ln(1-\zeta) + \Lambda^{-3} Y(\zeta)], \quad (5.7.12)$$

$$n(T, \zeta) = \frac{1}{\mathcal{V}^3} \frac{\zeta}{1-\zeta} + \Lambda^{-3} y(\zeta). \quad (5.7.13)$$

Возобновим наше предыдущее обсуждение, используя выражение (5.7.13). При построении на фиг. 5.7.2 мы должны добавить к $y(\zeta)$ член $\Lambda^3 \zeta / \mathcal{V}(1-\zeta)$. Когда ζ существенно отличается от единицы, этот член пренебрежимо мал из-за большого множителя \mathcal{V} в знаменателе. Значение ζ , соответствующее заданному $n\Lambda^3$, не отличается от ранее полученного результата. Однако, когда ζ «бесконечно мало» отличается от единицы, т. е. $\zeta = 1 - O(N^{-1})$, величина $\zeta/(1-\zeta)$ становится порядка N и первым членом в правой части (5.7.13) уже нельзя пренебрегать. Соответствующая кривая на фиг. 5.7.2, б, которая должна быть сложена с $y(\zeta)$, очень круто поднимается и уходит в бесконечность при $\zeta \rightarrow 1$. Эта ветвь исправляет положение: действительно, теперь имеется решение ζ для каждого значения $n\Lambda^3$, и парадокс исчезает. Более того, теперь мы можем перейти к термодинамическому пределу. Добавочный вклад тогда отображается вертикальной линией. Следовательно, всем значениям $n\Lambda^3$, меньшим 2,612 [или $v\Lambda^{-3} > (2,612)^{-1}$], соответствует ранее найденное решение, тогда как значениям $n\Lambda^3 > 2,612$ [или $v\Lambda^{-3} < (2,612)^{-1}$] соответствует $\zeta = 1$ (см. фиг. 5.7.2, б'):

$$\begin{aligned} \zeta &= \zeta_0(T, n), \quad \Lambda^3 n \leq y(1), \\ \zeta &= 1, \quad \Lambda^3 n \geq y(1), \end{aligned} \quad (5.7.14)$$

где ζ_0 является (зависящим от температуры и плотности) корнем уравнения

$$y(\zeta_0) = \Lambda^3 n. \quad (5.7.15)$$

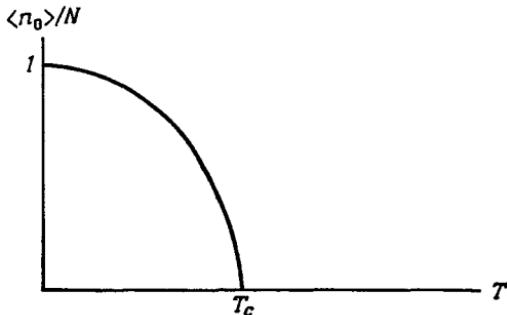
Этот корень можно найти графическими или численными методами. Корректное уравнение (5.7.14) заменяет уравнение (5.7.2) в термодинамическом пределе. Оно учитывает макроскопически большое число заполнения основного состояния при температурах ниже T_c .

Исследуем более подробно поведение числа заполнения $\langle n_0 \rangle$ [см. (5.5.5)]:

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta \mu} - 1} = \frac{\zeta}{1-\zeta} \quad (5.7.16)$$

Заметим, что из (5.7.8) следует

$$\Lambda^{-3} y(1) = \Lambda^{-3} n \Lambda_c^3 = n \left(\frac{\Lambda_c}{\Lambda} \right)^3 = n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}.$$



Фиг. 5.7.3. Относительное число частиц в основном состоянии бозонной системы при низких температурах.

Умножая обе части формулы (5.7.13) на \mathcal{V} , находим

$$N = \langle n_0 \rangle + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}, \quad T < T_c,$$

или

$$\langle n_0 \rangle = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right], \quad T < T_c. \quad (5.7.17)$$

Последняя формула ясно показывает, что при $T \rightarrow 0$ происходит накопление частиц в основном состоянии. Это явление получило название *конденсации Бозе — Эйнштейна*. Такая конденсация происходит не в реальном пространстве, а в пространстве импульсов. Однако явление имеет свойства, общие со свойствами обычных фазовых переходов, и изучалось как модель обычного перехода жидкость — пар. Обсудим некоторые из этих аналогий.

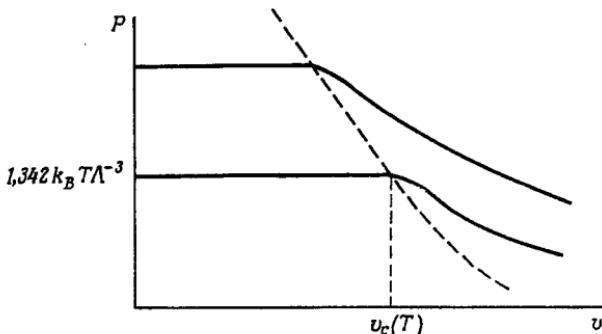
Прежде всего заметим, что относительное число частиц в основном состоянии $\langle n_0 \rangle / N$ отлично от нуля ниже критической точки и обращается в нуль при $T = T_c$ (фиг. 5.7.3). Такое поведение характерно для *параметра порядка*, связанного с фазовым переходом (см. гл. 9).

Рассмотрим теперь уравнение состояния. Мы снова должны обсудить поведение первого члена в правой части уравнения (5.7.12). Для значений β , существенно отличных от единицы, он пренебрежимо мал из-за множителя \mathcal{V}^{-1} . Но, даже когда $1 - \beta = O(N^{-1})$, этот член ведет себя как $\mathcal{V}^{-1} \ln N$ и в термодинамическом пределе также стремится к нулю. Таким образом, уравнение состояния имеет вид

$$P(T, v) = k_B T \Lambda^{-3} Y[\beta_0(T, v)], \quad v > v_c, \quad (5.7.18)$$

$$P(T, v) = k_B T \Lambda^{-3} Y(1), \quad v < v_c.$$

Следовательно, изотермы идеального бозе-газа имеют горизонтальный участок при $0 < v < v_c$ (фиг. 5.7.4). Такое поведение



Фиг. 5.7.4. Изотермы идеального бозе-газа.

аналогично области существования фаз при обычной конденсации (см. гл. 9). Однако аналогии не следует приписывать слишком глубокий смысл; при буквальной интерпретации она означала бы наличие равновесия «газовой» фазы с удельным объемом v_c и «конденсированной» фазы с нулевым удельным объемом (с бесконечной плотностью!). Горизонтальный участок в действительности показывает, что частицы в основном состоянии, имеющие нулевой импульс, не дают вклада в давление.

Из числа других термодинамических характеристик, которые можно получить из (5.7.12), заслуживают внимания две величины. Одна из них — это энтропия в расчете на одну частицу:

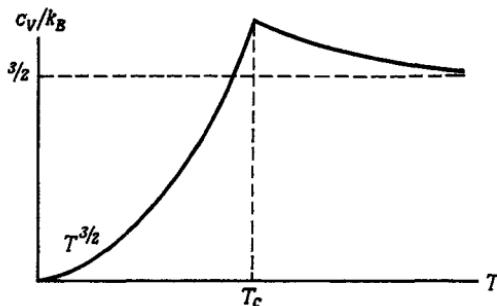
$$\begin{aligned} \frac{s}{k_B} &= \frac{5}{2} (\Lambda^3 n)^{-1} Y(\beta_0) - \ln \beta_0, & T > T_c, \\ &= \frac{5}{2} (\Lambda^3 n)^{-1} Y(1), & T < T_c. \end{aligned} \quad (5.7.19)$$

Мы видим, что энтропия стремится к нулю (как $T^{3/2}$) при $T \rightarrow 0$ в согласии с третьим законом термодинамики. Последний результат явился большим успехом квантовой статистической механики. Действительно, больцмановское выражение (5.2.27) не может дать объяснение такому поведению энтропии.

Другая величина — это удельная теплоемкость в расчете на одну частицу. Она обнаруживает очень интересное поведение (фиг. 5.7.5):

$$\begin{aligned} \frac{c_V}{k_B} &= \frac{15}{4} (\Lambda^3 n)^{-1} Y(\beta_0) - \frac{9}{4} \frac{y(\beta_0)}{\beta_0 y'(\beta_0)}, & T > T_c, \\ &= \frac{15}{4} (\Lambda^3 n)^{-1} Y(1), & T < T_c. \end{aligned} \quad (5.7.20)$$

Она равна нулю при $T = 0$, а при повышении температуры возрастает как $T^{3/2}$. (Отметим отличие от фермионного газа, где $c_V \sim T$.) Теплоемкость непрерывна в точке T_c , где кривая прини-



Фиг. 5.7.5. Удельная теплоемкость идеального бозе-газа.

матает другую форму, стремясь к классическому значению $3/2$ при $T \rightarrow \infty$ [см. (5.2.29)]. При $T = T_c$ кривая, однако, обнаруживает пикообразный излом, т. е. производная dc_V/dT имеет разрыв. Из-за этой характерной формы кривой точка T_c получила название *лямбда-точки*.

Проблема бозе-конденсации очень интересна, но является чисто академической. Ни одна физическая молекулярная система не ведет себя при низких температурах как *идеальный бозе-газ*¹⁾. Гелий является хорошим кандидатом на эту роль, но при нулевой температуре он представляет собой жидкость, что говорит о недопустимости пренебрежения межмолекулярными взаимодействиями. Поведение жидкого гелия в некоторых отношениях напоминает описанное. Для него существуют критическая температура и λ -переход. Ниже критической точки жидкость становится *сверхтекучей*; последнее явление, безусловно, связано с бозе-конденсацией частиц в основном состоянии. Однако детали поведения сильно отличаются от случая идеального газа. Теория жидкого гелия с необходимостью должна быть теорией *неидеальной бозонной системы*, в которой соединяются эффекты взаимодействий и квантовостатистические эффекты. В этой области в последнее время наблюдается значительный прогресс, хотя мы еще не имеем вполне удовлетворительной теории жидкого гелия.

Теория идеальных бозонных газов находит приложение к совершенно другому типу систем, а именно к нематериальным системам. Типичным примером является рассмотрение свойств системы *фотонов*, т. е. теория черного излучения. Другой важный пример — это изучение гармонических осцилляторов кристаллической решетки, рассматриваемых как система *фононов*. По сравне-

¹⁾ Здесь мы имеем еще одно отличие от фермионов. Благодаря большой нулевой энергии ферми-системы даже при очень высоких «реальных» температурах T ведут себя как при «нулевой» температуре (т. е. $T \ll T_F$).

нию с материальными системами, изученными выше, здесь имеются два главных отличия:

1) Отличие в энергетическом спектре: энергия пропорциональна не p^2 , а p , т. е.

$$\epsilon_p = cp,$$

где c — скорость света или звука соответственно.

2) Число частиц не фиксировано условием $\Sigma n_p = N$, а остается неопределенным.

Условие 2 сильно упрощает теорию таких систем. Каноническая статистическая сумма (5.4.4) факторизуется и может быть вычислена непосредственно.

Читатель теперь обладает всем необходимым аппаратом для того, чтобы рассмотреть эти проблемы самостоятельно, поэтому мы не будем продолжать их обсуждение.

Краткая библиография

Равновесные свойства идеальных систем относятся к наиболее традиционным вопросам статистической механики. Они рассмотрены во всех общих руководствах, цитированных в гл. 4. К более специальным вопросам относятся следующие:

Точное уравнение состояния в аналитической форме для бозонного и фермионного газов было получено в работах

Leonard A., Phys. Rev., 175, 221 (1968).

Nieto M. M., Journ. Math. Phys., 11, 1346 (1970) (в этой работе также рассмотрено релятивистское уравнение состояния).

Ферми-статистика была применена к электронному газу в металле в работе

Sommerfeld A., Zs. Phys., 47, 542 (1928).

Эта проблема рассматривается во всех учебниках по физике твердого тела, например:

Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 4rd ed., Wiley, New York, 1971. (Имеется перевод 2-го изд.: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, М., 1963.)

Pierls R., Quantum Theory of Solids, Clarendon Press, Oxford, 1960. (Имеется перевод 1-го изд.: Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, М., 1956.)

Ziman J. M., Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford, 1960. (Имеется перевод: Дж. Займан, Электроны и фононы, ИЛ, М., 1962.)

Smith R. A., Wave Mechanics of Crystalline Solids, Wiley, New York, 1961. В этих книгах содержится также применение бозе-статистики к фононам (квантованным колебаниям решетки).

Применение бозе-статистики к фотонам можно найти, например, в книгах

Planck M., Wärmestrahlung, Berlin, 1913 (английский перевод: *Theory of Heat Radiation*; перепечатка: Dover, New York, 1959).

Landsberg P. T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, Wiley Interscience, New York, 1961.

Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. (см. библиографию к гл. 4).

Краткое, но полное рассмотрение идеальных вырожденных газов, включающее релятивистские эффекты (с применением к теории белых карликов) можно найти в работе

Chandrasekhar S., An Introduction to the Study of Stellar Structure, Univ. Chicago Press, 1939 (перепечатка: Dover, New York, 1958). (Имеется перевод: *С. Чандraseкар*, Введение в учение о строении звезд, ИЛ, М., 1948.) Простое и ясное изложение проблемы лазерного термоядерного синтеза см. в статье

Nuckolls J. H., Emmett J., Wood L., Physics Today, p. 46 (aug. 1973); см. также следующие статьи:

Briegkner K., Jorna S., Rev. Mod. Phys., 46, 2, 325 (1974).

Nuckolls J. H., в книге Plasma Interaction, vol. 3, Plenum Press, New York, 1974.

Mason R., Morse R., Physics of Fluids, 17, 474 (1974), 18, 814 (1975).

* Белоконь В. А., ДАН СССР, 222, 575 (1975); Письма в ЖТФ, 1, 824 (1975).

*Белоконь В. А., Ильинский Ю. А., Хохлов Р. В., Письма в ЖЭТФ, 24, 569 (1976).

СЛАБОНЕИДЕАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ

6.1. Разложение в ряды по теории возмущений в статистической механике

Идеальные системы, рассмотренные в гл. 5, представляют интерес постольку, поскольку это простейшие из систем, которые могут изучаться в статистической механике. Они важны с теоретической точки зрения, так как для них можно явным образом провести все вычисления и таким образом проверить основные постулаты статистической механики. По этой причине они представляют собой как бы эталоны, с которыми можно сравнивать более сложные системы.

С другой стороны, идеальные системы не обладают некоторыми из наиболее важных свойств реальных систем. Мы отмечали, в частности, что в подобных системах отсутствует внутренний механизм, который мог бы перевести их в состояние равновесия. Кроме того, с практической точки зрения любое исследование реальных газов, жидкостей или твердых тел показывает, что их поведение в общем случае совершенно отлично от поведения идеальных систем. Их свойства можно понять, лишь вводя в рассмотрение *межмолекулярные взаимодействия*.

Таким образом, центральная задача статистической механики заключается в изучении систем взаимодействующих друг с другом частиц. Эта проблема невероятно сложна. Подобные проблемы уже не удается решить точно, за исключением очень немногих упрощенных случаев. Нужно, следовательно, разработать *приближенные методы*, пригодные для изучения различных конкретных систем.

Чтобы осуществить эту идею, рассмотрим классическую систему¹⁾ N точечных частиц, заключенных в объем \mathcal{V} в отсутствие внешнего поля. Соответствующий гамильтониан описывается выражением (2.4.1) (с $H^F = 0$); смысл входящих в него членов раскрывается формулами (2.4.2) — (2.4.10). Представим гамильтониан в виде

$$H = H^0 + \lambda H'. \quad (6.1.1)$$

¹⁾ Развитые здесь методы можно обобщить также и на квантовые системы, но за счет квантовой статистики они становятся гораздо более сложными. В настоящей книге мы не будем рассматривать квантовый неидеальный газ (см., однако, литературу в конце главы).

Мы ввели здесь безразмерный параметр λ главным образом для того, чтобы следить за порядком величины члена H' по сравнению с H^0 .

Обычный метод изучения равновесных свойств состоит в вычислении статистической суммы $Z(T, \mathcal{V}, N)$. Для классической системы с гамильтонианом (6.1.1) выражение для статистической суммы находим из (4.3.26):

$$Z = h^{-3N} (N!)^{-1} \int d^N p d^N q e^{-\beta H^0} e^{-\beta \lambda H'}. \quad (6.1.2)$$

Мы видим, что подынтегральное выражение представляет собой произведение множителя $\exp(-\beta H^0)$, который зависит только от импульсов, и множителя $\exp(-\beta \lambda H')$, зависящего лишь от координат. Поэтому выражение для Z факторизуется следующим образом:

$$Z = Z_{\text{ид}} Q, \quad (6.1.3)$$

где $Z_{\text{ид}}$ есть просто статистическая сумма идеального больцмановского газа, подробно изученная в разд. 5.2 [формула (5.2.20)]:

$$Z_{\text{ид}} = h^{-3N} (N!)^{-1} \mathcal{V}^N \int d^N p \exp(-\beta H^0) = (N!)^{-1} \mathcal{V}^N \Lambda^{3N}. \quad (6.1.4)$$

Оставшийся нетривиальный сомножитель Q называется *конфигурационным интегралом*:

$$Q(T, \mathcal{V}, N) = \mathcal{V}^{-N} \int d^N q \exp(-\beta \lambda H'). \quad (6.1.5)$$

Понятие конфигурационного интеграла играет центральную роль в равновесной статистической механике взаимодействующих систем. Отклонения термодинамических свойств от идеальных могут быть получены с помощью очевидного соотношения

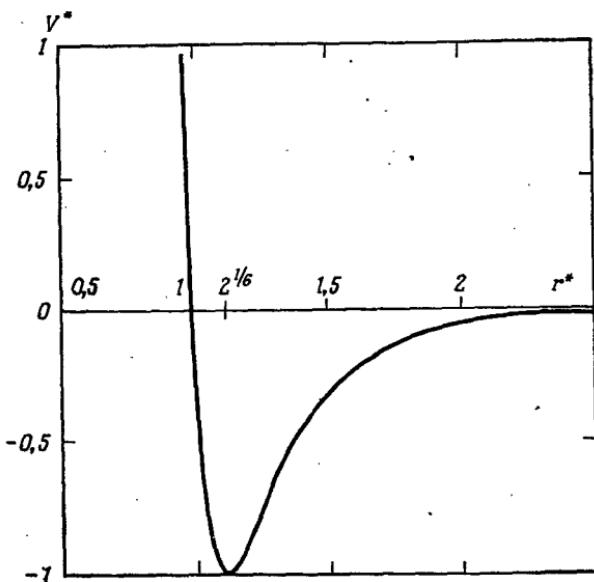
$$A(T, \mathcal{V}, N) = A_{\text{ид}}(T, \mathcal{V}, N) + A_c(T, |\mathcal{V}|, N), \quad (6.1.6)$$

где $A_{\text{ид}}(T, \mathcal{V}, N)$ — свободная энергия идеального газа с теми же значениями T, \mathcal{V}, N , как и у реального газа, а *конфигурационная часть свободной энергии* задается выражением

$$A_c(T, |\mathcal{V}|, N) = -k_B T \ln Q(T, |\mathcal{V}|, N). \quad (6.1.7)$$

Системы, у которых вклад гамильтониана взаимодействия $\lambda H'$ в термодинамические характеристики мал по сравнению с вкладом H^0 , называются *системами со слабым взаимодействием*. В этом случае мы можем формально разложить физические величины в ряды по степеням λ . Если G — одна из таких величин (например, конфигурационный интеграл Q , свободная энергия A или давление P), мы записываем

$$G(\lambda) = \sum_{p=0}^{\infty} G_p \lambda^p. \quad (6.1.8)$$



Фиг. 6.1.1. Потенциал Леннарда-Джонса (6—12), формула (6.1.9), в при-
ведении виде: $V^* = V/\epsilon$, $r^* = r/\sigma$.

Коэффициент G_p представляет собой произведение из p сомножи-
телей H' [см., например, (6.2.1)]. Мы разработаем методы, с помо-
щью которых коэффициенты G_p могут быть определены явно, т. е.
построим теорию возмущений для статистической механики. Она
является основным методом, используемым как в равновесных,
так и в неравновесных задачах.

Разложение (6.1.8) носит чисто формальный характер, так как
мы ничего не сказали о свойствах его сходимости. Следует, однако,
иметь в виду, что, строго говоря, в природе не существует газовых
систем со слабым взаимодействием. Действительно, рассмотрим
важный и весьма типичный пример. Пусть гамильтониан взаимо-
действия представляет собой сумму парных потенциалов $V(r_{jn})$,
т. е. описывается выражениями (2.4.4) и (2.4.5). Форма этого
потенциала имеет решающее значение для определения свойств
конфигурационного интеграла $Q(T, \mathcal{V}, N)$ (см. также разд. 4.7). Для
описания взаимодействия электрически нейтральных и непо-
лярных молекул широко используется *потенциал Леннарда-
Джонса* (или потенциал 6—12) (фиг. 6.1.1), который подробно
обсуждается ниже. Он имеет следующий вид:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (6.1.9)$$

Потенциал зависит от двух параметров: ε (имеющего размерность энергии) и σ (размерность длины). Член r^{-6} может быть получен из квантовой механики (дисперсионный закон Лондона). Член r^{-12} не имеет столь надежного обоснования, однако он представляет собой хорошее и простое приближение. Потенциальная кривая имеет минимум в точке с координатами $(-\varepsilon)$ и $2^{1/6}\sigma^4$ ¹⁾. Потенциал отражает суперпозицию двух эффектов. Член, пропорциональный (r^{-6}), учитывает силы притяжения. Он преобладает на больших расстояниях и стремится к нулю, когда $r \rightarrow \infty$. Второй член, пропорциональный (r^{-12}), описывает отталкивание. Он преобладает на малых расстояниях и обуславливает наличие круто поднимающейся части кривой: при $r \rightarrow 0$ потенциал быстро стремится к бесконечности. Этот член отражает то обстоятельство, что частицы имеют конечные размеры и непроницаемы друг для друга. Очевидно, что, даже если величина ε мала по сравнению с $k_B T$, отталкивательную часть потенциала нельзя считать малой. Таким образом, во всех задачах, в которых отталкивательное ядро играет важную роль, приближение слабого взаимодействия не справедливо.

В задаче, однако, могут быть другие малые параметры. При изучении свойств газов, например, плотность n , очевидно, является малым параметром. В общем случае подобные неидеальные системы называются *разреженными системами* и для них можно рассмотреть возможность разложения по степеням n .

Мы увидим, что наше основное λ -разложение полезно и в данном случае. Действительно, теперь имеются два параметра λ и n ; следовательно, разложение (6.1.8) может быть записано в более развернутом виде

$$G(\lambda, n) = \sum_{p=0}^{\infty} G_p(n) \lambda^p. \quad (6.1.10)$$

Из-за вида потенциала взаимодействия коэффициенты G_p оказываются расходящимися. Тем не менее формально мы можем разложить $G(\lambda, n)$ также и по n :

$$G(\lambda, n) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} G_{pr} n^r \lambda^p. \quad (6.1.11)$$

Перегруппируем теперь члены ряда следующим образом: для каждой степени n соберем все степени λ и просуммируем частичный ряд. В результате получим

$$G(\lambda, n) = \sum_{r=0}^{\infty} \bar{G}_r(\lambda) n^r. \quad (6.1.12)$$

Оказывается, что во многих случаях, представляющих реальный

¹⁾ σ — значение r , при котором потенциал равен нулю: $V(\sigma) = 0$.

интерес, новый ряд (6.1.12) сходится по крайней мере для не слишком больших плотностей n . Хотя результат (6.1.12) можно также получить непосредственно, подобные процедуры перегруппировки играют важную роль в современной статистической механике (особенно в неравновесных задачах).

Имеется и третий стандартный случай слабонеидеальных систем. Типичным примером могут служить *кулоновские взаимодействия* в плазме или в растворах электролитов. Взаимодействия здесь действительно являются слабыми¹⁾, но все же оказывается, что разложения как по степеням λ (6.1.8), так и по степеням n (6.1.12) расходятся. Это объясняется тем, что взаимодействия ослабевают (на больших расстояниях) слишком медленно. Другими словами, трудность заключается в *дальнодействующем* характере сил взаимодействия. И в этом случае, как будет показано, процедура перегруппировки дает возможность справиться с проблемой. Здесь, однако, используются более тонкие, нежели в предыдущем случае, идеи.

Прежде чем переходить к изложению этих идей, предупредим читателя относительно метода, принятого в настоящей главе. Мы преднамеренно решили вести изложение весьма простым и нестрогим образом. Многие свойства приводятся без доказательств, поскольку их можно легко найти в ряде стандартных учебников. С другой стороны, комбинаторная математика и диаграммная техника, используемые в более строгих доказательствах, весьма сложны. Основные физические идеи и математические приемы могут оказаться скрытыми за фасадом обозначений. Поэтому мы надеемся, что принятое здесь упрощенное изложение послужит достаточно полным введением в предмет и облегчит заинтересованному читателю дальнейшее его изучение.

6.2. λ -разложение конфигурационного интеграла

Предположим теперь, что имеется газ со *слабым взаимодействием*. Другими словами, мы предполагаем, что в среднем $\lambda N' \ll \ll k_B T$. Мы можем тогда формально разложить экспоненту в подынтегральном выражении в формуле (6.1.5); в результате получаем [используя (2.4.4)]

$$Q = \mathcal{V}^{-N} \int d^N q \sum_{b=0}^{\infty} (b!)^{-1} (-\lambda \beta)^b \left(\sum_{i < j} V_{ij} \right)^b. \quad (6.2.1)$$

С другой стороны, мы можем разложить каждую степень потен-

¹⁾ Если предположить, что в рассматриваемой области твердая сердцевина не играет существенной роли.

циала с помощью формулы полинома

$$\left(\sum_{i>j} \sum V_{ij} \right)^b = \sum_{m_1} \dots \sum_{m_B} \frac{b!}{m_1! m_2! \dots m_B!} V_{kl}^{m_1} V_{mp}^{m_2} \dots V_{tu}^{m_b}, \quad (6.2.2)$$

$$\sum_{s=1}^B m_s = b$$

где число сомножителей в произведении V -членов в правой части, равное $B = \frac{1}{2}N(N - 1)$, соответствует числу всевозможных пар, которые можно составить из N частиц.

Формулы (6.2.1), (6.2.2) в принципе дают требуемое разложение. Однако в таком виде они недостаточно наглядны и, безусловно, не пригодны для численных расчетов. Проведем теперь более глубокий анализ, что даст нам возможность значительно упростить полученное разложение.

Заметим сначала, что, хотя в принципе мы имеем в (6.2.2) $\frac{1}{2}N(N - 1)$ сомножителей V_{jn} , большинство показателей m_s (для любого низкого порядка b) равно нулю, так как они ограничены условием $\sum m_s = b$. Следовательно, мы имеем *самое большое* b пар, фактически дающих вклад в член порядка λ^b в формуле (6.2.2). С другой стороны, отличные от нуля показатели распределены всеми возможными способами по всем парам, т. е. наряду, скажем, с членом $V_{12}^4 V_{34}$ имеются также члены $V_{34}^4 V_{56}$, $V_{12}^4 V_{89}$ и т. д. Все эти члены имеют один и тот же полиномиальный коэффициент.

Отметим теперь, что, хотя в данном сомножителе V_{ij} индексы не могут повторяться (например, в разложении нет члена V_{11}), ничто не препятствует повторению индексов в различных сомножителях V_{ij} (например, $V_{12} V_{23} V_{24}^4$). Убедимся, далее, в том, что многие члены дают одинаковые вклады в статистическую сумму. Действительно, если подставить (6.2.2) в (6.2.1), то все индексы становятся немыми переменными интегрирования. В результате имеем, например, в четвертом порядке

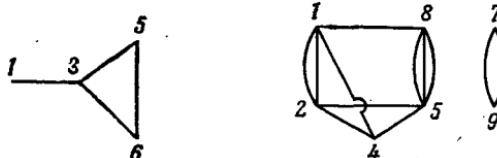
$$\int d^N q V_{12}^4 = \int d^N q V_{13}^4 = \int d^N q V_{18}^4 = \dots = \mathcal{V}^{N-1} \int d\mathbf{r} V^4(\mathbf{r}). \quad (6.2.3)$$

Следовательно, значение интеграла определяется только тем, что мы имеем четвертую степень сомножителя V_{ij} , и не зависит от конкретных значений i, j . Подобным образом

$$\int d^N q V_{12} V_{23} V_{24} = \int d^N q V_{13} V_{36} V_{39} = \dots . \quad (6.2.4)$$

Единственным важным свойством здесь является наличие трех сомножителей V_{ij} , имеющих один (и только один) общий индекс частицы. Еще раз отметим, что в каждой группе полиномиальные коэффициенты одинаковы для всех «эквивалентных» членов.

$$\begin{array}{c} V_{13}V_{35}V_{36}V_{56} \\ b=4 \\ m_{ij}=1 \text{ для всех } (ij) \\ p=4 \end{array} \quad \begin{array}{c} V_{12}^2 V_{14}V_{18}V_{24}V_{25}V_{45}V_{58}V_{79} \\ b=12 \\ m_{12}=2, m_{58}=3, m_{79}=2 \\ m_{ij}=1, (ij) \neq (12), (58), (79) \end{array}$$



Фиг. 6.2.1. Две диаграммы с обозначенными индексами, соответствующие им произведения и их характеристики.

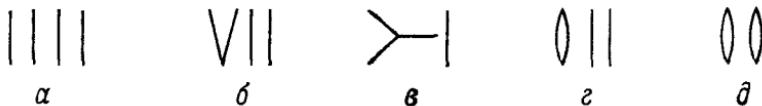
После этих предварительных замечаний перейдем к разработке метода, позволяющего значительно упростить разложение (6.2.1), (6.2.2). Он основан на следующем простом диаграммном представлении. Рассмотрим определенный член порядка b в правой части соотношения (6.2.2). С каждым сомножителем $V_{ij}^{m_s}$, для которого $m_s \neq 0$, мы связываем совокупность $m_s = m_{ij}$ линий (или «связей»), соединяющих две точки (или «вершины»), обозначаемые индексами i и j . Полученная в результате фигура называется **диаграммой с обозначенными индексами**. Некоторые примеры приведены на фиг. 6.2.1. Каждой диаграмме соответствуют следующие важные числа:

- число связей b ,
- кратность каждой связи m_{ij} ,
- число вершин p .

Как отмечалось выше, после того как данное произведение (соответствующее диаграмме с обозначенными индексами) проинтегрировано по всем координатам q , результат представляет собой число, которое зависит уже не от самих индексов, а от соотношений между ними. Естественно поэтому сгруппировать вместе все диаграммы с обозначенными индексами, соответствующие одному и тому же интегралу, дающему вклад в Q . Совокупность всех b -связных диаграмм с обозначенными индексами, соответствующих одному и тому же интегралу $\bar{J}(\Delta_b)$, мы назовем **классом** Δ_b . Вычисление статистической суммы теперь сводится к следующим операциям:

A. Выявляем все различные классы Δ_b для данного порядка b и вычисляем соответствующий интеграл $\bar{J}(\Delta_b)$.

B. Определяем число $C(\Delta_b)$ различных диаграмм с обозначенными индексами, принадлежащих классу Δ_b .



Фиг. 6.2.2. Примеры диаграмм без обозначения индексов, характеризующих определенные классы для $b = 4$.

В. Определяем общий полиномиальный коэффициент $M(\Delta_b)$, соответствующий диаграммам класса Δ_b .

Г. Тогда конфигурационный интеграл выражается в виде

$$Q = \sum_{b=0}^{\infty} (bl)^{-1} (-\lambda\beta)^b \mu_b, \quad (6.2.5)$$

где

$$\mu_b = \sum_{\Delta_b} M(\Delta_b) C(\Delta_b) \bar{J}(\Delta_b). \quad (6.2.6)$$

Оказывается, что для каждого порядка b имеется конечное и (относительно) малое число классов. Поэтому, если напишут программу удастся выполнить, то она позволит получить гораздо более простое представление конфигурационного интеграла Q по сравнению с формулами (6.2.1), (6.2.2). Приступим теперь к выполнению нашей программы.

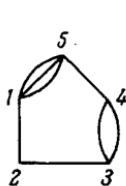
Этап А. Как указывалось выше, класс Δ_b характеризуется определенным типом взаимосвязей между индексами диаграммы вне зависимости от конкретных значений индексов. Таким образом, среди членов порядка b в формуле (6.2.2) мы должны выделить и сгруппировать в отдельные классы все члены, обладающие общим для всех них одним из следующих свойств:

1. Все индексы частиц различны.
2. Имеется один общий индекс у двух сомножителей V_{ij} .
3. Имеется один общий индекс у трех сомножителей V_{ij} .
4. Имеются два общих индекса у двух сомножителей V_{ij} .
5. Имеется один общий индекс у двух сомножителей V_{ij} и другой общий индекс у двух других сомножителей V_{ij} и т. д.

Рассмотрим теперь эту задачу, обращаясь к диаграммам, изображенным на фиг. 6.2.2 для случая $b = 4$. Очевидно, что все диаграммы с обозначенными индексами, имеющие форму, показанную на фиг. 6.2.2, *a*, и отличающиеся друг от друга только индексами своих вершин, удовлетворяют критерию 1. Более того, это единственно возможные диаграммы, которые удовлетворяют указанному критерию. Подобное же утверждение справедливо для критериев 2—5. Следовательно, мы приходим к выводу, что *данный класс Δ_b однозначно характеризуется диаграммой без обозначения индексов с b связями*.

$$V_{12} V_{23} V_{34}^2 V_{45} V_{15}^3$$

$$\int d^N \mathbf{q} V_{12} V_{23} V_{34}^2 V_{45} V_{15}^3$$



Фиг. 6.2.3. Диаграммы с обозначением и без обозначения индексов.

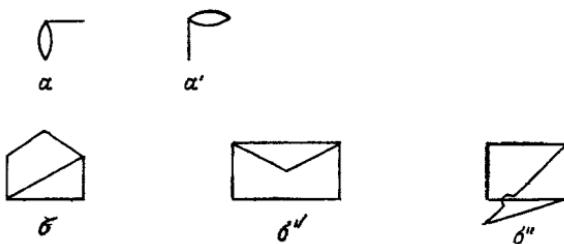
Резюмируем это важное утверждение:

Каждое индивидуальное произведение в (6.2.2) соответствует диаграмме с обозначением индексов.

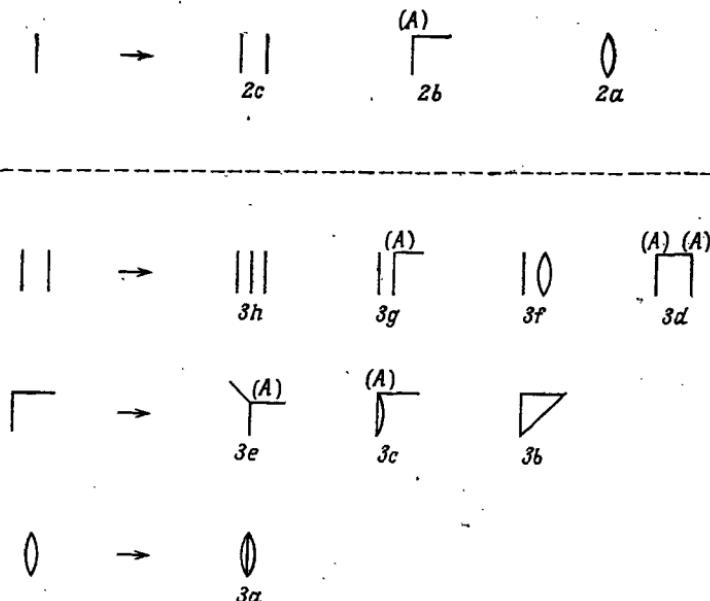
Каждый интеграл от индивидуального произведения соответствует диаграмме без обозначения индексов (фиг. 6.2.3).

Этап А можно теперь свести к геометрической задаче: Выявить все возможные топологически различные диаграммы без обозначения индексов, которые могут быть построены из b связей. Две диаграммы по определению являются топологически эквивалентными, если они имеют одинаковое число связей и вершин, а также одинаковую кратность связей и если они могут быть наложены друг на друга путем такого непрерывного перемещения их вершин в плоскости, при котором связи (рассматриваемые как идеально растяжимые) всегда остаются присоединенными к одним и тем же вершинам. При таком перемещении может оказаться, что связь будет пересечена вершиной, но такую точку пересечения не следует рассматривать как новую вершину. На фиг. 6.2.4 показаны некоторые примеры топологически эквивалентных диаграмм.

Легко разработать систематический способ построения всех диаграмм различных классов. В первом порядке ($b = 1$), очевидно, имеется только один класс, представленный простой связью двух точек. Чтобы получить все возможные различные диаграммы



Фиг. 6.2.4. Примеры топологически эквивалентных диаграмм без обозначения индексов.



Фиг. 6.2.5. Построение всех диаграмм без обозначения индексов порядка b из диаграмм порядка $b - 1$.

Узлы обозначены буквой (A). Нумерация диаграмм соответствует табл. 6.2.1.

порядка $b = 2$, к диаграмме порядка 1 добавляют дополнительную линию всеми возможными способами, т. е.

- линия добавляется к исходной диаграмме без каких-либо соединений;
- линия последовательно присоединяется одним концом к каждой вершине исходной диаграммы;
- линия присоединяется двумя своими концами ко всем возможным парам вершин исходной диаграммы.

Из числа всех диаграмм, полученных таким образом, исключают все повторяющиеся диаграммы, учитывая каждую топологически отличную диаграмму лишь один раз.

Для построения всех диаграмм порядка $b = 3$ производят операции «а» — «в», исходя из каждой диаграммы порядка 2 (фиг. 6.2.5). Повторяя операции подобным же образом, легко получить все различные диаграммы.

Прежде чем переходить к дальнейшему изложению, сделаем несколько замечаний относительно характера полученных таким образом диаграмм. Мы видим, что число вершин у диаграмм данного порядка b может меняться от 2 до $2b$. Можно разделить различные диаграммы на три категории. *Несвязанными диаграммами* называются диаграммы, образованные из двух или более частей,

не имеющих общей частицы (например, $2c$, $3f$, $3g$, $3h$). Все другие являются *связанными*. Эти диаграммы в свою очередь подразделяются на два типа. Такие диаграммы, как $2b$, $3c$, $3d$, $3e$, имеют по крайней мере один *узел* (articulation point) (на фиг. 6.2.5 они обозначены буквой A). Узлом мы называем точку, обладающую тем свойством, что, если разрезать сходящиеся в ней связи, то диаграмма распадается на несвязанные части. Диаграммы, имеющие по крайней мере один узел, называются *приводимо связанными диаграммами*. Диаграммы, не имеющие узла ($2a$, $3a$, $3b$), называются *неприводимо связанными* или просто *неприводимыми*.

Этим методом мы выявили все классы в каждом порядке. Нетрудно найти вклад индивидуального члена класса в конфигурационный интеграл. Сначала перенумеруем вершины произвольными числами, например, первыми числами натурального ряда в произвольном порядке. Затем диаграмме сопоставляем интеграл. Например, диаграмма $3c$ дает интеграл

$$\bar{J}_{3c} = \mathcal{V}^{-N} \int d^N q V_{12}^2 V_{23} = \mathcal{V}^{-3} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V^2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) V(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3), \quad (6.2.7)$$

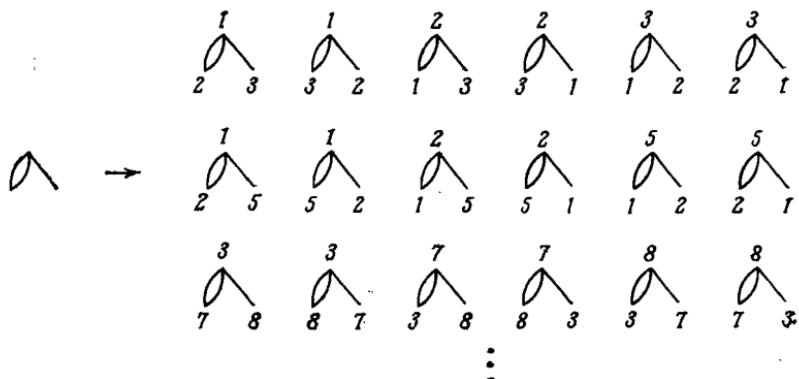
где использовано обозначение $V^n(r)$ для $[V(r)]^n$. Можно видеть, что остающийся интеграл в правой части пропорционален объему; действительно, так как множители V зависят лишь от разностей векторов \mathbf{q} , можно перейти к переменным \mathbf{q}_1 , $\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1 = \mathbf{r}_{12}$, $\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_2 = \mathbf{r}_{32}$. Тогда интегрирование по $d\mathbf{q}_1$ дает дополнительный множитель \mathcal{V} . (Проблема зависимости от объема будет более подробно обсуждаться ниже.) Таким образом,

$$\bar{J}_{3c} = \mathcal{V}^{-2} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{32} V^2(r_{12}) V(r_{32}). \quad (6.2.8)$$

Мы видим, что интеграл распадается на произведение двух сомножителей, соответствующих двум частям диаграммы, сходящимся в узле. Это является общим свойством *приводимо связанных и несвязанных* диаграмм: они соответствуют *факторизованным интегралам*. Как будет показано ниже, последнее обстоятельство очень важно.

Для последующего рассмотрения полезно записать интегралы в фурье-представлении. Это нетрудно сделать, подставляя выражения (2.4.8) в формулу (6.2.8):

$$\begin{aligned} \bar{J}_{3c} &= \mathcal{V}^{-2} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{32} \int dk dk' dk'' \tilde{V}_k \tilde{V}_{k'} \tilde{V}_{k''} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{12}} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_{12}} e^{i\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}_{23}} = \\ &= \mathcal{V}^{-2} \int dk dk' dk'' \tilde{V}_k \tilde{V}_{k'} \tilde{V}_{k''} 8\pi^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') 8\pi^3 \delta(\mathbf{k}'') = \\ &= \mathcal{V}^{-2} (8\pi^3)^2 \int dk \tilde{V}_k \tilde{V}_{-\mathbf{k}} \tilde{V}_0 = \mathcal{V}^{-2} (8\pi^3)^2 \tilde{V}_0 \int dk \tilde{V}_k^2, \end{aligned} \quad (6.2.9)$$



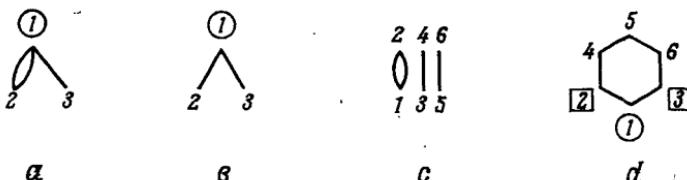
Фиг. 6.2.6. Несколько возможных способов обозначения диаграммы.

где мы использовали свойство (2.4.10). Мы снова видим, что вклад разбивается на произведение члена \tilde{V}_0 (соответствующего одинарной связи) и интеграла от \tilde{V}_k^2 (соответствующего двойной связи).

Этап Б. Определим теперь коэффициент $C(\Delta_b)$ в выражении (6.2.6). Для этого подсчитаем число диаграмм с обозначенными индексами, соответствующих диаграмме без обозначения индексов, характеризующей класс Δ_b . Другими словами, мы должны сосчитать, сколькими способами данная диаграмма без индексов может быть обозначена с помощью индексов, выбранных в виде набора $1, 2, 3, \dots, N$. Пример, приведенный на фиг. 6.2.6, подсказывает метод решения, состоящий из двух этапов. Рассматривая диаграмму с p вершинами, сначала выбираем набор p индексов среди N имеющихся индексов. Это можно сделать P возможными способами, где

$$P(\Delta_b) = \frac{|N|!}{p!(N-p)!}; \quad (6.2.10)$$

P есть число рядов на фиг. 6.2.6. В каждом ряду на диаграмме с p вершинами записываем все возможные различные обозначения, используя p данных индексов. Пусть $S(\Delta_b)$ — число различных диаграмм с обозначенными индексами, получаемых, таким образом, путем перестановки индексов между вершинами. Так как численное значение индексов несущественно для наших рассуждений, мы можем выбрать в качестве их p первых натуральных чисел (первый ряд на фиг. 6.2.6). Две диаграммы с обозначенными индексами эквивалентны, если они содержат одинаковое число связей между одинаково обозначенными вершинами. Следовательно, две эквивалентно обозначенные диаграммы соответствуют одному и тому же произведению в выражении (6.2.2). Определение

Фиг. 6.2.7. Примеры вычисления $S(\Delta_b)$.

числа $S(\Delta_b)$ представляет собой трудную проблему: для произвольной диаграммы без индексов Δ_b его значение неизвестно. Значение $S(\Delta_b)$ сильно зависит от симметрии диаграммы. Хотя общего метода его определения не существует, в случае диаграмм низкого порядка оно может быть найдено с помощью элементарных рассуждений. Проиллюстрируем их несколькими простыми примерами, приведенными на фиг. 6.2.7.

Диаграмма а. Фиксируем индекс 1 у средней вершины; тогда имеются две возможности для обозначения двух оставшихся вершин. Следовательно, величина $S(\Delta_a)$ равна удвоенному числу используемых индексов (которые могут быть фиксированы у средней вершины): $S(\Delta_a) = 2 \times 3 = 6$ (см. фиг. 6.2.6).

Диаграмма б. Мы можем провести те же рассуждения, что и выше, но теперь обозначения 213 и 312 эквивалентны. Следовательно, число различных диаграмм с обозначенными индексами равно только половине числа, полученного в предыдущем примере: $S(\Delta_b) = 3$. Этот пример показывает, что из числа сходных диаграмм без индексов меньшим значением $S(\Delta_b)$ соответствует диаграмма с более симметричными элементами.

Диаграмма с. Первую пару 12 можно выбрать ${}^1/{}_2 (6 \times 5)$ способами. Следующую пару можно выбрать ${}^1/{}_2 (4 \times 3)$ способами и третью пару ${}^1/{}_2 (2 \times 1)$ способами. Но две последние пары эквивалентны; следовательно, мы должны разделить произведение этих трех чисел на число перестановок всех пар, т. е. на $2!$ Следовательно,

$$S(\Delta_c) = \frac{{}^1/{}_2 (6 \times 5) {}^1/{}_2 (4 \times 3) {}^1/{}_2 (2 \times 1)}{2!} = \frac{6!}{2^4} = 45.$$

Диаграмма д. Фиксируем индекс 1 у какой-либо вершины, затем отметим индексами 2 и 3 вершины, примыкающие к первой. Остающиеся индексы могут быть распределены $3!$ способами по трем оставшимся вершинам. Перестановка индексов 2 и 3 не дает какой-либо новой диаграммы. Следовательно, число диаграмм с фиксированным индексом 1 равно числу $3!$, умноженному на число пар, составленных из 5 частиц. Если начать не с частицы 1, а с какой-нибудь другой частицы, то мы не получим новой диаграммы. (Это эквивалентно повороту диаграммы на некоторый

Таблица 6.2.1

Вклады диаграмм в разложение конфигурационного интеграла Q^*

Номер	Диаграмма	\mathbb{H}	\mathbb{H}_L	\mathbb{H}_R	\mathbb{S}	\mathbb{S}_L	\mathbb{S}_R	Вклад	Значение интеграла
1a	—	H	1	1	$\frac{N(N-1)}{2}$			$-\lambda \frac{\beta}{1!} \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{\eta^{(2)}} J_{1a}$	$J_{1a} = \eta^{(2)-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{12} = 8\pi^3 \tilde{V}_0$
2a		H	1	1	$\frac{N(N-1)}{2}$			$\lambda^2 \frac{\beta^2}{2!} \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{\eta^{(2)}} J_{2a}$	$J_{2a} = \eta^{(2)-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{12} = 8\pi^3 \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}}^2$
2b		HC	2	3	$\frac{N!}{3!(N-3)!}$			$\lambda^2 \frac{\beta^2}{2!} \frac{N(N-1)(N-2)}{\eta^{(2)3}} J_{2b}$	$J_{2b} = J_{1a}^2$
2c		HC	2	3	$\frac{N!}{4!(N-4)!}$			$\lambda^2 \frac{\beta^2}{2!} \frac{1}{4} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{\eta^{(2)2}} J_{2c}$	$J_{2c} = J_{1a}^2$
3a		H	1	1	$\frac{N(N-1)}{2}$			$-\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{\eta^{(2)}} J_{3a}$	$J_{3a} = \eta^{(2)-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{12}^3 = 8\pi^3 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}$
3b		H	6	4	$\frac{N!}{3!(N-3)!}$			$-\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{N(N-1)(N-2)}{\eta^{(2)2}} J_{3b}$	$J_{3b} = \eta^{(2)-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V_{12} V_{23} V_{31} = (8\pi^3)^3 \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}}^3$



$$3c \quad \int \text{HC} \quad 3 \quad 6 \quad \frac{N!}{3!(N-3)!} \quad -\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{3}{N(N-1)(N-2)} J_{3e} \quad J_{3e} = J_{2a} J_{1a}$$



$$3d \quad \int \text{HC} \quad 6 \quad 12 \quad \frac{N!}{4!(N-4)!} \quad -\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{3}{N(N-1)(N-2)} J_{3d} \quad J_{3d} = J_{1a}^3$$



$$3e \quad \lambda \quad \int \text{HC} \quad 6 \quad 4 \quad \frac{N!}{4!(N-4)!} \quad -\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{q^{28}} J_{3e} \quad J_{3e} = J_{1a}^3$$



$$3f \quad 0 \quad | \quad \text{HC} \quad 3 \quad 6 \quad \frac{N!}{4!(N-4)!} \quad -\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{3}{N(N-1)} J_{3f} \quad J_{3f} = J_{2a} J_{1a}$$



$$3g \quad \int \text{HC} \quad 6 \quad 30 \quad \frac{N!}{5!(N-5)!} \quad -\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{3}{2} \frac{N(N-1) \cdots (N-4)}{q^{28}} J_{3g} \quad J_{3g} = J_{1a}^3$$



$$3h \quad ||| \quad \text{HC} \quad 6 \quad 45 \quad \frac{N!}{6!(N-6)!} \quad -\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{4}{8} \frac{N(N-1) \cdots (N-5)}{q^{28}} J_{3h} \quad J_{3h} = J_{1a}^3$$

* Отметим, что зависимость от объема выписана явно; интегралы $J(\Delta)$ по определению не зависят от объема, см. (6.3.2).

угол.) Следовательно, $S(\Delta_d) = \frac{1}{2} (5 \times 4) \times 3! = \frac{1}{2} 5!$. В более общем случае для любого правильного b -многоугольника (или « b -кольца») имеем $S_b = \frac{1}{2} (n - 1)!$.

Этап В. Полиномиальный коэффициент $M(\Delta_b)$ в выражении (6.2.2) очень просто выражается через число связей b и кратности m_s различных связей диаграммы без обозначения индексов Δ_b :

$$M(\Delta_b) = \frac{b!}{\prod_s m_s!}. \quad (6.2.11)$$

Этап Г. Просуммируем результаты, переписав формулу (6.2.6) в виде

$$\mu_b = \sum_{\Delta_b} \frac{b!}{\prod_s m_s!} \frac{N!}{p!(N-p)!} S(\Delta_b) \bar{J}(\Delta_b). \quad (6.2.12)$$

Суммирование проводится по *всем различным диаграммам без обозначения индексов с b связями*. Это выражение дает решение проблемы разложения конфигурационного интеграла по степеням λ .

В табл. 6.2.1 собраны все диаграммы и их вклады до порядка $b = 3$ включительно. Диаграммы классифицированы в соответствии с их типом: неприводимые (Н), приводимо связанные (ПС) или несвязанные (НС). Снова обращаем внимание на факторизацию приводимо связанных и несвязанных диаграмм; важная роль этого обстоятельства выявится в следующем разделе.

6.3. λ -разложение свободной энергии

Рассмотрим теперь важную задачу о поведении в термодинамическом пределе ряда, полученного в разд. 6.2. Исследуем зависимость членов этого ряда от объема и числа частиц.

Заметим прежде всего, что зависимость от объема появляется в результате интегрирования по q . Поэтому снова обратимся к интегралу, соответствующему диаграмме 3с [формулы (6.2.7), (6.2.8)]:

$$\bar{J}_{3c} = \mathcal{V}^{-3} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V_{12}^2 V_{23} = \mathcal{V}^{-3} \mathcal{V} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} V_{12}^2 V_{23}. \quad (6.3.1)$$

На первом этапе вычисления мы получили тривиальный множитель \mathcal{V}^{-p} , проинтегрировав по переменным частиц, явно не содержащихся на диаграмме. Оставшийся интеграл пропорционален объему. Действительно, мы можем считать, что три частицы 123 образуют реальную группу, или *кластер*. Затем мы переходим к переменным частицы 1 и относительным переменным $\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{23}$. Если потенциал ведет себя достаточно хорошо для того, чтобы интеграл сходился, то интегрирование по r_{ij} фактически будет

производиться не по всему объему, а по гораздо меньшей области с размерами порядка радиуса взаимодействия r_0 . Действительно, при $r > r_0$ подынтегральное выражение пренебрежимо мало.

В двойном интеграле условие $r < r_0$ должно быть выполнено как для r_{12} , так и для r_{23} , что еще больше ограничивает объем интегрирования. Частица 1 может двигаться свободно повсюду внутри объема, следовательно, интегрирование по q_1 дает множитель \mathcal{V} . В этом движении, однако, частица 1 «увлекает» две другие частицы, которые, так сказать, «склеиваются». Таким образом, интеграл (6.3.1) зависит от объема как $\mathcal{V}^{-2} = \mathcal{V}^{-(p-1)}$.

С другой стороны, если мы рассмотрим сходную, но несвязанную диаграмму, например $3f$, то

$$\bar{J}_{3f} = \mathcal{V}^{-4} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 d\mathbf{q}_4 V_{12}^2 V_{34} = \mathcal{V}^{-4} \mathcal{V} \int d\mathbf{r}_{12} V_{12}^2 \mathcal{V} \int d\mathbf{r}_{34} V_{34}.$$

Четырехкратный интеграл, полученный на первом этапе, теперь пропорционален \mathcal{V}^2 , так как несвязанная диаграмма описывает два кластера, которые могут двигаться свободно через объем. Для более общего случая из проведенных рассуждений следует, что диаграмма с p вершинами, состоящая из c связанных частей, зависит от объема следующим образом ¹⁾:

$$\bar{J}(\Delta_b) = \mathcal{V}^{-(p-c)} J(\Delta_b), \quad (6.3.2)$$

где $J(\Delta_b)$ не зависит от объема.

Изучим теперь зависимость от числа частиц N . Она входит через множитель $P(\Delta_b)$, определяемый выражением (6.2.10).

Для больших N ($N \gg p$)

$$P(\Delta_b) = \frac{N!}{p!(N-p)!} = N(N-1)\dots(N-p+1) \approx N^p + O(N^{p-1}).$$

Комбинируя эти два результата, мы видим, что вклад, вносимый в Q диаграммой общего вида, дается в термодинамическом пределе ²⁾ членом следующего порядка:

$$T\text{-lim } Q_\Delta \sim N^p \mathcal{V}^{-p+c} = N^c n^{p-c}. \quad (6.3.3)$$

Следовательно, разные члены в λ -разложении конфигурационного интеграла Q ведут себя различным образом в термодинамическом пределе: все они расходятся пропорционально числу N , взятому в степени, определяемой связанностью соответствующих диаграмм. Вследствие такой неоднородности в этом пределе нельзя приписать Q какой-либо смысл.

¹⁾ Из приведенного доказательства ясно, что это утверждение справедливо лишь для объемов, достаточно больших по сравнению с радиусом сферы взаимодействия: $\mathcal{V}^0 \gg r_0^3$.

²⁾ Заметим, что $p - c > 0$.

Однако априори ясно, что расходимость Q как функции N не приводит к каким-либо неприятностям. В самом деле, физический смысл имеет свободная энергия $A_c = -k_B T \ln Q$, а не сам конфигурационный интеграл Q . Следующая наша задача, следовательно, заключается в получении разложения для A_c и проверке того, что все члены в этом разложении пропорциональны N , как и следует ожидать для экстенсивной термодинамической величины.

Разложение свободной энергии A_c в ряд нетрудно выполнить, воспользовавшись аналогией с некоторыми основными представлениями математической статистики.

Введем формальную процедуру усреднения, обозначаемую чертой сверху (для того, чтобы отличать ее от обычного среднего по статистико-механическому ансамблю $\langle \dots \rangle$):

$$\bar{g} = \mathcal{V}^{-N} \int d^N q g(q_1, \dots, q_N). \quad (6.3.4)$$

В частности, в качестве типичных «случайных» функций (в указанном смысле) можно рассматривать различные степени полной потенциальной энергии H' [см. формулу (6.1.1)] и определить *моменты* H' следующим образом:

$$\mu_b \equiv \overline{H'^b} = \mathcal{V}^{-N} \int d^N q H'^b, \quad b = 0, 1, 2, \dots \quad (6.3.5)$$

Известный статистический метод вычисления моментов состоит во введении моментной производящей функции $\Phi(\alpha)$, определяемой следующим образом:

$$\Phi(\alpha) = \overline{\exp(\alpha H')} = \mathcal{V}^{-N} \int d^N q \exp(\alpha H'). \quad (6.3.6)$$

Очевидно, что конфигурационный интеграл Q (6.1.5) обладает точно такой же формой с $\alpha = -\beta\lambda$. Функция $\Phi(\alpha)$ «производит» моменты в том смысле, что коэффициент при $(-\beta\lambda)^b/b!$ в разложении (6.2.5) в ряд по степеням $(-\beta\lambda)$ как раз совпадает с моментом b -го порядка μ_b функции H' .

Наряду с моментной производящей функцией в статистике рассматривают *кумулянтную производящую функцию*, определяемую как $\ln \Phi(\alpha)$. Коэффициент при $\alpha^b/b!$ в разложении ее в ряд называется *кумулянтом порядка b* и обозначается символом κ_b ¹⁾. Очевидно, что $\ln \Phi(-\beta\lambda)$ есть не что иное, как $(-\beta A_c)$ — конфигурационная свободная энергия. Следовательно, можно сразу же записать ее разложение в ряд в терминах кумулянтов функции H' :

$$-\beta A_c = \ln \Phi(-\beta\lambda) = \sum_{b=1}^{\infty} \frac{(-\beta\lambda)^b}{b!} \kappa_b. \quad (6.3.7)$$

¹⁾ В русской литературе по теории вероятностей кумулянты обычно называются семиинвариантами. — Прим. ред.

Разложение (6.3.7) можно получить непосредственно из (6.2.5).

В самом деле, кумулянты κ_ν связаны с моментами μ_ν хорошо известным образом¹⁾. Приведем явные выражения для первых четырех кумулянтов:

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= \mu_1, \\ \kappa_2 &= \mu_2 - \mu_1^2, \\ \kappa_3 &= \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3, \\ \kappa_4 &= \mu_4 - 4\mu_3\mu_1 - 3\mu_2^2 + 12\mu_2\mu_1^2 - 6\mu_1^4.\end{aligned}\tag{6.3.8}$$

Теперь мы можем проверить в простейшем случае одно фундаментальное свойство. Вычислим явно кумулянт κ_2 . Из данных, приведенных в табл. 6.2.1, имеем

$$\begin{aligned}\kappa_2 &= \mu_2 - \mu_1^2 = \\ &= \left[\frac{1}{2} N(N-1) \mathcal{V}^{-1} J_{2a} + N(N-1)(N-2) \mathcal{V}^{-2} (8\pi^3 \tilde{V}_0)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} N(N-1)(N-2)(N-3) \mathcal{V}^{-2} (8\pi^3 \tilde{V}_0)^2 \right] - \\ &\quad - \frac{1}{4} [N(N-1)]^2 (\mathcal{V}^{-1} 8\pi^3 \tilde{V}_0)^2.\end{aligned}$$

Перегруппировывая члены, находим следующий коэффициент при $\mathcal{V}^{-2} (8\pi^3 \tilde{V}_0)^2$:

$$\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) N^4 + \left(1 - \frac{6}{4} + \frac{2}{4} \right) N^3 + \left(-3 + \frac{11}{4} - \frac{1}{4} \right) N^2 + \dots$$

Коэффициенты при N^4 и N^3 тождественно обращаются в нуль. Следовательно, в термодинамическом пределе коэффициент при J_{2a} имеет порядок N ; тогда при \tilde{V}_0^2 коэффициент имеет порядок единицы, т. е. пренебрежимо мал по сравнению с первым. Следовательно, благодаря компенсирующему члену μ_1^2 приводимо связанные и несвязанные диаграммы взаимно сокращаются в кумулянтах (с точностью до членов, пренебрежимо малых в термодинамическом пределе). Очевидно, что факторизацияционные свойства приводимых и несвязанных диаграмм существенны в проведенных рассуждениях. Свойство, которое обнаружено здесь во втором порядке, является совершенно общим. Мы не будем приводить формального доказательства, но предлагаем читателю проверить это свойство.

¹⁾ Общее выражение для κ_ν и явные выражения для первых 10 кумулянтов можно найти в книге: M. G. Kendall, Advanced Theory of Statistics, Vol. 1, Griffin, London, 1952. (См. также книгу: Ю. В. Прохоров, Ю. А. Розанов, Теория вероятностей, 2-е изд., «Наука», М., 1973 и цитированную там литературу.—Прим. ред.)

по крайней мере в третьем порядке. Результат можно сформулировать следующим образом:

Кумулянт b-го порядка κ_b равен сумме всех неприводимо связанных диаграмм b-го порядка (с точностью до членов порядка N^{-1}):

$$T\text{-lim } \kappa_b = \sum_{\Delta} \frac{b!}{\prod_s m_s!} N n^{p-1} S(\Delta_b) J(\Delta_b) \quad (6.3.9)$$

Комбинируя (6.3.7) и (6.3.9), получаем, что конфигурационная свободная энергия в расчете на одну частицу выражается следующим рядом:

$$-\beta a_c(T, n) = \sum_{b=1}^{\infty} \left(-\frac{\lambda}{k_B T} \right)^b C_b(n), \quad (6.3.10)$$

где

$$C_b(n) = \sum_{\Delta_b} \frac{1}{\prod_s m_s!} n^{p-1} S(\Delta_b) \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_p (\prod V_{ij})_{\Delta_b}. \quad (6.3.11)$$

Суммирование проводится по всем неприводимым диаграммам с b связями; $(\prod V_{ij})_{\Delta_b}$ представляет собой произведение сомножителей V_{ij} , связанных с диаграммой Δ_b .

Таким образом, разложение в ряд свободной энергии (6.3.10) действительно намного проще, чем разложение (6.2.5) конфигурационного интеграла; оно получается из последнего исключением всех приводимо связанных и всех несвязанных диаграмм и делением полученного выражения на N . В результате *каждый член ряда становится не зависящим от N* . Этот важный факт дает возможность убедиться в существовании свободной энергии в расчете на одну частицу *при условии, что*

1. Интегралы $J(\Delta_b)$ существуют (в термодинамическом пределе).

2. Ряд сходится.

Эти два условия совсем не тривиальны, как будет видно из следующего раздела. Условие 1 фактически представляет собой ограничение на потенциальные функции V , имеющие такой же характер, как и ограничения, рассмотренные в разд. 4.7; условие 2 — это условие на температуру и плотность¹; оно тесно связано с проблемой фазового перехода.

Для удобства вклады от неприводимых диаграмм собраны в табл. 6.3.1. Здесь при замене выражений типа $(N-1)(N-2)\mathcal{V}^{-2}$ на n^2 мы использовали приближение термодинамического предела.

В заключение сделаем несколько замечаний по поводу термодинамических функций, получаемых из (6.3.10). Их можно вычис-

¹⁾ В предположении, что условие 1 удовлетворяется!

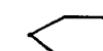
Таблица 6.3.1

Вклад неприводимых диаграмм в свободную энергию, приходящуюся на одну частицу, $-\beta a_c(n, T)$

Δ	Диаграмма	∇	∇	Вклад	Значение интеграла J_Δ
$1a$	—	1	1	$-\lambda \frac{\beta}{4!} \frac{1}{2} n J_{4a}$	Порядок 1 $\gamma^{2-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{12} = 8\pi^3 \tilde{V}_0$
$2a$		1	1	$\lambda^2 \frac{\beta^2}{2!} \frac{1}{2} n J_{2a}$	Порядок 2 $\gamma^{2-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{12}^2 = 8\pi^3 \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}}^2$
$3a$		1	1	$-\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} \frac{1}{2} n J_{3a}$	Порядок 3 $\gamma^{2-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{12}^3 = 8\pi^3 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'}$
$3b$		6	1	$-\lambda^3 \frac{\beta^3}{3!} n^2 J_{3b}$	Порядок 4 $\gamma^{2-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V_{12} V_{23} V_{34} = (8\pi^3)^2 \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}}^3$
$4a$		1	1	$\lambda^4 \frac{\beta^4}{4!} \frac{1}{2} n J_{4a}$	Порядок 4 $\gamma^{2-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V_{14}^4 =$ $= 8\pi^3 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}''} \tilde{V}_{\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''}$
$4b$		12	3	$\lambda^4 \frac{\beta^4}{4!} 6 n^3 J_{4b}$	$\gamma^{2-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V_{12} V_{23} V_{13}^2 =$ $= (8\pi^3)^2 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}_{\mathbf{k}}^2 \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'}$

Продолжение табл. 6.3.1

Значение интеграла J_A

Δ	Диаграмма	$(\nabla)_N$	$(\nabla)_S$	Вклад	
4c		24	3	$\lambda^4 \frac{f^4}{4!} 3n^3 J_{4c}$	Порядок 5
5a		1	1	$-\lambda^5 \frac{f^5}{5!} \frac{1}{2} n J_{5a}$	$\int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_4 V_{12} V_{23} V_{34} V_{14} = (8\pi^3)^3 \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}}$
5b		20	3	$-\lambda^5 \frac{f^5}{5!} 10n^3 J_{5b}$	$\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V_{12} V_{23} V_{13}^2 = 8\pi^3 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}''} \tilde{V}_{\mathbf{k}''+k''+k'''}$
5c		30	3	$-\lambda^5 \frac{f^5}{5!} 15n^2 J_{5c}$	$\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 V_{12} V_{23} V_{13}^2 = (8\pi^3)^2 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' d\mathbf{k}'' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}''} \tilde{V}_{\mathbf{k}''+k''+k'''}$
5d		60	12	$-\lambda^5 \frac{f^5}{5!} 30n^3 J_{5d}$	$\int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_4 V_{12} V_{23} V_{34} V_{14}^2 = (8\pi^3)^2 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'} \tilde{V}_{\mathbf{k}''} \tilde{V}_{\mathbf{k}''+k''}$
5e		120	6	$-\lambda^5 \frac{f^5}{5!} 30n^3 J_{5e}$	$\int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_4 V_{12} V_{23} V_{34} V_{14} V_{13} = (8\pi^3)^3 \int d\mathbf{k} d\mathbf{k}' \tilde{V}_{\mathbf{k}} \tilde{V}_{\mathbf{k}'}^2 \tilde{V}_{\mathbf{k}''} \tilde{V}_{\mathbf{k}''+k''}$
5f		120	12	$-\lambda^5 \frac{f^5}{5!} 12n^4 J_{5f}$	$\int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_5 V_{12} V_{23} V_{34} V_{45} V_{15} = (8\pi^3)^4 \int d\mathbf{k} \tilde{V}_{\mathbf{k}}$

лить непосредственно. Действительно, температурная зависимость совершенно явно имеет вид $(-\beta\lambda)^b$, зависимость от плотности также очень проста, так как каждый кумулянт χ_b состоит из конечного числа членов, пропорциональных степеням плотности и изменяющихся от n до n^{b-1} . Тем не менее эти разложения не представляют большого практического интереса. Если рассматривать (6.3.10) как истинное λ -разложение, то следует помнить, что мы не можем произвольным образом изменять параметр λ — для данной системы он фиксирован раз и навсегда. Выражение (6.3.10) дает нам тогда возможность сравнивать значения термодинамических величин для различных систем при одинаковых и тех же значениях температуры и плотности. Но, как мы уже говорили, систем со слабым взаимодействием в действительности не существует.

Наибольший интерес λ -разложение представляет как важный исходный пункт для проведения перегруппировок в соответствии с решаемой задачей.

6.4. Разложение свободной энергии в ряд по плотности. Вироильные коэффициенты

Мы уже отмечали в разд. 6.1, что λ -разложение обычно не является реалистическим, поэтому его, как таковое, нельзя использовать для конкретных применений. Причина этого кроется в конечном размере частиц, что приводит к очень быстрому росту потенциальной энергии на малых расстояниях (см. фиг. 6.1.1). Чтобы получить разложение, пригодное при наличии отталкивательного ядра, следует найти какой-либо другой малый параметр. Если система достаточно разрежена, то такой параметр очень легко найти. Обозначив через d_0 величину наименьшего расстояния, на которое сближаются две молекулы (т. е. размер молекулы), введем безразмерный параметр

$$\gamma = d_0^3 n. \quad (6.4.1)$$

Корень кубический из этого параметра пропорционален отношению размера молекулы d_0 к среднему расстоянию между молекулами. Естественно тогда рассмотреть слабонеидеальные системы, определяемые условием

$$\gamma \ll 1. \quad (6.4.2)$$

Очевидно, что это условие выполняется для *разреженных газов*, но нарушается для жидкостей или твердых тел. Из (6.4.1) видно, что разложение по степеням γ совпадает с формальным разложением по степеням плотности n . В соответствии с рассмотрением, проведенным в разд. 6.1, соберем в напом основном λ -разложении все члены, пропорциональные n , n^2 , n^3 , В каждой группе имеется бесконечное число членов. Это ясно показывает,

Таблица 6.4.1

Частичное суммирование диаграмм для разложения
свободной энергии по плотности

Диаграмма	Блокад
	$\int\limits_{12} V_{12}$ $-\frac{\beta}{1!} \frac{1}{2} n^{\gamma-1}$
	$\int\limits_{12} V_{12}^2$ $\frac{\beta^2}{2!} \frac{1}{2} n^{\gamma-1}$
	$\int\limits_{12} V_{12}^3$ $\frac{\beta^3}{3!} \frac{1}{2} n^{\gamma-1}$
	$\int\limits_{12} V_{12}^4$ $\frac{\beta^4}{4!} \frac{1}{2} n^{\gamma-1}$
Порядок n^2	
	$\int\limits_{123} V_{12} V_{23} V_{13}$ $-\frac{\beta^3}{3!} n^2 \gamma^{-1}$
	$\int\limits_{123} V_{12}^2 V_{23} V_{13}$ $\frac{\beta^4}{4!} 6 n^2 \gamma^{-1}$
	$\int\limits_{123} V_{12}^2 V_{23}^2 V_{13}$ $-\frac{\beta^5}{5!} 15 n^2 \gamma^{-1}$
	$\int\limits_{123} V_{12}^2 V_{23}^2 V_{13}^2$ $\frac{\beta^6}{6!} 15 n^2 \gamma^{-1}$
	$\int\limits_{123} V_{12}^3 V_{23} V_{13}$ $-\frac{\beta^5}{5!} 10 n^2 \gamma^{-1}$
	$\int\limits_{123} V_{12}^2 V_{23}^2 V_{13}$ $\frac{\beta^6}{6!} 60 n^2 \gamma^{-1}$
Порядок n^3	
	$\int\limits_{1234} V_{12} V_{23} V_{34} V_{14}$ $\frac{\beta^4}{4!} 3 n^3 \gamma^{-1}$

Продолжение табл. 6.4.1

Диаграмма

Вклад



$$-\frac{\beta^5}{5!} 30n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12}^2 V_{23} V_{34} V_{14}$$



$$\frac{\beta^6}{6!} 60n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12}^3 V_{23} V_{34} V_{14}$$



$$\frac{\beta^6}{6!} 90n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12}^2 V_{23}^2 V_{34} V_{14}$$



$$\frac{\beta^6}{6!} 45n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12}^2 V_{23} V_{34}^2 V_{14}$$



$$-\frac{\beta^5}{5!} 30n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12} V_{23} V_{34} V_{14} V_{13}$$



$$\frac{\beta^6}{6!} 90n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12} V_{23} V_{34} V_{14} V_{13}^2$$



$$\frac{\beta^6}{6!} 360n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12}^2 V_{23} V_{34} V_{14} V_{13}$$



$$\frac{\beta^6}{6!} 30n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12} V_{23} V_{34} V_{14} V_{13} V_{24}$$



$$-\frac{\beta^7}{7!} 630n^3 \gamma^{o-1} \int_{1234} V_{12}^2 V_{23} V_{34} V_{14} V_{13} V_{24}$$

что взаимодействия нельзя рассматривать как малые; напротив, их следует учитывать во всех порядках. Затем нужно просуммировать каждый частичный ряд, соответствующий данной степени n .

В табл. 6.4.1 приведено несколько первых диаграмм (взятых из табл. 6.3.1), соответствующих n , n^2 и n^3 . Нетрудно видеть, что они обладают отличительной особенностью, вытекающей из (6.3.10):

Член порядка n^p в разложении по плотности состоит из всех неприводимых диаграмм с $p + 1$ частицами.

Эта связь между порядком по плотности и числом частиц, участвующих в соответствующем процессе, обнаруживается и в неравновесной теории. Именно с этим связано традиционное название такого рода — *групповое разложение*. Член порядка n^p состоит из вкладов всех «групп» из $p + 1$ частиц.

Проведем теперь суммирование явно. Легко просуммировать члены, пропорциональные n :

$$-\beta a_c^{(1)}(n, T) = \frac{1}{2} n \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \left[-\lambda \beta V_{12} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \beta^2 V_{12}^2 + \right. \\ \left. + \dots + \frac{1}{s!} (-\lambda \beta V_{12})^s + \dots \right] = \frac{1}{2} n \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 f_{12}, \quad (6.4.3)$$

где мы ввели функцию *Майера*

$$f_{ij} \equiv f(r_{ij}) = \exp(-\lambda \beta V_{ij}) - 1. \quad (6.4.4)$$

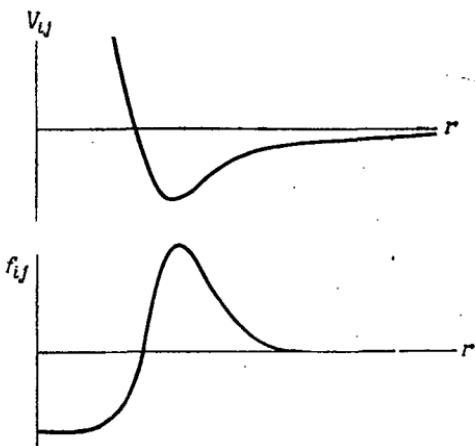
Сразу же можно заметить следующий факт. Результат суммирования получается, если взять простейшую диаграмму и заменить в ее вкладе множитель $(-\lambda \beta V_{12})$ множителем f_{12} . Следовательно, полную сумму (6.4.3) можно представить единственной диаграммой 1а (см. табл. 6.3.1), приписывая линии новый смысл. Такой процесс новой интерпретации диаграммы с помощью новых правил, применяемый при суммировании бесконечных частичных рядов, называется *процессом перенормировки*¹.

Функция Майера f_{ij} обладает несколькими важными свойствами. При $r_{ij} \rightarrow \infty$ потенциал $V_{ij} \rightarrow 0$ и функция $f_{ij} \rightarrow 0$. При $r_{ij} \rightarrow 0$ потенциал $V_{ij} \rightarrow \infty$ и функция $f_{ij} \rightarrow -1$. Следовательно, функция f_{ij} конечна, даже когда потенциал V_{ij} бесконечен, поэтому теорию сильных взаимодействий с отталкиванием оказывается возможным сформулировать в терминах f_{ij} , а не в терминах V_{ij} ; указанное свойство обеспечивает сходимость интегралов в области твердого ядра.

Вид функции $f(r)$ схематически показан на фиг. 6.4.1, где для сравнения изображен также потенциал $V(r)$. Ясно видно, что $f(r) \neq 0$ только там, где существует эффективная корреляция частиц благодаря взаимодействию. Если силы являются достаточно короткодействующими, то область интегрирования в интеграле (6.4.3) ограничена областью взаимодействия (т. е. объемом, много меньшим чем \mathcal{V}) для всех переменных, кроме одной. В случае короткодействующих сил, следовательно, все интегралы типа (6.4.3) [см. (6.4.7)] в точности пропорциональны объему.

Рассмотрим теперь члены порядка n^2 , т. е. группы из трех частиц. Мы расположили диаграммы в табл. 6.4.1 в порядке, удоб-

¹) Название дано по аналогии (довольно слабой) с процессом перенормировки в квантовой теории поля.

Фиг. 6.4.1. Сравнение потенциала $V(r)$ и функции $f(r)$.

ном для суммирования. Первые несколько членов дают нам указание на вид полного ряда:

$$\begin{aligned}
 -\beta a_c^{(2)} &= n^2 \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \left(-\frac{1}{3!} \lambda^3 \beta^3 V_{12} V_{23} V_{13} + \frac{6}{4!} \lambda^4 \beta^4 V_{12}^2 V_{23} V_{13} - \right. \\
 &\quad - \frac{15}{5!} \lambda^5 \beta^5 V_{12}^2 V_{23}^2 U_{13} + \frac{15}{6!} \lambda^6 \beta^6 V_{12}^2 V_{23}^2 V_{13}^2 + \dots \Big) = \\
 &= \frac{1}{3!} n^2 \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \left[(-\lambda \beta V_{12}) (-\lambda \beta V_{23}) (-\lambda \beta V_{13}) + \right. \\
 &\quad + \frac{3}{2!} (-\lambda \beta V_{12})^2 (-\lambda \beta V_{23}) (-\lambda \beta V_{13}) + \\
 &\quad + \frac{3}{2! 2!} (-\lambda \beta V_{12})^2 (-\lambda \beta V_{23})^2 (-\lambda \beta V_{13}) + \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2! 2! 2!} (-\lambda \beta V_{12})^2 (-\lambda \beta V_{23})^2 (-\lambda \beta V_{13})^2 + \dots \right].
 \end{aligned}$$

Используя теперь свойства симметрии, в частности

$$3 \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 u_{12}^2 u_{23} u_{13} = \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 (u_{12}^2 u_{23} u_{13} + u_{12} u_{23}^2 u_{13} + u_{12} u_{23} u_{13}^2),$$

окончательно получаем

$$\begin{aligned}
 -\beta a_c^{(2)} &= \frac{1}{3!} n^2 \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \left[(-\lambda \beta V_{12}) + \frac{1}{2!} (-\lambda \beta V_{12})^2 + \dots \right] \times \\
 &\quad \times \left[(-\lambda \beta V_{23}) + \frac{1}{2!} (-\lambda \beta V_{23})^2 + \dots \right] \times \\
 &\quad \times \left[(-\lambda \beta V_{13}) + \frac{1}{2!} (-\lambda \beta V_{13})^2 + \dots \right] = \\
 &= \frac{1}{3!} n^2 \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 f_{12} f_{23} f_{13}. \quad (6.4.5)
 \end{aligned}$$

Мы видим, что правило перенормировки снова подтверждается — вклад порядка n^2 получается из простого треугольника, если интерпретировать смысл каждой линии в терминах функций Майера f_{ij} .

Легко проверить, что эта же самая процедура применима также и в порядке n^3 . Единственное (незначительное) различие заключается в том, что λ -разложение, соответствующее n^3 , разбивается на три независимых ряда (показанных в табл. 6.4.1), каждый из которых начинается с одной из трех различных четырехчастичных диаграмм, состоящих лишь из одинарных линий.

Этих примеров достаточно для получения общего результата¹⁾. Определим *скелетную диаграмму* как неприводимо связанную диаграмму (не имеющую узлов) без кратных линий. Разложение свободной энергии в расчете на одну частицу по степеням плотности дается тогда формулой

$$-\beta a_c(n, T) = \sum_{p=1}^{\infty} n^p \bar{B}_{p+1}(T). \quad (6.4.6)$$

Коэффициенты $\bar{B}_p(T)$, являющиеся функциями температуры, определяются формулой

$$\bar{B}_p(T) = (p!)^{-1} \sum_{\Delta^p} S(\Delta^p) \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_p (\prod f_{ij})_{\Delta^p}, \quad (6.4.7)$$

где суммирование производится по p -частичным скелетным диаграммам, $(\prod f_{ij})_{\Delta^p}$ представляет собой произведение сомножителей f_{ij} , объединенных в соответствии со скелетной диаграммой, а $S(\Delta^p)$ — соответствующий множитель, учитывающий симметрию. Явные выражения для первых нескольких членов ряда (6.4.6) приведены в табл. 6.4.2.

Получив выражение для свободной энергии, мы можем вычислить обычным способом все другие термодинамические функции. Особый интерес представляет давление, фигурирующее в уравнении состояния. Используя соответствующую формулу из табл. 4.4.1, находим

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 + n \frac{\partial}{\partial n} (\beta a_c). \quad (6.4.8)$$

Из (6.4.6) имеем

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} n^p \bar{B}_{p+1}(T), \quad (6.4.9)$$

где

$$B_p(T) = -(p-1) \bar{B}_p(T). \quad (6.4.10)$$

¹⁾ Формальное доказательство дано в работе Браута и Каррутсерса (см. библиографию в конце главы).

Таблица 6.4.2

Перенормированные диаграммы в разложении свободной энергии
по плотности, формула (6.4.6)

Диаграмма	$S(\Delta)$	$\bar{B}(\Delta)$
Порядок n		
	1	$\bar{B}_2 = \frac{1}{2} \gamma^{o-1} \int_{12} f_{12}$
Порядок n^2		
	1	$\bar{B}_3 = \frac{1}{6} \gamma^{o-1} \int_{123} f_{12} f_{23} f_{13}$
Порядок n^3		
	3	$\bar{B}_4^{(1)} = \frac{1}{8} \gamma^{o-1} \int_{1234} f_{12} f_{23} f_{34} f_{14}$
	6	$\bar{B}_{4i}^{(2)} = \frac{1}{4} \gamma^{o-1} \int_{1234} f_{12} f_{23} f_{34} f_{14} f_{13}$
	1	$\bar{B}_4^{(3)} = \frac{1}{24} \gamma^{o-1} \int_{1234} f_{12} f_{23} f_{34} f_{14} f_{13} f_{24}$
Порядок n^4		
	12	$\bar{B}_5^{(1)} = \frac{1}{5} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12} f_{23} f_{34} f_{45} f_{15}$
	60	$\bar{B}_5^{(2)} = \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12} f_{23} f_{34} f_{45} f_{13}$
	10	$\bar{B}_{5i}^{(3)} = \frac{1}{6} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12} f_{23} f_{34} f_{45} f_{25} f_{14}$
	30	$\bar{B}_5^{(4)} = \frac{1}{2} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12} f_{23} f_{34} f_{45} f_{15} f_{14} f_{25}$
	10	$\bar{B}_5^{(5)} = \frac{1}{6} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12} f_{23} f_{34} f_{45} f_{25} f_{14} f_{24}$

Продолжение табл. 6.4.2

Диаграмма	$S(\Delta)$	$\bar{B}(\Delta)$
	60	$\bar{B}_5^{(6)} = \frac{1}{2} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12}f_{23}f_{34}f_{45}f_{15}f_{13}f_{35}$
	30	$\bar{B}_5^{(7)} = \frac{1}{2} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12}f_{23}f_{34}f_{45}f_{15}f_{14}f_{24}f_{25}$
	15	$\bar{B}_5^{(8)} = \frac{1}{4} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12}f_{23}f_{34}f_{45}f_{15}f_{13}f_{24}f_{35}$
	10	$\bar{B}_5^{(9)} = \frac{1}{6} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12}f_{23}f_{34}f_{45}f_{15}f_{13}f_{14}f_{24}f_{25}$
	1	$\bar{B}_5^{(10)} = \frac{1}{60} \gamma^{o-1} \int_{12345} f_{12}f_{23}f_{34}f_{45}f_{15}f_{13}f_{14}f_{24}f_{25}f_{35}$

Уравнение состояния, представленное в виде ряда по степеням плотности, называется *вириальным разложением*, а $B_p(T)$ называется *p-м вириальным коэффициентом*. Мы видим, что он выражается через все «неприводимые групповые интегралы», включающие p частиц.

Среди вириальных коэффициентов наиболее подробно изучен как в теоретическом, так и в экспериментальном плане, конечно, простейший из них — *второй вириальный коэффициент* $B_2(T)$. Рассмотрим два поучительных примера.

Возьмем сначала идеализированную систему, состоящую из *твердых сфер* диаметром d_0 , характеризуемую следующим потенциалом:

$$\begin{aligned} V^{\text{TB-C}}(r) &= \infty, & r < d_0, \\ &= 0, & r > d_0. \end{aligned} \quad (6.4.11)$$

Функция Майера $f(r)$, определяемая формулой (6.4.4), имеет вид

$$\begin{aligned} f^{\text{TB-C}}(r) &= -1, & r < d_0, \\ &= 0, & r > d_0. \end{aligned} \quad (6.4.12)$$

Второй вириальный коэффициент легко вычисляется:

$$\begin{aligned} B_2^{\text{TB. c}}(T) &= -\frac{1}{2} \mathcal{V}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 f(r_{12}) = \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^{d_0} dr (-4\pi r^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi d_0^3 \right). \end{aligned} \quad (6.4.13)$$

Второй вириальный коэффициент равен просто учетверенному объему твердой сферы. Здесь представляют интерес две особенности (фиг. 6.4.2). Во-первых, коэффициент $B_2(T)$ положителен. Так обстоит дело для любых взаимодействий с отталкиванием, которые приводят к увеличению давления по сравнению с идеальным газом. Во-вторых, мы видим, что $B_2(T)$ не зависит от температуры. Эту особенность, специфичную для системы твердых сфер, легко понять, обращаясь к сингулярному выражению (6.4.12) для функции $f(r)$. Очевидно, все вириальные коэффициенты не зависят от температуры, и уравнение состояния для системы твердых сфер имеет вид

$$\left(\frac{P^{\text{TB. c}}}{nk_B T} \right) = 1 + \psi(n). \quad (6.4.14)$$

Рассмотрим теперь более реальный потенциал Леннарда-Джонса (6.1.9). Нетрудно показать, что для потенциала взаимодействия вида

$$V(r) = \alpha r^{-m}, \quad m > 0, \quad (6.4.15)$$

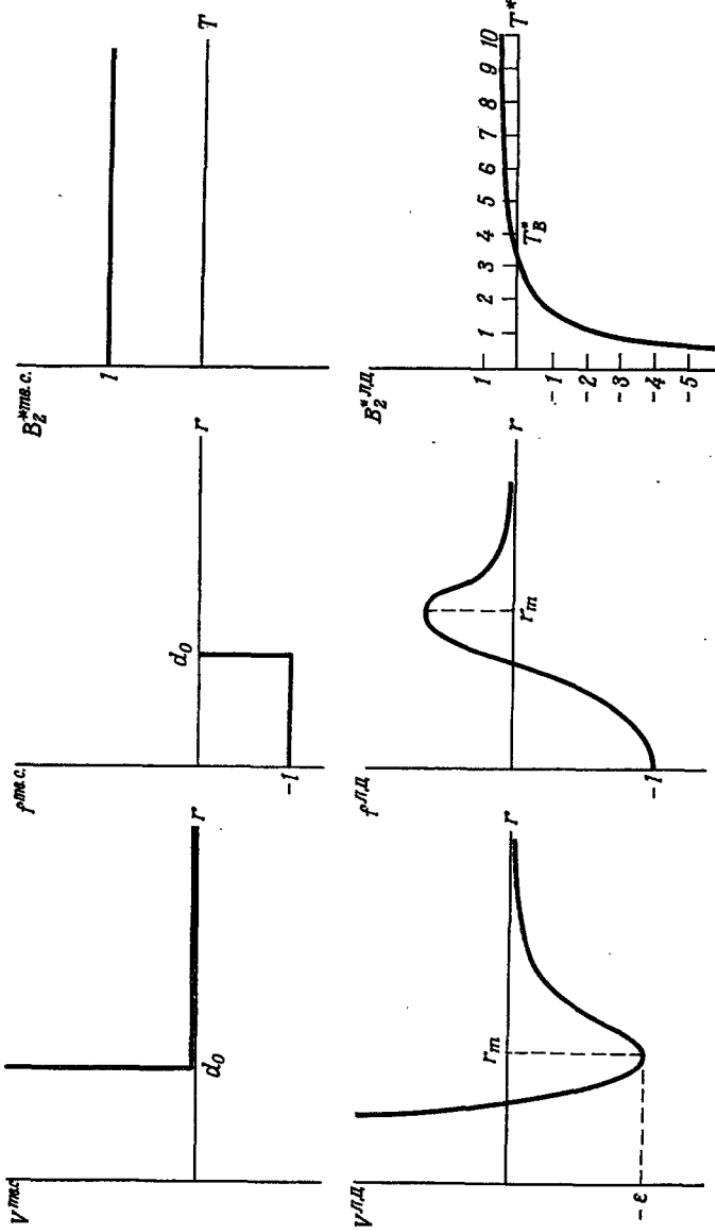
второй вириальный коэффициент можно вычислить аналитически. В результате получаем

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\alpha}{k_B T} \right)^{3/m} \Gamma \left(\frac{m-3}{m} \right), \quad (6.4.16)$$

где $\Gamma(x)$ — известная гамма-функция Эйлера. Следовательно, выражение для второго вириального коэффициента газа Леннарда-Джонса имеет вид

$$B_2^{\text{ЛД}}(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[\left(\frac{4e}{k_B T} \right)^{1/4} \Gamma \left(\frac{3}{4} \right) - \left(\frac{4e}{k_B T} \right)^{1/2} \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \right]. \quad (6.4.17)$$

Мы имеем теперь нетривиальную функцию температуры, которая меняет знак; она изображена на фиг. 6.4.2. Значение функции определяется конкуренцией между отрицательной притягивающей и положительной отталкивателей частями потенциала УЛД (r). При низких температурах вклад потенциала притяжения доминирует и $B_2(T) < 0$. Коэффициент меняет знак при $T = T_B$ (температура Бойля); при высоких температурах он асимптотически приближается к константе. При этих температурах молекулы обладают столь большой кинетической энергией, что потенциал



Фиг. 6.4.2. Потенциал межмолекулярного взаимодействия, функция Майера и второй вириальный коэффициент для случаев твердых сфер и потенциала Леннарда-Джонса.
Для газа твердых сфер $B_2^* \text{ЛД} = B_2/(2/3)$ лд θ . Для газа Леннарда-Джонса $B_2^* \text{ЛД} = B_2/(2/3) \lambda^2$ и $T^* = k_B T/4\epsilon$. График функции $B_2^* \text{ЛД}$ основан на данных работы J. A. Barker, P. J. Leonard, A. Pompe, J. Chem. Phys., 44, 4206 (1966), где также табулированы значения третьего и четвертого вириальных коэффициентов.

притяжения не играет роли и свойства системы молекул приближаются к свойствам системы твердых сфер.

Экспериментальные данные очень хорошо подтверждают такое поведение $B_2(T)$ для реальных нейтральных молекул. Таким образом, приводя в соответствие экспериментальную и теоретическую зависимость, можно определить молекулярные параметры a и b . Поэтому второй вириальный коэффициент широко используется для определения параметров молекулярного взаимодействия.

Вириальные коэффициенты более высокого порядка известны не так хорошо. Мы не будем рассматривать их здесь, но вернемся к вопросу об уравнении состояния плотных жидкостей и плотных газов в гл. 8.

Вывод вириального уравнения состояния из законов статистической механики был одной из крупных вех на пути развития этой науки. Впервые оно было получено Урселлом в 1927 г. В дальнейшем Майер в 1937 г., введя диаграммную технику, развил и упростил этот вывод¹⁾. Позднее вириальное разложение изучалось многими авторами (см. библиографию в конце главы).

Традиционный вывод вириального разложения основан на использовании большого канонического ансамбля, в духе обсуждения, проведенного в разд. 5.4. На первом этапе получают разложение P по степеням фугитивности β [аналогично разложению (5.4.22)] и дополнительное уравнение для n как функции β [см. (5.4.23)]. Коэффициенты в этих уравнениях связаны с групповыми интегралами, соответствующими определенному классу диаграмм. На втором, довольно сложном этапе исключают активности и получают вириальное разложение (6.4.9), коэффициентами которого являются групповые интегралы, соответствующие особому классу диаграмм (определенному в этом разделе).

Метод кумулянтных разложений впервые был введен Кирквудом в 1938 г. для модели Изинга (см. разд. 10.2). Эти идеи были использованы в 1959 г. Браутом в проблеме классического вириального разложения. Названный метод обладает многими преимуществами. Прежде всего он намного проще. Комбинаторная проблема, причем в очень простом виде, возникает лишь один раз — в λ -разложении; процедура выборочного суммирования, приводящая к n -разложению, проводится непосредственно; при этом удается избежать сложностей, возникающих при исключении фугитивности. Хотя λ -разложение само по себе не имеет особого физического смысла для реальных газов, оно представляет собой

¹⁾ Разработанная Майером теория неидеальных газов была одной из первых теорий, построенной с систематическим применением диаграммной техники и полным использованием соответствия между топологическими свойствами диаграмм и аналитическими свойствами интегралов. Эта идея позднее широко использовалась Фейнманом в квантовой теории поля и в настоящее время стала обычным инструментом теоретической физики.

ценный «строительный материал» для проведения перегруппировок различных типов (см., например, разд. 6.5). Кроме того, λ -разложения являются естественными разложениями в неравновесной теории. Поэтому с методом λ -разложения мы встречаемся во всех разделах статистической механики.

6.5. Классическая равновесная плазма

Рассмотрим теперь систему электрически заряженных частиц. Она представляет собой типичный (и наиболее важный) пример трудностей, с которыми сталкивается статистическая механика при дальнодействующих силах взаимодействия.

Построим весьма упрощенную модель плазмы. Реальная система должна содержать по крайней мере два компонента, скажем электроны и положительные ионы, так что полный заряд системы равен нулю. Чтобы не загромождать обозначений, рассмотрим однокомпонентную систему, скажем электронный газ при наличии однородного непрерывного фона положительного заряда. Этот фон нейтрализует полный заряд, но не играет динамической роли. Будем считать также, что частицы имеют конечный размер. Идеализируя эту ситуацию, допустим, что полная энергия взаимодействия $V_{ij}^{\text{полн}}$ состоит из двух членов:

$$V_{ij}^{\text{полн}} = V_{ij}^{\text{тв.с}} + V_{ij}, \quad (6.5.1)$$

где $V_{ij}^{\text{тв.с}}$ — потенциал твердых сфер (6.4.11), а V_{ij} — кулоновский потенциал:

$$V_{ij} \equiv V(r_{ij}) = \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (6.5.2)$$

Его Фурье-образ, определяемый в соответствии с соотношением (2.4.9), равен

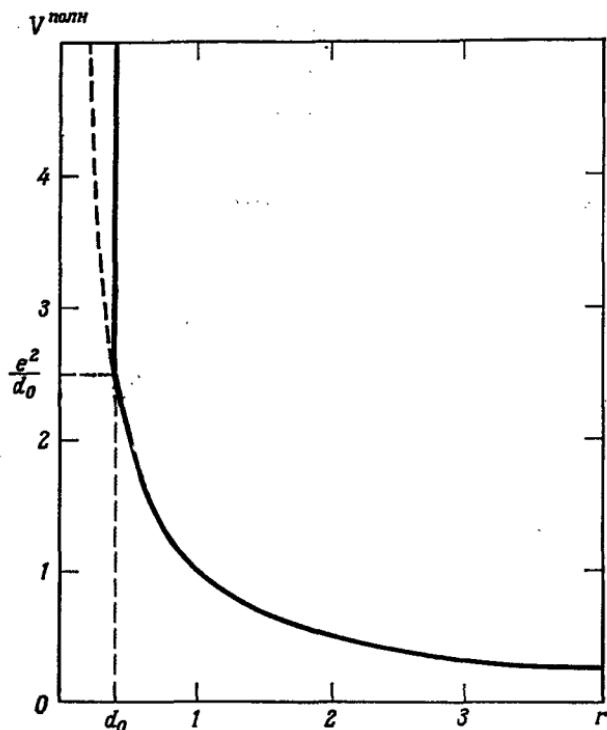
$$\tilde{V}_k = \frac{e^2}{2\pi^2 k^2}. \quad (6.5.3)$$

Положительный фон не дает вклада в гамильтониан, однако мы предполагаем, что вследствие электрической нейтральности всей системы полная средняя потенциальная энергия равна нулю:

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V(r) - \frac{1}{2} \tilde{V}_0 = 0, \quad (6.5.4)$$

где $\frac{1}{2} \tilde{V}_0$ — потенциальная энергия, возникающая благодаря наличию фона. Предполагается, что она в точности компенсирует вклад в энергию, вносимый однокомпонентной плазмой. Это единственное место в теории, где мы учитываем положительный фон¹⁾.

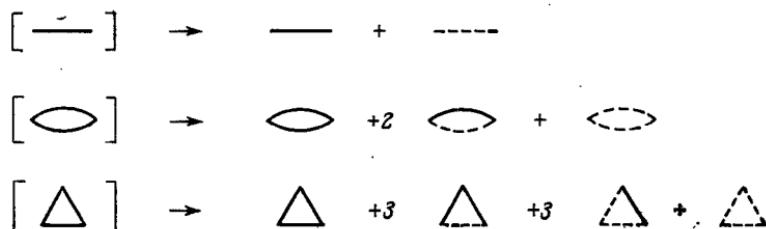
1) Модель можно непосредственно обобщить на случай многокомпонентной плазмы, состоящей из нескольких видов зарядов $Z_\sigma e$ с концентрацией n_σ . Нейтральность всей системы выражается условием $e \sum n_\sigma Z_\sigma = 0$. Это условие обеспечивает обращение в нуль средней потенциальной энергии.



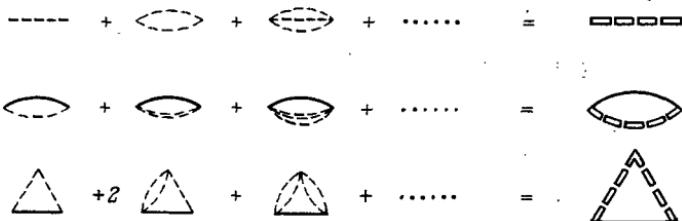
Фиг. 6.5.1. Потенциал взаимодействия заряженных частиц, имеющих твердую сердцевину.

Форма потенциала (6.5.1) приведена на фиг. 6.5.1.

Вычислим теперь свободную энергию, исходя из ряда (6.3.10). Поскольку потенциал имеет форму (6.5.1), каждую диаграмму можно разложить, т. е. представить в виде совокупности диаграмм; для этого нужно заменить каждую первоначальную линию в табл. 6.3.1 вкладом от $V_{ij}^{\text{тв.с}}$ и вкладом от V_{ij} . На фиг. 6.5.2 мы изобразили первый пунктирной, а второй — сплошной линией.



Фиг. 6.5.2. Разбиение диаграмм, соответствующее потенциальному (6.5.1).

Фиг. 6.5.3. Перенормировка линий, соответствующих потенциалу $V^{TB,c}$.

Из разд. 6.4 мы знаем, что пунктирные линии (возникающие за счет вклада $V_{ij}^{TB,c}$) дают расходящиеся диаграммы. Их следует сгруппировать в соответствии с процедурой, описанной в разд. 6.4. В результате мы можем получить диаграммы, не содержащие кратных пунктирных линий; для этого необходимо выразить вклад таких линий через функции $f_{ij}^{TB,c}$ [вместо первоначальных вкладов $(-\beta V_{ij}^{TB,c})$] (фиг. 6.5.3).

Если

$$d_0^3 n \ll 1, \quad (6.5.5)$$

то в первом приближении можно оставить лишь вклад от диаграмм первой строки на фиг. 6.5.3, т. е. рассматривать лишь второй виральный коэффициент (6.4.13). Следовательно, в этом приближении мы пренебрегаем всеми другими диаграммами, содержащими пунктирные линии. Этим завершается рассмотрение вопроса о вкладе потенциала твердых сфер.

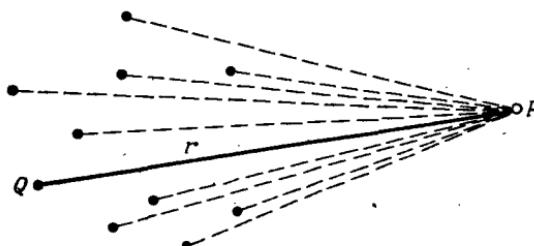
Перейдем теперь к действительно новому аспекту нашей проблемы — к рассмотрению кулоновского потенциала. Будем предполагать, что температура достаточно высока, чтобы выполнялось условие

$$\frac{\beta e^2}{d_0} \ll 1. \quad (6.5.6)$$

Тогда (см. фиг. 6.5.1) плазму можно рассматривать как газ со слабым взаимодействием. Естественно возникает мысль — оставить только диаграмму второго порядка, т. е. диаграмму 2а из табл. 6.3.1¹⁾. Однако при подстановке значения кулоновского потенциала обнаруживается, что интеграл J_{2a} расходится. Это нагляднее всего проявляется, если перейти к фурье-представлению. Используя (6.5.3), имеем

$$J_{2a} = 8\pi^3 \int dk \tilde{V}_k^2 = \frac{(8\pi^3)(4\pi)}{4\pi^4} \int_0^\infty dk k^2 k^{-4} = 8 \int_0^\infty dk k^{-2}.$$

¹⁾ Диаграмма 1а не дает вклада, поскольку он компенсируется положительным фоном, см. (6.5.4).



Фиг. 6.5.4. Феноменологический вывод дебаевского потенциала.

Подынтегральное выражение обращается в бесконечность при $k \rightarrow 0$. Следует всегда помнить, что малые значения k соответствуют большим значениям r ; следовательно, мы имеем здесь расходимость на больших расстояниях¹⁾. Очевидно, что трудность связана с дальнодействующим характером кулоновских сил, которые уменьшаются слишком медленно при $r \rightarrow \infty$.

На первый взгляд кажется, что положение можно исправить, если учесть более высокие порядки по $\lambda (= e^2)$; в действительности же это еще более ухудшает дело. Две диаграммы в третьем порядке дают

$$J_{3a} \sim \int dk dk' k^{-2} k'^{-2} |k + k'|^{-2},$$

$$J_{3b} \sim \int dk k^2 k^{-6}.$$

Мы видим, что треугольная диаграмма расходится сильнее, чем J_{2a} . Следовательно, хотя наша модель плазмы представляет собой типичный газ со слабым взаимодействием (если говорить о величине взаимодействия), ряд теории возмущений в данном виде не имеет смысла, так как коэффициенты, на которые умножается малый параметр, имеют бесконечно большую величину. Чтобы продвинуться дальше, необходимо привлечь новую идею.

Путеводной нитью при поисках этой идеи может служить знаменитый полуфеноменологический подход к проблеме — разработанная в 1923 г. *Дебаем и Хюккелем* теория электролитов и плазмы, которая оказалась чрезвычайно успешной. Кратко изложим основную идею этой теории.

Фиксируем исходную частицу в какой-то точке P , которую можно считать началом отсчета, и рассмотрим «полевую частицу» Q , находящуюся в плазме на расстоянии r от P (фиг. 6.5.4). Подсчитаем потенциальную энергию частицы Q .

¹⁾ Это легко проверить, используя другое представление интеграла J_{2a} :

$$J_{2a} = \int dr V_{12}^2 = 4\pi e^4 \int_0^\infty dr r^2 r^{-2} = 4\pi e^4 \int_0^\infty dr.$$

Последнее выражение расходится на верхнем пределе.

В обычном газе при достаточно большом r частица Q совсем не чувствовала бы влияния частицы P ; ее потенциальная энергия определялась бы одним или двумя ближайшими соседями. В плазме благодаря *дальнодействующему характеру кулоновских сил* ситуация совершенно иная. Даже на больших расстояниях частица Q все еще чувствует слабое влияние частицы P , которым нельзя пренебречь. С другой стороны, на этих расстояниях между P и Q имеется большое число частиц, каждая из которых оказывает влияние на Q . Следовательно, потенциальная энергия частицы Q определяется ее слабым взаимодействием с очень большим числом частиц. Таким образом, потенциальная энергия представляет собой *коллективный эффект*, который явно зависит от пространственного распределения частиц вокруг любой данной частицы. С другой стороны, пространственное распределение зависит от потенциальной энергии; если взаимодействие носит характер отталкивания, локальная плотность частиц в окрестности данной частицы будет меньше средней плотности числа частиц n во всей системе. Следовательно, потенциальная энергия и пространственное распределение тесно связаны и должны определяться совместно; это является характерным свойством *самосогласованного поля*.

Если бы, кроме P и Q , не было других частиц, то плотность вероятности обнаружить Q на расстоянии r от P , равная парной функции распределения $n'_2(r)$ [выражение (3.5.5)], поделенной на среднюю плотность частиц P (т. е. n), в случае равновесия определялась бы Больцмановским фактором:

$$n^{-1}n'_2(r) = n \exp(-\beta V(r)) = n \exp\left(\frac{-\beta e^2}{r}\right). \quad (6.5.7)$$

Из-за присутствия других частиц истинное распределение имеет иной вид; тем не менее мы можем записать его в форме (6.5.7), используя среднюю эффективную потенциальную энергию $W(r)$. В задаче с электростатическим взаимодействием мы можем затем выразить эту эффективную потенциальную энергию через эффективный электростатический потенциал $\Phi(r)$:

$$W(r) = e\Phi(r). \quad (6.5.8)$$

Следовательно,

$$n^{-1}n'_2 = n \exp(-\beta e\Phi(r)). \quad (6.5.9)$$

Дебай и Хюккель предположили, что для определения потенциала $\Phi(r)$ можно просто воспользоваться классическим электростатическим уравнением Пуассона $\nabla^2\Phi = -4\pi\rho_e$, подставив вместо плотности заряда ρ_e (умноженное на e) пространственное распределение частиц в (6.5.9):

$$\nabla^2\Phi = -4\pi(en \exp(-\beta e\Phi) - en), \quad (6.5.10)$$

где второй член в правой части учитывает нейтрализующий фоб.

Это уравнение, иногда называемое *уравнением Пуассона — Больцмана*, представляет собой центральный пункт теории Дебая — Хюкеля. С его помощью осуществляется программа самосогласованного определения эффективного потенциала и парной функции распределения. В нем же сосредоточена и слабость теории с фундаментальной точки зрения. Действительно, уравнение Пуассона справедливо в электростатике макроскопической непрерывной среды. Применение его к системе частиц фактически означает, что мы сглаживаем дискретное распределение частиц и заменяем их непрерывным распределением заряда. Такая процедура требует теоретического обоснования. Однако она позволяет успешно предсказывать результаты эксперимента, откуда следует, что подобные представления имеют глубокие основания. Мы можем качественно понять это, если представим себе, что внутри эффективного радиуса взаимодействия имеется очень большое число частиц. В таком случае (см. фиг. 6.5.4) на полевую частицу Q действует так много других частиц, что суммарный эффект может быть таким же, как и в случае непрерывного распределения заряда. Эти соображения будут уточнены ниже.

Уравнение (6.5.10) — сложное нелинейное уравнение. Однако, поскольку мы считаем систему лишь слабонеидеальной, можно предположить, что

$$\beta e \varphi \ll 1, \quad (6.5.11)$$

и, разложив экспоненту в ряд, оставить лишь линейный член

$$\nabla^2 \varphi = \kappa_D^2 \varphi. \quad (6.5.12)$$

Здесь мы ввели фундаментальный параметр κ_D , который называется *обратным радиусом Дебая*; он определяется формулой

$$\kappa_D^2 = 4\pi e^2 n \beta. \quad (6.5.13)$$

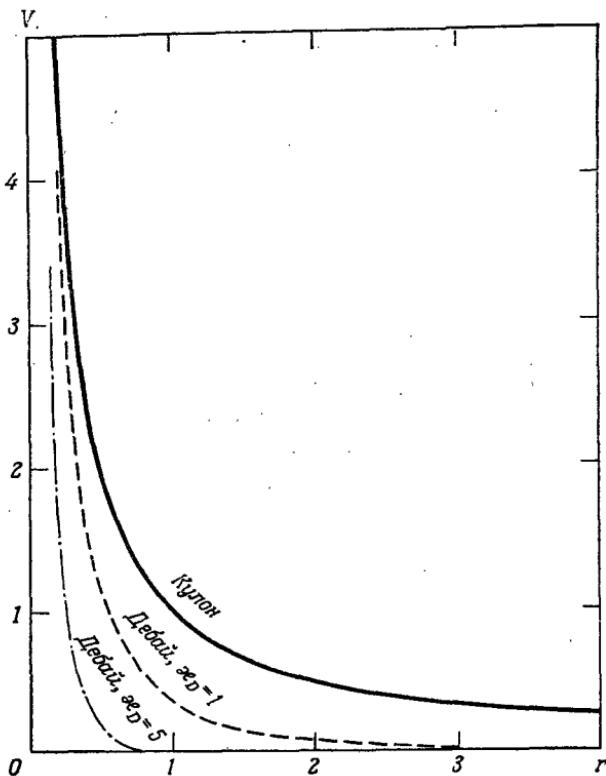
Сферически-симметричное решение уравнения (6.5.12) имеет вид

$$\varphi(r) = e \frac{\exp(-\kappa_D r)}{r}. \quad (6.5.14)$$

Множитель e перед функцией мы полагаем равным заряду e , чтобы потенциал $\varphi(r)$ сводился к e/r на малых расстояниях от центральной частицы, где не оказывается влияние других частиц. Следовательно, для эффективной потенциальной энергии $W(r)$ (6.5.8) имеем выражение

$$W(r) = e^2 \frac{\exp(-\kappa_D r)}{r} = e^2 \frac{\exp[-(4\pi \beta e^2 n)^{1/2} r]}{r}. \quad (6.5.15)$$

Мы видим, что основной эффект, обусловленный коллективными взаимодействиями, заключается в *экранировании* кулоновских взаимодействий на больших расстояниях. Эффективное взаимодействие



Фиг. 6.5.5. Кулоновский и дебаевский потенциалы.

ствие $W(r)$ спадает экспоненциально на расстоянии κ_D^{-1} , которое играет роль эффективного радиуса взаимодействия. Следовательно, благодаря дальнодействующему характеру индивидуальных взаимодействий частицы распределяются таким образом, что происходит экранировка «хвоста» потенциала на больших расстояниях (фиг. 6.5.5).

Обсудим теперь количественно условия справедливости дебаевского приближения. Как уже говорилось, непрерывная модель является удовлетворительной, если в пределах радиуса действия эффективных сил находится много частиц. Это означает, что среднее расстояние между частицами $n^{-1/3}$ должно быть значительно меньше радиуса Дебая κ_D^{-1} , или

$$\kappa_D^3 n^{-1} \ll 1. \quad (6.5.16)$$

Отметим, что это условие в некотором смысле является обратным по отношению к условию (6.5.5), связывающему плотность частиц



Фиг. 6.5.6. Кольцевые диаграммы.

и диаметр твердой сферы. Поэтому может показаться, что условие (6.5.16) справедливо при больших плотностях. Это, однако, не так: эффективный радиус Дебая, найденный самосогласованным образом, зависит от плотности; поэтому, подставляя (6.5.13), получаем (численным множителем пренебрегаем)

$$e^3 n^{1/2} \beta^{3/2} \ll 1. \quad (6.5.17)$$

Условие справедливости, следовательно, заключается в требовании малости характерного плазменного параметра $e^3 n^{1/2} \beta^{3/2}$, в который входят заряд, плотность и температура.

Исследуем теперь вопрос о том, можно ли получить результаты теории Дебая из фундаментального группового разложения (6.3.10). Очевидно, выражение типа (6.5.15) не может быть получено из единственной диаграммы, так как параметр взаимодействия e^2 (т. е. λ) стоит в показателе экспоненты. Следовательно, мы должны просуммировать вклады от определенных классов диаграмм, которые предварительно нужно выявить. Чтобы сделать это, заметим, что выражение (6.5.15) содержит в показателе экспоненты также плотность в комбинации $e^2 n$. Следовательно, выражение типа (6.5.15), разложенное в ряд по степеням плотности, содержит члены порядка

$$e^2 (e^2 n)^p, \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (6.5.18)$$

Это замечание очень полезно для идентификации диаграмм. Мы примем следующее рабочее правило:

Определяющая часть свободной энергии, соответствующая дебаевскому приближению, получается суммированием всех диаграмм, зависящих от заряда и плотности в комбинации (6.5.18) для всех значений p .

Апостериори будет показано, что если условие (6.5.16) удовлетворяется, то как раз эти диаграммы дают определяющие члены.

Напомним теперь, что неприводимые диаграммы с b связями и r вершинами пропорциональны $\lambda^b n^{p-1}$. Следовательно, членам порядка (6.5.18) соответствуют все диаграммы с равным числом связей и вершин. Такие диаграммы представляют собой простые полигоны, или, как их обычно называют, *кольца*. В каждом порядке по λ (или e^2) имеется только одно кольцо (см. табл. 6.3.1). Проблема, следовательно, заключается в *суммировании бесконечного ряда кольцевых диаграмм*, показанных на фиг. 6.5.6.

Сначала мы «регулируем» интегралы, заменяя кулоновский потенциал (6.5.3) следующим потенциалом:

$$\tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)} = \frac{e^2}{2\pi^2(k^2 + \gamma^2)}. \quad (6.5.19)$$

Групповые интегралы сходятся, если в них использовать этот потенциал. Затем суммируем соответствующие диаграммы и в конце вычисления устремляем $\gamma \rightarrow 0$.

Используя результаты табл. 6.3.1, записываем

$$\begin{aligned} (-\beta a_c^{(\gamma)})_{\text{кольца}} &= (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{k} \left\{ \frac{1}{4} \beta^2 e^4 n [8\pi^3 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)}]^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{6} \beta^3 e^6 n^2 [8\pi^3 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)}]^3 + \dots + \frac{1}{2p} (-e^2 \beta)^p n^{p-1} [8\pi^3 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)}]^p + \dots \right\} = \\ &= -\frac{1}{16\pi^3 n} \int d\mathbf{k} \left\{ \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p} (-1)^{p+1} [8\pi^3 \beta n e^2 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)}]^p - 8\pi^3 \beta n e^2 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)} \right\}. \end{aligned} \quad (6.5.20)$$

Бесконечный ряд, фигурирующий здесь, является просто разложением логарифма, поэтому, используя также (6.5.13), (6.5.19), получаем

$$\begin{aligned} (-\beta a_c^{(\gamma)})_{\text{кольца}} &= -(16\pi^3 n)^{-1} \int d\mathbf{k} \{ \ln [1 + 8\pi^3 \beta n e^2 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)}] - 8\pi^3 \beta n e^2 \tilde{V}_{\mathbf{k}}^{(\gamma)} \} = \\ &= -(16\pi^3 n)^{-1} 4\pi \int_0^{\infty} dk k^2 \left[\ln \left(1 + \frac{\gamma^2 + \kappa_D^2}{k^2} \right) - \frac{\gamma^2 + \kappa_D^2}{k^2} \right]. \end{aligned} \quad (6.5.21)$$

Устремив теперь $\gamma \rightarrow 0$, находим окончательно

$$\begin{aligned} (-\beta a_c)_{\text{кольца}} &= \lim_{\gamma \rightarrow 0} (-\beta a_c^{(\gamma)})_{\text{кольца}} = \\ &= -(4\pi^3 n)^{-1} \int_0^{\infty} dk k^2 \left[\ln \left(1 + \frac{\kappa_D^2}{k^2} \right) - \frac{\kappa_D^2}{k^2} \right]. \end{aligned} \quad (6.5.22)$$

Мы пришли, таким образом, к замечательному результату: хотя каждый отдельный член ряда (6.5.20) дает интеграл, расходящийся при $\gamma \rightarrow 0$, интеграл от суммы сходится. Более того, характеристический параметр Дебая κ_D возникает в конечном результате совершенно естественно. Доказательство того фундаментального факта, что расходимость на больших расстояниях можно устранить методом перегруппировки и частичного суммирования, было впервые дано Майером в его основной работе в 1950 г.

Вычисление оставшегося интеграла проводится элементарно и дает следующий результат (мы опускаем теперь индекс «кольца»):

$$\beta a_c(n, T) = -\frac{\kappa_D^3}{12\pi n}. \quad (6.5.23)$$

Этот результат позволяет апостериори обосновать наш выбор диаграмм (6.5.18). Действительно, он показывает, что относительная поправка к свободной энергии идеального газа пропорциональна характеристическому плазменному параметру κ_D^3/n , и, следовательно, результат соответствует условию (6.5.16).

В действительности выражение (6.5.23) в точности равно свободной энергии, вычисленной по теории Дебая с помощью соотношений (6.5.9), (6.5.14). Умножая обе части (6.5.23) на $k_B T$, получаем другой интересный результат

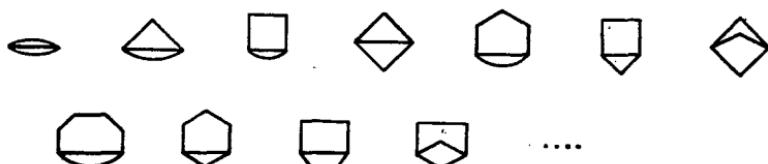
$$a_c(n, T) = -\frac{k_B T}{12\pi n} \kappa_D^3 = -\frac{1}{3} e^2 \kappa_D. \quad (6.5.24)$$

Этот результат весьма полезен с математической точки зрения, так как ясно показывает причину непригодности как λ -разложения, так и вироильного разложения. Действительно, поскольку $\kappa_D \sim en^{1/2}$, из этого результата следует, что главная поправка к свободной энергии имеет порядок $e^3 n^{1/2} = \lambda^{3/2} n^{1/2}$. Наличие *полуцелых степеней* указывает на то, что свободная энергия плазмы *не является аналитической функцией* λ или n . Начало отсчета в обоих случаях ($\lambda = 0$ или $n = 0$) является точкой ветвления функции $a_c(\lambda, n)$. Следовательно, эту функцию нельзя разложить в ряд Тейлора вблизи начала отсчета; именно такой результат мы и получили.

Рассмотрим кратко другие термодинамические функции, которые можно вычислить по формулам табл. 4.4.1:

$$\begin{aligned} e &= \frac{3}{2} k_B T - \frac{1}{2} e^2 \kappa_D, & s &= s_{\text{ид}} - \frac{1}{6} k_B \beta e^2 \kappa_D, \\ c_V &= \frac{3}{2} k_B + \frac{1}{4} k_B \beta e^2 \kappa_D, & P &= nk_B T \left\{ 1 - \frac{1}{6} \beta e^2 \kappa_D \right\}. \end{aligned} \quad (6.5.25)$$

Качественно эти поправки можно объяснить следующим образом. Внутренняя энергия меньше своего значения для идеального случая; это отражает то обстоятельство, что взаимодействия обусловливают стабилизацию системы. Энтропия также уменьшается — коллективные эффекты приводят к появлению упорядоченной структуры в виде поляризационного облака вокруг каждого иона [см. (6.5.9)]. Если сообщить плазме энергию, то частично она расходуется на увеличение кинетической энергии частиц и частично — на разрушение поляризационной структуры. За счет этого



Фиг. 6.5.7. Диаграммы порядка $e^4 (e^2 n)^p$, дающие вклад в свободную энергию плазмы в более высоком, чем дебаевское, приближении.

и возникает положительный поправочный член к удельной теплоемкости.

Таким образом, мы в первом приближении решили полностью проблему плазмы. Метод суммирования в принципе может быть применен в более высоких приближениях (в то время как метод Дебая не дает такой возможности). Можно, например, считать, что следующий порядок приближения определяется членами, пропорциональными $e^4 (e^2 n)^p$. Им соответствуют диаграммы, изображенные на фиг. 6.5.7. Они строятся по простому правилу: начиная с первой диаграммы, превращают каждую исходную линию в цепочку (аналогично тому, как были получены кольца из первоначальной диаграммы на фиг. 6.5.6). Следует, однако, иметь в виду, что в более высоких порядках в игру вступают также смешанные вклады, содержащие вклад твердой сердцевины d_0 . Явное проведение суммирования становится довольно сложной задачей. Более подробно читатель может познакомиться с этими вопросами в приводимой литературе.

Краткая библиография

Очень хорошее обсуждение потенциалов взаимодействия молекул дано в книге

Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954. (Имеется перевод: Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.)

λ-разложение и кумулянтный метод введены в работе

Brout R., Phys. Rev., 115, 824 (1959).

См. также

Brout R., Carruthers P., Lectures on the Many-Electron Problem, Wiley, New York, 1963.

Разложение по плотности (*виримальное разложение*) было впервые введено в работе

Ursell H. D., Proc. Cambr. Phil. Soc., 23, 685 (1927).

Оно было развито Дж. Майером, который ввел свой знаменитый диаграммный метод в работе

Mayer J., Journ. Chem. Phys., 5, 67 (1937).

Из числа многих работ, последовавших за ней, назовем

Kahn B., Uhlenbeck G. E., Physica, 5, 399 (1938).

Born M., Fuchs K., Proc. Roy. Soc., A166, 391 (1938).

Математическая теория графов используется в очень важной работе

Uhlenbeck G. E., Ford G. W., Theory of Linear Graphs, with Applications to the Virial Development of the Properties of Gases, в кн. Studies in Statistical

Mechanics, Vol. 1 (ed. J. deBoer, G. E. Uhlenbeck), North Holland, Amsterdam, 1962.

Вироильное разложение подробно рассмотрено в следующих учебниках, указанных в конце гл. 4:

Mayer, Rushbrooke, ter Haar, Hill, Huang, Munster, Hirschfelder (см. выше). Основы классической теории электролитов были заложены в работе *Debye P., Hückel E., Phys. Zs., 24, 185 (1923)*.

Полное ее изложение можно найти в следующих книгах:

Falkenhagen H., Electrolyte, S. Hirzel, Leipzig, 1953 (новое издание, 1971). (Имеется перевод 1-го изд.: Г. Фалькенгаэн, Электролиты, Химтеоретиздат, Л., 1935.)

Friedman H. L., Ionic Solution Theory, Interscience, New York, 1962.

Réstbois P., Electrolyte Theory, an Elementary Introduction to a Microscopic Approach, Harper and Row, New York, 1968.

Balescu R., Statistical Mechanics of Charged Particles, Wiley-Interscience, New York, 1963. (Имеется перевод: Р. Балеску, Статистическая механика заряженных частиц, «Мир», М., 1967.)

Интересно отметить, что очень ранняя попытка микроскопического обоснования теории Дебая — Хюккеля была сделана в работе

J. Iyon, Journ. Phys. (Paris), 7, 93 (1936).

Использованный там метод основан на несколько произвольном обрыве цепочки уравнений для равновесной парной функции распределения (см. разд. 7.4).

Статистико-механический вывод теории Дебая методом суммирования ряда кольцевых диаграмм содержится в работе

Mayer J., Journ. Chem. Phys., 18, 1426 (1950). См. также очень ясное изложение в статье

Salpeter E. E., Ann. Phys. (N.Y.), 5, 183 (1958).

Обобщение методов вироильного разложения на квантовые системы посвящено очень много работ. Мы приводим здесь лишь некоторые из числа наиболее важных:

Matsubara T., Prog. Theor. Phys., 14, 351 (1955).

Hugenholtz N. M., Physica, 23, 533 (1957).

Bloch C., de Dominicis C., Nucl. Phys., 7, 459 (1958); 10, 181 (1959).

Montroll E. W., Ward J. C., Phys. Fluids, 1, 55 (1958).

Известное разложение, которое широко используется в неравновесной теории, называется разложением в приближении парных столкновений. Оно было введено в работах

Siegert A. J. F., Teramoto E., Phys. Rev., 110, 1212 (1958).

Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., 113, 1165 (1959); 116, 25 (1959); 117, 12 (1960).

Прекрасный обзор всей области содержится в статье

Bloch C., Diagram Expansion in Quantum Statistical Mechanics, в кн. Studies in Statistical Mechanics, Vol. 3 (ed. J. de Boer, G. E. Uhlenbeck), North Holland, Amsterdam, 1965.

Более специальные вопросы рассматриваются в статье

Huang K., Imperfect Bose Gas, в кн. Studies in Statistical Mechanics, Vol. 2 (ed. J. de Boer, G. E. Uhlenbeck), North Holland, Amsterdam, 1964.

Квантовая плазма представляет собой очень важную систему, играющую большую роль в физике твердого тела. Равновесные свойства квантовой плазмы рассмотрены в работах

Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., 106, 364 (1957).

Sawada K., Phys. Rev., 106, 372 (1957).

Brout R., Phys. Rev., 108, 515 (1957).

Hubbard J., Proc. Roy. Soc., A240, 539 (1957); A243, 336 (1957).

Balescu R. (см. выше).

ЧАСТИЧНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ

7.1. Основные определения

В гл. 4—6 мы изложили основной метод равновесной статистической механики. Коротко идею этого метода можно сформулировать следующим образом. Исходя из принципа равных априорных вероятностей, можно сконструировать определенное число равновесных ансамблей. Из них наиболее важны канонический и большой канонический ансамбли; в термодинамическом пределе они становятся эквивалентными. Затем демонстрируется, что нормировочные множители — *статистические суммы*, соответствующие этим ансамблям, — содержат всю информацию, необходимую для вычисления термодинамических величин. Следовательно, проблема равновесной термодинамики сводится к вычислению статистической суммы.

Рассмотрим теперь альтернативную формулировку проблемы, основанную на использовании *частичных функций распределения*, введенных в гл. 3. В этом методе термодинамические функции выражаются как средние от динамических функций, вычисляемые с помощью равновесных частичных функций распределения. Такой метод, следовательно, гораздо ближе к общим идеям статистической механики, обсуждавшимся в гл. 1. Однако конкретное осуществление высказанных идей должно производиться нетривиальным образом, для того чтобы включить в рассмотрение те термодинамические величины, которые не могут быть представлены как истинные средние от динамических функций. Эти вопросы, которые упоминались в гл. 1, будут теперь рассмотрены подробно.

Можно спросить, зачем нужно разрабатывать новый метод равновесной статистической механики, если известно, что проблема (в принципе) полностью решается методом статистической суммы. Частичные функции распределения могут дать лишь результаты, эквивалентные результатам, полученным методом статистической суммы.

На это возражение можно ответить двояким образом. Прежде всего следует представлять, что эквивалентность имеет место лишь постольку, поскольку это касается точных результатов. В большинстве нетривиальных реальных проблем, однако, могут быть найдены лишь приближенные выражения либо для статистической суммы, либо для функций распределения; приближенные

результаты, полученные с помощью этих двух методов, в общем случае могут и не быть эквивалентными. При таких обстоятельствах введение новых формулировок теории, о которых известно, что они эквивалентны друг другу в «пределе» точного рассмотрения, всегда целесообразно. Действительно, различные формулировки предполагают и различные процедуры приближенных решений, которые на практике могут дать лучшие результаты.

Кроме этих pragматических соображений, есть и другое, гораздо более глубокое обоснование целесообразности разработки метода функций распределения. Метод статистических сумм, хотя он и весьма изящен, является совершенно замкнутым. При выводе выражений с помощью статистической суммы используется определенная функциональная форма равновесного ансамбля. Невозможно определить, скажем, неравновесную статистическую сумму. Напротив, представление о частичных функциях распределения применимо как для равновесных, так и для неравновесных систем. Следовательно, это единственная универсальная формулировка, устанавливающая связь между равновесной и неравновесной теориями. В развитии такой универсальной теории должна заключаться и заключается основная цель современной статистической механики.

Рассмотрим сначала классическую систему взаимодействующих точечных частиц такого же вида, как и в гл. 6. Как мы знаем из общего рассмотрения, проведенного в гл. 3, основной интерес представляют одиночичная функция распределения $f_1(x_1)$ и двухчастичная функция распределения $f_2(x_1, x_2)$. Учитывая определение (3.1.12) и вид (4.3.26) канонической функции распределения и используя выражения (6.1.2) — (6.1.5) (где положим $\lambda = 1$), находим

$$\begin{aligned} f_1^0(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) &= Nh^{-3N} (N!)^{-1} Z^{-1} \int d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \times \\ &\quad \times \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H^0 - \beta H') = \\ &= (2\pi m k_B T)^{-3/2} n_1(\mathbf{q}_1) \exp\left(-\frac{\beta p_1^2}{2m}\right) \equiv n_1(\mathbf{q}_1) \varphi^0(p_1), \end{aligned} \quad (7.1.1)$$

где

$$n_1(\mathbf{q}_1) = N \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H'}. \quad (7.1.2)$$

Мы ввели обозначение $\varphi^0(p)$ для знаменитой *функции распределения Максвелла*:

$$\varphi^0(p) = (2\pi m k_B T)^{-3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right), \quad (7.1.3)$$

Q — конфигурационный интеграл, определяемый выражением (6.1.5).

В однородной системе одночастичная функция распределения не зависит от q_1 (в термодинамическом пределе). Математически это обусловливается трансляционной инвариантностью потенциальной энергии H' . Во всех физически реализуемых ситуациях, когда система находится в газообразной или жидкой фазе, конфигурационная одночастичная функция распределения равна просто постоянной плотности числа частиц:

$$n_1(q_1) = n \quad (\text{жидкость или газ}). \quad (7.1.4)$$

Мы знаем, однако, что в равновесной системе при определенных условиях может существовать неоднородное распределение. Типичным примером является *твердая фаза*, в которой движение атомов представляет собой преимущественно небольшие колебания относительно равновесных положений, образующих бесконечную регулярную решетку. В таких ситуациях одночастичная функция распределения становится периодической функцией q_1 и обладает симметрией кристаллической решетки. Статистическую теорию перехода в состояние с новой симметрией ни в коей мере нельзя считать в настоящее время полностью разработанной.

Точно таким же образом находим двухчастичную функцию распределения:

$$f_2^0(q_1, q_2, p_1, p_2) = n'_2(q_1, q_2) \Phi^0(p_1) \Phi^0(p_2), \quad (7.1.5)$$

где

$$n'_2(q_1, q_2) = N(N-1) \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} \int d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H'}. \quad (7.1.6)$$

Мы видим, что в равновесной системе зависимость функций распределения от импульсов тривиальна. Интерес представляет лишь конфигурационная двухчастичная функция распределения $n'_2(q_1, q_2)$. В однородной жидкой или газовой фазе эта функция зависит только от относительного расстояния между частицами. Удобнее поэтому ввести несколько иную функцию, отличающуюся от n'_2 нормировкой:

$$n'_2(q_1, q_2) = n^2 n_2(|q_1 - q_2|) \equiv n^2 n_2(r_{12}) \quad (\text{жидкость или газ}). \quad (7.1.7)$$

Функцию $n_2(r)$ мы будем кратко называть *парным распределением*. В неоднородной системе можно определить парное распределение следующим образом. Запишем функцию n'_2 в переменных $q_1, q_1 - q_2$, а именно $n'_2(q_1, q_2) \equiv n''_2(q_1, q_1 - q_2)$. Затем введем функцию

$$n_2(q_1 - q_2) = (Nn)^{-1} \int d\mathbf{q}_1 n''_2(q_1, q_1 - q_2). \quad (7.1.8)$$

В случае однородных жидкостей или газов это определение, очевидно, сводится к (7.1.7).

Наконец, введем понятие о корреляциях, которое играет весьма важную роль. Используя групповое представление (3.5.9) и интегрируя по импульсам, получаем для однородной системы

$$n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = n^2 + g'_2(r_{12}).$$

Удобно снова записать корреляционную функцию g'_2 , выделив явно множитель n^2 ; комбинируя это определение с формулой (7.1.7), получаем [см. также (3.5.5)]

$$n_2(r_{12}) = 1 + v_2(r_{12}) \text{ (жидкость или газ).} \quad (7.1.9)$$

Функция $v_2(r)$ называется *парной корреляционной* функцией. Эта функция играет центральную роль в статистической термодинамике.

В жидкостях и газах корреляция между двумя частицами, очевидно, должна очень быстро уменьшаться с увеличением расстояния между ними. Следовательно, можно допустить, что

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_2(r) = 0, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} n_2(r) = 1 \quad (\text{жидкость или газ}). \quad (7.1.10)$$

Комбинируя соотношения (3.5.18) с (7.1.7) и (7.1.9), получаем следующую нормировку:

$$T\text{-}\lim N^{-1} \int d\Gamma v_2(r) = 0 \text{ (жидкость или газ).} \quad (7.1.11)$$

Теперь легко обобщить эти представления на s -частичную функцию распределения. Имеем

$$f_s^0(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{p}_s) = n'_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \varphi^0(p_1) \dots \varphi^0(p_s), \quad (7.1.12)$$

где

$$n'_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = \left[\frac{N!}{(N-s)!} \right] \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} \int d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H}. \quad (7.1.13)$$

Таким образом, мы четко выделили n'_s , т. е. конфигурационную часть s -частичного распределения; в равновесии (для классических систем) она является единственной нетривиальной частью. Определим, далее, функции $n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)$ соотношением

$$n'_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = n^s n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s). \quad (7.1.14)$$

Вводя групповое представление (3.5.9), можно определить и s -частичные корреляционные функции, аналогичные функции $v_2(r)$; мы, однако, не будем больше приводить никаких определений.

Читатель должен иметь в виду, что в литературе по данному вопросу, к сожалению, существует изрядная путаница с названиями и обозначениями. Часто функцию n_2 называют корреляционной функцией; в некоторых работах наша функция n_2 обозначена

как g_2 , в других функция v_2 обозначена g_2 и т. д. Мы советуем перед чтением любой работы внимательно проверить все обозначения; проще всего соответствие между обозначениями установить, обращаясь к соотношениям (7.1.10), которые позволяют четко разграничить функции распределения и корреляционные функции.

7.2. Выражение термодинамических величин с помощью частичных функций распределения

Все термодинамические величины, которые первоначально вводятся как средние от динамических функций по фазовому пространству, очень легко могут быть выражены через частичные функции распределения. Типичным примером является внутренняя энергия $E(T, V, N)$ или, лучше, интенсивная величина — *внутренняя энергия в расчете на одну частицу* $e(T, n) = E/N$:

$$e(T, n) = N^{-1} \int d^N q d^N p H(q, p) F(q, p), \quad (7.2.1)$$

где $F(q, p)$ — функция распределения в фазовом пространстве и $H(q, p)$ — гамильтониан. Снова предполагая, что гамильтониан имеет вид, определенный в разд. 2.4, и используя соотношения (3.1.12), (3.5.2) и (3.5.5), легко находим

$$e(T, n) = \int d\mathbf{p} H^0(\mathbf{p}) \varphi(\mathbf{p}) + \frac{1}{2} N^{-1} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2). \quad (7.2.2)$$

Это определение является весьма общим; оно справедливо как в равновесном, так и в неравновесном случаях. Конкретизируем теперь это определение для случая канонического ансамбля и однородной системы.

Первый член легко вычислить, обращаясь к выражению (7.1.3):

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p} H^0(\mathbf{p}) \varphi^0(p) &= (2\pi m k_B T)^{-3/2} 4\pi \int_0^\infty dp p^2 \times \\ &\times \left(\frac{p^2}{2m} \right) \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) = \frac{3}{2} k_B T, \end{aligned}$$

здесь мы использовали известные интегралы от гауссовых функций. Следовательно, вводя с помощью соотношения (7.1.7) парную функцию распределения, получаем

$$e(T, n) = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} n \int dr V(r) n_2(r) \text{ (жидкость или газ).} \quad (7.2.3)$$

Таким образом, мы нашли компактное выражение, связывающее внутреннюю энергию в расчете на одну частицу с парной функцией распределения $n_2(r)$.

Вывод выражения для давления несколько более сложен. Мы будем следовать изящному доказательству, предложенному Богословским.

Рассмотрим в совершенно общем виде функцию от объема \mathcal{V} , которая представляет собой многократный интеграл по объему \mathcal{V} , выбранному для простоты в виде куба (результаты, однако, справедливы и для общего случая):

$$G(\mathcal{V}) = \int_{\mathcal{V}^0} \dots \int_{\mathcal{V}^0} d^3 q_1 \dots d^3 q_N g(q_1, \dots, q_N). \quad (7.2.4)$$

Предположим, что объем возрос в ξ^3 раз. Новое значение интеграла может быть представлено двумя эквивалентными способами:

$$\begin{aligned} G(\xi^3 \mathcal{V}) &= \int_{\xi^3 \mathcal{V}^0} \dots \int_{\xi^3 \mathcal{V}^0} d^3 q_1 \dots d^3 p_N g(q_1, \dots, q_N) = \\ &= \int_{\mathcal{V}^0} \dots \int_{\mathcal{V}^0} d^3 (\xi q_1) \dots d^3 (\xi q_N) g(\xi q_1, \dots, \xi q_N). \end{aligned} \quad (7.2.5)$$

Другими словами, мы можем либо увеличить объем интегрирования в (7.2.4), либо изменить масштаб координаты, а интегрировать по первоначальному объему. Легко установить следующее соотношение:

$$\frac{\partial G(\xi^3 \mathcal{V}^0)}{\partial \mathcal{V}^0} = \frac{\xi}{3^{\mathcal{V}^0}} \frac{\partial G(\xi^3 \mathcal{V}^0)}{\partial \xi}.$$

При $\xi \rightarrow 1$ оно переходит в соотношение

$$\frac{\partial G(\mathcal{V}^0)}{\partial \mathcal{V}^0} = \frac{1}{3^{\mathcal{V}^0}} \left(\frac{\partial G(\xi^3 \mathcal{V}^0)}{\partial \xi} \right)_{\xi=1}. \quad (7.2.6)$$

Применим теперь эти формулы для вычисления давления. Выражение для этой величины в классическом каноническом ансамбле дано в табл. 4.4.1:

$$P = k_B T \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}^0} \ln Z = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{V}^0}. \quad (7.2.7)$$

Вычислим производные по объему, для чего сначала изменим масштаб аргумента функции Z в соответствии с соотношением (7.2.5)¹:

$$Z(T, \xi^3 \mathcal{V}, N) = \xi^{3N} \int_{\mathcal{V}^0} d^N p \int_{\mathcal{V}^0} d^N q \exp \left[-\beta \sum_j H_j^0 - \beta \sum_{j < n} \sum V(\xi r_{jn}) \right],$$

где $r_{jn} = |q_j - q_n|$. Теперь вычислим производные по ξ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(T, \xi^3 \mathcal{V}^0, N)}{\partial \xi} &= \frac{3N}{\xi} Z(T, \xi^3 \mathcal{V}^0, N) + \xi^{3N} \int d^N p d^N q \times \\ &\times \left[-\beta \sum_{j < n} \sum V'(\xi r_{jn}) r_{jn} \right] e^{-\beta H}, \end{aligned}$$

¹⁾ Мы опускаем здесь несущественный множитель $h^{-3N} (N!)^{-1}$.

где $V'(r) = dV(r)/dr$. Наконец, используя соотношение (7.2.6), получаем

$$P = \frac{k_B T}{3\gamma^0} \left(\frac{\partial \ln Z(T, \xi^{3\gamma^0}, N)}{\partial \xi} \right)_{\xi=1},$$

или

$$P = \frac{N}{\gamma^0} k_B T - \frac{1}{3\gamma^0} \frac{1}{2} N(N-1) \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 V'(r_{12}) r_{12} \times \\ \times \int d^N p \int d^{N-2} q \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

или, используя (7.1.6) и (7.1.7),

$$P = nk_B T - \frac{1}{6} n^2 \int d\mathbf{r} r \left(\frac{dV(r)}{dr} \right) n_2(r) \quad (\text{жидкость или газ}) \quad (7.2.8)$$

— это совершенно общая форма уравнения состояния для жидкости или газа. Второй член в правой части учитывает все отклонения от закона идеального газа.

Рассмотрим теперь родственную величину — *изотермическую сжимаемость*. Как известно из разд. 4.6, эта величина связана с флуктуациями числа частиц; теперь выразим ее через каноническую парную корреляционную функцию. Выделим в нашей полной системе часть, ограниченную объемом Ω . Так как эта парциальная система предполагается незамкнутой, ситуация очень похожа на рассмотренную в разд. 4.5, когда мы вводили большой канонический ансамбль. Заметим теперь, что среднее число частиц в объеме Ω легко получить из выражения (3.1.3) для плотности [если использовать также (3.1.11), (3.1.12)]:

$$\langle N_\Omega \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{x} n(\mathbf{x}) = \int_{\Omega} d\mathbf{x} \int d^N q d^N p \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}_j) F(q, p) = \\ = \int_{\Omega} d\mathbf{x} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1 \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}_1) f_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) = \int_{\Omega} d\mathbf{q}_1 n_1(\mathbf{q}_1). \quad (7.2.9)$$

Подобным же образом найдем и среднее от квадрата числа частиц в объеме Ω :

$$\langle N_\Omega^2 \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{x} \int_{\Omega} d\mathbf{x}' \int d^N q d^N p \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^N (\mathbf{x} - \mathbf{q}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{q}_n) F(q, p).$$

Выделяя члены с $j = n$, можно также записать

$$\begin{aligned} \langle N_{\Omega}^2 \rangle &= \int_{\Omega} d\mathbf{x} \int d^N q d^N p \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}_j) F(q, p) + \\ &+ \int_{\Omega} d\mathbf{x} \int_{\Omega} d\mathbf{x}' \int d^N q d^N p \sum_{j \neq n} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{q}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{q}_n) F(q, p) = \\ &= \int_{\Omega} d\mathbf{q}_1 n_1(\mathbf{q}_1) + \int_{\Omega} d\mathbf{q}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{q}_2 n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2). \quad (7.2.10) \end{aligned}$$

Тогда получаем

$$\langle N_{\Omega}^2 \rangle - \langle N_{\Omega} \rangle^2 = \int_{\Omega} d\mathbf{q}_1 n_1(\mathbf{q}_1) + \int_{\Omega} d\mathbf{q}_1 \int_{\Omega} d\mathbf{q}_2 [n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) - n_1(\mathbf{q}_1) n_1(\mathbf{q}_2)].$$

Если подсистема достаточно велика и однородна, плотность внутри ее можно считать постоянной [см. (7.1.4)], и мы находим

$$\langle N_{\Omega} \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{q}_1 n = \frac{N}{V} \Omega.$$

Используя также соотношение (7.1.7), имеем

$$\frac{\langle N_{\Omega}^2 \rangle - \langle N_{\Omega} \rangle^2}{\langle N_{\Omega} \rangle} = \frac{N(\Omega/V) \left\{ 1 + \int_{[\Omega]} dr [nn_2(r) - n] \right\}}{N(\Omega/V)}.$$

Это выражение имеет хорошо определенное предельное значение, если *сначала* перейти к термодинамическому пределу ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = n$), а *затем* считать Ω произвольно большим; тогда получаем

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 1 + n \int dr v_2(r). \quad (7.2.11)$$

Интегрирование теперь производится по бесконечному объему. Для вычисления левой части можно непосредственно использовать результат (4.6.11). Он был получен в формализме большого канонического ансамбля; ясно, однако, что примененный здесь прием выделения подсистемы Ω совершенно эквивалентен использованию большого канонического ансамбля. Следовательно, мы можем ввести изотермическую сжимаемость χ_T . Тогда окончательный результат запишется в виде

$$k_B T \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T \equiv n k_B T \chi_T = 1 + n \int dr v_2(r). \quad (7.2.12)$$

Эта очень изящная формула, связывающая сжимаемость с интегралом от парной корреляционной функции, играет весьма важную роль во многих областях статистической физики, в особенно-

сти в теории критических явлений и в теории уравнения состояния плотных газов и жидкостей.

Перейдем теперь к рассмотрению наиболее тонкого понятия в теории термодинамических функций — *энтропии*. В классическом каноническом ансамбле она определяется следующей формулой (см. табл. 4.4.1):

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = -k_B \beta A - k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \\ &= \frac{k_B \int dq dp [-\beta A + \beta H(q, p)] \exp [-\beta H(q, p)]}{\int dq dp \exp [-\beta H(q, p)]} = \\ &= k_B \int dq dp [-\beta A + \beta H(q, p)] F^{(c)}(q, p). \end{aligned}$$

Здесь уже можно видеть, что энтропия не является средним от микроскопической динамической функции; ее определение содержит свободную энергию A — макроскопическую величину, которой нельзя поставить в соответствие микроскопическую динамическую функцию. Правую часть можно также записать в виде

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int dq dp \{ \ln [h^{3N} N! F^{(c)}(q, p)] F^{(c)}(q, p) \} = \\ &= -k_B dq dp [\ln' F^{(c)}(q, p)] F^{(c)}(q, p) - k_B \ln (h^{3N} N!). \quad (7.2.13) \end{aligned}$$

Эта знаменитая формула была получена Гиббсом. Она представляет энтропию как *нелинейный функционал от функции распределения* $F^{(c)}(q, p)$ в фазовом пространстве. Это «формальное среднее» от функции $\ln F^{(c)}(q, p)$: «динамическая» функция, «среднее» от которой есть энтропия, зависит от состояния системы. С помощью известных элементарных рассуждений можно показать, что энтропия характеризует степень беспорядка; мы уже затрагивали эти вопросы в разд. 2.2.

Теперь было бы желательно выразить энтропию через *частичные функции распределения*. В случае идеального газа, как будет показано в разд. 7.3, это просто сделать, но в общем случае задача довольно трудна. Действительно, если использовать наши обычные соображения, приведенные в разд. 3.1, и разложить «динамическую функцию» $\ln F^{(c)}$ в соответствии с (3.1.8), мы обнаружим члены, неприводимо зависящие от произвольного числа частиц¹⁾. Покажем теперь, как можно выбраться из этого тупика.

Введем формально константу взаимодействия λ , как это делалось в гл. 6; другими словами, заменим гамильтониан взаимодействия H' на $\lambda H'$. Когда $\lambda \rightarrow 0$, система сводится к идеальной,

¹⁾ С другой стороны, если использовать явный вид канонического распределения, то мы найдем выражения в терминах свободной энергии, которую нельзя выразить через функцию распределения.

когда $\lambda \rightarrow 1$, мы получаем реальную систему. Очевидно, что каноническая функция распределения становится функцией λ :

$$F^{(c)}(q, p) \rightarrow F^{(c)}(q, p; \lambda).$$

Все термодинамические функции теперь также зависят от λ . Рассмотрим производную по λ от энтропии:

$$\begin{aligned} \partial_\lambda S(\lambda) &= -k_B \int dq dp \partial_\lambda \{[\ln F^{(c)}(q, p; \lambda)] F^{(c)}(q, p; \lambda)\} = \\ &= -k_B \int dq dp [1 + \ln F^{(c)}(q, p; \lambda)] \partial_\lambda F^{(c)}(q, p; \lambda) = \\ &= -k_B \int dq dp [1 - \beta H^0(p) - \beta \lambda H'(q) - \ln Z(\lambda)] \partial_\lambda F^{(c)}(q, p; \lambda). \end{aligned} \quad (7.2.14)$$

В этой формуле имеются три типа членов; рассмотрим их по отдельности. Прежде всего мы имеем «среднее» от константы:

$$\begin{aligned} -k_B \int dq dp [1 - \ln Z(\lambda)] \partial_\lambda F^{(c)}(q, p; \lambda) &= \\ &= -k_B [1 - \ln Z(\lambda)] \partial_\lambda \int dq dp F^{(c)}(q, p; \lambda) = 0. \end{aligned}$$

Этот результат следует из того обстоятельства, что каноническая функция распределения нормирована при всех значениях константы взаимодействия. Заметим, что как раз на этом этапе мы избавляемся от неудобной статистической суммы в выражении для S . Далее получаем

$$\begin{aligned} \beta k_B \int dq dp H^0(p) \partial_\lambda F^{(c)}(q, p; \lambda) &= \\ &= \beta k_B \int dq dp \sum_{i=1}^N H^0(p_i) \partial_\lambda F^{(c)}(q, p; \lambda) = \\ &= \beta k_B \int d\mathbf{p}_i H^0(\mathbf{p}_i) \partial_\lambda \Phi(\mathbf{p}_i; \lambda) = 0. \end{aligned}$$

Такой результат является следствием того общего факта, что частичная функция распределения по импульсам как для идеальных, так и для неидеальных классических систем есть просто максвелловское распределение [см. (7.1.1), (7.1.5)]. Эта функция, следовательно, не зависит от λ . Для квантовых систем последнее утверждение несправедливо. Наконец, нам остается вычислить член взаимодействия, который преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \beta k_B \int dq dp \frac{1}{2} \sum_{j \neq n} \sum \lambda V_{jn} \partial_\lambda F^{(c)}(q, p; \lambda) &= \\ &= \frac{1}{2} \beta k_B \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \lambda V(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \partial_\lambda n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \lambda). \end{aligned}$$

Окончательно для однородной жидкой или газовой фазы получаем следующее выражение для энтропии в расчете на одну частицу:

$$\partial_\lambda s(\lambda) = \frac{1}{2} \beta k_B n \int d\mathbf{r} \lambda V(r) \partial_\lambda n_2(r; \lambda). \quad (7.2.15)$$

Проинтегрируем обе части по λ от $\lambda = 0$ до $\lambda = 1$, вспоминая, что $s(0)$ — это энтропия соответствующего идеального газа, $s(1) = s$ — реальная энтропия, $n_2(r; 1) = n_2(r)$ — реальная парная функция распределения:

$$\int_0^1 d\lambda \partial_\lambda s(\lambda) = s(1) - s(0) = \frac{1}{2} \beta k_B n \int d\mathbf{r} V(r) \int_0^1 d\lambda \lambda \partial_\lambda n_2(r; \lambda).$$

Простое интегрирование по частям дает окончательную формулу, справедливую для *классических систем*:

$$s = s(0) + \frac{1}{2} k_B \beta n \int d\mathbf{r} V(r) n_2(r) - \frac{1}{2} k_B \beta n \int d\mathbf{r} V(r) \int_0^1 d\lambda \lambda n_2(r; \lambda). \quad (7.2.16)$$

Используя также соотношение (7.1.9), получаем, что отличный от нуля вклад дает только парная корреляция:

$$s = s(0) + \frac{1}{2} k_B \beta n \int d\mathbf{r} V(r) \left[n_2(r) - \int_0^1 d\lambda n_2(r; \lambda) \right]. \quad (7.2.17)$$

Таким образом, мы получили весьма компактную формулу, выражающую плотность энтропии только через *парную корреляционную функцию*. Однако полученное выражение не есть просто среднее; оно содержит новую операцию — интегрирование по константе связи λ . Эта операция называется также *процессом накопления*, так как она подразумевает постепенное включение взаимодействий. Она ясно обнаруживает немеханический характер энтропии.

7.3. Частичные функции распределения идеальных систем в равновесном состоянии

В гл. 5 термодинамические характеристики идеальных систем были получены методом статистической суммы. Этот метод, однако, дает неполную картину микроскопических свойств идеальных систем. Проиллюстрируем теперь представления, обсуждавшиеся в разд. 7.1, 7.2, обращаясь к этому особенно простому случаю.

Рассмотрим сначала *классический (больцмановский) газ* точеч-

ных частиц, описываемый обычным гамильтонианом

$$H^0 = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}. \quad (7.3.1)$$

Каноническая функция распределения $F^{(c)}(q, p)$ [см. выражение (4.3.26)] теперь имеет вид

$$F^{(c)}(q, p) = \mathcal{V}^{-N} (2\pi mk_B T)^{-3N/2} \exp \left[- \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2mk_B T} \right], \quad (7.3.2)$$

где мы использовали соотношение (5.2.19). Это распределение обладает тривиально простыми свойствами, которые важны именно из-за их простоты.

Одночастичное распределение получается из (7.1.1):

$$f_1^0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = n\phi^0(p). \quad (7.3.3)$$

Одночастичное распределение, таким образом, не зависит от координат и просто пропорционально максвелловскому распределению (7.1.3). Свойства этой функции обсуждаются в любом элементарном учебнике физики.

Мы видим, что N -частичное распределение $F^{(c)}(q, p)$ в фазовом пространстве является просто произведением одночастичных функций:

$$F^{(c)}(q, p) = N^{-N} \prod_{j=1}^N f_1^0(\mathbf{q}, \mathbf{p}). \quad (7.3.4)$$

Все s -частичные функции распределения $f_s(x_1, \dots, x_s)$ для газа, конечно, также факторизуются; например,

$$f_2^0(x_1, x_2) = f_{11}^0(x_1) f_1^0(x_2). \quad (7.3.5)$$

Сравнивая эту форму с (3.5.9), находим, что

$$g_2^0(x_1 x_2) = 0. \quad (7.3.6)$$

В классическом идеальном газе, находящемся в равновесии, корреляции отсутствуют. Этот вывод согласуется с физическими представлениями о том, что корреляции в классической системе возникают благодаря взаимодействиям.

Конфигурационные частичные распределения также тривиально просты:

$$\begin{aligned} n_2(r) &= 1, \\ v_2(r) &= 0. \end{aligned} \quad (7.3.7)$$

Теперь мы можем обратиться к более важным термодинамическим функциям. Для внутренней энергии в расчете на одну частицу

имеем из выражения (7.2.3)

$$e = \frac{3}{2} k_B T. \quad (7.3.8)$$

Давление находим из (7.2.8):

$$P = nk_B T. \quad (7.3.9)$$

Изотермическая сжимаемость получается из (7.3.12):

$$\chi_T = (nk_B T)^{-1}. \quad (7.3.10)$$

Все эти результаты согласуются с результатами, полученными методом статистической суммы в разд. 5.2.

Вычислим теперь энтропию в расчете на одну частицу, подставляя (7.3.4) в условие нормировки (3.1.17):

$$\begin{aligned} s &= -k_B N^{-1} \int dq dp F^{(c)}(q, p) \ln [h^{3N} N! F^{(c)}(q, p)] = \\ &= -k_B N^{-1} \int dq dp \left[N^{-N} \prod_j f_1(q_j, p_j) \right] \times \\ &\quad \times \ln \left[h^{3N} \left(\frac{N}{e} \right)^N N^{-N} \prod_{n=1}^N f_1(q_n, p_n) \right] = \\ &= -k_B \int d\mathbf{q}_j d\mathbf{p}_j [N^{-1} f_1(q_j, p_j)] \ln \left[\left(\frac{h^3}{e} \right) f_1(q_j, p_j) \right]. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$s = -k_B N^{-1} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \left[\left(\frac{h^3}{e} \right) f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right], \quad (7.3.11)$$

или, в другом виде,

$$s = -k_B N^{-1} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln f_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + k_B \ln \left(\frac{e}{h^3} \right). \quad (7.3.12)$$

Выражение (7.3.12) является фундаментальной формулой статистической механики; впервые она была выведена Больцманом в 1872 г. Он получил лишь первый член в правой части. Второй член (являющийся константой) важен, однако, по ряду причин. Он обеспечивает правильную размерность энтропии, которая должна совпадать с размерностью k_B (энергия, деленная на градус). Это видно из (7.3.11), так как множитель $h^3 f_1$ безразмерен. Наличие этого члена указывает на невозможность получения термодинамических характеристик газа с помощью чисто классической теории. Такая теория упускает две особенности, которые как раз учитываются вторым членом в (7.3.12): принцип неопределенности Гейзенберга, в силу которого мы должны рассматривать ячейки конечного размера в фазовом пространстве (множитель h^3), и неразличимость частиц (множитель e). Интересно отметить, что эти «непри-

водимые» квантовые свойства проявляются в энтропии, а не в энергии. Заметим также, что в термодинамике обычно интерес представляет не абсолютное значение энтропии (или любой другой потенциальной функции), а лишь разность между значениями энтропии в двух состояниях. При вычислении таких разностей квантовый поправочный член, являющийся константой, сокращается. Следовательно, относительные термодинамические величины могут быть вычислены на основе чисто классической теории. Читатель может легко проверить, что выражение (7.3.12) вместе с (7.1.4), (7.1.4) находится в согласии с нашим предыдущим результатом (5.2.27).

До сих пор мы рассматривали лишь классические системы. Частичные функции распределения для квантовостатистических систем значительно более сложны, так как корреляции возникают здесь не только за счет взаимодействий, но и за счет квантовой статистики. К счастью, для большинства жидкостей, представляющих интерес (за исключением гелия-4), квантовостатистические эффекты не очень важны и классическое приближение оказывается достаточным.

Рассмотрим типичные квантовые корреляции на простом примере идеальных бозонных или фермионных систем. По той же причине, что и в разд. 5.4, для вычислений удобно использовать большой канонической ансамбль. (Мы знаем, однако, что в термодинамическом пределе результат эквивалентен результатам, полученным для канонического ансамбля). Одночастичная функция Вигнера для равновесной системы определяется выражением (3.8.3):

$$f_1^0(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = 8\pi^3 n \delta(\mathbf{k}) \varphi_0^0(p), \quad (7.3.13)$$

где распределение по импульсам $\varphi_0^0(p)$ определяется формулой (5.5.1):

$$\varphi_0^0(p) = h^{-3} \mathcal{F} r \rho^{(g)} \mathbf{a}^\dagger(\mathbf{p}) \mathbf{a}(\mathbf{p}). \quad (7.3.14)$$

Эта величина с точностью до множителя h^{-3} равна среднему числу заполнения $\langle n_p \rangle$, которое было вычислено в разд. 5.5 [см. (5.5.2)]. Следовательно, для бозонов сразу получаем

$$\Phi_+^0(p) = (h^3 n)^{-1} \frac{1}{e^{\beta(e_p - \mu)} - 1}, \quad (7.3.15)$$

а для фермионов

$$\Phi_-^0(p) = (h^3 n)^{-1} \frac{1}{e^{\beta(e_p - \mu)} + 1}. \quad (7.3.16)$$

Эти функции играют в квантовой статистической механике такую же роль, как и распределение Максвелла (7.1.3) в классическом случае. Они действительно переходят в распределение Максвелла, когда $\exp(\beta\mu) \ll 1$. В этом случае мы получаем, используя (5.4.24)

и (5.4.14),

$$\begin{aligned}\varphi_0^0(p) &= (h^3 n)^{-1} [e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - \theta]^{-1} \approx \\ &\approx (h^3 n)^{-1} e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_p} (1 + \theta e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)} + \dots) \approx \\ &\approx (h^3 n)^{-1} \Lambda^3 n e^{-\beta\varepsilon_p} (1 + \dots) = (2\pi m k_B T)^{-3/2} e^{-\beta p^2/2m}. \quad (7.3.17)\end{aligned}$$

Как мы видели в разд. 5.5, «дополнительная» функция $1 + \theta \langle n_p \rangle$ наряду с $\varphi(p)$ играет важную роль. В самом общем случае эта функция определяется следующим образом:

$$\psi(p) \equiv 1 + \theta h^3 n \varphi(p). \quad (7.3.18)$$

В случае равновесия она равна

$$\psi_0^0(p) = \frac{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)}}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - \theta}. \quad (7.3.19)$$

Приведем следующее полезное тождество, которое несложно получить из формул (7.3.15), (7.3.16) и (7.3.19):

$$\varphi_0^0(p) \psi_0^0(p + p') = \varphi_0^0(p + p') \psi_0^0(p) \exp\left(\frac{\beta(p \cdot p' + \frac{1}{2} p'^2)}{m}\right). \quad (7.3.20)$$

Рассмотрим теперь *корреляционные свойства квантовых систем*. Так как взаимодействия отсутствуют, можно ожидать, что корреляционная функция $g_2^W(k_1 p_1, k_2 p_2)$, определяемая выражением (3.8.7), равна нулю. Это можно проверить непосредственным вычислением. Однако мы знаем, что за счет квантовой статистики корреляции имеются даже в отсутствие взаимодействий. Эти корреляции легко вычислить, используя формализм, развитый в разд. 3.8. Двухчастичное распределение задается выражением (3.8.13), где $\pi_2(12) = 0$. Используя (3.8.10) и (7.3.13), получаем

$$\begin{aligned}f_2^0(k_1 p_1, k_2 p_2) &= \int dk'_1 dk'_2 \langle k_1 k_2 | P(1|2) | k'_1 k'_2 \rangle f_1^0(k'_1 p_1) f_1^0(k'_2 p_2) = \\ &= \int dk'_1 dk'_2 \left\{ \delta(-k'_1 + k_1) \delta(-k'_2 + k_2) + \right. \\ &\quad + \theta \delta \left[-k'_1 + \frac{1}{2}(k_1 + k_2) + \hbar^{-1}(p_2 - p_1) \right] \times \\ &\quad \times \delta \left[-k'_2 + \frac{1}{2}(k_1 + k_2) + \hbar^{-1}(p_1 - p_2) \right] \left. \right\} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ \frac{1}{2} \hbar [(k'_1 - k_1) \cdot \partial_1 + (k'_2 - k_2) \cdot \partial_2] \right\} \times \\ &\quad \times (8\pi^3 n)^2 \delta(k'_1) \delta(k'_2) \varphi_0^0(p_1) \varphi_0^0(p_2) = \\ &= f_1^0(k_1 p_1) f_1^0(k_2 p_2) + G_2(k_1 p_1, k_2 p_2), \quad (7.3.21)\end{aligned}$$

где G_2 — искомая квантовостатистическая корреляционная функция. Вычислим соответствующую парную корреляционную функцию, определенную формулой (7.1.9), интегрируя по импульсам:

$$\begin{aligned}\tilde{v}_2(\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2) &= n^{-2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 G_2(\mathbf{k}_1 \mathbf{p}_1, \mathbf{k}_2 \mathbf{p}_2) = \\ &= n^{-2} (8\pi^3 n)^2 \theta \int d\mathbf{k}'_1 d\mathbf{k}'_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \delta \left[-\mathbf{k}'_1 + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1) \right] \times \\ &\quad \times \delta \left[-\mathbf{k}'_2 + \frac{1}{2} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \hbar^{-1} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \right] \delta(\mathbf{k}'_1) \delta(\mathbf{k}'_2) \times \\ &\quad \times \varphi_0^\theta \left(\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \varphi_0^\theta \left(\mathbf{p}_2 - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_2 \right).\end{aligned}$$

Интегралы вычисляются очень просто; в результате имеем

$$\tilde{v}_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = 8\pi^3 \theta \hbar^3 \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \int d\mathbf{p} \varphi_0^\theta \left(\mathbf{p} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right) \varphi_0^\theta \left(\mathbf{p} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}_1 \right). \quad (7.3.22)$$

Эта очень четкая формула показывает, что квантовые корреляции являются явными функционалами от одиночественной функции распределения. Мы можем теперь определить зависящую от расстояния парную корреляционную функцию с помощью формулы (3.6.15), которая дает

$$v_2(r) = \theta \hbar^3 \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \varphi_0^\theta \left(\mathbf{p} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right) \varphi_0^\theta \left(\mathbf{p} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k} \right).$$

Считая $\mathbf{p} + \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}$ и $\mathbf{p} - \frac{1}{2} \hbar \mathbf{k}$ переменными интегрирования, легко находим

$$v_2(r) = \theta \left| \int d\mathbf{P} \exp \left(\frac{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}}{\hbar} \right) \varphi_0^\theta(\mathbf{P}) \right|^2. \quad (7.3.23)$$

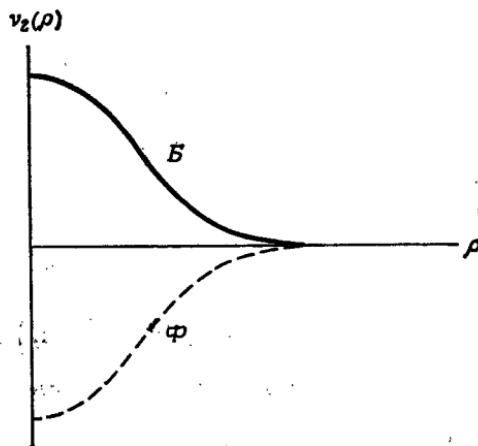
Эта весьма изящная формула была получена Лондоном и Плачеком.

Отличительная особенность рассматриваемого явления заключается в зависимости длины корреляции от температуры за счет параметра Λ [см. выражение (5.4.14)]. Действительно, мы можем вычислить интеграл в пределе слабого вырождения, используя (7.3.17). Простое вычисление дает

$$\begin{aligned}v_2(r) &= \theta \left\{ \exp \left(-\frac{1}{4} \rho^2 \right) + \Lambda^3 n \theta \times \right. \\ &\quad \times \left. \left[-2^{-1/2} \exp \left(-\frac{1}{4} \rho^2 \right) + 2^{1/2} \exp \left(-\frac{3}{16} \rho^2 \right) \right] + \dots \right\}, \quad \Lambda^3 n \ll 1,\end{aligned} \quad (7.3.24)$$

где

$$\rho = (2\pi)^{1/2} \Lambda^{-1} r.$$



Фиг. 7.3.1. Равновесная парная корреляционная функция для идеального квантового газа при не слишком высоких температурах.

Таким образом, мы видим, что ширина функции $v_2(r)$ приближительно определяется параметром Λ . При высоких температурах корреляционная длина стремится к нулю; когда она становится сравнимой с размером реальной частицы, можно забыть о квантовых корреляциях, и результаты переходят в классические. Напротив, при низких температурах корреляционная длина становится весьма большой.

Обратим внимание также на знак корреляционной функции. Очевидно, что в (7.3.23)

$$\begin{aligned} v_2(r) &> 0 && \text{для бозонов,} \\ v_2(r) &< 0 && \text{для фермионов.} \end{aligned} \quad (7.3.25)$$

Отсюда ясно видно, что влияние квантовой статистики проявляется в форме квазисил, а именно сил притяжения в случае бозонов (возрастание вероятности нахождения двух частиц возле друг друга) и сил отталкивания в случае фермионов. Корреляционные функции (в пределе малых $\Lambda^3 n$) изображены на фиг. 7.3.1.

Обсудим теперь кратко термодинамические функции, выраженные через частичные функции распределения. Очень просто проверить, используя (7.3.15) и (7.3.16) и производя несколько замен переменных интегрирования, что определение

$$e = N^{-1} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right) f_1^0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (7.3.26)$$

действительно дает такой же результат, как и (5.4.17). Случай энтропии более сложен. Определение (7.3.12) несправедливо

в квантовой статистике. Его нужно заменить следующим:

$$s = -k_B N^{-1} \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} \{ f_1^0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) [\ln h^3 f_1^{0*}(\mathbf{q}, \mathbf{p})] + \\ + (h^3 n)^{-1} \psi^0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \ln \psi^0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \}. \quad (7.3.27)$$

В случае статистики Ферми интерпретация дополнительного члена весьма проста: он представляет собой формулу большевановского типа для энтропии дырок, которую следует добавить к «классическому» члену для получения правильного выражения. В случае бозе-статистики интерпретация менее ясна. Можно показать, что эта формула для энтропии дает правильный результат, совпадающий с выражением, которое получается с помощью функции распределения большого канонического ансамбля.

Тот факт, что для нахождения энтропии в классической и квантовой механике требуется усреднять различные функции, не должен вызывать удивления. Он обусловлен особым характером энтропии, которая представляет собой не истинное среднее от динамической функции, а нелинейный функционал от функции распределения. Для таких величин правило соответствия Вигнера несправедливо, так что построение правильного микроскопического выражения для энтропии следует производить путем сравнения с методом статистической суммы.

7.4. Цепочка уравнений для частичных функций равновесной системы

Найдение s -частичной функции распределения $n'_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)$ с использованием определения (7.1.13) приводит к вычислению $N - s$ интегралов — сложному, вообще говоря, процессу, особенно в тех случаях, когда рассматривается термодинамический предел. Попытаемся поэтому получить другое определение, в котором использовались бы лишь операции с частичными функциями. Будем исходить из соображений, аналогичных применявшимся при построении цепочки ББГКИ (см. разд. 3.4). Если функции, определенные выражением (7.1.12), подставить в цепочку уравнений (3.4.7), то получается цепочка уравнений для функций n'_s ; мы, однако, выведем несколько более удобную систему уравнений.

Продифференцируем обе части выражения (7.1.13) по \mathbf{q}_1 , используя (2.4.4), находим

$$\nabla_1 n'_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) =$$

$$= \left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} \int d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N (-\beta \sum_{n=2}^N \nabla_1 V_{1n}) e^{-\beta H'}. \quad (7.4.1)$$

Теперь, мы, так же как в разд. 3.4, разобьем сумму в правой части:

$$\sum_{n=2}^N = \sum_{n=2}^s + \sum_{n=s+1}^N.$$

Первая сумма дает

$$\left(-\beta \sum_{n=2}^s \nabla_1 V_{1n} \right) \left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} \int d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H'} = \\ = \left(-\beta \sum_{n=2}^s \nabla_1 V_{1n} \right) n'_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s).$$

Во второй сумме \mathbf{q}_n является переменной интегрирования; следовательно, интеграл от суммы дает $N - s$ одинаковых членов:

$$\left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} \int d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N \left(-\beta \sum_{n=s+1}^N \nabla_1 V_{1n} \right) e^{-\beta H'} = \\ = \left(\frac{N!}{(N-s)!} \right) \mathcal{V}^{-N} Q^{-1} (N-s) \int d\mathbf{q}_{s+1} (\beta \nabla_1 V_{1s+1}) \int d\mathbf{q}_{s+2} \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H'} = \\ = \int d\mathbf{q}_{s+1} (-\beta \nabla_1 V_{1s+1}) n'_{s+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{s+1}).$$

Суммируя теперь результаты, умножая на $k_B T$ и используя (7.1.14), получаем

$$-k_B T \nabla_1 n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = \sum_{n=2}^s (\nabla_1 V_{1n}) n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) + \\ + n \int d\mathbf{q}_{s+1} (\nabla_1 V_{1s+1}) n_{s+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{s+1}), \quad s \geq 2. \quad (7.4.2)$$

При $s = 1$ первый член в правой части отсутствует:

$$-k_B T \nabla_1 n_1(\mathbf{q}_1) = n \int d\mathbf{q}_2 (\nabla_1 V_{1s+1}) n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2). \quad (7.4.3)$$

Таким образом, мы имеем цепочку уравнений, определяющую конфигурационные функции распределения в равновесном состоянии. Эта цепочка, полученная Ивоном в 1935 г., совершенно аналогична общей цепочке уравнений ББГКИ (3.4.7) для зависящих от времени функций общего вида (и, разумеется, согласуется с ней). Конечно, здесь возникает та же трудность, что и в общем случае: в термодинамическом пределе мы имеем бесконечную систему линейных уравнений. Ее можно решить лишь путем соответствующих приближений, которые всегда сводятся к обрыву цепочки на каком-то предельном значении s , обычно $s = 2$.

Прежде чем продолжать наше изложение, перепишем уравнения (7.4.2) в весьма поучительном виде. Исходя из соображений, аналогичных используемым в теории Дебая (см. разд. 6.5), определим *потенциал средней силы* $W_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)$ следующим образом:

$$n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = \exp[-\beta W_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)]. \quad (7.4.4)$$

Разделив обе части уравнения (7.4.2) на n_s , получаем

$$\begin{aligned} -k_B T \nabla_1 \ln n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) &\equiv \nabla_1 W_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = \\ &= \sum_{n=1}^s \nabla_1 V_{1n} + n \int d\mathbf{q}_{s+1} (\nabla_1 V_{1s+1}) \frac{n_{s+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{s+1})}{n_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)}. \end{aligned} \quad (7.4.5)$$

Мы видим, таким образом, что, если бы s частиц были изолированы, то средняя сила ($-\nabla_1 W_s$), действующая на частицу 1, совпадала бы с истинной механической силой, выражаемой первым членом в правой части. Но частицы взаимодействуют и со средой; в результате возникает дополнительный член, учитывающий силу взаимодействия частицы 1 с частицей $s+1$, усредненную с весовой функцией n_{s+1}/n_s , которая равна условной вероятности обнаружения частицы $(s+1)$ в точке \mathbf{q}_{s+1} , если известно, что частицы $1, \dots, s$ фиксированы в точках с координатами $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s$.

Традиционный метод обрыва цепочки основан на использовании знаменитого *суперпозиционного приближения* Кирквуда (1935 г.). Оно состоит в том, что трехчастичную конфигурационную функцию распределения выражают через двухчастичную:

$$n_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) n_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3). \quad (7.4.6)$$

Это допущение, принимаемое ad hoc. Хотя оно широко используется и изучается в течение 35 лет, пока не удалось обосновать его или определить область применимости. Критерием его правильности может служить лишь сравнение его предсказаний с экспериментальными результатами или проверка внутренней согласованности. Из суперпозиционного приближения вытекает следующее интересное соотношение:

$$W_3(123) = W_2(12) + W_2(23) + W_2(13),$$

или, в более общем случае,

$$W_s(1, \dots, s) = \sum_{i < j=1}^s W_2(ij). \quad (7.4.7)$$

Другими словами, средний потенциал складывается из парных потенциалов, точно так же, как и механический потенциал (2.4.4). Такой результат, очевидно, довольно трудно обосновать, поскольку на средний потенциал, казалось бы, должны сильно влиять

статистические коллективные эффекты. Однако вопрос о справедливости выражения (7.4.7) исследован мало.

Используя в уравнении (7.4.5) (для $n = 2$) суперпозиционное допущение, получаем замкнутое *нелинейное* уравнение

$$-k_B T \nabla_1 \{ \ln n_2(r_{12}) \} = \nabla_1 V(r_{12}) + n \int d\mathbf{q}_3 \times \\ \times \{ \nabla_1 V(r_{13}) \} n_2(r_{13}) n_2(r_{23}). \quad (7.4.8)$$

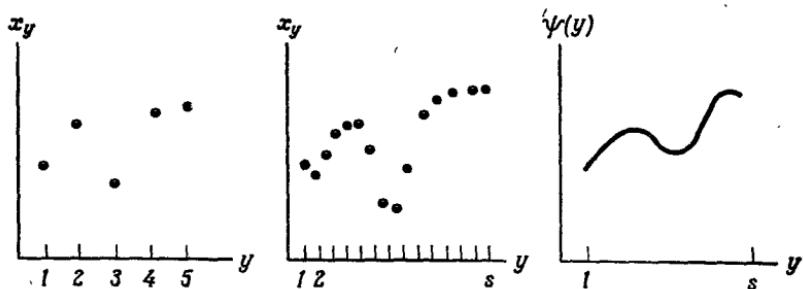
Это уравнение носит название уравнения Борна — Грина — Ивона (или *уравнение БГИ*). Оно подробно изучено. Кроме этого уравнения, существует, однако, большое число других приближенных интегральных уравнений для парных функций распределения. Они представляют собой обобщения или улучшенные варианты уравнений БГИ и были выведены с целью получения разумных приближений для описания плотных газов и жидкостей. Мы не можем привести здесь все эти уравнения, но возвратимся к ним в разд. 8.3, где будут обсуждаться наиболее удачные из уравнений, а также экспериментальные результаты для плотных газов и жидкостей.

7.5. Связь между статистической суммой и частичными функциями распределения

Два важнейших метода равновесной статистической механики, один из которых основан на использовании статистической суммы, а другой — на использовании частичных функций распределения, не являются независимыми друг от друга; на это указывает идентичность получаемых с их помощью результатов. Связь между обоими методами в весьма изящной форме была найдена Боголюбовым, затем этот вопрос получил дальнейшее развитие в работе Лебовитца и Перкуса. Помимо того что этот метод вскрывает важную структурную особенность теории, он, как будет видно из следующей главы, полезен и для конкретных применений.

Вспомним сначала некоторые элементарные понятия функционального анализа¹⁾. Функционал $F[\psi(y)]$ является «функцией от функции» $\psi(y)$. Другими словами, каждой функции $\psi(y)$ (внутри определенной области, например, всем непрерывным функциям от y в интервале $0 \leqslant y \leqslant 1$) функционал ставит в соответствие вещественное (или комплексное) число. Правила вычислений с функционалами представляют собой обобщение правил обычного анализа. Чтобы понять это обобщение, можно предста-

¹⁾ Здесь изложение намеренно ведется в эвристическом духе. Читателю, интересующемуся строгим математическим формализмом, мы рекомендуем обратиться к специальным учебникам.

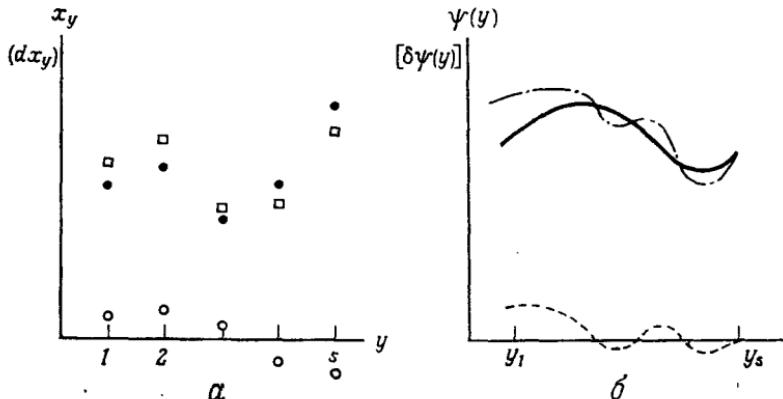


Фиг. 7.5.1. Переход от функции конечного числа переменных к функционалу (см. текст).

вить себе функционал как «предельный» объект. Действительно, рассмотрим обычную функцию s переменных $f(x_1, \dots, x_s)$. Чтобы определить значение этого математического объекта, нужно зафиксировать s чисел. Воспользуемся следующим наглядным представлением такой ситуации. Отложим на горизонтальной оси значение *индекса* y переменной x_y , а на вертикальной оси значение переменной x_y . Набор значений (x_1, \dots, x_s) соответствует набору s изолированных точек в этой плоскости (фиг. 7.5.1). Каждому такому набору точек функция $f(\{x_y\})$ ставит в соответствие точно определенное число. Набор $\{x_y\}$ можно рассматривать как функцию дискретной переменной y . Функционал $f(\{x_y\})$ связывает число с каждой функцией x_y дискретного индекса y ; иными словами, функцию $f(\{x_y\})$ можно рассматривать как функционал от функции x_y . Мы можем теперь представить себе функции от увеличивающегося числа переменных; это означает, что для определения значения функции f нам требуется все больше и больше точек на нашей плоскости. Наконец, мы можем представить себе переход к предельной ситуации, когда для того, чтобы определить значение f , нам потребуются значения непрерывного бесконечного набора переменных. Другими словами, индекс y становится непрерывной переменной, а набор переменных x_y становится функцией $\psi(y)$ от непрерывного индекса y . В этом пределе функция $f(\{x_y\})$ становится функционалом $F[\psi(y)]$; с каждой кривой (или сегментом кривой) функционал связывает определенное число.

Возвратимся к обычной функции $f(\{x_y\})$ и изменим значение x_y для каждого y на малую величину dx_y (фиг. 7.5.2). В результате функция изменяется на величину df , которая (в пределе $dx_y \rightarrow 0$) является однородной линейной комбинацией всех dx_y .

$$df = \sum_{y=1}^s A_y(x_1, \dots, x_s) dx_y. \quad (7.5.1)$$



Фиг. 7.5.2. К обсуждению функционального дифференциала.

На фиг. а черными точками изображены значения x_y , кружками — смещения dx_y , квадратами — новые значения $x_y + dx_y$. На фиг. б непрерывной линией изображена функция $\psi(y)$, пунктирной линией — величина $\delta\psi(y)$, штрих-пунктирной линией — величина $\psi(y) + \delta\psi(y)$.

Коэффициенты A_y зависят в общем случае от значений x_1, \dots, x_s , по которым производилось варьирование, и по-прежнему являются функциями $\{x_y\}$. Определим затем частную производную от f по x_y как коэффициент при dx_y в этой линейной форме:

$$\frac{\partial f}{\partial x_y} = A_y(x_1, \dots, x_s). \quad (7.5.2)$$

Этот процесс можно продолжить. Если снова изменить x_y на величину dx_y , каждая функция A_y изменится на величину dA_y , которая выражается следующим образом:

$$dA_y = \sum_{y'=1}^s B_{yy'}(x_1, \dots, x_s) dx_{y'}, \quad (7.5.3)$$

и мы определяем вторую частную производную от f :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_y \partial x_{y'}} = \frac{\partial A_y}{\partial x_{y'}} = B_{yy''}(x_1, \dots, x_s) \quad (7.5.4)$$

и т. д.

Переходя, далее, к функционалам, легко обобщить эти определения. Варьирование аргумента соответствует изменению значения функции $\psi(y)$ в каждой точке y на некоторую величину $\delta\psi(y)$ (см. фиг. 7.5.2). Тогда функционал F изменяется на величину, которая (в пределе $\delta\psi(y) \rightarrow 0$) является линейной формой по $\delta\psi(y)$; суммирование по дискретным индексам, однако, заме-

няется интегрированием по непрерывному «индексу» y :

$$\delta F = \int_{y_1}^{y_2} dy A[y; \psi(y)] \delta\psi(y), \quad (7.5.5)$$

и мы совершенно естественно определяем функциональную производную от F соотношением

$$\frac{\delta F}{\delta\psi(y)} = A[y; \psi(y)], \quad (7.5.6)$$

где $A[y; \psi(y)]$ по-прежнему является функционалом от $\psi(y)$, но, кроме того, может зависеть и от переменной y . Можно, далее, проварьировать A :

$$\delta A[y; \psi(y)] = \int_{y_1}^{y_2} dy' B[y, y'; \psi(y')] \delta\psi(y') \quad (7.5.7)$$

и определить вторую функциональную производную от F :

$$\frac{\delta^2 F}{\delta\psi(y) \delta\psi(y')} = \frac{\delta A[y; \psi]}{\delta\psi(y')} = B[y, y'; \psi]. \quad (7.5.8)$$

Очевидно, процесс можно продолжать аналогичным образом.

Функциональная производная, например средний член в соотношении (7.5.8), зависит от двух «индексов» y, y' . Ее, следовательно, можно рассматривать как матрицу. Мы можем тогда определить обратную производную $\delta\psi(y')/\delta A[y; \psi]$ как матрицу, обратную первой. Тогда эта матрица должна удовлетворять соотношению

$$\int dy'' \frac{\delta A[y; \psi]}{\delta\psi(y'')} \frac{\delta\psi(y'')}{\delta A[y'; \psi]} = \delta(y - y'). \quad (7.5.9)$$

Применим теперь эти представления к теории функций распределения.

Рассмотрим систему с гамильтонианом в форме (2.4.1):

$$H^T = H^0 + H' + \Psi \equiv H + \Psi, \quad (7.5.10)$$

где H, H^0 и H' имеют обычный смысл, Ψ — потенциал произвольной внешней силы, зависящий только от координат частиц [см. (2.4.11)]:

$$\Psi = \sum_{j=1}^N \psi_j = \sum_{j=1}^N \psi(\mathbf{q}_j). \quad (7.5.11)$$

Статистическую сумму этой системы можно записать в форме (6.1.3):

$$Z[\psi] = (N!)^{-1} \Lambda^{3N} \mathcal{V}^N Q[\psi], \quad (7.5.12)$$

где конфигурационный интеграл определяется следующим образом:

$$Q[\psi] = \mathcal{V}^{-N} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp[-\beta H' - \beta \Psi]. \quad (7.5.13)$$

Найдем теперь логарифм статистической суммы и логарифм конфигурационного интеграла в виде функционалов от потенциала ψ . Вычисление вариации по отношению к ψ дает

$$\begin{aligned} \delta \ln Z[\psi] &= \delta \ln Q[\psi] = \\ &= -\beta Q^{-1}[\psi] \mathcal{V}^{-N} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \left(\sum_j \delta \psi_j \right) \exp \left[-\beta H' - \beta \sum_i \psi_i \right]. \end{aligned}$$

Используя симметрию подынтегрального выражения, замечаем, что все члены в сумме по j дают один и тот же вклад; следовательно,

$$\begin{aligned} \delta \ln Z[\psi] &= -\beta Q^{-1}[\psi] \mathcal{V}^{-N} N \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \delta \psi_1 \exp(-\beta H' - \beta \Psi) = \\ &= -\beta \int d\mathbf{q}_1 \delta \psi(\mathbf{q}_1) N \mathcal{V}^{-N} Q^{-1}[\psi] \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H' - \beta \Psi). \end{aligned}$$

Сравнивая этот результат с выражением (7.1.2), мы видим, что множитель $\delta \psi(\mathbf{q}_1)$ в подынтегральном выражении есть просто одиночастичная функция распределения в присутствии внешнего поля ψ :

$$\delta \ln Z[\psi] = -\beta \int d\mathbf{q}_1 \delta \psi(\mathbf{q}_1) n_1(\mathbf{q}_1; \psi). \quad (7.5.14)$$

Используя теперь (7.5.5), (7.5.6), получаем

$$-k_B T \frac{\delta \ln Z[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{q})} = n_1(\mathbf{q}; \psi). \quad (7.5.15)$$

В частности, положив $\psi = 0$, находим

$$-k_B T \left[\frac{\delta \ln Z[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{q})} \right]_{\psi=0} = n_1(\mathbf{q}). \quad (7.5.16)$$

Следовательно, одиночастичное распределение является первой функциональной производной от свободной энергии по внешнему полю ψ в пределе, когда это поле стремится к нулю. Эта изящная формула позволяет дать очень интересную интерпретацию равновесной одиночастичной функции распределения. Такая функция характеризует отклик свободной энергии (макроскопической величины) на малую вариацию микроскопического гамильтонiana.

Вычислим теперь вторую вариацию от $\ln Z$. Следует проявлять осторожность в отношении переменной \mathbf{q}_1 , по которой инте-

грирование не производится. Находим

$$\begin{aligned}
 & \delta^2 \ln Z[\psi] = \delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi) = \\
 & = N \delta \frac{\int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H' - \beta \sum \psi_i)}{\int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H' - \beta \sum \psi_i)} = \\
 & = -\beta N \mathcal{V}^{-N} Q^{-1}[\psi] \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H' - \beta \Psi} \sum_{j=2}^N \delta \psi_j - \\
 & - \beta N \mathcal{V}^{-N} Q^{-1}[\psi] \delta \psi_1 \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H' - \beta \Psi} + \\
 & + \beta N \mathcal{V}^{-2N} Q^{-2}[\psi] \left\{ \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H' - \beta \Psi} \right\} \times \\
 & \times \left\{ \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H' - \beta \Psi} \sum_j \delta \psi_j \right\} = \\
 & = -\beta \int d\mathbf{q}_2 \delta \psi(\mathbf{q}_2) N(N-1) \mathcal{V}^{-N} Q^{-1}[\psi] \int d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H' - \beta \Psi} - \\
 & - \beta \delta \psi(\mathbf{q}_1) n_1(\mathbf{q}_1; \psi) + \beta n_1(\mathbf{q}_1; \psi) \int d\mathbf{q}_2 \delta \psi(\mathbf{q}_2) N \mathcal{V}^{-N} Q^{-1}[\psi] \times \\
 & \times \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N e^{-\beta H' - \beta \Psi} = \\
 & = -\beta \int d\mathbf{q}_2 \delta \psi(\mathbf{q}_2) \{n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \psi) + n_1(\mathbf{q}_1; \psi) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) - \\
 & - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_2; \psi)\},
 \end{aligned}$$

где были использованы выражения (7.1.2), (7.1.6). Окончательно имеем

$$\begin{aligned}
 (k_B T)^2 \frac{\delta^2 \ln Z[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{q}_1) \delta \psi(\mathbf{q}_2)} & = -k_B T \frac{\delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi)}{\delta \psi(\mathbf{q}_2)} = \\
 & = n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \psi) - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_2; \psi) + n_1(\mathbf{q}_1; \psi) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \quad (7.5.17)
 \end{aligned}$$

и для $\psi = 0$

$$\begin{aligned}
 (k_B T)^2 \left(\frac{\delta^2 \ln Z[\psi]}{\delta \psi(\mathbf{q}_1) \delta \psi(\mathbf{q}_2)} \right)_{\psi=0} & = n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) - n_1(\mathbf{q}_1) n_1(\mathbf{q}_2) + \\
 & + n_1(\mathbf{q}_1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \quad (7.5.18)
 \end{aligned}$$

Следовательно, *парная функция распределения непосредственно связана со второй функциональной производной от свободной энергии*, или, эквивалентно, с первой функциональной производной от одночастичной функции распределения. Очевидно, что этот процесс можно продолжить для всех высших функций распределения.

Интересное и важное соотношение можно получить, рассматривая обратную функциональную производную от функции рас-

пределения. Введем сначала следующее обозначение:

$$-\frac{1}{k_B T} \frac{\delta \psi(\mathbf{q}_2)}{\delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi)} = \frac{1}{n_1(\mathbf{q}_1; \psi)} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) - C(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \psi). \quad (7.5.19)$$

Это соотношение определяет прямую корреляционную функцию $C(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \psi)$. Используя совместно (7.5.9), (7.5.17) и (7.5.19), получаем уравнение

$$\int d\mathbf{q}_3 \{n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3; \psi) - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_3; \psi) + n_1(\mathbf{q}_1; \psi) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3)\} \times \\ \times \{[n_1(\mathbf{q}_2; \psi)]^{-1} \delta(\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_2) - C(\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_2; \psi)\} = \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2),$$

которое сводится к следующему:

$$[n_1(\mathbf{q}_1; \psi)]^{-1} [n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \psi) - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_2; \psi)] = \\ = n_1(\mathbf{q}_1; \psi) C(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1; \psi) + \int d\mathbf{q}_3 [n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3; \psi) - \\ - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_3; \psi)] C(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3; \psi). \quad (7.5.20)$$

Положим теперь $\psi = 0$ и допустим, что система пространственно-однородна; это означает, что можно применять формулы (7.1.4), (7.1.7) и (7.1.9). В результате уравнение принимает вид

$$v_2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = C(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + n \int d\mathbf{q}_3 v_2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3) C(\mathbf{q}_3 - \mathbf{q}_2). \quad (7.5.21)$$

Это знаменитое соотношение по имени его авторов носит название *уравнения Орнштейна — Цернике* (или уравнение ОЦ). Оно дает связь между парной корреляционной функцией $v_2(r)$ и прямой корреляционной функцией $C(r)$. Это точное соотношение, однако оно бесполезно до тех пор, пока не найдено второе независимое уравнение для определения двух неизвестных функций. Чтобы дополнить уравнение ОЦ и сделать систему уравнений замкнутой, были предложены приближенные уравнения различной степени сложности. Некоторые из них будут рассматриваться в последующих главах.

Уравнение ОЦ приобретает особенно простой вид в фурье-представлении. Введем функции $\tilde{v}_{\mathbf{k}}$ и $\tilde{C}_{\mathbf{k}}$, определяемые следующим образом:

$$\tilde{v}_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} v_2(\mathbf{r}), \quad (7.5.22)$$

$$\tilde{C}_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} C(\mathbf{r}). \quad (7.5.23)$$

Заметим теперь, что интеграл в правой части уравнения (7.5.21) есть свертка функций $v_2(r)$ и $C(r)$. Такое выражение преобра-

зуется в обычное произведение фурье-образов; следовательно,

$$\tilde{v}_{\mathbf{k}} = \tilde{C}_{\mathbf{k}} + n\tilde{v}_{\mathbf{k}}\tilde{C}_{\mathbf{k}},$$

или

$$\tilde{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\tilde{C}_{\mathbf{k}}}{1 - n\tilde{C}_{\mathbf{k}}}. \quad (7.5.24)$$

Эти уравнения весьма интересны в пределе $k = 0$. Действительно, как видно из (7.5.23), имеем просто

$$\begin{aligned} \tilde{v}_0 &= \int d\mathbf{r} v_2(r), \\ \tilde{C}_0 &= \int d\mathbf{r} C(r). \end{aligned} \quad (7.5.25)$$

Следовательно, функция \tilde{v}_0 в соответствии с (7.2.12) непосредственно связана с сжимаемостью

$$k_B T \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = 1 + n\tilde{v}_0. \quad (7.5.26)$$

Используя теперь (7.5.24), получаем следующее весьма полезное соотношение:

$$(k_B T)^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = 1 - n\tilde{C}_0 = 1 - n \int d\mathbf{r} C(r). \quad (7.5.27)$$

Эта формула, в некотором смысле дополнительная к (7.2.12), будет использована в тех случаях, когда прямая корреляционная функция более проста, чем парная функция распределения, что часто имеет место.

Краткая библиография

Вопросы, рассматриваемые в этой главе, подробно изложены в учебниках Хилла и Мюнстера (см. библиографию к гл. 4). Более специализированным вопросам посвящена книга

Rice S., Gray P., Statistical Mechanics of Simple Liquids, Wiley-Interscience, New York, 1965.

Цепочка уравнений Ивона впервые приведена в его книге, вышедшей в 1935 г. (см. библиографию к гл. 3).

Суперпозиционное приближение было введено Кирквудом:
Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 3, 300 (1935).

Уравнение БГИ впервые приведено в статье

Born M., Green H. S., Proc. Roy. Soc., A188, 10 (1946).

Другие интегральные уравнения были выведены в следующих работах:
Kirkwood J. G. (см. выше).

Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 15, 187 (1947).

Kirkwood J. G., Salsburg Z. W., Disc. Faraday Soc., 15, 28 (1953).

Широкий обзор этих и других уравнений дан в книге Мюнстера.

Функциональные методы были систематическим образом введены в статистическую механику Н. Н. Боголюбовым в книге

Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М.—Л., 1946.

Интересно, однако, отметить, что впервые функциональные методы в статистической механике были применены в малоизвестной работе Ивона:

Yvon J., Revue Scientifique, 662 (1939).

Ивон применил эти методы к теории возмущений для вычисления парной функции распределения.

Очень ясное изложение функциональных методов, которого мы придерживались в разд. 7.5, дано в статье

Lebowitz J. L., Percus J. K., Journ. Math. Phys., 4, 116 (1963).

Уравнение ОЦ введено в работе

Ornstein L. S., Zernike F., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 17, 793 (1914).

ПЛОТНЫЕ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ В РАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ

8.1. Парная корреляционная функция и явления рассеяния

Теория плотных газов и жидкостей¹⁾ — основная область применения метода частичных функций распределения. Это обусловлено несколькими причинами.

Одна из них носит чисто теоретический характер. Методы исследования статистической суммы, введенные в гл. 6, становятся совершенно неадекватными в данном случае. Действительно, эти методы основаны на использовании разложения по степеням плотности (или какого-либо другого параметра). Такие разложения для плотных газов или жидкостей сходятся очень плохо. В лучшем случае нам пришлось бы учитывать огромное число диаграмм, вклады от которых мы были бы не в состоянии вычислить точно. В худшем случае ряды вообще не сходятся и поэтому не дают выражения для статистической суммы.

Разложение в ряды можно провести также и для парной функции распределения, но по той же самой причине нельзя ожидать, что это приведет к успеху. Однако в случае парного распределения удается обойти трудности, делая более или менее сложные допущения относительно свойств частичных функций распределения. Обычный подход здесь заключался бы в использовании цепочки уравнений Ивона (разд. 7.4) и введении априорных допущений, позволяющих оборвать эту цепочку на уровне парной функции распределения. Можно было бы также, исходя из формального разложения в ряд, выбрать определенный (бесконечный) класс диаграмм и показать, что соответствующая приближенная парная функция распределения подчиняется замкнутому уравнению. Следует подчеркнуть тот факт, что подобным процедурам *никогда* не удается дать вполне строгое обоснование — они всегда содержат элемент угадывания, результаты которого могут оказаться более или менее успешными. Тем не менее в последнее время некоторые приближенные процедуры такого типа дали поразительно хорошие результаты; мы обсудим их в последующих разделах.

Имеется гораздо более важное соображение, говорящее в пользу изучения парной функции распределения, а не статистической суммы в случае плотных газов и жидкостей. Парную функцию распределения со всеми ее особенностями можно определить

¹⁾ Английский термин «fluids» объединяет газы и жидкости, однако в русской литературе нет соответствующего термина.— *Прим. ред.*

экспериментально. Это обстоятельство открывает возможности для гораздо более точной и чувствительной проверки теоретических моделей по сравнению с простыми измерениями давления, теплопроводности и других термодинамических функций.

В этом отношении наиболее важную роль играет явление *упругого рассеяния электромагнитных волн в жидкостях*. Эксперимент состоит в облучении жидкости пучком излучения с волновым вектором k_i и частотой ω . Если энергия $\hbar\omega$ кванта света много больше характеристической энергии возбуждения молекул, рассеяние происходит без изменения частоты; другими словами, волновой вектор k_f рассеянной волны равен по величине $|k_i|$. Введем величину $k = k_f - k_i$, называемую переносом импульса; ясно, что интенсивность рассеянного излучения зависит только от этой величины.

Пусть волна, рассеянная индивидуальной частицей j в направлении k , имеет амплитуду $\alpha_j(k)$; тогда ее интенсивность равна $|\alpha_j(k)|^2$ и одинакова для всех частиц. Функция $\alpha_j(k)$ зависит от особенностей атомной и молекулярной структуры частицы; ее можно вычислить или измерить, однако сейчас ее вид для нас несущественен.

В большей степени нас интересует интенсивность волны, рассеянной системой N частиц, из которых состоит рассматриваемая жидкость. Если эти интенсивности просто складывались бы аддитивно, то мы имели бы следующий результат:

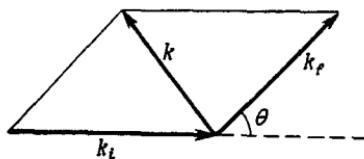
$$I_0(k) = N |\alpha_1(k)|^2. \quad (8.1.1)$$

Мы знаем, однако, что интенсивности отдельных волн складываются не аддитивно. Для получения полной интенсивности мы должны сложить амплитуды волн и возвести сумму в квадрат. Волны, рассеянные двумя частицами, скажем 1 и j , имеют разные фазы, причем разность фаз зависит от расстояния между частицами:

$$\alpha_j(k) = \alpha_1(k) \exp[-ik \cdot (q_j - q_1)]. \quad (8.1.2)$$

Следовательно, полная интенсивность получается усреднением квадрата модуля полной амплитуды по всем конфигурациям частиц:

$$\begin{aligned} I(k) &= \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \alpha_j(k) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \alpha_1(k) \sum_{j=1}^N e^{-ik \cdot (q_j - q_1)} \right|^2 \right\rangle = \\ &= |\alpha_1(k)|^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^N e^{-ik \cdot (q_j - q_n)} \right\rangle = \\ &= N^{-1} I_0(k) \int dx dx' e^{-ik \cdot (x-x')} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{n=1}^N \delta(x - q_j) \delta(x' - q_n) \right\rangle. \end{aligned}$$



Фиг. 8.1.1. Геометрия рассеяния.

Теперь, используя (7.2.10), получаем

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}) &= I_0(\mathbf{k}) \left\{ N^{-1} \int dx n_1(x) + N^{-1} \int dx \int dr e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} n'_2(r) \right\} = \\ &= I_0(\mathbf{k}) \left\{ 1 + n^{-1} \int dr e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} n'_2(r) \right\}. \end{aligned} \quad (8.1.3)$$

В отсутствие корреляций в жидкости $n'_2(r) = n'$, и мы имели бы просто

$$I^0(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) \{1 + n\delta(\mathbf{k})\}. \quad (8.1.4)$$

Другими словами, мы имели бы просто сильное возрастание интенсивности рассеяния в прямом направлении, однако его нельзя было бы обнаружить, поскольку оно маскировалось бы падающим пучком. Истинная причина явления рассеяния (под углом, отличным от нуля) заключается в наличии корреляции, т. е. флуктуаций плотности жидкости.

Удобно из выражения для полной интенсивности вычесть не представляющий интереса член $n\delta(\mathbf{k})$. Тогда получаем

$$i(\mathbf{k}) \equiv I(\mathbf{k}) - I_0(\mathbf{k}) n\delta(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) \left\{ 1 + n^{-1} \int dr e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [n'_2(r) - n^2] \right\}.$$

Вводя парную корреляцию (7.1.9) и ее фурье-образ (7.5.22), окончательно имеем

$$a_{\mathbf{k}} \equiv \frac{i(\mathbf{k})}{I_0(\mathbf{k})} = 1 + n \int dr e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} v_2(r) = 1 + n \tilde{v}_{\mathbf{k}}. \quad (8.1.5)$$

Функция $a_{\mathbf{k}}$ называется *структурным фактором* жидкости.

Таким образом, экспериментально измеряемая интенсивность рассеяния непосредственно связана с фурье-образом парной корреляционной функции. Это весьма фундаментальный результат.

Заметим, что интенсивность зависит от угла рассеяния. Действительно, из фиг. 8.1.1 видно, что

$$k = 2k_i \sin \frac{1}{2} \theta = \left(\frac{2\omega}{c} \right) \sin \frac{1}{2} \theta. \quad (8.1.6)$$

Следовательно, зондируя жидкость излучением с частотой ω , лежащей в определенной области, и измеряя интенсивность рассеяния при различных углах, можно получить информацию,

достаточную для определения $v_2(r)$ посредством фурье-анализа результатов.

Выбор частоты имеет решающее значение для этих экспериментов. Действительно, частота должна соответствовать длине волны $\lambda \equiv 2\pi/k$, имеющей порядок длины корреляции, т. е. эксперименты надо проводить с рентгеновскими лучами. Если использовать излучение с большими длинами волн, например видимый свет, то интенсивность рассеянного излучения перестает зависеть от угла. Чтобы это показать, преобразуем интеграл в формуле (8.1.5), интегрируя по направлениям вектора \mathbf{r} :

$$a_{\mathbf{k}} = 1 + 4\pi n \int dr r^2 \left(\frac{\sin kr}{kr} \right) v_2(r). \quad (8.1.7)$$

Если длина волны гораздо больше длины, на которой $v_2(r) \neq 0$, т. е. произведение kr очень мало в эффективной области интегрирования, то выражение $(\sin kr)/kr$ можно заменить единицей:

$$a_{\mathbf{k}} \approx 1 + 4\pi n \int dr r^2 v_2(r). \quad (8.1.8)$$

Используя соотношение (7.2.12), находим

$$a_{\mathbf{k}} = nk_B T \chi_T. \quad (8.1.9)$$

Следовательно, рассеяние в оптической области спектра определяется просто термодинамической величиной, характеризующей систему в целом, — изотермической сжимаемостью.

Формула (8.1.9) позволяет объяснить явление *критической опалесценции*. Действительно, если температура жидкости повышается, приближаясь к критическому значению, то вблизи критического объема наклон изотермы стремится к нулю. Следовательно, величина χ_T сильно возрастает, соответственно растет и интенсивность рассеяния.

8.2. Разложение парной функции распределения в ряд по плотности

Парную функцию распределения можно представить в виде формального разложения в ряд по степеням плотности:

$$n_2(r_{12}) = \exp[-\beta V(r_{12})] \left(1 + \sum_{p=3}^{\infty} \beta_p;_2(r_{12}) n^{p-2} \right). \quad (8.2.1)$$

Из определений (7.1.5) и (7.1.6) следует, что главный член ряда есть просто больцмановский член $\exp[-\beta V(r_{12})]$, который был бы точно равен $n_2(r_{12})$, если бы можно было пренебречь влиянием всех частиц, кроме 1 и 2 (см. разд. 7.4).

Очевидно, что методы, развитые в гл. 6, применимы и к вычислению коэффициентов $\beta_{p;2}(r)$. Поэтому мы будем, опуская детали, просто приводить результаты.

Коэффициенты $\beta_{p;2}$ выражаются через групповые интегралы того же типа, что и B_p [см. (6.4.7)]. Основное различие заключается в том, что $\beta_{p;2}$ зависит от расстояния r_{12} , так как в групповом интеграле интегрирование по координатам q_1, q_2 не производится. В результате вершины 1, 2 играют особую роль в соответствующей диаграмме. Они называются *корневыми*. Из-за наличия корневых вершин комбинаторные множители в диаграммах различны. Окончательное правило гласит, что выражение для коэффициентов $\beta_{p;2}$ имеет вид

$$\beta_{p;2} = \frac{1}{(p-2)!} \int d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_p \sum_{\Delta} S'_{\Delta} (\prod f_{ij})_{\Delta}. \quad (8.2.2)$$

Суммирование производится по всем скелетным диаграммам с p точками и двумя корневыми вершинами 1, 2, которые не содержат

Таблица 8.2.1

Диаграммы, используемые в разложении парной функции распределения $n_2(r) \exp[\beta V(r)]$ по плотности

Диаграмма	S'_{Δ}	Вклад
Порядок n		
	1	$\beta_{3;2} = \int_3 f_{13} f_{23}$
Порядок n^2		
	2	$\beta_{4;2}^{(1)} = \int_{34} f_{13} f_{34} f_{24}$
	2	$\beta_{4;2}^{(2)} = \int_{34} f_{13} f_{34} f_{14} f_{24}$
	2	$\beta_{4;2}^{(3)} = \int_{34} f_{13} f_{34} f_{24} f_{23}$
	1	$\beta_{4;2}^{(4)} = \frac{1}{2} \int_{34} f_{13} f_{24} f_{14} f_{23}$
	1	$\beta_{4;2}^{(5)} = \frac{1}{2} \int_{34} f_{13} f_{34} f_{24} f_{14} f_{23}$

линии, соединяющей точки 1, 2 и которые становятся неприводимо связанными, если в них вставить эту линию. Коэффициент S'_Δ по-прежнему равен числу различных диаграмм с обозначенными индексами, получаемых из типовой диаграммы перестановкой индексов (отличных от 1 и 2) у вершин (отличных от корневых). Для понимания связи между разложением (8.2.1) и вириальным разложением уравнения состояния (6.4.9) важно заметить следующее: коэффициенты $\beta_{p,2}(r)$ соответствуют вириальным коэффициентам B_p , так как те и другие выражаются через p -частичные групповые интегралы. Таким образом, разложение (8.2.1), оборванное при $p = p_0$, т. е. взятое с точностью до членов порядка n^{p_0-2} , дает совместно с (7.2.8) уравнение состояния с точностью до членов порядка n^{p_0-1} .

Диаграммы, дающие вклад в коэффициенты $\beta_{3,2}$ и $\beta_{4,2}$ в соответствии с этим правилом, приведены в табл. 8.2.1. Мы не будем более подробно рассматривать здесь эти вопросы, но вернемся к ним в следующем разделе.

8.3. Уравнение Перкуса — Йевика и гиперцепное уравнение

Как мы уже отмечали в разд. 8.1, разложение по плотности, полученное в разд. 8.2, нельзя непосредственно применять для систем с большой плотностью. Единственный путь его использования состоит в том, чтобы выбрать бесконечные суммируемые подклассы диаграмм и показать, что их сумма подчиняется замкнутому интегральному уравнению, аппроксимирующему точное уравнение (7.4.2) для n_2 в цепочке уравнений Ивона. Вопрос о том, какой класс следует включать в рассмотрение, решается на основе чисто эвристических и pragматических критериев. Грубо говоря, выбирают все диаграммы, которые можно эффективно и достаточно просто просуммировать, а затем апостериори проверяют, хорошо ли полученные результаты согласуются с экспериментальными данными.

Те же самые интегральные уравнения удается получить гораздо более коротким путем с помощью метода Лебовитца и Перкуса, основанного на функциональных разложениях в ряд Тейлора. Мы используем здесь такое разложение, чтобы познакомить читателя с этим весьма изящным методом.

Рассмотрим в самом общем случае два функционала $A(q; \psi)$ и $B(q; \psi)$ от функции $\psi(q)$ (см. разд. 7.5). Будем называть $A(q; \psi)$ производящим функционалом, а $B(q; \psi)$ — независимым функционалом. Функционал A можно разложить в ряд по степеням функционала B , используя теорему, которая является

обобщением разложения в ряд Тейлора — Маклорена:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}_1; \psi) = A(\mathbf{q}_1) + \int d\mathbf{q}_2 [B(\mathbf{q}_2; \psi) - B(\mathbf{q}_1)] \left(\frac{\delta A(\mathbf{q}_1; \psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2; \psi)} \right)_{\psi=0} + \\ + \frac{1}{2!} \int d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 [B(\mathbf{q}_2; \psi) - B(\mathbf{q}_1)] [B(\mathbf{q}_3; \psi) - B(\mathbf{q}_2)] \times \\ \times \left[\frac{\delta^2 A(\mathbf{q}_1; \psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2; \psi) \delta B(\mathbf{q}_3; \psi)} \right]_{\psi=0} + \dots \quad (8.3.1) \end{aligned}$$

Используем теперь результаты разд. 7.5. Выберем производящий функционал и независимый функционал в таком виде, чтобы их можно было связать с одночастичной функцией распределения. Заметим, что ¹⁾

$$\frac{\delta A(\mathbf{q}_1; \psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2; \psi)} = \int d\mathbf{q}_3 \frac{\delta A(\mathbf{q}_1; \psi)}{\delta \psi(\mathbf{q}_3)} \frac{\delta \psi(\mathbf{q}_3)}{\delta B(\mathbf{q}_2; \psi)}. \quad (8.3.2)$$

Теперь мы видим, что член первого порядка в (8.3.1) через соотношения (7.5.18) и (7.5.19) связан с парным распределением и прямой корреляционной функцией, а функциональные производные более высокого порядка связаны с распределениями более высокого порядка. Если мы хотим получить замкнутое уравнение, содержащее только $n_2(r)$ и $C(r)$, то должны допустить, что разложение может быть оборвано после первого члена. Невозможно привести никаких других аргументов для обоснования этой процедуры. Однако следует отметить, что функциональная формулировка чрезвычайно гибка, поэтому в нашем распоряжении имеется огромное число возможностей благодаря свободе выбора функционалов A и B , а также функции ψ . Выбор их требует большого искусства. Рассмотрим два примера такого выбора, которые оказались особенно успешными.

В качестве внешнего потенциала ψ , модифицирующего гамильтониан, возьмем потенциал взаимодействия между дополнительной частицей (обозначаемой индексом 0), расположенной в фиксированной точке \mathbf{q}_0 , и всеми остальными частицами:

$$\psi = \sum_{i=1}^N \psi_i = \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{q}_i; \mathbf{q}_0) = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_0). \quad (8.3.3)$$

Следовательно, вариация ψ представляет собой обобщение процесса «накопления» того типа, который использовался в разд. 7.2 для определения энтропии.

В качестве независимого функционала $B(\mathbf{q}; \psi)$ выбираем одночастичное распределение в присутствии внешнего поля:

$$B(\mathbf{q}; \psi) = n_1(\mathbf{q}; \psi). \quad (8.3.4)$$

¹⁾ Обращаем внимание на то, что соотношение (7.5.9) является частным случаем соотношения (8.3.2).

Этот выбор представляется особенно удачным, так как все функции, фигурирующие в разложении (8.3.1), теперь имеют простой физический смысл. Действительно,

$$n_1(\mathbf{q}; 0) = n_1(\mathbf{q}),$$

т. е. представляет собой одночастичное распределение в невозмущенной системе. С другой стороны, в присутствии поля имеем

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{q}; \psi) &= N \frac{\int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j=1}^N V_{ij} - \beta \sum_{j=1}^N V_{0j} \right\}}{\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j=1}^N V_{ij} - \beta \sum_{j=1}^N V_{0j} \right\}} = \\ &= \frac{(N+1) N Q_{N+1}^{-1} \int d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j=0}^N V_{ij} \right\}}{(N+1) Q_{N+1}^{-1} \int d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j=0}^N V_{ij} \right\}}. \end{aligned}$$

Следовательно, $n_1(\mathbf{q}; \psi)$ имеет вид отношения парного распределения к одночастичному распределению в системе $N + 1$ частиц. В термодинамическом пределе получаем просто

$$n_1(\mathbf{q}_1; \psi) = \frac{n'_1(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_0)}{n_1(\mathbf{q}_0)}. \quad (8.3.5)$$

Наконец, выберем производящий функционал в следующем виде:

$$A(\mathbf{q}_1; \psi) = n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}}. \quad (8.3.6)$$

При таком выборе разложение (8.3.1), оборванное на линейном члене и скомбинированное с (8.3.2), принимает вид

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}} &= n_1(\mathbf{q}_1) + \int d\mathbf{q}_2 [n_1(\mathbf{q}_2; \psi) - n_1(\mathbf{q}_2)] \int d\mathbf{q}_3 \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{\delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}}}{\delta (-\beta \psi(\mathbf{q}_3))} \frac{\delta [-\beta \psi(\mathbf{q}_3)]}{\delta n_1(\mathbf{q}_2; \psi)} \right\}_0. \quad (8.3.7) \end{aligned}$$

Заметим теперь, используя соотношение (7.5.18), что

$$\begin{aligned} \frac{\delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}}}{\delta (-\beta V_{03})} &= e^{\beta V_{01}} \frac{\delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi)}{\delta (-\beta V_{03})} + n_1(\mathbf{q}_1; \psi) \frac{\delta e^{\beta V_{01}}}{\delta (-\beta V_{03})} = \\ &= e^{\beta V_{01}} \{n'_1(\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_3; \psi) - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_3; \psi) + n_1(\mathbf{q}_1; \psi) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3)\} - \\ &\quad - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}} \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_3). \quad (8.3.8) \end{aligned}$$

Обращаясь также к (7.5.19), получаем

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{q}_3 \left\{ \frac{\delta n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}}}{\delta (-\beta \psi_3)} \frac{\delta (-\beta \psi_3)}{\delta n_1(\mathbf{q}_2; \psi)} \right\}_0 = \\ = \int d\mathbf{q}_3 \{ e^{\beta V_{01}} [n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3; \psi) - n_1(\mathbf{q}_1; \psi) n_1(\mathbf{q}_3; \psi)] \times \\ \times [(n_1(\mathbf{q}_2; \psi))^{-1} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) - C(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3; \psi)] \}_0 = \\ = \int d\mathbf{q}_3 [n'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3) - n_1(\mathbf{q}_1) n_1(\mathbf{q}_3)] \{ [n_1(\mathbf{q}_2)]^{-1} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) - C(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3; \psi) \} = \\ = n_1(\mathbf{q}_1) C(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1), \quad (8.3.9) \end{aligned}$$

где на последнем этапе было использовано уравнение Орнштейна — Цернике (ОЦ) (7.5.20). Уравнение (8.3.7) совместно с (8.3.9) и (8.3.5), а также (7.1.4) и (7.1.7) дают теперь

$$\begin{aligned} n_2(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_1) e^{\beta V_{01}} = 1 + n \int d\mathbf{q}_2 [n_2(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_2) - 1] C(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = \\ = n_2(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_1) - C(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}_1). \end{aligned}$$

Таким образом, мы получили очень простое соотношение между прямой корреляционной функцией и парным распределением

$$C(r) = [1 - e^{\beta V(r)}] n_2(r). \quad (8.3.10)$$

Комбинируя это приближенное соотношение с уравнением ОЦ (7.5.21), получаем *замкнутое нелинейное интегральное уравнение для парной функции распределения*:

$$n_2(r) e^{\beta V(r)} = 1 - n \int ds [e^{\beta V(s)} - 1] n_2(s) [n_2(|r - s|) - 1]. \quad (8.3.11)$$

Это важное уравнение называется *уравнением Перкуса — Йевика* (или *уравнением ПИ*).

Прежде чем обсуждать его более подробно, продемонстрируем гибкость функционального формализма, показав, как можно получить другое уравнение, если сделать другой выбор производящего функционала. Возьмем теперь A в виде

$$A(\mathbf{q}; \psi) = \ln [n_1(\mathbf{q}_1; \psi) e^{\beta V_{01}}], \quad (8.3.12)$$

а B и ψ определим, как и прежде. Повторяя все вычисления, получаем теперь следующее выражение для прямой корреляционной функции:

$$C(r) = n_2(r) - 1 - \ln n_2(r) - \beta V(r); \quad (8.3.13)$$

соответствующее интегральное уравнение теперь записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln n_2(r) = -\beta V(r) + n \int ds [n_2(s) - 1] - \ln n_2(s) - \\ - \beta V(s) [n_2(|r - s|) - 1]. \quad (8.3.14) \end{aligned}$$

Это уравнение называется *гиперцепным уравнением (ГПЦ)*. Впервые оно было получено диаграммным методом; его странное название обусловлено топологией диаграмм, учитываемых в этом приближении.

Обсуждение этих уравнений начнем с рассмотрения их свойств в пределе малых плотностей. Как говорилось ранее, уравнения ПИ и ГПЦ могут быть получены суммированием определенного класса диаграмм, выбранного из числа диаграмм, дающих вклад в разложение по плотности (8.2.1). В табл. 8.3.1 приведены диаграммы, удерживаемые при выводе этих двух уравнений, а также полный набор диаграмм вплоть до диаграмм порядка n^3 ¹⁾.

Первый поправочный член $[O(n)]$ одинаков во всех трех случаях. Это означает, что второй и третий вириальный коэффициенты в разложении давления (6.4.9), основанном на уравнениях ПИ и ГПЦ, являются точными. Начиная с члена порядка n^2 , в приближениях ПИ и ГПЦ учитывается только часть диаграмм. Поразительный результат заключается в том, что в ГПЦ-уравнении остается больше диаграмм, чем в ПИ-уравнении. Следовательно, в принципе ГПЦ-уравнение является лучшей аппроксимацией, чем ПИ-уравнение.

Здесь, однако, возникает кажущийся парадокс. При фактическом проведении вычислений оказывается, что ПИ-уравнение дает гораздо лучшие численные результаты, чем ГПЦ-уравнения. Это относится не только к отдельным вириальным коэффициентам (вплоть до шестого для системы твердых сфер), но и ко всей области плотностей (при температурах выше критической). Численные результаты будут подробно обсуждаться в разд. 8.6. Сейчас мы хотим привлечь внимание читателя к наличию этого парадокса. Он ясно показывает, что в разложениях такого типа *истинная степень приближения не обязательно увеличивается при учете большего числа диаграмм*. Такая ситуация типична для несходящихся или полусходящихся рядов. Это означает, что диаграммы, которыми пренебрегают в уравнении ПИ и которые соответствуют положительным и отрицательным вкладам, взаимно компенсируются с достаточной степенью точности; в результате получается приближение, близкое к точному значению. Учет еще нескольких диаграмм, как это делается в ГПЦ-приближении, может привести к добавлению вкладов преимущественно одного знака, так что взаимной компенсации уже не происходит и результат ухудшается.

Как мы знаем из разд. 6.4 и 6.5, частичное суммирование ряда означает, что члены первоначального разложения классифици-

¹⁾ Для упрощения картины мы не делаем здесь различия между корневыми точками 1 и 2. В результате, например, вторая и третья диаграммы порядка n^2 в табл. 8.2.1 заменяются единственной диаграммой с комбинаторным множителем $2+2=4$.

Таблица 8.3.1

Диаграммы для разложения по плотности парной функции распределения $n_2(r) \exp[\beta V(r)]$, учитываемые в различных приближениях

<i>n</i>	Точное выражение	ГПЦ	ПМ
$\frac{1}{2!}n^2$			
$\frac{1}{3!}n^3$	$\begin{aligned} & 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \end{aligned}$	$\begin{aligned} & 2 \cdot \text{Diagram} + 4 \cdot \text{Diagram} + \text{Diagram} \\ & 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \end{aligned}$	$\begin{aligned} & 2 \cdot \text{Diagram} + 4 \cdot \text{Diagram} \\ & 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 12 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \\ & + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} + 6 \cdot \text{Diagram} \end{aligned}$

руются в соответствии с их зависимостью от нового параметра. Суммирование частичных рядов дает коэффициенты разложения по степеням нового параметра. В разд. 6.4 и 6.5 мы установили, каким должен быть этот новый параметр (в случае слабонеидеальных газов — это плотность, а в случае плазмы — параметр Дебая), поэтому мы могли точно сформулировать критерий классификации диаграмм. В случае плотных газов и жидкостей мы не знаем, какой параметр существен, поэтому вынуждены делать предположения и проверять апостериори полученные результаты. ПИ-уравнение или его модификации представляют собой наилучшее приближение из числа всех известных к настоящему времени.

* 8.4. Решение уравнения Перкуса — Йевика для случая твердых сфер

ПИ-уравнение, помимо того что оно дает хорошие численные результаты, обладает и совершенно уникальным свойством: оно может быть решено *точно* в случае потенциала твердых сфер. До сих пор это единственный случай, когда нелинейное интегральное уравнение для $n_2(r)$ было решено аналитически. Решение было получено независимо Верхеймом и Тьелем в 1963 г. Хотя потенциал взаимодействия твердых сфер представляет собой довольно грубое приближение, в разд. 8.6 будет показано, что решение Верхейма — Тьеля весьма важно даже в практических интересных случаях.

Потенциал взаимодействия твердых сфер имеет следующие, весьма специфические свойства:

$$\begin{aligned} V(r) &= +\infty, & r < d_0, \\ &= 0, & r > d_0, \end{aligned} \quad (8.4.1)$$

откуда вытекает, что

$$\begin{aligned} e^{-\beta V(r)} &= \Theta(r - d_0) = 0, & r < d_0, \\ &= 1, & r > d_0, \end{aligned} \quad (8.4.2)$$

где $\Theta(x)$ — ступенчатая функция Хевисайда, а d_0 — диаметр твердой сферы. Записывая теперь типичное ПИ-соотношение (8.3.10) в виде

$$e^{-\beta V(r)} C(r) = (e^{-\beta V(r)} - 1) n_2(r), \quad (8.4.3)$$

мы видим, что для случая твердых сфер

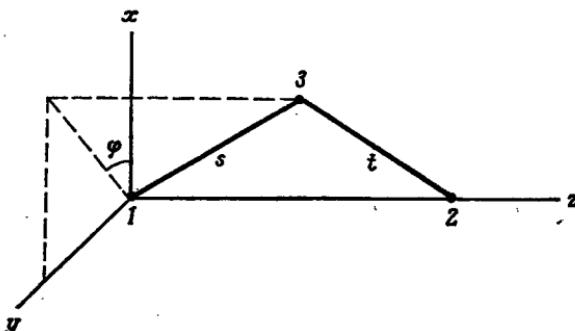
$$n_2(r) = 0, \quad r < d_0, \quad (8.4.4)$$

$$C(r) = 0, \quad r > d_0. \quad (8.4.5)$$

Соотношение (8.4.4) для парной функции распределения твердых сфер является точным; соотношение (8.4.5), однако, справедливо лишь в приближении ПИ.

Для записи интеграла в уравнении (8.3.11) в наиболее явном виде удобнее всего воспользоваться *биполярной системой координат*, изображенной на фиг. 8.4.1: положение третьей частицы определяется ее расстоянием s и t от первой и второй (фиксированных) частиц соответственно и азимутальным углом φ . Элемент объема в этих переменных равен $d^3s = (st/r) ds dt d\varphi$. Введем также независимую функцию $\tau(r)$:

$$\tau(r) = e^{\beta V(r)} n_2(r). \quad (8.4.6)$$



Фиг. 8.4.1. Биполярная система координат.

Из (8.4.3) и (8.4.2), (8.4.4) следует, что для твердых сфер

$$\begin{aligned}\tau(r) &= -C(r), & r < d_0, \\ \tau(r) &= n_2(r), & r > d_0.\end{aligned}\quad (8.4.7)$$

ПИ-уравнение (8.3.11) можно теперь записать следующим образом:

$$r\tau(r) = r - 2\pi n \int_0^{\infty} ds \int_{|r-s|}^{r+s} dt [1 - e^{-\beta V(s)}] s\tau(s) [e^{-\beta V(t)} t\tau(t) - t]. \quad (8.4.8)$$

Используя снова (8.4.2), сводим это уравнение к виду

$$r\tau(r) = r - 2\pi n \int_0^{d_0} ds s\tau(s) \int_{|r-s|}^{r+s} dt \Theta(t-d_0) t\tau(t) + 2\pi \int_0^{d_0} ds s\tau(s) \int_{|r-s|}^{r+s} dt t\tau(t).$$

Наконец, вводя дополнительную переменную $h(r)$:

$$r\tau(r) = h(r), \quad (8.4.9)$$

получаем уравнение ПИ для твердых сфер в его простейшем виде:

$$h(r) = Ar - 2\pi n \int_0^{d_0} ds sh(s) \int_{|r-s|}^{r+s} dt \Theta(t-d_0) h(t), \quad (8.4.10)$$

где

$$A = 1 + 4\pi n \int_0^{d_0} ds sh(s); \quad (8.4.11)$$

величина A — константа, не зависящая от r , но являющаяся функционалом от неизвестной функции $h(s)$.

Совершим теперь преобразование Лапласа уравнения ПИ:

$$\int_0^{\infty} dr e^{izr} h(r) = (-iz)^{-2} A - 2\pi n \int_0^{\infty} dr e^{izr} \int_0^{d_0} ds h(s) \int_{|r-s|}^{r+s} dt \Theta(t-d_0) h(t). \quad (8.4.12)$$

Тройной интеграл в правой части этого уравнения, который мы обозначим через K , проще всего вычислить, производя сначала интегрирование по t :

$$\begin{aligned} K &= \int_0^{d_0} dsh(s) \int_s^\infty dt \Theta(t-d_0) h(t) \int_{t-s}^{t+s} dr e^{izr} = \\ &= (iz)^{-1} \left\{ \int_0^{d_0} dsh(s) e^{izs} \int_{d_0}^\infty dt h(t) e^{izt} - \int_0^{d_0} ds h(s) e^{-izs} \int_{d_0}^\infty dt h(t) e^{izt} \right\}. \end{aligned}$$

Определим теперь две функции от лапласовой переменной z , физический смысл которых можно раскрыть, обращаясь к соотношениям (8.4.4), (8.4.5), (8.4.7) и (8.4.9):

$$F(z) = \int_0^{d_0} dsh(s) e^{izs} = - \int_0^\infty ds sC(s) e^{izs}, \quad (8.4.13)$$

$$G(z) = \int_{d_0}^\infty ds h(s) e^{izs} = \int_0^\infty ds sn_2(s) e^{izs}. \quad (8.4.14)$$

Уравнение (8.4.12) теперь преобразуется в чисто алгебраическое уравнение

$$F(z) + G(z) = (iz)^{-2} A - 2\pi n(iz)^{-1} Gz [F(z) - F(-z)], \quad (8.4.15)$$

из которого следует

$$G(z) = \frac{(iz)^{-2} A - F(z)}{1 + 2\pi n(iz)^{-1} [F(z) - F(-z)]}. \quad (8.4.16)$$

Эта формула еще не дает точного решения, так как A и $F(z)$ зависят от неизвестной функции. Можно, однако, продвинуться дальше, используя строгие аналитические свойства $F(z)$ и $G(z)$. Рассмотрим этот весьма изящный подход, развитый Верхеймом.

Заметим сначала, что функция $F(z)$, будучи преобразованием Лапласа от регулярной функции в конечной области $(0, d_0)$, является целой функцией от z , т. е. не имеет сингулярностей в любой конечной области плоскости. С другой стороны, функция $G(z)$, представляющая преобразование Лапласа от регулярной функции в полу бесконечной области (d_0, ∞) , является функцией от z , регулярной в верхней полуплоскости S_+ (т. е. в полу плоскости $\text{Im } z > 0$), но может иметь сингулярности в нижней полуплоскости или на действительной оси. Наша функция $G(z)$, определяемая соотношением (8.4.16), действительно имеет полюс второго порядка в точке $z = 0$.

Эти утверждения теории преобразований Лапласа носят весьма общий характер. Читатель, который хотел бы убедиться в их справедливости без долгих доказательств, может рассмотреть простой пример: $h(s) = s$. Тогда

$$\int_0^{d_0} ds s e^{izs} = \frac{(izd_0 - 1) e^{izd_0} + 1}{(iz)^2}.$$

Эта функция регулярна в точке $z = 0$, где ее значение равно $1/2d_0^2$ (в чем можно убедиться путем разложения числителя). Следовательно, она не имеет сингулярностей в любой конечной области комплексной плоскости; другими

словами, она является целой. С другой стороны,

$$\int_0^\infty ds se^{isz} = \frac{1}{(iz)^2} \quad \text{для } z \in S_+.$$

Эта функция регулярна в верхней полуплоскости, но имеет полюс второго порядка в точке $z = 0$.

Построим теперь следующую функцию:

$$H(z) \equiv (iz)^4 G(z) \{(iz)^{-2} A - F(-z)\}. \quad (8.4.17)$$

Эта функция не имеет полюса в точке $z = 0$, следовательно, она регулярна во всей верхней полуплоскости и на действительной оси. Кроме того, она является четной функцией z , поэтому она регулярна и в нижней полуплоскости; следовательно, $H(z)$ является целой функцией. Этот результат важен, поскольку целые функции обладают совершенно специфическим свойством — они полностью определяются своим поведением на бесконечности. Точнее, известная теорема Руше утверждает, что целая функция, ведущая себя как z^n (n — неотрицательное целое число), при $z \rightarrow \infty$ может быть только полиномом степени n . Проанализируем поэтому поведение функции $H(z)$ на бесконечности.

Запишем $H(z)$ в явном виде

$$H(z) = (iz)^4 \frac{(iz)^{-4} A^2 - (iz)^{-2} A [F(z) + F(-z)] + F(z) \dot{F}(-z)}{1 + 2\pi n (iz)^{-1} [F(z) - F(-z)]}. \quad (8.4.18)$$

Нам надо получить оценку скорости возрастания функций $F(z)$ и $F(-z)$ при $z \rightarrow \infty$, скажем, в нижней полуплоскости S_- . Если $h(s)$ — непрерывная функция, то она ограничена в области $(0, d_0)$; следовательно,

$$|F(z)| \leq \bar{h} \int_0^{d_0} ds e^{isz} = \frac{\bar{h} [e^{id_0 z} - 1]}{iz},$$

поэтому

$$F(z) \sim \frac{e^{id_0 z}}{z}. \quad (8.4.19)$$

Функция $F(z)$ в полуплоскости S_- возрастает экспоненциально при $z \rightarrow \infty$. Для функции $F(-z)$ произведем следующее интегрирование по частям:

$$\begin{aligned} F(-z) &= - \int_0^{d_0} ds s C(s) e^{-isz} = \frac{d_0 C(d_0) e^{-id_0 z}}{iz} = \\ &= \frac{[d_0 C'(d_0) + C(d_0)] e^{-id_0 z} - C(0)}{(iz)^3} + O(z^{-3}). \end{aligned}$$

Следовательно, экспоненты очень быстро затухают, и при $z \rightarrow \infty$ (в полуплоскости S_-) имеем

$$F(-z) \sim -\frac{C(0)}{(iz)^2} = \frac{A}{(iz)^2}. \quad (8.4.20)$$

Второе равенство следует из соотношения

$$C(0) = -A, \quad (8.4.21)$$

которое просто получается, если для определения $C(0)$ использовать правую часть ПИ-уравнения (8.4.10).

Мы убедились, что при $z \rightarrow \infty$ в полуплоскости S_- доминирует сильный экспоненциальный рост $F(z)$. Возвращаясь к выражению (8.4.18), получаем

$$\begin{aligned} H(z) &\sim (iz)^4 \frac{\{-(iz)^{-2} A + F(-z)\} F(z)}{2\pi n (iz)^{-1} F(z)} \sim \\ &\sim (iz)^5 \frac{-(iz)^{-2} A + (iz)^{-2} A + O(z^{-3})}{2\pi n} = O(z^2). \end{aligned} \quad (8.4.22)$$

Следовательно, функция $H(z)$ растет как z^2 при $z \rightarrow \infty$. Теорема Руше утверждает, что в этом случае функция $H(z)$ является полиномом второй степени. Поскольку функция $H(z)$ является также четной функцией, она должна иметь вид

$$H(z) = \lambda_1 + \lambda_2 z^2. \quad (8.4.23)$$

Коэффициенты можно найти, разлагая правую часть (8.4.18) в окрестности точки $z = 0$. Таким образом, имеем¹⁾

$$\lambda_1 = A, \quad (8.4.24)$$

$$\lambda_2 = -2F(0) + \left(\frac{2\pi n}{3i}\right) F'''(0),$$

где штрихи обозначают производные по z . Эти формулы, однако, не дают окончательного решения, так как функция $F(z)$ еще не определена.

Чтобы продвинуться дальше, скомбинируем выражения (8.4.17) и (8.4.23); тогда получаем

$$G(z) \{ (iz)^{-2} A - F(-z) \} = \lambda_1 (iz)^{-4} + \lambda_2 (iz)^{-2}. \quad (8.4.25)$$

Используем соотношение (8.4.25), чтобы исключить член $G(z) F(-z)$ из (8.4.15):

$$\begin{aligned} F(z) &= \lambda_1 (iz)^{-2} - 2\pi n \lambda_2 (iz)^{-3} - 2\pi n \lambda_1 (iz)^{-5} + \\ &+ 2\pi n G(z) \{ -(iz)^{-1} F(z) + (iz)^3 A \}. \end{aligned} \quad (8.4.26)$$

Рассмотрим теперь обратное преобразование Лапласа от этого уравнения

$$\begin{aligned} (2\pi)^{-1} \int_C dz e^{-izr} F(z) &= (2\pi)^{-1} \int_C dz e^{-izr} (\lambda_1 (iz)^{-2} - 2\pi n [\lambda_2 (iz)^{-3} + \lambda_1 (iz)^{-5}]) + \\ &+ n \int_C dz e^{-izr} G(z) \{ -(iz)^{-1} F(z) + (iz)^3 A \}, \end{aligned} \quad (8.4.27)$$

где интегрирование производится вдоль контура C , лежащего в верхней полуплоскости S_+ параллельно действительной оси. Рассмотрим это уравнение при $r < d_0$. Из предыдущего известно, что функция $G(z)$ регулярна в верхней полуплоскости и ведет себя как e^{izd_0}/z . Поэтому в последнем члене уравнения (8.4.27) экспонента фактически ведет себя как $e^{-iz(r-d_0)}$. Для $r < d_0$, следовательно, контур надо замкнуть полуокружностью бесконечного радиуса в верхней полуплоскости. Поскольку подынтегральная функция регулярна в полуплоскости S_+ и хорошо ведет себя на бесконечности, соответствующий интеграл равен нулю. Остающиеся члены легко вычислить, замы-

¹⁾ Разложение Тейлора, очевидно, представляет собой бесконечный ряд, но из (8.4.23) видно, что коэффициенты при z^n ($n > 2$) должны обращатьсяся в нуль в результате взаимной компенсации.

кая контур в S_- :

$$(2\pi)^{-1} \int_C dz e^{-izr} F(z) = \lambda_1 r + \left(\frac{2\pi n}{2!} \right) \lambda_2 r^2 + \left(\frac{2\pi n}{4!} \right) \lambda_4 r^4, \quad r < d_0$$

или обращаясь к (8.4.13):

$$C(r) = -\lambda_1 - \pi n \lambda_2 r - \left(\frac{\pi n}{12} \right) \lambda_4 r^3, \quad r < d_0. \quad (8.4.28)$$

Скombинируем теперь выражения (8.4.28) и (8.4.24):

$$\begin{aligned} \lambda_1 = A = 1 - 4\pi n \int_0^{d_0} ds s^2 C(s) &= 1 + \frac{4}{3} \pi n d_0^3 \lambda_1 + \pi^2 n^2 d_0^4 \lambda_2 + \frac{1}{18} \pi^2 n^2 d_0^6 \lambda_4, \\ \lambda_2 = -2F(0) - \frac{2'}{3} \pi i n F'''(0) &= \int_0^{d_0} ds \left\{ 2sC(s) + \frac{2}{3} \pi i n (is)^3 s C(s) \right\} = \\ &= -d_0^3 \left\{ 1 + \frac{1}{6} \pi n d_0^3 + \frac{1}{144} \pi^2 n^2 d_0^6 \right\} \lambda_1 - \left\{ \frac{2}{3} \pi n d_0^3 + \frac{1}{9} \pi^2 n^2 d_0^6 \right\} \lambda_2. \end{aligned}$$

Таким образом, мы имеем теперь два линейных алгебраических уравнения для λ_1 , λ_2 , из которых легко найти решение в явном виде:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \\ \lambda_2 &= \frac{-d_0^3 (1+\frac{1}{2}\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \end{aligned} \quad (8.4.29)$$

где мы ввели для удобства безразмерную плотность:

$$\eta = \frac{1}{6} \pi n d_0^3. \quad (8.4.30)$$

Используя также безразмерный параметр $r^* = r/d_0$, получаем

$$C(r^*) = (1-\eta)^{-4} \left\{ -(1+2\eta)^2 + 6\eta \left(1 + \frac{1}{2} \eta \right)^2 r^* - \frac{1}{2} \eta (1+2\eta)^2 r^{*3} \right\}. \quad (8.4.31)$$

Эта формула дает окончательное выражение для прямой корреляционной функции.

Исходя из найденного решения, мы можем определить функцию $F(z)$ с помощью (8.4.13) и, подставляя ее в (8.4.26), получить явное выражение для $G(z)$ — преобразования Лапласа функции парного распределения. Мы не будем приводить здесь довольно громоздких формул; достаточно подчеркнуть, что проблема полностью решена.

Получим теперь уравнение состояния [в ПИ-приближении]. Для этого можно исходить из общего уравнения (7.2.8). Чтобы вычислить сингулярную «силу» dV/dr , заметим, что формула (8.4.2) описывает ступенчатую функцию, производная от которой есть дельта-функция:

$$\frac{d}{dr} e^{-\beta V(r)} \equiv -\beta \frac{dV}{dr} e^{-\beta V(r)} = \delta(r - d_0).$$

Следовательно, мы можем использовать соотношение

$$\frac{dV}{dr} = -k_B T \delta(r - d_0). \quad (8.4.32)$$

Подставляя его в (7.2.8) и замечая, что $n_s(d_0) = -C(d_0)$, получаем

$$P = nk_B T \left[1 - \frac{2}{3} \pi n d_0^3 C(d_0) \right]. \quad (8.4.33)$$

Обращаясь к выражению (8.4.31), отсюда находим

$$\frac{P}{nk_B T} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (8.4.34)$$

С другой стороны, можно исходить из выражения для сжимаемости (7.5.27). Из (8.4.7), (8.4.9), (8.4.11) и (8.4.24) имеем

$$\lambda_1 = 1 - 4\pi n \int_0^{d_0} dr r^2 C(r) = (k_B T)^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T. \quad (8.4.35)$$

Подставим сюда значение (8.4.29) и проинтегрируем по n ; это дает

$$\frac{P_c}{nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (8.4.36)$$

Если бы результаты были точными, то два выражения (8.4.34) и (8.4.36) совпадали; однако, поскольку уравнение ПИ является приближенным, результаты не совпадают. Поэтому давление, полученное из выражения для сжимаемости, мы отмечаем индексом c . Численные результаты, найденные с помощью этих выражений, будут обсуждаться в разд. 8.6.

8.5. Метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики

Может показаться, что решение Верхейма — Тьеля ПИ-уравнения представляет лишь академический интерес и никогда не может быть проверено экспериментально, поскольку система твердых сфер не соответствует реальности. Это, однако, неверно, так как после появления быстродействующих ЭВМ были развиты принципиально новые методы исследования проблемы многих тел. Такие методы в некотором смысле занимают промежуточное положение между теорией и экспериментом, поэтому их часто называют *численными экспериментами*. В подобных экспериментах поведение системы многих тел моделируется с помощью относительно небольшого числа (от 50 до 1000) движущихся частиц. Оказывается, что, когда условия эксперимента подобраны с должной тщательностью, эти «малые» системы ведут себя во многих отношениях так же, как и реальные большие системы. Термодинамические величины, полученные при таком моделировании, с достаточным основанием можно сравнивать с результатами реальных экспериментов. Все существующие численные эксперименты представляют собой разновидности двух основных методов, к краткому рассмотрению которых мы теперь перейдем.

Первый из них называется *методом Монте-Карло*. Идея метода (как это следует из его названия) заключается в замене точной динамики «игрой», т. е. стохастическим процессом. Такой прием, как будет сейчас показано, позволяет довольно просто вычислить средние в каноническом ансамбле. Зададим сначала правила игры. Исходной является система N точечных частиц, находящаяся в некотором простом начальном состоянии, например в таком, когда частицы расположены в узлах регулярной кубической решетки. В ЭВМ вводятся данные о координатах всех частиц. Затем смеcшим частицу 1, изменения ее координаты следующим образом:

$$\begin{aligned}x &\rightarrow x + \alpha \xi_1, \\y &\rightarrow y + \alpha \xi_2, \\z &\rightarrow z + \alpha \xi_3,\end{aligned}\tag{8.5.1}$$

где α — максимальное смещение и ξ_1, ξ_2, ξ_3 — случайные числа, значения которых заключены между (-1) и 1 . (Подобные случайные числа легко получить с помощью ЭВМ.) В результате после смещения частица 1 с одинаковой вероятностью может находиться в любой точке внутри куба со стороной 2α ¹⁾. На этом этапе ЭВМ дается задание вычислить полную потенциальную энергию системы с новой конфигурацией:

$$H' = \sum_{i<j} V(r_{ij}).$$

Если приращение энергии $H'_{\text{кон}} - H'_{\text{нач}} = \Delta H'$ оказывается отрицательным, смещение «принимается» и частица 1 оставляется в новом положении. Если, однако, величина $\Delta H'$ положительна, мы принимаем смещение только с вероятностью $\exp(-\beta \Delta H')$. Это делается по аналогии (хотя и весьма сложной) с бросанием игральной кости: ЭВМ задает новое случайное число ξ_4 ($0 \leq \xi_4 \leq 1$); если $\xi_4 < \exp(-\beta \Delta H')$, то смещение принимается; в противном случае частица возвращается в свое исходное положение. Вне зависимости от результата (т. е. от того, принимается смещение или нет) мы вычисляем в этой конфигурации интересующую нас микроскопическую величину A и обозначаем ее через A_1 . Такая сложная процедура в действительности занимает относительно мало машинного времени на современных быстродействующих ЭВМ.

Игра затем повторяется с частицами 2, 3, 4, ... вплоть до N ; таким образом, цикл завершается, после чего ее начинают вновь с частицы 1 и т. д. Ясно, что первоначальная упорядоченная струк-

¹⁾ Предполагается наличие периодических граничных условий. Следовательно, если смещение выводит частицу за пределы кубического объема системы, она снова входит в него с другой стороны.

тура быстро разрушается и система приближается к равновесию (как это будет показано ниже). После M смещений среднее значение A вычисляется просто по формуле

$$\langle A \rangle = M^{-1} \sum_{j=1}^M A_j. \quad (8.5.2)$$

Покажем, что правила игры эквивалентны приписыванию каждой конфигурации веса $\exp(-H'/k_B T)$. Рассмотрим большой ансамбль идентичных систем из N частиц. Пусть v_r есть число систем в ансамбле, находящихся в конфигурации r . Произведем теперь смещение во всех системах ансамбля; в результате система с априорной вероятностью P_{rs} переводится из состояния r в состояние s . [Априорная вероятность есть вероятность смещения без учета множителя $\exp(-\beta \Delta H')$.] По правилам игры $P_{rs} = P_{sr}$. Действительно, если r и s отличаются друг от друга только положением одной частицы и если эти положения лежат каждое в определяемом соотношением (8.5.1) кубе со стороной 2α , соответствующем другой частице, то переходы $r \rightarrow s$ и $s \rightarrow r$ происходят с равной вероятностью, так как все положения частицы внутри куба равновероятны. Допустим теперь, что $H'_r > H'_s$; тогда число систем в ансамбле, переходящих из r в s , равно просто $v_r P_{rs}$, но число систем, переходящих из s в r , согласно нашим правилам, равно $v_s P_{sr} \exp[-\beta(H'_r - H'_s)]$, так как $H'_r - H'_s > 0$. Следовательно, результирующее число систем, переходящих из s в r , равно

$$P_{rs} \{v_s \exp[-\beta(H'_r - H'_s)] - v_r\}.$$

Таким образом, если

$$\frac{v_r}{v_s} > \frac{\exp(-\beta H'_r)}{\exp(-\beta H'_s)},$$

то в среднем из r в s будет переходить большее число систем. Очевидно, что после достаточного числа смещений ансамбль достигает стационарного состояния, в котором в среднем конфигурации больше не изменяются:

$$v_r \sim \exp(-\beta H'_r).$$

Другими словами, система достигает равновесного канонического распределения. Среднее значение $\langle A \rangle$ сначала флуктуирует нерегулярно, но по мере увеличения M оно стабилизируется вблизи своего равновесного значения. Число смещений, необходимое для достижения равновесия, зависит от разумности выбора величины α .

Применение этого метода к системе твердых сфер не вызывает никаких трудностей и еще более облегчается при использовании

свойства (8.4.2). Смещение просто не делается, если сферы перекрывают друг друга.

Метод Монте-Карло и его разновидности разработаны специаль-но для вычисления равновесных величин. Он не может, конечно, ответить на вопрос, как система достигает равновесия, поскольку при расчетах с помощью ЭВМ приближение к равновесию осущес-твляется в форме стохастического процесса, а не является результатом естественной динамической эволюции системы.

Другой, более мощный метод, который может давать гораздо-больше информации, — это метод молекулярной динамики. Он построен на более простом принципе, чем метод Монте-Карло, и состоит в решении уравнений движения Ньютона для системы многих тел. Типичными и классическими работами здесь являются первые «эксперименты» Олдера и Вайнрайта (1959 г.) с системой, состоящей из твердых сфер, число которых изменялось от 32 до 500. Большой интерес представляет и фундаментальная работа Рахмана (1964 г.), исследовавшего систему из 864 частиц, взаимо-действие которых описывается реалистическим потенциалом Лен-нарда-Джонса (такая система моделировала атомы аргона).

Как обычно делается при работе на ЭВМ, уравнения Ньютона

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= v_i, \\ \frac{dv_i}{dt} \equiv a_i &= m^{-1} \sum_{j(\neq i)} F_{ij}(x_i, x_j) \end{aligned} \quad (8.5.3)$$

заменяются конечно-разностными уравнениями путем разбиения временной шкалы на конечные интервалы Δt . Предполагая, что координаты $x_i^{(n-1)}$ всех молекул в момент t_{n-1} заданы, а в момент t_n заданы координаты, скорости и ускорения $x_i^{(n)}, v_i^{(n)}, a_i^{(n)}$, мы делаем первое предсказание положений частиц в момент t_{n+1} :

$$\bar{x}_i^{(n+1)} = x_i^{(n-1)} + 2\Delta t v_i^{(n)}. \quad (8.5.4)$$

Подставляя полученные таким образом координаты (8.5.4) в (8.5.3), мы вычисляем предсказываемые значения ускорений $\bar{a}_i^{(n+1)}$. С помощью этих значений найдем координаты и скорости во втором приближении:

$$\begin{aligned} v_i^{(n+1)} &= v_i^{(n)} + \frac{1}{2} \Delta t (\bar{a}_i^{(n+1)} + \bar{a}_i^{(n)}), \\ x_i^{(n+1)} &= x_i^{(n)} + \frac{1}{2} \Delta t (v_i^{(n+1)} + v_i^{(n)}). \end{aligned} \quad (8.5.5)$$

Описанную интерполяционную процедуру можно продолжать до тех пор, пока разность между предсказанными и исправленными значениями не станет меньше заранее заданного числа, после чего аналогичные расчеты повторяются для момента t_{n+2} . Все

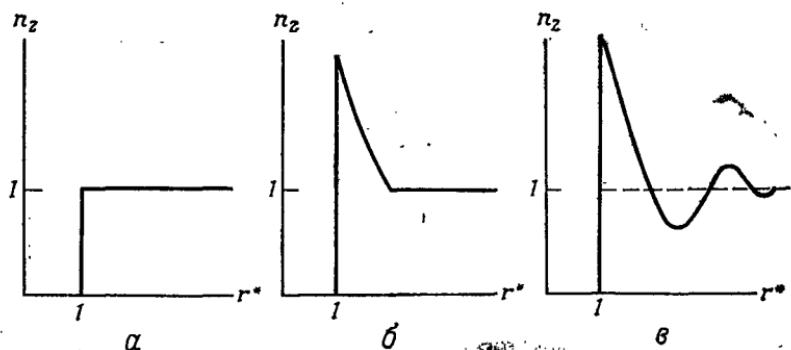
координаты, скорости и ускорения во все моменты времени записываются на магнитной ленте, которая, таким образом, содержит огромное количество информации. (Используя прекрасное изречение Рахмана, можно сказать, что лента действительно есть тот самый «демон Максвелла», который знает все о движении всех молекул.) Эта информация затем может быть использована различными способами для обработки на ЭВМ. Скажем, можно получить парную корреляционную функцию, определяя число частиц, находящихся в данный момент времени на заданном расстоянии от выбранной частицы, например когда система достигла состояния равновесия. Такая информация представляет интерес с точки зрения рассматриваемых нами задач. Ясно, однако, что подобная лента позволяет получить гораздо больше, в частности детально описать приближение системы к состоянию равновесия. Эта проблема будет рассмотрена в части III.

В последние годы численные методы стали весьма важным разделом статистической физики, поскольку они обладают преимуществами совершенно особого рода. С одной стороны, сравнивая их результаты с «реальными» экспериментами, можно получать очень точную информацию о параметрах, определяющих силы взаимодействия, и о других деталях структуры молекул. С другой стороны, они весьма ценные для теоретика. Они позволяют ему производить эксперименты с упрощенными моделями, которые можно описывать теоретически, но которые не существуют в природе (например, с системой твердых сфер). Даже в реалистических ситуациях они дают ему возможность сохранять весьма жесткий контроль над «экспериментальными» условиями, исключать посторонние искажающие влияния и выделять таким образом изучаемое явление в изолированном виде. Конечно, системы, которые могут быть исследованы численными методами, весьма малы по сравнению с реальными системами. Однако оказывается, что при решении многих задач система уже из 1000 частиц ведет себя так же, как и система, рассматриваемая в термодинамическом пределе.

8.6. Современное состояние теории плотных газов и жидкостей

Мы можем теперь обобщить результаты, которые получаются при использовании различных подходов, рассмотренных в данной главе. Начнем с системы *твердых сфер*. Такие системы, которые представляют собой простейшие жидкости, изучены весьма полно. Кроме того, как будет видно из дальнейшего, они важны и сами по себе, что стало ясным в последние годы.

В нулевом приближении парное распределение сводится к больцмановскому фактору $\exp(-\beta V)$, который представляет собой



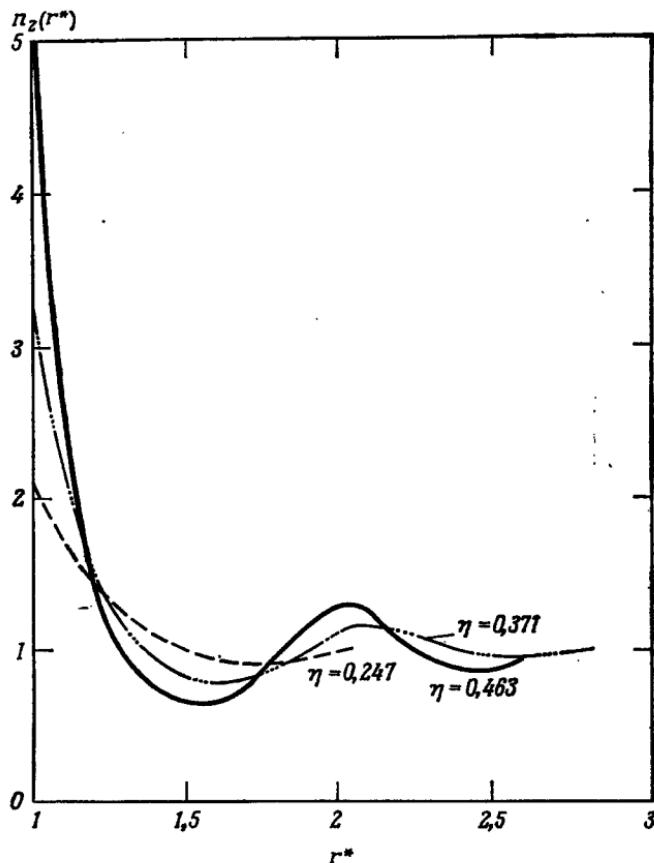
Фиг. 8.6.1. Качественное поведение парной функции распределения для системы твердых сфер в нулевом (а), первом (б) приближении и при высокой плотности (с).

просто ступенчатую функцию (фиг. 8.6.1, а). Первая поправка, соответствующая второму вириальному коэффициенту, уже выявляет весьма интересную особенность (фиг. 8.6.1, б). В аналитическом виде парное распределение записывается так:

$$\begin{aligned} n_2(r^*) &= 0, & r^* < 1, \\ n_2(r^*) &= 1 + 8\eta \left(1 - \frac{3}{4}r^* + \frac{1}{16}r^{*3} \right), & 1 < r^* < 2, \quad (8.6.1) \\ n_2(r^*) &= 1, & r^* > 2, \end{aligned}$$

где $r^* = r/d_0$, а η определяется выражением (8.4.30). Интересное свойство этой функции заключается в существовании области (или «оболочки») $1 < r^* < 2$, внутри которой $n_2(r^*) > 1$; это означает, что вероятность нахождения частицы на таком расстоянии от центральной частицы больше средней вероятности. Последнее обстоятельство указывает на существование эффективного притяжения между двумя частицами, несмотря на отсутствие каких-либо притягивающих взаимодействий в гамильтониане. Так же, как и в случае псевдопротяжения, существующего в идеальном бозонном газе, мы имеем здесь коллективный эффект, обусловленный взаимосвязью многих частиц в системе. Физическая причина этого здесь, конечно, иная; ее можно рассматривать как эффект экранирования. Когда вторая частица удалена от центральной частицы на расстояние, заключенное в интервале между одним и двумя диаметрами, в пространство между ними нельзя поместить третью частицу. Поэтому вторая частица испытывает меньшее число соударений со стороны, обращенной к центральной частице, нежели с противоположной стороной; в результате в среднем имеет место притяжение к центру.

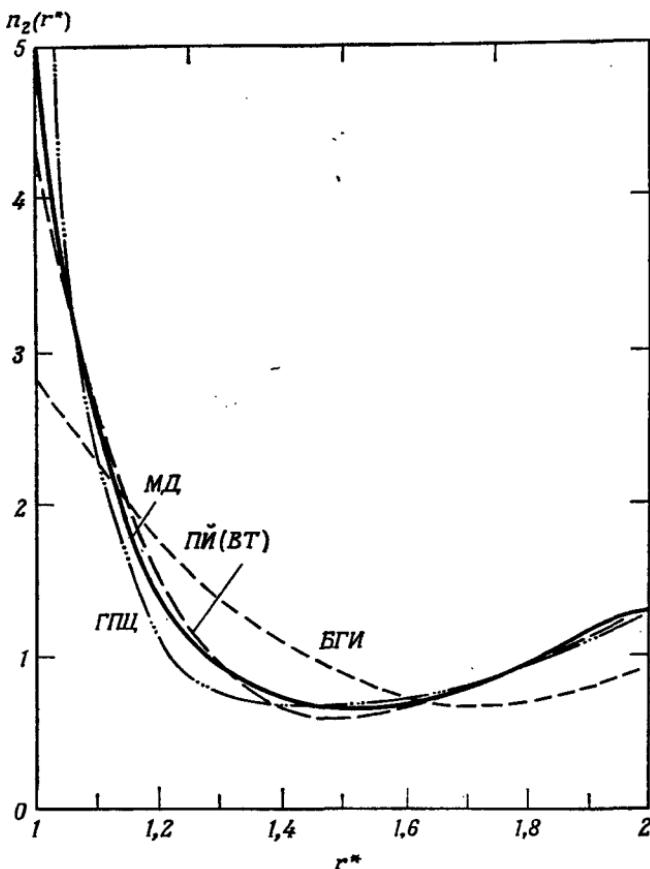
По мере того как плотность увеличивается, в жидкости все более отчетливо проявляется структура (фиг. 8.6.1, в). За первым



Фиг. 8.6.2. Парная функция распределения для системы твердых сфер при различных значениях приведенной плотности $\eta = (1/6) \pi d_0^3 n$ как функция приведенного расстояния $r^* = r/d_0$.

Кривые построены на основе результатов МД-вычислений Олдерса и Гехта (Alder, Hecht, 1969).

пиком следует провал, затем вблизи $r^* \approx 2$ появляется второй пик меньшей высоты. Вокруг каждой частицы появляются, следовательно, две и, может быть, три «координационных оболочки», внутри которых вероятность нахождения второй частицы максимальна. Такая структура, называемая *ближним порядком*, характерна для жидкости. Она, так сказать, «подготавливает» структуру кристалла (в которой парная функция распределения строго периодична и не затухает). Переход жидкость — твердое тело, однако, еще недостаточно ясно понят. Качественное изменение радиального распределения по мере увеличения плотности характеризуется кривыми на фиг. 8.6.2, которые построены на основе



Фиг. 8.6.3. Парная функция распределения твердых сфер при плотности $\eta = 0,463$, полученная методом молекулярной динамики и с помощью различных приближенных теорий.

Данные Олдера и Гехта (Alder, Hecht, 1969).

вычислений по методу молекулярной динамики (МД) (см. разд. 8.5). Эти данные позволяют проверять справедливость различных приближенных теорий, обсуждавшихся в предыдущих разделах. Подобное сравнение проводится на фиг. 8.6.3 при плотности $\eta = 0,463$ (которая соответствует как раз жидкой фазе). Мы видим, что уравнение Борна — Грина — Ивона (БГИ) (7.4.8) дает результат, весьма сильно отличающийся от точного результата¹⁾. При-

¹⁾ Следует заметить, однако, что Райс и Лекнер расширили область применимости суперпозиционного приближения Кирквуда (которое является основой БГИ-уравнения), приняв следующее допущение:

$$n_3(123) = n_2(12)n_2(13)n_2(23)\exp[\tau(123)].$$

Затем они нашли групповое разложение поправки $\tau(123)$ для жидкости

ближение ГПЦ (8.3.4) дает качественно хорошую кривую, но наилучшим приближением является уравнение ПИ и его аналитическое решение, полученное Верхеймом и Тьюлем (ВТ). Полного количественного согласия, конечно, нет: первый максимум слишком мал, а осцилляции ВТ-решения не совсем согласуются по фазе с точным результатом; однако эти детали можно исправить соответствующим подбором параметров. Совершенно удивительно то, что простое ПИ-уравнение дает такие хорошие результаты даже при высокой плотности. Фиг. 8.6.3 может служить также иллюстрацией «парадокса», которой упоминался в разд. 8.3. Хотя ГПЦ-приближение и учитывает большее число диаграмм, чем ПИ-уравнение, оно дает худшие результаты.

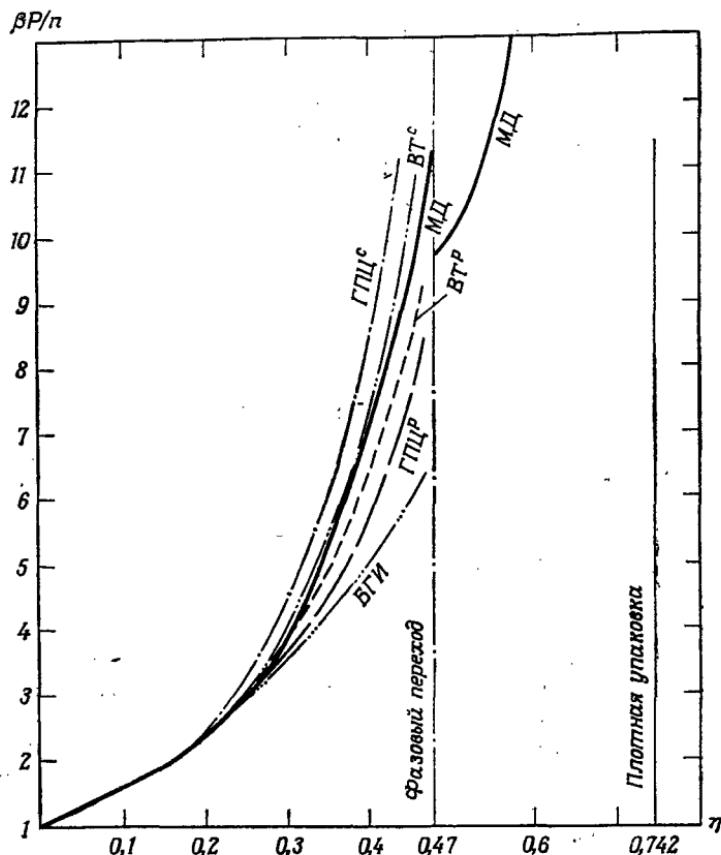
В качестве общего замечания укажем, что радиальное распределение для твердых сфер зависит лишь от плотности, но не зависит от температуры; очевидно, это является следствием сингулярного характера потенциала. Действительно, температура входит в определение $n_2(r)$ только через Больцмановский фактор $\exp(-\beta V)$, который, однако, равен или 0, или 1 в зависимости от расстояния, но независимо от температуры. Вследствие такой особенности термодинамические функции оказываются особенно простыми. Рассмотрим наиболее широко изученный объект — *уравнение состояния*. В частности, рассмотрим «фактор сжимаемости» $(\beta P/n)$ [см. формулу (6.4.14)], который зависит только от плотности (фиг. 8.6.4).

Различные теории могут быть весьма точно проверены путем сравнения с многочисленными результатами, полученными Олдером и сотрудниками методом молекулярной динамики, а также с другими численными результатами, полученными методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

Кривая, описываемая уравнением состояния, начинается, как это и должно быть, со значения для идеального газа $\beta P/n = 1$ для $\eta = 0$. Затем она начинает монотонно возрастать. При низких плотностях (до значений $\eta \approx 0,2$) все теории согласуются друг с другом. В частности, виримальное разложение, ограниченное тремя членами, дает в этой области хорошее описание, которое фактически соответствует газовой фазе¹⁾. Согласие между различными теориями не является случайным: мы знаем из разд. 8.2, что как ПИ-, так и ГПЦ- (и БГИ-) приближения учитывают все

сти, состоящей из твердых сфер. Используя два первых члена этого разложения в сочетании с аппроксимантой Падэ, авторы получили замечательно точное уравнение состояния для твердых сфер. Основная причина такого успеха, однако, неясна.

¹⁾ В жидкости из твердых сфер, как это можно видеть из фиг. 8.6.4, нет резкого перехода газ — жидкость. Наше утверждение основано на форме парного распределения, у которого при $\eta \approx 0,2$ еще не обнаруживается второй пик, характерный для ближнего порядка.



Фиг. 8.6.4. Уравнение состояния для системы твердых сфер.

МД — метод молекулярной динамики [данные Олдера и Вайнрайта (Alder, Wainwright, 1969)]; ВТ^с — решение Верхлейма — Тиля уравнения ПИ [уравнение состояния (8.4.36), получаемое из выражения для скимаемости]; ВТ^Р — решение Верхлейма — Тиля уравнения ПИ [уравнение состояния (8.4.34), полученное из выражения для давления]; ГПЦ^с, ГПЦ^Р — аналогичные уравнения для гипершаренного приближения [данные Райса и Грея (Rice, Gray, 1965)]; БГИ — уравнение Борна — Грина — Ивона [данные Райса и Грея (Rice, Gray, 1965)].

диаграммы, соответствующие второму и третьему вириальным коэффициентам. Выше $\eta = 0,2$ начинается расхождение между теориями и экспериментом. При достаточно низких плотностях вириальные коэффициенты дают возможность интересной проверки теорий. Запишем разложение по плотности (6.4.9) в приведенных переменных

$$\frac{\beta P}{n} = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} b_{j+1} \eta^j. \quad (8.6.2)$$

Коэффициенты b_{j+1} вплоть до b_6 были весьма точно определены численно. С другой стороны, они могут быть выведены из различных приближенных теорий. Например, с помощью тривиального разложения их легко получить из ВТ-уравнений состояния (8.4.34), (8.4.36). Результаты собраны в табл. 8.6.1, которая

Таблица 8.6.1

Вириальные коэффициенты для жидкости, состоящей из твердых сфер

	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6
МД	4	10	18,36	28,26	39,53
ВТ ^с	4	10	19	31	48
ВТ ^р	4	10	16	22	28
ГПЦ ^с	4	10	28,5	37,1	39,1
ГПЦ ^р	4	10	13,39	12,6	28,8
БГИ ^с	4	10	21,9	34,2	
БГИ ^р	4	10	14,4	12,2	
КС	4	10	18	28	40

весьма полно отражает имеющиеся данные. Важно, однако, отметить, что одни лишь значения вириальных коэффициентов еще не позволяют судить об успешности того или иного приближения. Наиболее важным критерием, как это видно из фиг. 8.6.4, является общий вид кривой при всех значениях плотностей. Все приближенные теории обладают тем общим свойством, что кривые, отвечающие двум уравнениям состояния, полученным соответственно из выражений для давления и для сжимаемости, располагаются с противоположных сторон от точного результата. Ясно, что ПИ-теория, т. е. решение ВТ, дает наилучшее приближение из всех «классических» интегральных уравнений. В частности, уравнение состояния (8.4.36), полученное из выражения для сжимаемости, дает очень хорошее качественное описание вплоть до самых высоких значений плотности (несмотря на то, что для шестого вириального коэффициента получается плохое численное значение). Фактически результат можно улучшить эмпирической подгонкой параметров, но мы не будем обсуждать детали этой процедуры. Упомянем только уравнение состояния, полученное эмпирически Карнаганом и Стирлингом (КС). Они аппроксимировали точные значения первых шести вириальных коэффициентов ближайшими целыми числами (см. табл. 8.6.1) и заметили, что эти числа могут быть описаны формулой $b_n = (n^2 + n - 2)$. Если допустить, что эта зависимость справедлива для всех n , то вириальное разложение можно просуммировать и получить результат в замкнутой

форме

$$\frac{\beta P}{n} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (8.6.3)$$

Это уравнение очень похоже на ВТ-уравнение (8.4.36). Несмотря на свой эмпирический характер, уравнение (8.6.3) определяет сжимаемость для системы твердых сфер с удивительной точностью для всех значений плотности вплоть до $\eta = 0,47$.

Как показывают численные расчеты, при этом значении плотности происходят весьма радикальные изменения: сжимаемость внезапно падает и при более высоких плотностях функция переходит на новую ветвь. Это явление интерпретируется как фазовый переход жидкость — твердое тело. Уравнение ПИ не учитывает подобный фазовый переход¹). Очевидно, его аналитическое решение (8.4.36) обладает идеальной регулярностью для всех $\eta < 1$. Полюс в точке $\eta = 1$ не имеет физического смысла. Значение $\eta = 0,742$ является естественным пределом для плотности, соответствующем плотной упаковке сфер — система не может быть более сжата. Приближение, таким образом, справедливо лишь для жидкой фазы, а объяснение фазового перехода требует более тонкой теории.

Рассмотрим теперь случай реалистического потенциала взаимодействия между частицами. Наиболее подробно изучен *потенциал Леннарда-Джонса*, который уже встречался нам ранее [см. (6.1.9)]:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (8.6.4)$$

В этом случае у нас есть возможность двойной проверки теорий: с одной стороны, их можно сравнивать с результатами расчетов, проведенных, например, для системы твердых сфер; с другой стороны, их можно сопоставлять и непосредственно с экспериментальными результатами. Из числа реальных систем для такого сравнения наиболее удобны инертные газы, состоящие из одногатомных и полностью симметричных молекул; следует, однако, исключить наиболее легкие из этих газов, а именно гелий и неон, где существенную роль играют квантовые эффекты. Таким образом, в качестве подходящих кандидатов для сравнения теорий в сущности остаются лишь аргон и ксенон. Термодинамические свойства этих систем широко изучались, так что их можно считать экспериментально хорошо установленными. Так как потен-

¹) Можно отметить, что интегральное уравнение Кирквуда, основанное на принципе суперпозиции (7.4.6), не имеет решений при плотностях, превосходящих критическую плотность, близкую к 0,47. Сам Кирквид интерпретировал этот факт как фазовый переход, а вычисления Оддерса и Вайнрайта, выполненные МД-методом, позже подтвердили его предсказание. Однако совершенно не ясно, действительно ли уравнение Кирквуда объясняет фазовый переход.

циал Леннарда-Джонса (ЛД) содержит два параметра σ и ϵ , естественно выбрать их в качестве единиц энергии и длины и определить приведенные температуру, длину и плотность следующим образом:

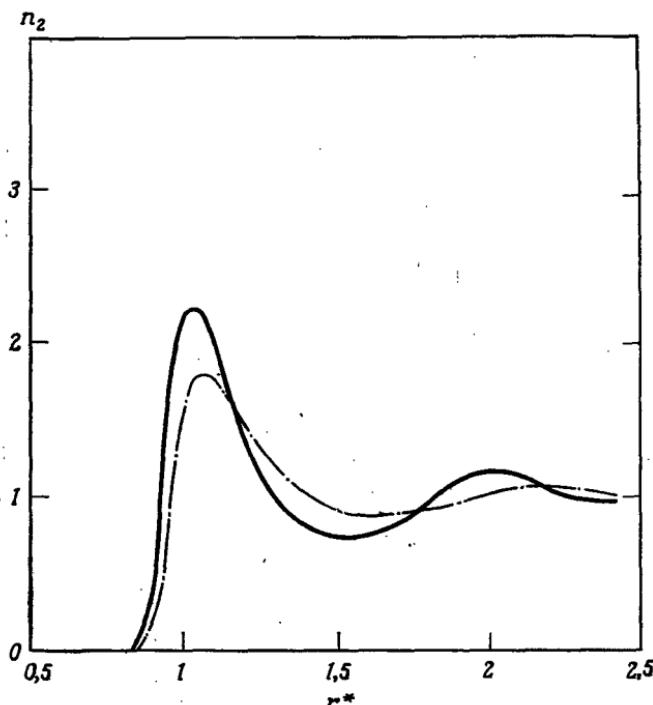
$$\begin{aligned} T^* &= \frac{k_B T}{\epsilon}, \\ r^* &= \frac{r}{\sigma}, \\ n^* &= n\sigma^3. \end{aligned} \quad (8.6.5)$$

для аргона $\epsilon/k_B = 119,8$ К, $\sigma = 3,405$ Å,

для ксенона $\epsilon/k_B = 225,3$ К, $\sigma = 4,04$ Å.

Имеется важное различие между системой с потенциалом ЛД и системой твердых сфер. В последнем случае из-за сингулярной природы потенциала температура практически не влияет на физические величины. Это видно из соотношения (8.4.2), которое означает, что парное распределение, так же как и макроскопическая сжимаемость, зависит лишь от плотности. В реальном газе, однако, температура играет решающую роль. Из элементарной физики мы знаем, что сжимаемость как функция плотности (или, эквивалентно, давление как функция объема) ведет себя различным образом при разных температурах: это поведение отображается набором кривых, называемых *изотермами*, построенных в плоскости $(\beta P/n, n)$ (или в плоскости $P - V$). Интервал температур делится на две качественно различные области *критической температурой* T_c . Если $T < T_c$, то при определенной плотности имеет место резко выраженный фазовый переход газ — жидкость, затем следует область значений плотности, при которых пар и жидкость существуют, и, наконец, область значений плотностей, где среда находится действительно в жидком состоянии. Трудные проблемы, относящиеся к критическим явлениям и фазовым переходам, будут обсуждаться в гл. 9 и 10.

Обратимся к фиг. 8.6.5 и фиг. 8.6.6, на которых показана парная корреляционная функция, вычисленная при различных значениях плотности и температуры методом молекулярной динамики. По общему виду эти кривые не сильно отличаются от кривых, показанных на фиг. 8.6.2. Мы снова видим, что на очень малых расстояниях корреляции совершенно отсутствуют, затем следует подъем (теперь не такой крутой, как в случае твердых сфер) к первому, главному максимуму, за которым расположены один или два вторичных максимума. Как видно из фиг. 8.6.5, при увеличении плотности структура становится более резко выраженной, как и в случае твердых сфер — высота всех пиков возрастает; кроме того, крутизна первого подъема увеличивается и максимум

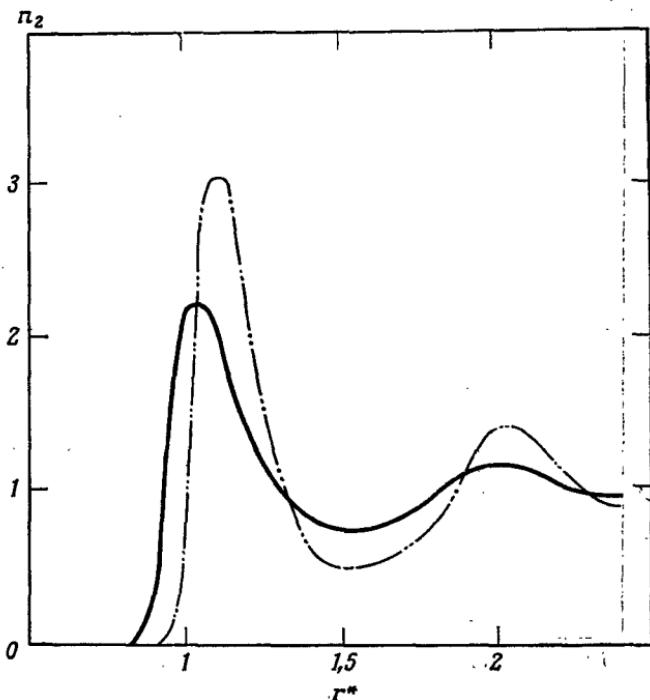


Фиг. 8.6.5. Парная функция распределения для системы с потенциалом ЛД: влияние плотности.

Сплошная кривая: $T^* = 2,89$, $n^* = 0,85$; штрих-пунктирная кривая: $T^* = 2,64$, $n^* = 0,55$. Кривые построены на основе результатов МД-вычислений, проведенных Верле (Verlet, 1968).

смещается влево. Из фиг. 8.6.6 ясно, что понижение температуры также способствует упорядочению структуры жидкости — высота первого максимума увеличивается, но теперь он смещается вправо.

Применение ПИ-уравнения к ЛД-системе дает хорошее приближенное выражение для $n_2(r)$ при низких плотностях, но непригодно при высоких плотностях. Это можно видеть из кривой на фиг. 8.6.7, которая соответствует истинно жидкому состоянию ($T^* = 0,88$, $n^* = 0,85$). Первый максимум слишком высок и сдвинут влево. Однако по мере дальнейшего увеличения плотности обнаруживается новая удивительная особенность: парное распределение может быть с поразительной степенью точности аппроксимировано парным распределением системы *твердых сфер*. Это ярко проявляется при рассмотрении фурье-образа парной корреляционной функции, т. е. структурного фактора a_k , определяемого формулой (8.1.5). На фиг. 8.6.8 структурный фактор для системы твердых сфер (вычисленный методом молекулярной динамики) сравнивается с экспериментальными данными для аргона и крип-

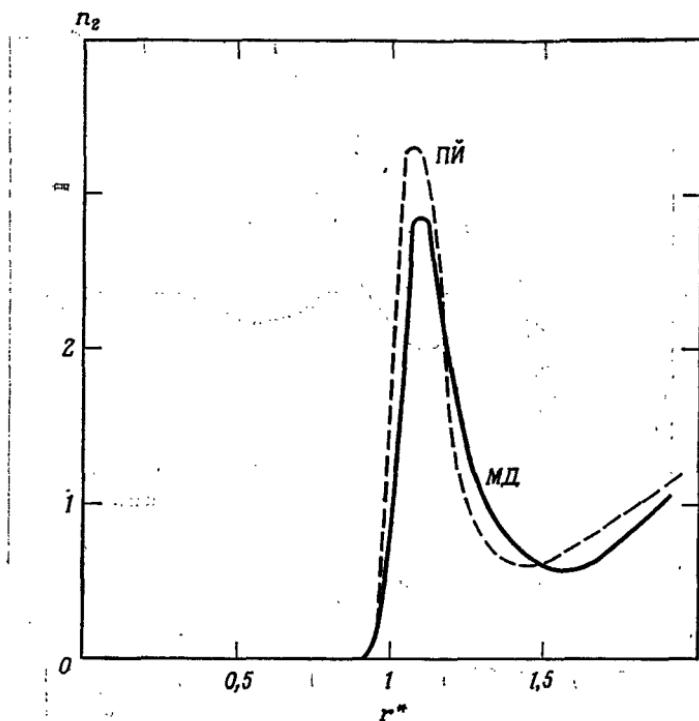


Фиг. 8.6.6. Парная функция распределения для системы с потенциалом ЛД: влияние температуры.

Сплошная прямая: $T^* = 2,89$, $n^* = 0,85$; штрих-пунктирная прямая: $T^* = 0,66$, $n^* = 0,85$. Кривые построены на основе результатов МД-вычислений, проведенных Верле (Verlet, 1968).

тона. При больших плотностях и низких температурах имеется очень хорошее согласие. На фиг. 8.6.9 проведено такое же сравнение для жидкого натрия. В этом случае закон взаимодействия, без сомнения, сильно отличается от ЛД-потенциала; тем не менее при высокой плотности жидкость ведет себя как система твердых сфер. Важная особенность в этой области заключается в наличии у потенциала части, соответствующей отталкиванию, детальная же ее структура оказывается несущественной.

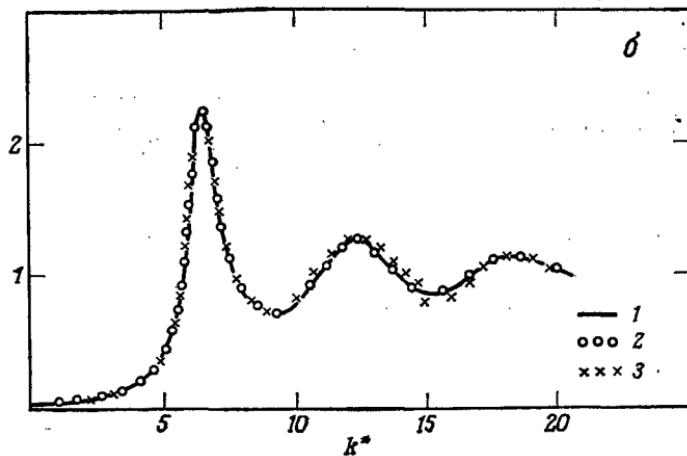
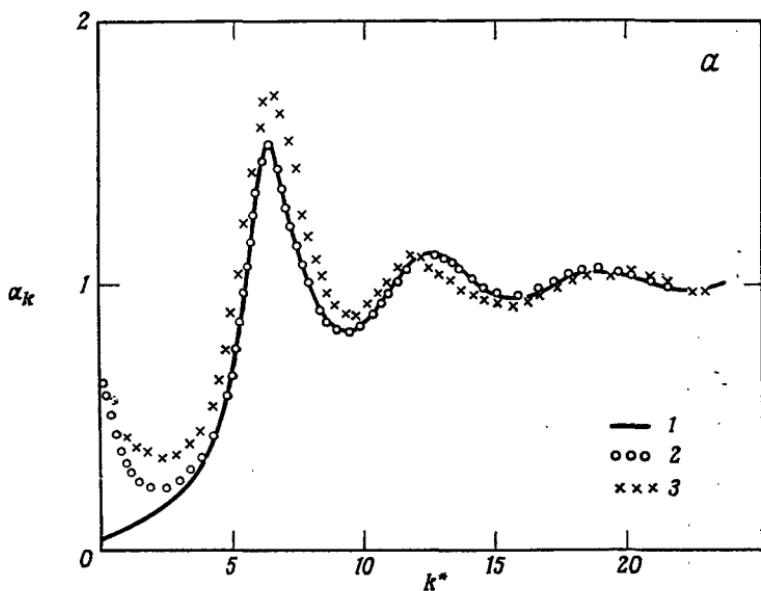
Этот неожиданный результат был объяснен Верле. Как следует из обсуждения, проведенного в разд. 7.5 и 8.3, парное распределение описывает отклик системы на пробную частицу, помещенную в начало координат. При высокой плотности обратная сжимаемость ($\partial P / \partial n$) очень велика. В результате среда демпфирует дальнодействующий потенциал притяжения. Короткодействующая отталкивательная часть потенциала пробной частицы остается единственным нетривиальным фактором, определяющим парное распределение.



Фиг. 8.6.7. Сравнение парных функций распределений для системы с потенциалом ЛД, полученных методом молекулярий динамики и из ПИ-уравнения при $n^* = 0,85$ и $T^* = 0,88$.

По данным Верле (Verlet, 1968).

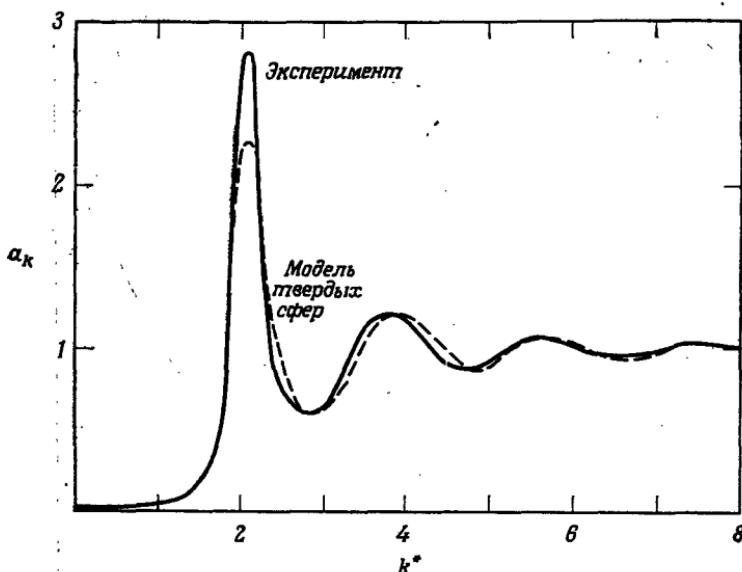
Такая характерная простота поведения приводит к идеи, положенной в основу современной теории жидкостей. Чтобы описать свойства плотных жидких сред, определим *исходную систему* как систему твердых сфер с соответственно подобранным диаметром (он зависит от плотности и температуры). Такая исходная система аппроксимирует влияние потенциала отталкивания. Затем разложим термодинамические величины в ряд теории возмущений; при этом часть потенциала, соответствующая притяжению, играет роль возмущения. Наиболее изящное и наиболее успешное рассмотрение такого рода было проведено недавно Виксом, Чандлером и Андерсоном, а также Верле и Вейссом. Этим авторам удалось получить очень точные аналитические приближения для парного распределения и для термодинамических величин ЛД-жидкостей, справедливые при высоких и промежуточных значениях плотностей. Мы не имеем возможности детально обсуждать эти теории и отсылаем читателя к литературе, указанной в конце



Фиг. 8.6.8. Структурный фактор при больших плотностях.

Вверху: 1 — структурный фактор для системы твердых сфер диаметром $d_0 = 1,0 \text{ \AA}$ при $n^* = 0,57$; 2 — МД-структурный фактор для ЛД-системы при $n^* = 0,54$ и $T^* = 1,33$; 3 — эксперимент по рассеянию рентгеновских лучей в аргоне при $n^* = 0,77$, $T^* = 1,28$.

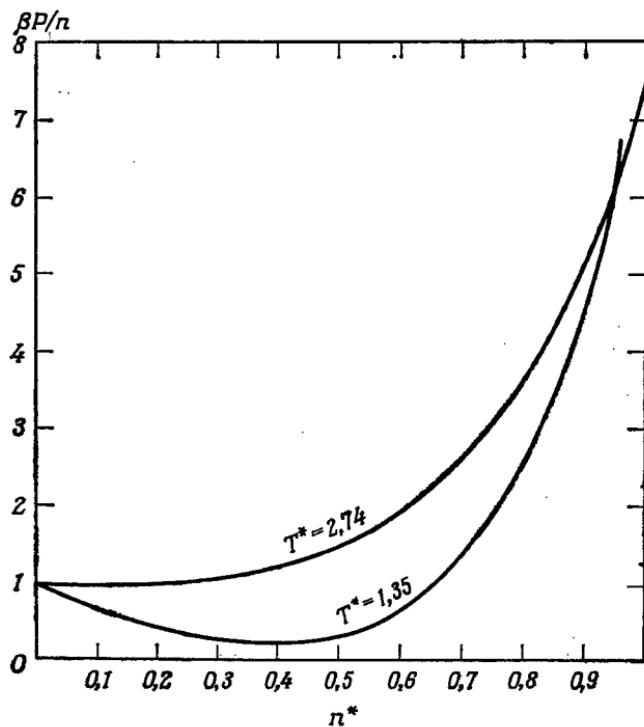
Внизу: 1 — структурный фактор для системы твердых сфер диаметром $d_0 = 1,03 \text{ \AA}$ при $n^* = 0,82$; 2 — МД-структурный фактор для ЛД-системы при $n^* = 0,75$, $T^* = 0,83$; 3 — эксперимент по рассеянию нейtronов в криптоне при $n^* = 0,77$, $T^* = 0,77$. По данным Верле (Verlet, 1968).



Фиг. 8.6.9. Сравнение структурного фактора жидкого натрия при 373 К с ВТ-структурным фактором для твердых сфер при $\eta = 0,45$.
По данным Гринфилда и др. [A. J. Greenfield, J. Wellendorf, N. Wiser, Phys. Rev., A4, 1807 (1971)].

главы. Достаточно сказать, что, как будет видно из дальнейшего, они дают замечательно хорошие результаты. Раньше теорию жидкости пытались построить, используя в качестве исходного состояние, весьма напоминающее кристаллическую решетку (ячеичная теория, теория свободного объема). Однако степень упорядоченности в такой модели слишком велика, и результаты получаются довольно плохими. С другой стороны, жидкость твердых сфер является очень хорошей исходной системой, так как она представляет собой предельное состояние жидкости при высокой плотности и в то же время сохраняет свойства симметрии и структуры, в большей степени характерные для реальной жидкости, чем для твердого тела. Кроме того, жидкость твердых сфер сейчас очень хорошо изучена численными методами или с помощью нескольких менее точных, но простых и качественно правильных аналитических приближений, таких, как приближение Верхайма — Телья.

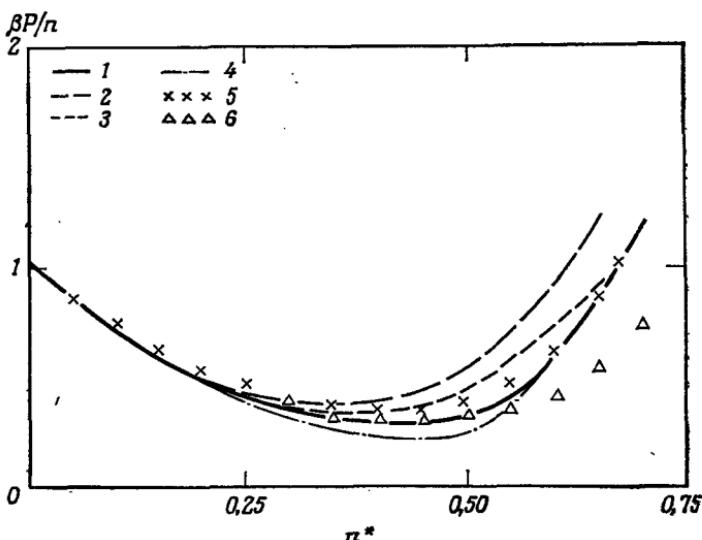
Обратимся теперь к рассмотрению *уравнения состояния* ЛД-жидкости. На фиг. 8.6.10 показаны две типичные изотермы (при температурах выше T_c). Их поведение весьма характерно для реальной жидкости. Как и должно быть, изотермы начинаются при $n = 0$ со значения $\beta P/n = 1$, соответствующего идеальному газу. По мере увеличения плотности сжимаемость уменьшается до зна-



Фиг. 8.6.10. Уравнение состояния ЛД-жидкости.
По данным МД-вычислений Верле и Вейсса (Verlet, Weiss, 1971).

чений, меньших единицы, что говорит о преобладании при малых плотностях притягивающих взаимодействий, приводящих к уменьшению давления по сравнению с его значением для идеального газа. По мере дальнейшего увеличения плотности сжимаемость проходит через минимум, затем ее значение круто возрастает, быстро превосходя единицу; это, очевидно, связано с тем, что при высоких плотностях действие сил отталкивания превосходит действие сил притяжения. При высоких температурах влияние притяжения уменьшается, как и можно было ожидать, исходя из поведения второго вириального коэффициента, рассмотренного в разд. 6.4.

На фиг. 8.6.11 результаты различных приближений сравниваются с результатами молекулярной динамики и экспериментальными данными. Видно, что наилучшее приближение дает теория Верле — Вейсса, представляющая собой теорию возмущений описанного выше типа, в которой в качестве исходной модели жидкости используется система твердых сфер. Отличи-



Фиг. 8.6.11. Сравнение различных теорий уравнения состояния ЛД-жидкости (изотерма $T^* = 1,35$).

1 — МД-вычисление; 2 — уравнение ПЛ с ЛД-потенциалом; 3 — вириальное разложение, содержащее 5 членов (см. разд. 8.3); 4 — теория возмущений Верле — Вейсса; 5 — экспериментальные данные для аргона; 6 — экспериментальные данные для ксенона.
[Экспериментальные данные взяты из работы: J. Leveil, Physica, 26, 361 (1960).]

тельная ее особенность состоит в прекрасном согласии с экспериментом как в области низких, так и в области высоких плотностей. Лишь в области промежуточных значений плотностей имеются небольшие отклонения. Следует отметить, что значение $T^* = 1,35$ близко к критической точке. Теория Верле — Вейсса действительно успешно описывает жидкое состояние вплоть до температур тройной точки.

В заключение этой главы отметим, что теория плотных жидкостей и жидких сред в той мере, в какой это касается точности численных результатов, находится в достаточно хорошем состоянии. Однако нельзя сказать, что в настоящее время мы имеем действительно фундаментальную теорию плотных жидкостей. Удивительный успех простых полуфеноменологических приближений, возможно, получит полное объяснение в будущем.

Краткая библиография

Общие вопросы, относящиеся к данной главе, рассмотрены в работах Rice S., Gray P., Statistical Mechanics of Simple Liquids, Wiley, New York, 1965.

Frisch H. L., Lebowitz J. L., The Equilibrium Theory of Classical Fluids, Benjamin, New York, 1965.

Фишер И. З., Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, М., 1961.
de Boer J., Rep. Progr. Phys., 12, 305 (1949).

Эти проблемы полно изложены также в книгах Хилла и Мюнстера (см. библиографию к гл. 4).

Групповое разложение парной функции распределения было введено в работах
Mayer J., *Montroll E. W.*, Journ. Chem. Phys., 9, 2 (1941).
de Boer J. (см. выше).

Методы суммирования диаграмм и перенормировок, применяемые при описании систем с высокой плотностью, были развиты в работах

van Leeuwen J. M., *Groeneweld J.*, *de Boer J.*, Physica, 25, 792 (1959) (вывод ГПЦ-уравнения).

Meeron E., Journ. Math. Phys., 1, 192 (1960) (вывод «узлового» разложения).¹

Rushbrooke G. S., Physica, 26, 259 (1960).

ПИ-уравнение было получено в работе

Percus J. K., *Yevick G. J.*, Phys. Rev., 110, 1 (1958).

Вывод ПИ-уравнения, приведенный в настоящей книге, следует работе
Lebowitz J. L., *Percus J. K.*, Journ. Math. Phys., 4, 116 (1963).

Аналитическое решение этого уравнения для твердых сфер было найдено в работах

Thiele E., Journ. Chem. Phys., 39, 474 (1963).

Wertheim M. S., Phys. Rev. Lett., 10, 321, (1963); Journ. Math. Phys., 5, 643 (1964).

Хорошее введение в методы численных экспериментов дано в книге

Frisch H. L., Advances in Chemical Physics, Vol. 6 (ed. I. Prigogine), Wiley-Interscience, New York, 1964.

Метод Монте-Карло был введен в работе

Rosenbluth M. N., *Rosenbluth A. W.*, Journ. Chem. Phys., 31, 369 (1959).

Метод молекуллярной динамики был введен в статье

Alder B. J., *Wainwright T.*, Journ. Chem. Phys., 27, 1209 (1957).

В этой работе было исследовано уравнение состояния для системы твердых сфер и обнаружен фазовый переход, предположение о наличии которого было высказано в работе

Kirkwood J. G., *Monroe E.*, Journ. Chem. Phys., 9, 514 (1941).

Другие важные численные эксперименты описаны в работах

Wood W. W., *Parker F. R.*, Journ. Chem. Phys., 27, 720 (1957) (ЛД-уравнение состояния; МД-метод).

Rahman A., Phys. Rev., 136, A405 (1964) (парное распределение для ЛД-системы; МД-метод).

Verlet L., Phys. Rev., 159, 98 (1967) (уравнение состояния для ЛД-системы; МД-метод).

Verlet L., Phys. Rev., 165, 201 (1968) (парное распределение для ЛД-системы; МД-метод).

Alder B. J., *Hecht C. E.*, Journ. Chem. Phys., 50, 2032 (1969) (парное распределение твердых сфер + возмущение; МД-метод).

Обобщение суперпозиционного приближения и его применение к выводу уравнения состояния системы твердых сфер дано в работе

Rice S. A., *Lekner J.*, Journ. Chem. Phys., 42, 3559 (1965).

Эмпирическое уравнение состояния (8.6.3) для системы твердых сфер выведено в работе

Carnahan N. F., *Stirling K. E.*, Journ. Chem. Phys., 51, 635 (1969).

Структурный фактор для металлов и его связь с проблемой твердых сфер исследованы в работе

Ashcroft N. W., *Lekner J.*, Phys. Rev., 145, 83 (1966).

Обзор более старых теорий жидкостей (разложения по плотности, суперпозиционное приближение, ячеичная и ячеично-групповая теории) содержится в работе

Levelet J. M. H., Cohen E. G. D., A Critical Study of some Theories of the Liquid State, Including a Comparison with Experiment, в книге Studies in Statistical Mechanics, Vol. 2 (ред. J. de Boer, G. E. Uhlenbeck), North Holland, Amsterdam, 1964.

Новейшие теории жидкостей, использующие теорию возмущений в применении к системе твердых сфер в качестве нулевого приближения, разработаны в статьях

Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C., Journ. Chem. Phys., 54, 5237 (1971).

Andersen H. C., Weeks J. D., Chandler D., Phys. Rev., A4, 1597 (1971).
Verlet L., Weiss J. J., Phys. Rev., A5, 939 (1972).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

9.1. Качественное описание фазовых переходов

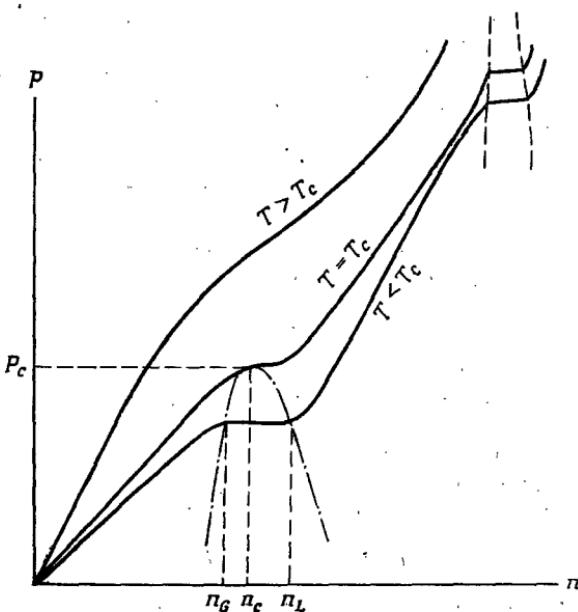
Теории, развитые в гл. 5—8, применимы к широкому спектру разнообразных состояний вещества, в которых оно может находиться при различных значениях плотности и температуры. Мы убедились в том, что современное состояние теории однородных фаз можно считать вполне удовлетворительным.

Из повседневного опыта и из курса элементарной физики известно, однако, что явления, связанные с переходом из одной фазы в другую, весьма сложны. Напомним некоторые из них.

Пусть нам дано уравнение состояния некоторого чистого вещества $P = P(T, n)$. В предыдущих главах мы рассмотрели поведение этой функции в ограниченных областях плоскости (T, n) , где применимы приближенные методы. Теперь мы хотим использовать уравнение состояния в значительно более широкой области параметров. Рассмотрим изотермы, начав с достаточно высоких температур. Они исходят из точки $n = 0$ и имеют сначала вид прямых линий с наклоном, пропорциональным T (предел идеального газа). Когда газ сжимается, изотерма в результате межмолекулярного взаимодействия постепенно отклоняется от прямой линии (фиг. 9.1.1). По мере понижения температуры отклонения становятся все более четко выражеными. При заданной плотности давление сначала меньше своего значения для идеального газа, но при дальнейшем сжатии оно очень резко возрастает. Такое поведение легко понять на основе материала предыдущих глав: при промежуточных плотностях доминирует притяжение между молекулами, уменьшающее давление. При высоких плотностях начинает преобладать отталкивательная (круто возрастающая) часть потенциала взаимодействия. Это приводит к тому, что система начинает вести себя как совокупность твердых сфер.

Если понижать температуру дальше, то мы в конце концов достигнем значения T , при котором изотерма так сильно изгибаются за счет сил притяжения, что на ней появляется точка перегиба, в которой

$$\frac{\partial P(T, n)}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial^2 P(T, n)}{\partial n^2} = 0. \quad (9.1.1)$$



Фиг. 9.1.1. Схематическое изображение нескольких типичных изотерм в плоскости давление — плотность, на котором видны область фазового перехода газ — жидкость и область фазового перехода жидкость — твердое тело.

Точка (P_c, T_c, n_c) , определяемая этими уравнениями, называется *критической точкой*. В ее окрестности система обладает многими необычными свойствами, которые мы подробно обсудим в дальнейшем.

Ниже критической точки процесс сжатия приобретает совершенно новый характер. После того как достигнута определенная плотность n_G , дальнейшее сжатие не приводит к однородному увеличению плотности; вместо этого появляются капли жидкости с плотностью n_L , причем $n_L > n_G$. Полное давление в системе остается постоянным в области $n_G \ll n \ll n_L$, где газообразная и жидкая фазы могут сосуществовать друг с другом. Это «давление насыщенного пара» зависит лишь от температуры. При дальнейшем сжатии относительный объем жидкой фазы увеличивается до тех пор, пока средняя плотность не достигнет значения n_L . В этой точке исчезают последние пузырьки газа, и система оказывается в однородном жидком состоянии.

Дальнейшее сжатие приводит в конце концов к кристаллизации. Этот новый фазовый переход с точки зрения поведения изотерм очень похож на конденсацию. Но имеется и важное отличие; насколько нам известно, в этом случае не существует критической

точки и, следовательно, непрерывный переход от жидкости к гидруальному телу невозможен.

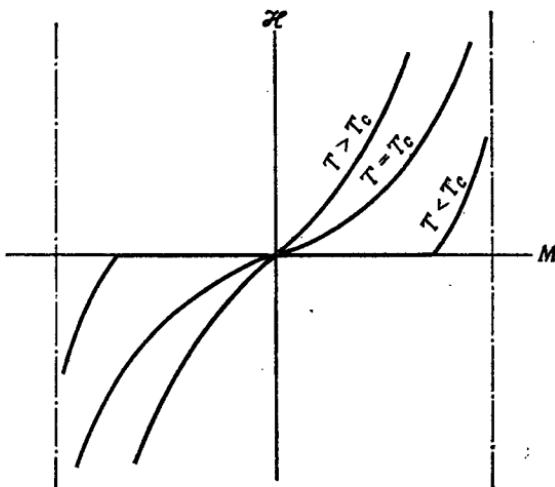
Наиболее интересной особенностью рассмотренных изотерм является наличие резких изломов, говорящих о *скаккообразном* изменении различных термодинамических величин. Наличие же критической точки связано с *расходимостью* различных термодинамических величин, что будет обсуждаться ниже. Главная задача статистической механики состоит в объяснении такого необычного поведения на основе представлений о молекулах, взаимодействующих посредством реалистических сил.

Аналогичное поведение обнаруживается, если проанализировать на первый взгляд совершенно иные явления с помощью соответствующего аппарата. Типичным и хорошо изученным примером является поведение *магнитных кристаллов*. Аналогия проявляется, если сопоставить плотность n с намагниченностью, т. е. средним магнитным моментом частицы M , а давление P — с магнитным полем \mathcal{H} . Уравнение состояния магнетика связывает намагниченность с магнитным полем и температурой равновесного кристалла

$$M = M(\mathcal{H}, T). \quad (9.1.2)$$

В первом приближении микроскопическую структуру магнитных кристаллов можно представлять как систему атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, причем каждый атом обладает спином и связанным с ним магнитным моментом. Атомы взаимодействуют друг с другом посредством сил, зависящих не только от расстояния между ними, но и от величины и взаимной ориентации спинов. В присутствии внешнего магнитного поля спины ориентируются преимущественно параллельно направлению поля, но это упорядочение нарушается тепловым возбуждением. В результате типичная изотерма при достаточно высоких температурах ведет себя следующим образом (фиг. 9.1.2). В нулевом поле $M = 0$, так как спины имеют случайную ориентацию. По мере увеличения магнитного поля спины частично ориентируются и появляется отличный от нуля средний макроскопический момент. Его величина растет с ростом \mathcal{H} , пока не будет достигнуто максимально возможное значение, соответствующее полной ориентации всех спинов вдоль направления магнитного поля (насыщение). Если продолжить кривую намагничивания в область отрицательных значений \mathcal{H} , то она, естественно, оказывается симметричной относительно начала координат. При низких температурах S-образная форма кривой выражена более резко, поскольку здесь спины легче ориентируются и насыщение достигается в более слабых полях.

Подобная S-образная форма изотерм характерна для всех *парамагнитных* веществ вплоть до $T = 0$ К. Для *ферромагнитных* веществ, однако, имеется такая температура, при которой изо-



Фиг. 9.1.2. Изотермы, представляющие уравнение состояния ферромагнитного кристалла.

терма в точке перегиба (при $M = 0$) становится горизонтальной:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial M} = 0, \quad (9.1.3)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial M^2} = 0.$$

Эта температура, называемая *температурой Кюри* T_c , определяет критическую точку с координатами $(T_c, \mathcal{E}_c, M_c = 0)$. Свойства вещества в этой точке и ее окрестности очень похожи на свойства вблизи критической точки конденсации. Ниже T_c мы обнаруживаем существование не равного нулю значения M даже при нулевом значении магнитного поля. Такая спонтанная намагниченность возникает благодаря межмолекулярным взаимодействиям, которые при этих условиях приводят к частичному упорядочению спинов. Ниже T_c изотермы также имеют горизонтальный участок. Однако в отличие от фазового перехода жидкость — пар только две крайние точки этого участка изотермы соответствуют физическим состояниям — в данном фазовом переходе мы не имеем двух существующих фаз (хотя отметим, что наличие «доменов» в реальном ферромагнетике при температурах ниже T_c имеет некоторую аналогию с существованием фаз).

В качестве третьего примера, наконец, можно напомнить проблему конденсации Бозе — Эйнштейна идеального бозе-газа при низких температурах. Возвращаясь к материалу, обсуждавшемуся в разд. 5.7, можно увидеть аналогию этой проблемы с общими характерными чертами фазовых переходов, описанными здесь.

Подводя итог сказанному, мы обнаруживаем следующую общую картину во всех этих случаях: возможны два типа равновесных состояний системы на термодинамической плоскости, которые соответствуют случаям $T > T_c$ или $T < T_c$. Ниже T_c можно определить *параметр порядка*, который, по крайней мере в окрестности T_c , является монотонно убывающей функцией T , стремящейся к нулю при $T \rightarrow T_c$. Выше T_c параметр порядка тождественно равен нулю для всех $T > T_c$. Параметром порядка для системы жидкость — пар является разность плотностей $n_L - n_G$ существующих фаз; для магнетика параметром порядка является намагниченность при нулевом магнитном поле; в вырожденном бозонном газе им является доля частиц, находящихся в основном состоянии, $\langle n_0 \rangle / N$. Существование отличного от нуля параметра порядка является проявлением *нарушения симметрии* на микроскопическом уровне. Выше T_c все равновесные состояния трансляционно-инвариантны (т. е. однородны) в первом случае и вращательно-инвариантны (т. е. изотропны при $\mathcal{J} = 0$) во втором случае. Ниже T_c существуют равновесные состояния, не обладающие этой симметрией, вследствие чего и возможны отличные от нуля значения параметра порядка.

При подходе сверху к критической точке перехода жидкость — газ изотермическая сжимаемость расходится:

$$\chi_T = n^{-1} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty. \quad (9.1.4)$$

Но мы знаем из гл. 4, что эта величина связана с флюктуациями плотности. Вблизи критической точки флюктуации становятся очень большими. Таким образом, система подготавливает условия для появления макроскопических капель ниже критической точки. Такие большие флюктуации плотности непосредственно обнаруживаются в явлении критической опалесценции, о котором упоминалось в разд. 8.1.

Аналогичные рассуждения применимы к случаю магнетиков, где роль сжимаемости играет изотермическая магнитная восприимчивость

$$\kappa_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T. \quad (9.1.5)$$

Мы перечислили некоторые из наиболее важных качественных особенностей, характеризующих фазовые переходы. Цель настоящей и последующей глав состоит в том, чтобы как можно лучше понять молекулярное происхождение этих явлений.

Три явления, рассмотренные выше, не являются единственными возможными примерами фазовых переходов. Они даже не соответствуют наиболее общему случаю. Процессы замерзания или сублимации, например, обладают совершенно другими особенностями.

ностями. Они не имеют критической точки. Более того, при таких явлениях симметрия изменяется сильнее (хотя изменение происходит более плавно, чем можно ожидать на основании макроскопических проявлений; см. разд. 8.6). Однако в настоящее время в изучении этих проблем не удалось достигнуть таких успехов, как в теории критических явлений. Для экономии места в этой и последующей главах мы будем рассматривать лишь фазовый переход жидкость — пар и ферромагнитный переход.

9.2. Теория ферромагнетизма в приближении среднего поля Вейсса

[Начнем наше исследование с изложения одной из простейших феноменологических теорий фазовых переходов.

Чтобы это сделать, рассмотрим систему N невзаимодействующих молекул, каждая из которых имеет спин $S\hbar$. Полный гамильтониан можно представить в виде суммы немагнитного члена H_{nm} , не зависящего от спинов, и магнитного члена H_m :

$$H = H_{nm} + H_m. \quad (9.2.1)$$

Если считать больцмановскую статистику достаточным приближением, то два члена дают аддитивные вклады в свободную энергию [см. (5.2.12)]. Так как нас интересуют магнитные свойства, существенен лишь второй член; его можно записать в виде

$$H_m = - \sum_{j=1}^N \bar{\mu} S_j \cdot \mathcal{H}. \quad (9.2.2)$$

Спин S связан с молекулярным магнитным моментом μ посредством соотношения $\mu = \bar{\mu}S = g\mu_B S$, где g — фактор Ланде и $\mu_B = e\hbar/2mc$ — магнетон Бора. Из квантовой механики известно, что произведение $S_j \cdot \mathcal{H}$ может принимать лишь следующие значения:

$$S_j \cdot \mathcal{H} = m_j |\mathcal{H}|, \quad m_j = -S, -S+1, \dots, S-1, S, \quad (9.2.3)$$

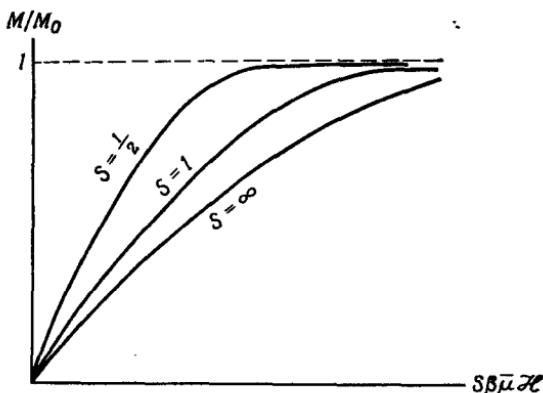
где m_j — магнитное квантовое число.

Применим теперь метод разд. 5.2 к вычислению магнитного множителя в статистической сумме:

$$Z_m = Z_1^N, \quad (9.2.4)$$

$$Z_1 = \sum_{m=-S}^S e^{mx} = e^{-xS} \frac{1 - e^{(2S+1)x}}{1 - e^x} = \frac{\operatorname{sh}\left(S + \frac{1}{2}\right)x}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}x\right)}, \quad (9.2.5)$$

где $x = \beta\bar{\mu}\mathcal{H}$. Суммирование производится просто, так как ряд представляет собой геометрическую прогрессию с конечным числом членов. Магнитный вклад в свободную энталпию (энергию



Фиг. 9.2.1. Кривые, описываемые уравнением состояния магнетика (в приведенных переменных) для случая невзаимодействующих спинов.

Гиббса¹⁾ равен

$$G(T, \mathcal{H}) = -Nk_B T \ln Z_1(T, \mathcal{H}), \quad (9.2.6)$$

откуда можно получить намагниченность с помощью следующей формулы:

$$M(T, \mathcal{H}) = -\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{H}}\right)_T. \quad (9.2.7)$$

Мы опускаем здесь вывод этой формулы, но отметим аналогию с выражением для объема $\mathcal{V} = -(\partial G / \partial P)_T$. В рассматриваемом случае, используя (9.2.5) — (9.2.7), после небольших вычислений получаем

$$\underline{M}(T, \mathcal{H}) = \mu_0 B_S (S\bar{\mu}\mathcal{H}), \quad (9.2.8)$$

где

$$M_0 = M(T=0, \mathcal{H}=0) = NS\bar{\mu} \quad (9.2.9)$$

и $B_S(y)$ называется *функцией Бриллюэна* для спина S :

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2S}y\right). \quad (9.2.10)$$

Кривая намагничивания, как показано на фиг. 9.2.1, имеет такую же характерную форму, как и изотермы на фиг. 9.1.2 при $T > T_c$ (различные температуры соответствуют различным масштабам этого графика). Следовательно, рассматриваемая система ведет

¹⁾ Отметим, что статистическая сумма в данной задаче выражает термодинамический потенциал в переменных T, \mathcal{H} . Поскольку \mathcal{H} соответствует давлению (как указывалось в разд. 9.1), этот термодинамический потенциал следует отождествить со свободной энталпийей G , а не со свободной энергией A , что, впрочем, является второстепенным вопросом терминологии.

себя как *парамагнитная система*, что и следовало ожидать, поскольку, как мы знаем, ферромагнитное поведение обязательно связано с наличием взаимодействий.

Идея теории ферромагнетизма Вейсса (сформулированной в 1907 г.) заключается в том, чтобы как можно более просто учесть одну характерную черту взаимодействий, желательно наиболее важную. Вейсс замечает, что система спинов в решетке является источником магнитного поля. Поэтому реальное магнитное поле, действующее на индивидуальный спин, представляет собой *сумму внешнего поля \mathcal{H} и молекулярного поля \mathcal{H}_m* . Если спины «не чувствуют» друг друга, молекулярное поле отсутствует. Оно возникает непосредственно из-за взаимодействий. Кроме того, если спины ориентированы случайным образом, их взаимодействия компенсируются. Молекулярное поле может существовать лишь в том случае, когда уже имеется некоторая средняя поляризация; тогда она обусловливает добавочное поле, которое в свою очередь увеличивает поляризацию и т. д. Этот лавинообразный процесс, конечно, ограничивается тепловыми эффектами, которые противодействуют упорядочивающему влиянию взаимодействий. Здесь мы имеем типичный случай так называемого *кооперативного эффекта*. Используя высказанные соображения, можно допустить в первом приближении, что молекулярное поле пропорционально намагниченности и, следовательно, полное эффективное поле равно

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{H} + \lambda M(T, \mathcal{H}), \quad (9.2.11)$$

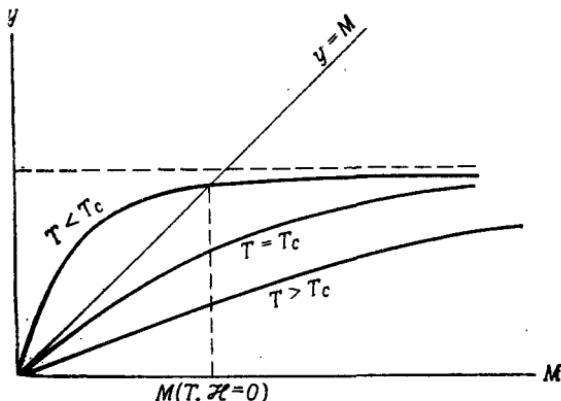
где феноменологическая константа пропорциональности λ называется параметром молекулярного поля. Простейшая теория следует из допущения о том, что влияние взаимодействий сводится *только* к замене магнитного поля \mathcal{H} эффективным полем \mathcal{H}_m . Следовательно, намагниченность по-прежнему описывается формулой для идеального газа (9.2.8), где лишь поле \mathcal{H} заменено на \mathcal{H}_m :

$$M = M_0 B_S [S\bar{\beta}\bar{\mu}(\mathcal{H} + \lambda M)]. \quad (9.2.12)$$

В частности, если внешнее поле равно нулю, получаем соотношение

$$M = M_0 B_S (S\bar{\beta}\bar{\mu}\lambda M). \quad (9.2.13)$$

Это основное нелинейное уравнение для спонтанной намагниченности в теории Вейсса. Его решение можно получить графически, находя точку пересечения прямой линии $y = M$, тангенс угла наклона которой равен 1 и кривой $y = M_0 B_S (S\bar{\beta}\bar{\mu}\lambda M)$. Если $B_S(0) = 0$, то очевидно, что $M(T, 0) = 0$ всегда является решением уравнения (9.2.13); более того, если $\lambda = 0$, т. е. взаимодействия отсутствуют, это решение единственное. Возникает вопрос,



Фиг. 9.2.2. Графическое определение остаточной намагниченности из уравнения (9.2.13).

существуют ли нетривиальные решения. Из фиг. 9.2.2 мы видим, что такие решения действительно существуют во всех случаях, когда начальный наклон функций в правой части уравнения (9.2.13) больше единицы. Начальный наклон кривой $B_S(y)$ легко найти из формулы (9.2.10). Используя также (9.2.9), можно записать названный критерий в виде

$$C \frac{\lambda}{T} > 1, \quad (9.2.14)$$

где константа Юри определяется выражением

$$C = \frac{N\bar{\mu}^2 S(S+1)}{3k_B}. \quad (9.2.15)$$

Следовательно, существует отличная от нуля критическая температура

$$T_c = \lambda C,$$

ниже которой возможна спонтанная намагниченность.

Поистине замечательно то, что, используя столь простые представления, мы смогли получить вполне приемлемую модель ферромагнетика, отображающую многие реальные его свойства, такие, как существование резко выраженной критической точки с обязательными расходимостями в ее окрестности (они будут обсуждаться в дальнейшем) и т. п. Конечно, мы не можем вычислить самую важную константу λ ; теория также не дает никаких указаний на то, почему некоторые вещества являются ферромагнетиками, а другие нет. Кроме того, детали поведения, предсказываемые теорией Вейсса (например, тип расходимостей вблизи T_c), не вполне правильно отражают реальное поведение. Тем не менее

создается впечатление, что теория Вейсса затрагивает сущность явления и что любая более сложная теория должна учитывать наличие среднего молекулярного поля, даже если она и уточнена за счет включения различных других эффектов.

9.3. Теория конденсации Ван-дер-Ваальса

Обсудим теперь проблему фазового перехода жидкость — газ. Здесь также существует очень старая теория (1873 г.), построенная первоначально совершенно феноменологическим образом, но имевшая удивительный успех. Эвристический вывод уравнения состояния Ван-дер-Ваальса можно найти в любом учебнике элементарной физики, поэтому мы не будем возвращаться к нему, а просто приведем результат:

$$P = \frac{Nk_B T}{\gamma^2 - Nb} - \frac{\alpha N^2}{\gamma^2}, \quad (9.3.1)$$

В этом уравнении содержатся две поправки к закону идеального газа. Первый член в правой части учитывает тот факт, что в действительности молекулам доступен не весь объем, так как частицы имеют твердую сердцевину. Объем, приходящийся на одну частицу при плотной упаковке, обозначается через b . С другой стороны, существование сил притяжения уменьшает давление по сравнению со значением для идеального газа; это уменьшение отображается вторым членом. Теория в своей первоначальной форме не позволяет определить значения двух феноменологических положительных констант α и b .

Покажем теперь, что уравнение состояния Ван-дер-Ваальса может быть просто получено из молекулярной модели, если сделать несколько сильных, но ясных по своему характеру упрощений. Мы следуем здесь очень простому выводу Браута. Этот метод фактически может служить примером методов теории возмущений, развитых в теории плотных газов и жидкостей, о чем упоминалось в разд. 8.6.

Рассмотрим жидкость или газ, описываемые обычным гамильтонианом $H = H_0 + H'_{\text{полн}}$, и примем, далее, что потенциал взаимодействия состоит из суммы двух членов:

$$V_{ij}^{\text{полн}} = V_{ij}^{\text{тв.с}} + V_{ij}, \quad (9.3.2)$$

где $V_{ij}^{\text{тв.с}}$ — потенциал взаимодействия твердых сфер (6.4.11), а V_{ij} — потенциал притяжения, максимальное абсолютное значение которого мало по сравнению с $k_B T$.

Логарифм конфигурационного интеграла (6.1.5) теперь записывается в виде

$$\begin{aligned}\ln Q &= \ln \left\{ \mathcal{V}^{-N} \int d^N q \exp(-\beta H'^{\text{TB}, c} - \beta H') \right\} = \\ &= \ln \left\{ Q_{\text{TB}, c}^{-1} \mathcal{V}^{-N} \int d^N q \exp(-\beta H'^{\text{TB}, c}) \exp(-\beta H') \right\} + \ln Q_{\text{TB}, c} = \\ &= \ln \langle e^{-\beta H'} \rangle_{\text{TB}, c} + \ln Q_{\text{TB}, c}.\end{aligned}\quad (9.3.3)$$

На втором этапе вычисления мы разделили и умножили Q на конфигурационный интеграл твердых сфер таким образом, чтобы в выражении фигурировало среднее от $\exp(-\beta H')$, вычисляемое с весом, равным функции распределения твердых сфер.

Используя малость части потенциала, соответствующей притяжению, допустим, что можно линеаризовать экспоненту:

$$\begin{aligned}\ln \langle e^{-\beta H'} \rangle_{\text{TB}, c} &\approx \ln \langle 1 - \beta H' \rangle_{\text{TB}, c} \approx -\beta \langle H' \rangle_{\text{TB}, c} = \\ &= -\frac{1}{2} \beta n N \int dr V(r) n_2^{\text{TB}, c}(r).\end{aligned}\quad (9.3.4)$$

Вывод последнего выражения аналогичен выводу выражения (7.2.3). Добавим теперь вклад за счет поступательных степеней свободы (идеальный газ) в $-k_B T \ln Q$ и заметим, что

$$A_{\text{пост}} - k_B T \ln Q_{\text{TB}, c} = A_{\text{TB}, c},$$

причем $A_{\text{TB}, c}$ — точное выражение для свободной энергии системы твердых сфер; окончательно получаем полную свободную энергию в виде

$$A = A_{\text{TB}, c} + \frac{1}{2} N n \int dr V(r) n_2^{\text{TB}, c}(r).\quad (9.3.5)$$

Дифференцируя обе части по объему, находим

$$P = P_{\text{TB}, c} + \frac{1}{2} n^2 \int dr V(r) n_2^{\text{TB}, c}(r) + \frac{1}{2} n^3 \int dr V(r) \frac{\partial}{\partial n} n_2^{\text{TB}, c}(r).\quad (9.3.6)$$

Это уравнение является более общим, чем (9.3.1). Чтобы получить уравнение Ван-дер-Ваальса, мы должны допустить, что парное распределение для твердых сфер практически не зависит от плотности. В этом случае третий член в правой части равен нулю, а во втором члене мы можем ввести не зависящую от плотности положительную константу

$$\alpha = -\frac{1}{2} \int dr V(r) n_2^{\text{TB}, c}(r)\quad (9.3.7)$$

(α имеет положительный знак, так как часть $V(r)$, соответствующая притяжению, везде отрицательна). Уравнение состояния

тогда приобретает вид

$$P = P_{\text{тв.с}}(n) - \alpha n^2. \quad (9.3.8)$$

Это фактически уравнение Ван-дер-Ваальса. Разница с уравнением (9.3.1) заключается лишь в грубом приближении, использованном для $P_{\text{тв.с}}$ в этом уравнении. В противоположность феноменологическому уравнению (9.3.1) мы имеем теперь точные выражения для различных параметров уравнения состояния. Эти выражения содержат давление и парную функцию распределения для исходной модели жидкости, состоящей из твердых сфер. Аналитически они не найдены, но в настоящее время для этой системы имеются очень хорошие аналитические приближенные выражения и превосходные значения, полученные численными методами (см. гл. 8).

Если мы ограничимся феноменологическим уравнением Ван-дер-Ваальса (ВдВ) (9.3.1) и начертим изотермы, то обнаружим следующие свойства. Во-первых, уравнение ВдВ дает изотерму с горизонтальным участком в окрестности точки перегиба. Следовательно, она предсказывает существование критической температуры T_c . Координаты критической точки получаются при совместном рассмотрении уравнений (9.1.1) и (9.3.1). Простое вычисление дает

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{\alpha}{27b^2}, \\ n_c &= \frac{1}{3}b, \\ k_B T_c &= \frac{8\alpha}{27b}. \end{aligned} \quad (9.3.9)$$

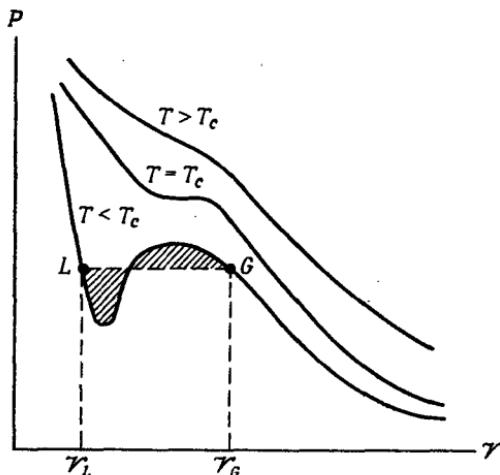
Формы изотерм выше критической точки находятся в довольно хорошем согласии с экспериментом, до крайней мере при не слишком высоких плотностях. Из уравнения ВдВ можно получить важное следствие, если с помощью (9.3.9) исключить феноменологические константы α и b , выразив их через P_c , n_c , T_c . Мы можем тогда определить приведенные безразмерные переменные

$$\tilde{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{n} = \frac{n}{n_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c}. \quad (9.3.10)$$

Уравнение ВдВ, выраженное в этих переменных, принимает вид

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{n}\tilde{T}}{3-\tilde{n}} - 3\tilde{n}^2. \quad (9.3.11)$$

Последнее уравнение означает, что в *приведенных переменных все вещества* (к которым применимо уравнение ВдВ) подчиняются одному и тому же уравнению состояния. Этот знаменитый закон соответственных состояний экспериментально подтверждается



Фиг. 9.3.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса и построение Максвелла.

для большого класса веществ, даже если уравнение для них не совпадает по форме с (9.3.11).

Если теперь рассмотреть температуры ниже T_c , то сразу бросается в глаза недостаток теории. Вместо характерного горизонтального плато, соответствующего области сосуществования фаз, изотермы ВdВ обнаруживают волнобразное поведение. Такое поведение не может соответствовать физически допустимым состояниям, так как любое состояние на нисходящей части кривой характеризовалось бы отрицательной сжимаемостью и было бы термодинамически неустойчивым (т. е. давление увеличивалось бы при увеличении объема).

Этот недостаток уравнения ВdВ вскоре был исправлен Maxwellом. Он рассуждал следующим образом. Ниже T_c мы просто должны модифицировать уравнение ВdВ, заменив волнобразное изменение горизонтальным отрезком, отображающим сосуществование фаз. Таким образом, нам требуется сформулировать правило, определяющее положение плато: поскольку плато соответствует двум фазам, находящимся в равновесии друг с другом, то, согласно термодинамике, они должны иметь равные химические потенциалы:

$$0 = \mu_L - \mu_G = \int_L^G d\mu = \int_L^G \mathcal{V} dP = \int_{\mathcal{V}_L}^{\mathcal{V}_G} d\mathcal{V} \mathcal{V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mathcal{V}} \right)_T. \quad (9.3.12)$$

Здесь использован тот факт, что при постоянной температуре (т. е. вдоль изотермы) имеем просто $d\mu = \mathcal{V} dP$. Смысл этого

выражения заключается в том, что площади двух заштрихованных областей на фиг. 9.3.1 должны быть равны. Следовательно, полное уравнение ВdB в сочетании с правилом Максвелла (*уравнение $BdB - M$*) имеет вид

$$\begin{aligned} P(n) &= P_{\text{тв. с.}}(n) - an^2, \quad T > T_c \quad \text{для для всех } n \\ &\quad T < T_c, \quad n > n_L, \quad n < n_G, \quad (9.3.13) \\ P(n) &= P_{\text{нас.}}, \quad T < T_c, \quad n_G < n < n_L \end{aligned}$$

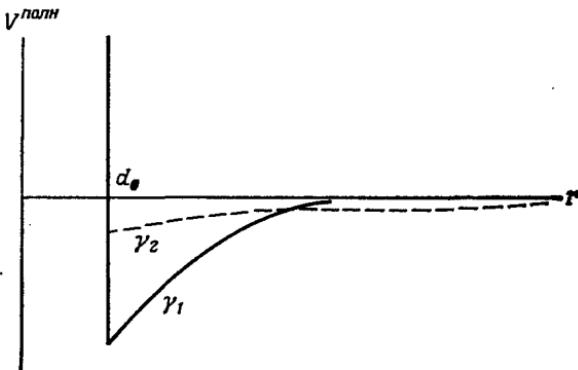
($P_{\text{нас.}}$ — давление насыщения).

Построение Максвелла не дает молекулярного объяснения фазового перехода ниже T_c , а представляет собой просто прием, вводимый ad hoc, который работает, если мы априори допускаем наличие области сосуществования фаз. Следовательно, теория ВdB не является теорией фазовых переходов. Даже улучшенное уравнение (9.3.6) дает изотермы с волнобразным участком (как показано Куперсмитом и Браутом) и поэтому должно быть дополнено построением Максвелла. Существует, однако, одна система, для которой полная и строгая теория предсказывает существование истинной конденсации. В этом случае уравнение ВdB—M (9.3.13) следует точно из статистической суммы. Такая система будет рассмотрена в разд. 9.4.

*9.4. Слабые взаимодействия с бесконечным радиусом и уравнение Ван-дер-Ваальса — Максвелла

Рассмотрим теперь систему, характеризуемую взаимодействиями того же вида, как и (9.3.2), но наложим дополнительные ограничения на вид потенциала притяжения V_{ij} . Грубо говоря, рассмотрим предел, в котором глубина потенциала стремится к нулю, но в то же время его радиус действия стремится к бесконечности. В очень важной работе (1963 г.) Кац, Уленбек и Хеммер показали, что для одномерной системы этого типа (в которой предполагается, однако, экспоненциальная форма потенциала V_{ij}) можно подробно вычислить статистическую сумму. В результате получается уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в сочетании с правилом Максвелла (9.3.13). Следовательно, в этой модели имеет место истиный фазовый переход первого рода. Такой результат кажется несколько неожиданным, поскольку давно известно, что одномерные системы не испытывают фазовых переходов, если взаимодействия имеют конечный радиус. Позднее Ван Кампен показал, что поведение типа предсказываемого уравнением Ван-дер-Ваальса — Максвелла можно получить в более общих случаях. Наконец, Лебовитц и Пенроуз в 1966 г. еще более обобщили класс потенциалов и строго показали, что теория фазовых переходов Ван-дер-Ваальса — Максвелла может быть непосредственно получена из выражения для классической статистической суммы; вместе с Либом они обобщили результат на квантовые системы. Следовательно, «задачу Ван-дер-Ваальса» можно сейчас включить в весьма короткий список решенных задач статистической механики.

В этом разделе мы дадим краткое упрощенное изложение работы Лебовитца и Пенроуза. Поскольку мы не стремимся к полной математической строгости, здесь опущены многие технические детали, которые читатель может найти в оригинальной работе.



Фиг. 9.4.1. Типичный вид потенциала Капа для двух значений параметра γ ; представлен случай $\gamma_2 < \gamma_1$.

Определим сначала потенциал $V_{\frac{1}{2}}^{\text{полн}} = V^{\text{полн}}(r_{ij})$ (9.3.2) следующим образом:

$$V^{\text{полн}}(r) = V^{\text{тв. с}}(r) + V(r; \gamma), \quad (9.4.1)$$

где $V^{\text{тв. с}}(r)$, как и прежде, — потенциал твердой сердцевины, а дальнодействующая часть потенциала, соответствующая притяжению, имеет вид

$$V(r; \gamma) = \gamma^d \varphi(\gamma r), \quad (9.4.2)$$

где d — размерность пространства. Предположим, что

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} V(r; \gamma) = 0 \text{ для всех } r. \quad (9.4.3)$$

Однако, с другой стороны,

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V(r; \gamma) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \varphi(x) = -\alpha. \quad (9.4.4)$$

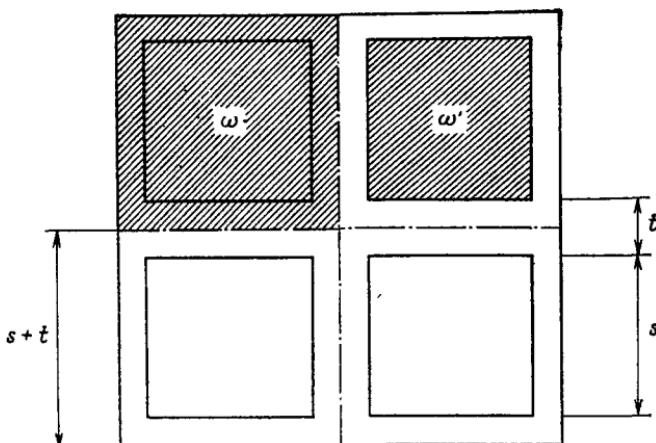
Предполагается, что константа α , которая в силу (9.4.2) не зависит от γ и d , конечна и положительна (фиг. 9.4.1). Потенциал $V(r; \gamma)$ по имени его изобретателя называется потенциалом Капа.

Метод Лебовитца и Пенроуза состоит в нахождении верхних и нижних пределов для статистической суммы $Z(\mathcal{V}^0, N; \gamma)$ и свободной энергии¹⁾ $A(\mathcal{V}^0, N; \gamma)$; обе функции зависят от параметра γ . Эти пределы получаются путем обобщения метода, описанного в разд. 4.7. Допустим, что система заключена в кубический ящик объемом \mathcal{V}^0 , разделенный, как показано на фиг. 9.4.2. Таким образом, мы определяем пространственную структуру из M конгруэнтных кубических ячеек ω_i со стороной $(s+t)$. Поскольку кубы полностью заполняют объем, имеем

$$\mathcal{V}^0 = M(s+t)^d. \quad (9.4.5)$$

Допустим, что сторона каждой ячейки много меньше радиуса действия силы притяжения γ^{-1} , но много больше диаметра d_0 твердой сердцевины; кроме того, примем, что радиус действия γ^{-1} много меньше стороны куба,

¹⁾ Зависимость от температуры явно не указывается.



Фиг. 9.4.2. Построение ячеек для вывода уравнения Ван-дер-Ваальса.

в который помещена вся система. Следовательно, для характерных размеров в нашей задаче имеют место следующие неравенства:

$$d_0 \ll (s+t) \ll \gamma^{-1} \ll \gamma^{\omega 1/d}. \quad (9.4.6)$$

Внутри каждой ячейки ω построим ячейку ω' ; таким образом, любые две соседние ячейки ω' разделены коридором шириной t . Допустим, что ширина t больше диаметра твердой сердцевины d_0 :

$$t > d_0. \quad (9.4.7)$$

Кроме того, потребуем, чтобы при переходе к пределу $s \rightarrow \infty$ (см. ниже) относительный размер коридора стремился к нулю, т. е.

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{t}{s} = 0. \quad (9.4.8)$$

Ниже мы увидим, что такое геометрическое построение действительно весьма полезно.

После того как верхняя и нижняя границы A определены, совершим три предельных перехода в строго определенной последовательности:

1. *Термодинамический предел*, который, как мы знаем, дает плотность свободной энергии, определяемую следующим образом [см. (4.7.1)]:

$$\tilde{a}(n; \gamma) = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{A(\gamma^\omega, n\gamma^\omega; \gamma)}{\gamma^\omega}. \quad (9.4.9)$$

Размер ячеек в процессе предельного перехода остается постоянным; это означает, что мы строим все большее и большее число ячеек ($M \rightarrow \infty$), так же как это делалось в разд. 4.7.

2. *Предел Ван-дер-Ваальса* $\gamma \rightarrow 0$ дает нам функцию

$$\tilde{a}(n; 0+) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{a}(n; \gamma). \quad (9.4.10)$$

3. Наконец, предел $\omega \rightarrow \infty$ устраняет зависимость результата от размеров ячейки.

Важно отметить, что порядок взятия пределов не является произвольным, а фиксирован физическим требованием (9.4.6). Действительно, если бы мы произвели предельный переход Ван-дер-Ваальса в конечной системе, т. е. до перехода к термодинамическому пределу, то в силу равенства (9.4.3) потенциал притяжения попросту исчез бы из конфигурационного интеграла и мы получили бы выражение для энергии исходной системы *твердых сфер*:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} A(\mathcal{V}, N; \gamma) = A^{\text{TB.C}}(\mathcal{V}, N); \quad \mathcal{V}, N \text{ — конечны,} \quad (9.4.11)$$

$$\lim_{\mathcal{V} \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{A(\mathcal{V}, N; \gamma)}{\mathcal{V}^N} = \lim_{\mathcal{V} \rightarrow \infty} \frac{A^{\text{TB.C}}(\mathcal{V}, n\mathcal{V})}{\mathcal{V}^N} = \tilde{a}^{\text{TB.C}}(n). \quad (9.4.12)$$

Начнем теперь выполнение этой программы с нахождения верхней границы для свободной энергии, т. е. нижней границы для статистической суммы. Такая граница определяется путем выбора совокупности целых чисел N_1, N_2, \dots, N_M , сумма которых равна N , и рассмотрения вкладов в Z только от таких конфигураций, при которых N_1 частиц находятся в ячейке ω'_1, \dots, N_M частиц в ω'_M , тогда как в коридорах между ячейками частиц нет. Обобщая рассуждения, с помощью которых было получено соотношение (4.7.11) (т. е. рассматривая M ячеек вместо двух), находим следующее неравенство:

$$\begin{aligned} Z(\mathcal{V}, n\mathcal{V}; \gamma) &= (N!)^{-1} \Lambda^{-dN} \int_{\mathcal{V}} \dots \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H'^{\text{полн}}) \geqslant \\ &\geqslant (N!)^{-1} \Lambda^{-dN} \sum_{\substack{N_1 \\ (\sum N_i = N)}} \dots \sum_{\substack{N_M \\ (\sum N_j = N)}} \left(\frac{N!}{\prod_j N_j!} \right) \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H'^{\text{полн}}) \geqslant \\ &\geqslant \Lambda^{-dN} \left(\prod_j N_j! \right)^{-1} \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H'^{\text{полн}}), \end{aligned} \quad (9.4.13)$$

где N_1 первых d -кратных интегралов берутся по области ω'_1 , следующие N_2 — по ω'_2 и т. д. Второе неравенство получается, если заметить, что в сумме по N_j все члены положительны; следовательно, неравенство усиливается, если оставить только один член, соответствующий (произвольному) *фиксированному* выбору N_j .

Запишем теперь

$$H'^{\text{полн}} = H'_1 + H'_2,$$

где H'_1 — полная потенциальная энергия пар частиц, находящихся внутри одной ячейки, а H'_2 — вклад частиц, находящихся в различных ячейках; обозначим также через $H'_\text{акс}$ верхнюю границу величины H'_2 . Таким образом,

$$\begin{aligned} Z &\geq \prod_j [(N_j!)^{-1} \Lambda^{-dN_j}] \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N \exp(-\beta H'_1 - \beta H'_{\text{акс}}) = \\ &= \left[\prod_j Z(\omega', N_j; \gamma) \right] \exp(-\beta H'_{\text{акс}}). \end{aligned} \quad (9.4.14)$$

Здесь $Z(\omega', N_j; \gamma)$ — статистическая сумма для N_j частиц в кубе ω' . Заметим, далее, что в силу неравенства (9.4.7) вклад в H'_2 дают только взаимодей-

ствия типа притяжения. Таким образом, обозначая через \mathbf{k}_{ij} вектор, проведенный из центра ячейки ω_i в центр ячейки ω_j , имеем

$$H'_2 \leq \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum N_i N_j V_{\max}(\mathbf{k}_{ij}),$$

где

$$V_{\max}(\mathbf{k}_{ij}) = \max_{\substack{x \in \omega_i \\ y \in \omega_j}} V(x - y; \gamma) = \max_{r \in \omega_0} V(\mathbf{k}_{ij} - 2r; \gamma). \quad (9.4.15)$$

Используя все полученные промежуточные результаты, находим окончательно

$$A(\mathcal{V}^0, N; \gamma) \leq \sum_j A(\omega', N_j; \gamma) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum N_i N_j V_{\max}(\mathbf{k}_{ij}). \quad (9.4.16)$$

Эта оценка верна при любом выборе N_1, \dots, N_M ; в частности, она остается справедливой в (наиболее неблагоприятном) случае, когда все N_j равны:

$$N_1 = N_2 = \dots = N_M = \frac{N}{M} = n(s+t)^d. \quad (9.4.17)$$

В этом случае (9.4.16) принимает вид

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{0-1} A(\mathcal{V}^0, n\mathcal{V}^0; \gamma) &\leq M \mathcal{V}^{0-1} A(\omega', n(s+t)^d; \gamma) + \\ &+ \frac{1}{2} n^2 (s+t)^{2d} \mathcal{V}^{0-1} \sum_{i \neq j} \sum V_{\max}(\mathbf{k}_{ij}). \end{aligned} \quad (9.4.18)$$

Можно интуитивно понять или строго доказать следующую лемму:

$$\begin{aligned} \lim_{\mathcal{V}^0 \rightarrow \infty} [\mathcal{V}^{0-1} (s+t)^d] \sum_{i \neq j} \sum V_{\max}(\mathbf{k}_{ij}) &= \lim_{\mathcal{V}^0 \rightarrow \infty} M^{-1} \sum_{i \neq j} \sum V_{\max}(\mathbf{k}_{ij}) = \\ &= \sum'_{\mathbf{k}} V_{\max}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

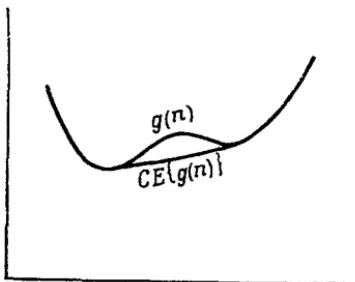
Суммирование в правой части производится по всей бесконечной решетке векторов \mathbf{k}_{ij} , за исключением $\mathbf{k} = 0$. В термодинамическом пределе соотношение (9.4.18) теперь принимает вид

$$\tilde{a}(n; \gamma) \leq (s+t)^{-d} A(\omega', n(s+t)^d; \gamma) + \frac{1}{2} n^2 (s+t)^d \sum'_{\mathbf{k}} V_{\max}(\mathbf{k}). \quad (9.4.19)$$

Чтобы перейти к пределу Ван-дер-Ваальса $\gamma \rightarrow 0$, заметим, что, используя (9.4.2) и (9.4.15), можно получить

$$(s+t)^d \sum'_{\mathbf{k}} V_{\max}(\mathbf{k}) = 2^{-d} \sum_n' \Delta \max_{x \in \Delta_n} \Phi(x), \quad (9.4.20)$$

где суммирование производится по всем не равным нулю векторам \mathbf{n} с целочисленными компонентами, а Δ_n обозначает куб со стороной $2\gamma(s+t)$, центр которого находится в точке решетки с вектором \mathbf{n} , а объем равен Δ . Когда $\gamma \rightarrow 0$, стороны этих кубов становятся меньше, но их число возрастает.

Фиг. 9.4.3. Функция $g(n)$ и ее выпуклая огибающая $CE\{g(n)\}$.

Используя известное определение интеграла Римана, можно показать, что

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} (s+t)^d \sum_k V_{\max}(k) = \int dx \varphi(x) = -2\alpha. \quad (9.4.21)$$

Заметим также, что предел $\gamma \rightarrow 0$ в первом члене правой части соотношения (9.4.19) берется при фиксированном объеме ω' ; следовательно, в силу (9.4.14) результат представляет собой свободную энергию исходной системы твердых сфер. Таким образом:

$$\tilde{a}(n; 0+) \leq (s+t)^{-d} A^{\text{тв. с.}}(\omega', n(s+t)^d) - n^2 \alpha. \quad (9.4.22)$$

Окончательный предельный переход $s \rightarrow \infty$ производится просто; используя (9.4.8) и (9.4.12), находим

$$\tilde{a}(n; 0+) \leq \tilde{a}^{\text{тв. с.}}(n) - n^2 \alpha. \quad (9.4.23)$$

Этот результат может быть еще более усилен нетривиальным образом. Для этого воспользуемся общим свойством (4.7.24): плотность свободной энергии для любого потенциала с конечным γ является выпуклой функцией n . Так как предел последовательности выпуклых функций является выпуклой функцией, $\tilde{a}(n; 0+)$ также выпукла. С другой стороны, обе функции $\tilde{a}^{\text{тв. с.}}(n)$ и αn^2 выпуклы, но их разность не обязательно такова. Определим теперь выпуклую огибающую (convex envelope) $CE\{g(n)\}$ функции $g(n)$ как максимальную выпуклую функцию, не превосходящую g . Аналитически это выражается так:

$$CE\{g(n)\} = \max \phi(n) \text{ для всех значений } n,$$

где

$$\phi(n) < g(n)$$

и

$$\phi(n) \text{ выпукла.} \quad (9.4.24)$$

Представление о выпуклой огибающей легче всего воспринять, обращаясь к фиг. 9.4.3. Если функция $g(n)$ выпукла, то $CE\{g(n)\} = g(n)$. Если нет, то мы проводим общую касательную в области, где она вогнута; огибающая $CE\{g(n)\}$ состоит из сегментов кривой $g(n)$ (где она выпукла) и отрезков общей касательной.

Возвращаясь к нашему выводу, заметим, что функция $\tilde{a}(n; 0+)$ должна удовлетворять соотношению (9.4.23), но также быть выпуклой; отсюда следует, что она не может превосходить выпуклую огибающую правой части

соотношения (9.4.23):

$$\tilde{a}(n; 0+) \leq \text{CE} \{ \tilde{a}^{\text{TB}, c}(n) - \alpha n^2 \}. \quad (9.4.25)$$

Это и есть окончательный вид верхнего предела плотности свободной энергии Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим теперь нижний предел свободной энергии, т. е. верхний предел статистической суммы Z . Снова распределим частицы по ячейкам, изображенным на фиг. 9.4.2, но теперь заполним и коридоры между ячейками; тогда N_1 частиц будут находиться в ячейке ω_1 (а не в ω'_1 !), N_2 — в ω_2 и т. д. Следовательно, мы можем записать

$$\begin{aligned} Z(\mathcal{V}, N; \gamma) + \sum_{N_1} \dots \sum_{N_M} Z(N_1, \dots, N_M) &\leq \\ \leq \left[\frac{(N+M-1)!}{N!(M-1)!} \right] \max_{N_1, \dots, N_M} Z(N_1, \dots, N_M). & \end{aligned} \quad (9.4.26)$$

Теперь разделим энергию взаимодействия иным образом:

$$H'_{\text{полн}} = W_1 + W_2 + H',$$

где W_1 — вклад в $H'_{\text{полн}}$ за счет взаимодействия твердых сердцевин частиц, находящихся в одной ячейке; W_2 — вклад за счет взаимодействия типа твердых сфер, вносимый частицами, находящимися в разных ячейках, а H' — полная энергия взаимодействий притяжения. Если $W_{2, \text{мин}}$ и $H'_{\text{мин}}$ являются нижними границами для W_2 и H' соответственно, то вычисления, подобные предыдущим, дают [см. также (4.7.9)]

$$Z(N_1, \dots, N_M) \leq \left\{ \prod_i Z^{\text{TB}, c}(\omega, N_i) \right\} \exp[-\beta W_{2, \text{мин}} - \beta H'_{\text{мин}}], \quad (9.4.27)$$

где $Z^{\text{TB}, c}(\omega, N_i)$ — статистическая сумма N_i твердых сфер в объеме ω . Мы не будем ни входить в детали оценки величин $W_{2, \text{мин}}$ и $H'_{\text{мин}}$, ни производить три предельных перехода, так как в этих вычислениях не используются никакие новые соображения. Приведем просто окончательный результат, представляющийся весьма замечательным:

$$\tilde{a}(n; 0+) \geq \text{CE} \{ \tilde{a}^{\text{TB}, c}(n) - \alpha n^2 \}. \quad (9.4.28)$$

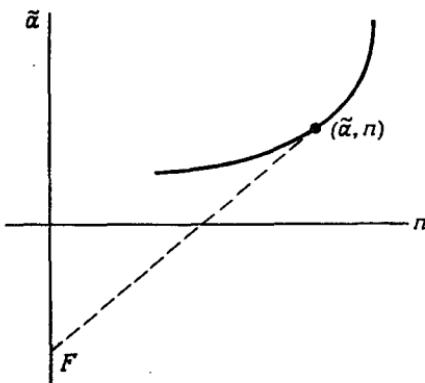
Используя его совместно с (9.4.25), получаем равенство

$$\tilde{a}(n; 0+) = \text{CE} \{ \tilde{a}^{\text{TB}, c}(n) - \alpha n^2 \}. \quad (9.4.29)$$

Легко теперь показать, что при такой форме свободной энергии мы получаем уравнение состояния Ван-дер-Ваальса — Максвелла. Действительно, из табл. 4.4.1 находим, что давление можно выразить следующим образом:

$$P(n) = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n} \right) = n^2 \frac{\partial n^{-1} \tilde{a}(n)}{\partial n} = n \frac{\tilde{a}'(n)}{\partial n} - \tilde{a}(n). \quad (9.4.30)$$

Можно показать, что это выражение, справедливое для конечных γ , справедливо и в пределе $\gamma \rightarrow 0$. Выражение (9.4.30) допускает простую геометрическую интерпретацию. Рассмотрим кривую, задаваемую функцией $\tilde{a}(n)$, с касательной в точке n ; касательная пересекает ось \tilde{a} в точке F (фиг. 9.4.4).



Фиг. 9.4.4. Геометрическая интерпретация формулы (9.4.29).

Уравнение касательной имеет вид

$$\frac{\tilde{a}(n) - F}{n - 0} = \frac{\partial \tilde{a}(n)}{\partial n}$$

или

$$-F = n \frac{\partial \tilde{a}(n)}{\partial n} - \tilde{a}(n).$$

Следовательно, для давления получаем просто $P = -F$.

Мы видим теперь, что для всех температур, при которых $\tilde{a}^{\text{тв. с}}(n) - \alpha n^2$ является выпуклой функцией, давление описывается формулой

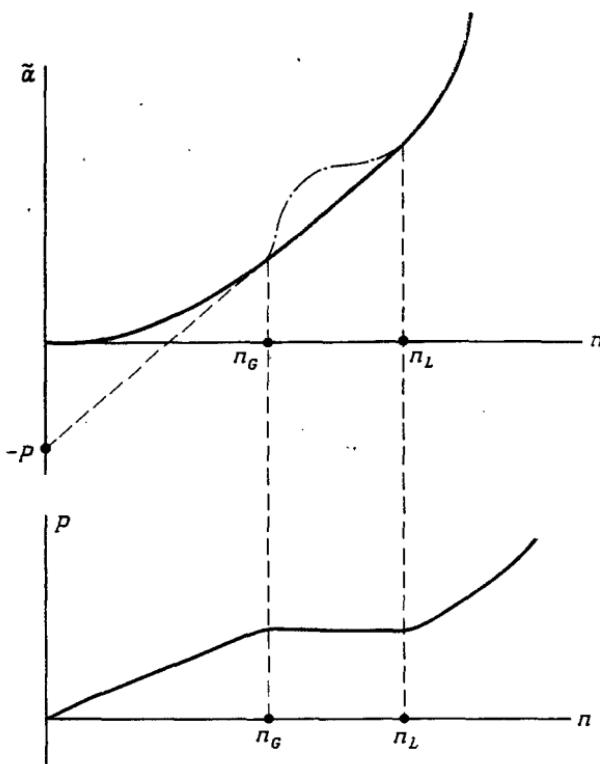
$$P_{\text{ВДВ}}(n) = \left(n \frac{\partial}{\partial n} - 1 \right) \tilde{a}^{\text{тв. с}}(n) - \alpha n^2 \equiv P^{\text{тв. с}}(n) - \alpha n^2, \quad T > T_c. \quad (9.4.31)$$

Мы интерпретируем эту область температур как находящуюся выше критической точки. Когда функция $\tilde{a}^{\text{тв. с}}(n) - \alpha n^2$ становится вогнутой, ее следует заменить выпуклой огибающей; следовательно, график этой функции содержит прямой отрезок общей касательной. В соответствии с нашей геометрической интерпретацией давление постоянно для всех значений плотности, лежащих между двумя точками касания. Химический потенциал $\mu = [\tilde{a}(n) + P(n)]/n = \partial \tilde{a}(n)/\partial n$ здесь также постоянен. Следовательно, эта область, очевидно, и является областью сосуществования, характерной для фазового перехода (фиг. 9.4.5). Две точки касания общей касательной, таким образом, отождествляются с плотностями n_L , n_G существующих фаз. Легко также проверить, используя (9.4.31) в качестве определения $P_{\text{ВДВ}}$ ниже T_c , что

$$\int_{n_G}^{n_L} dn^{-1} [P_{\text{ВДВ}}(n) - P_{\text{нас}}] = \left\{ \frac{d}{dn} [\tilde{a}^{\text{тв. с}}(n) - \alpha n^2] \right\}_{n_G}^{n_L} = 0.$$

Мы получили в точности правило Максвелла.

Лебовитц и Пенроуз показали также, что в области сосуществования



Фиг. 9.4.5. Построение графика давления по графику плотности свободной энергии.

парная функция распределения является линейной суперпозицией двух распределений для твердых сфер, вычисленных при $n = n_L$ и $n = n_G$ соответственно. Это дает прямое и весьма изящное доказательство одновременного присутствия двух фаз в области сосуществования. Таким образом, мы вывели уравнение состояния Ван-дер-Ваальса *совместно* с правилом Максвелла непосредственно из статистической суммы. Единственным невыявленным моментом остается при этом определение критической температуры, которая равна тому значению, при котором у функции $\tilde{a}^{\text{тв.с}} = an^3$ начинает возникать горб. Очевидно, что она зависит от свободной энергии системы твердых сфер, которая в теории не вычисляется, а задается неявно как исходное состояние.

Мы еще раз подчеркиваем, что уравнение ВdВ — М получается как точное свойство системы частиц, взаимодействующих посредством потенциала Каца, в пределе $\gamma \rightarrow 0$. При выводе его не использовалось разложение по степеням плотности или какого-либо другого параметра. Можно возразить, что потенциал Каца не является реалистическим и что обобщение этих результатов на случай более физических потенциалов остается все еще открытой проблемой. Тем не менее детальное и точное доказательство существования фазового перехода первого рода даже для модельной системы можно рассматривать как крупную веху на пути развития статистической механики.

9.5. Макроскопические свойства вблизи критической точки

Изучим теперь более подробно поведение различных термодинамических функций в окрестности критической точки, предсказываемое рассматриваемыми в этом разделе классическими теориями.

Начнем с уравнения ВdВ. Введем следующие удобные переменные:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{T - T_c}{T_c}, \\ v &= \frac{n - n_c}{n_c}, \\ p &= \frac{P - P_c}{P_c}.\end{aligned}\tag{9.5.1}$$

Прежде всего можно спросить, каков вид *критической изотермы вблизи критической точки*. Чтобы ответить на этот вопрос, будем исходить из приведенного уравнения ВdВ (9.3.11) и представим все переменные в виде $\tilde{P} = 1 + p$, $\tilde{n} = 1 + v$, $\tilde{T} = 1 + \theta$, что дает

$$p \approx \frac{3}{2} v^3 + \dots + \theta (4 + 2v + \dots).$$

На критической изотерме $\theta = 0$, следовательно,

$$p \sim v^3 \text{ при } v \rightarrow 0.\tag{9.5.2}$$

Этот результат дает точное предсказание, которое может быть проверено экспериментально.

Мы неоднократно повторяли, что *сжимаемость* обращается в критической точке в бесконечность; необходимо, однако, получить более подробное и точное описание того, как это происходит. Чтобы сделать это, вычислим величину \tilde{n} ($\partial P / \partial \tilde{n}$) из (9.3.11) и разложим результат так же, как и выше, положив $v = 0$. Тогда находим

$$\chi_T \equiv \left[n \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right) \right]^{-1} \sim \theta^{-1} \text{ при } \theta \rightarrow 0+.\tag{9.5.3}$$

Важной величиной, характеризующей вещество ниже критической точки, является *параметр порядка*, определенный в разд. 9.1. Мы видели, что его главное свойство заключается в том, что он обращается в нуль выше T_c . Можно определить, как параметр порядка $n_L - n_G$ стремится к нулю, когда $T \rightarrow T_c$ снизу. Мы можем вычислить эту величину из уравнения ВdВ—M (9.3.13) и найти

$$n_L - n_G \sim (-\theta)^{1/2} \text{ при } \theta \rightarrow 0-.\tag{9.5.4}$$

Рассмотрим, наконец, *удельную теплоемкость* при постоянном объеме c_V , вычисленную при критической плотности. Давно известно, что в критической точке эта величина обладает необычным поведением. Теория ВdВ предсказывает конечный скачок величины c_V . Точнее, если мы обозначим через $c_V^0 = \frac{3}{2}k_B$ *удельную теплоемкость идеального газа*, то найдем

$$c_V - c_V^0 = \frac{9}{2}k_B \left(1 - \frac{28}{25}\theta + \dots \right), \quad T < T_c, \quad (9.5.5)$$

$$= 0, \quad T > T_c.$$

Система соотношений (9.5.2)–(9.5.5) дает весьма подробное описание свойств системы в окрестности критической точки. Поведение, описываемое этими формулами, характерно для теории ВdВ–М. Его можно проверить экспериментально, но мы отложим сравнение до следующей главы.

Обратимся теперь к теории ферромагнетизма Вейсса, основанной на уравнении состояния магнетика (9.2.12). Мы увидим, что, несмотря на очевидное различие между этим уравнением и уравнением ВdВ–М, обе теории предсказывают идентичное поведение вблизи критической точки. В качестве примера рассмотрим случай спина $S = \frac{1}{2}$, для которого функция Бриллюэна сводится к гиперболическому тангенсу:

$$\frac{M}{M_0} = \operatorname{th} \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{\mu}\mathcal{H}}{k_B T} + \frac{M/M_0}{T/T_c} \right). \quad (9.5.6)$$

Если разложить это уравнение в окрестности $M = 0$ и $\mathcal{H} = 0$, то после некоторых очевидных преобразований получается следующее уравнение, выраженное в переменных $m = M/M_0$, $h = -\bar{\mu}\mathcal{H}/2k_B T$, $\tilde{T} = T/T_c$:

$$h + O(h^3) = m(1 - \tilde{T}^{-1}) + m^3[(3\tilde{T}^3)^{-1} + (1 - \tilde{T}^{-1})\tilde{T}^{-1}] + O(m^5). \quad (9.5.7)$$

Отсюда непосредственно определяем поведение критической изотермы ($\tilde{T} = 1$):

$$\frac{1}{2}\beta_c \bar{\mu}\mathcal{H} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{M^3}{M_0^3} \right),$$

или

$$\mathcal{H} \sim M^3, \quad \text{когда } M \rightarrow 0, \quad (9.5.8)$$

т. е. формулу, аналогичную (9.5.2) (напомним, что давление является аналогом магнитного поля, а плотность соответствует намагниченности). Подобным же образом определяем поведение изотермической магнитной восприимчивости:

$$\chi_T \sim \theta^{-1}, \quad \text{когда } \theta \rightarrow 0+. \quad (9.5.9)$$

Параметр порядка, т. е. намагниченность при нулевом поле, ведет себя ниже критической точки как

$$M \sim (-\theta)^{1/2}, \text{ когда } \theta \rightarrow 0^-. \quad (9.5.10)$$

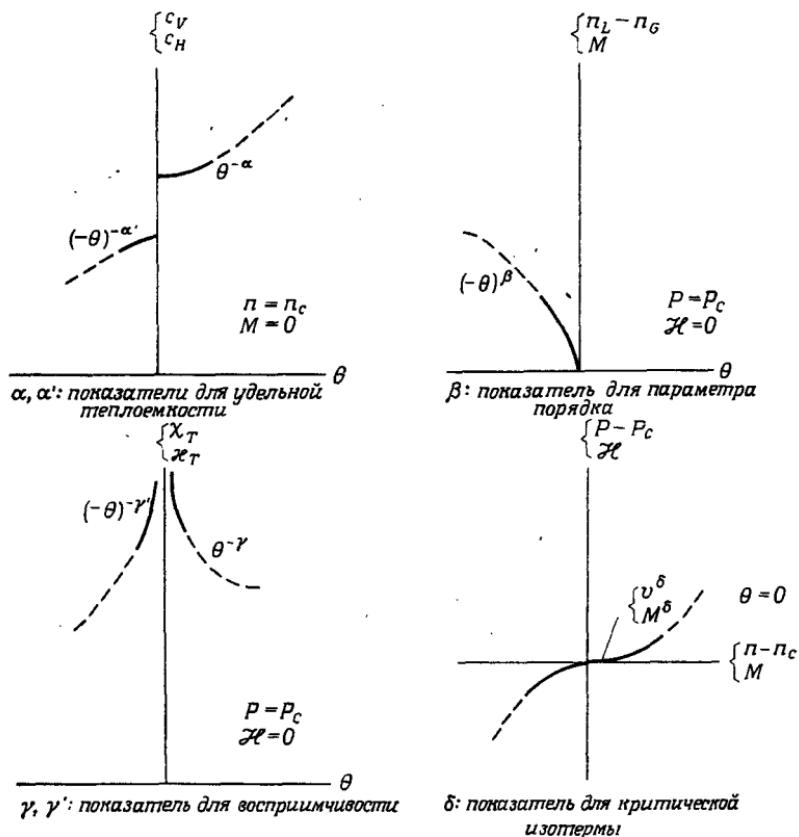
Что касается удельной теплоемкости в постоянном поле, то для нее теория Вейсса также предсказывает конечный скачок. Следовательно, как указывалось выше, все соответствующие друг другу величины ведут себя в окрестности критической точки одинаково в обеих так называемых классических теориях. Это не случайно. Действительно, главная физическая идея, лежащая в основе обеих моделей, заключается в существовании *дальнодействующих сил*. Кажд очень изящно показал, что если мы рассмотрим простую решетку с одномерными спинами (модель Изинга, см. разд. 10.2), в которой все спины взаимодействуют одинаково независимо от их взаимного расстояния, то мы получим в точности уравнение состояния Вейсса. Следовательно, теории ВdВ и Вейсса являются, так сказать, «изоморфными». Аналогия двух теорий очень ясно проявляется также в теории фазовых переходов Ландау. Ландау исходит из выражения для свободной энергии и разлагает ее в окрестности критической точки: делая сходные допущения, при этом можно получить либо теорию ВdВ, либо теорию Вейсса. Из-за недостатка места мы не будем подробно рассматривать здесь теорию Ландау, прекрасное изложение которой можно найти в ряде книг (см., однако, разд. 10.4).

Поскольку лежащая в основе обеих классических теорий модель, в которой силы взаимодействия имеют бесконечный радиус действия, как мы знаем, не является реалистичной, можно ожидать, что законы (9.5.2)–(9.5.5) и (9.5.8)–(9.5.10) не будут точными. Более реалистические теории должны предсказывать другое поведение вблизи критической точки. К тому же эксперименты, как будет показано в разд. 10.1, дают другие типы степенных законов для реальных систем. Очень удобно проверять любую теорию по предсказываемым ею асимптотическим законам, спрашивливым вблизи критической точки. Поэтому мы определим шесть *критических показателей*, обозначаемых буквами α , α' , β , γ , ν' и δ , которые стали сейчас общепринятыми.

Коэффициент α характеризует поведение удельной теплоемкости (как для жидкостей, так и для магнитных систем):

$$\begin{aligned} c_V &\sim \theta^{-\alpha}, \\ c_H &\sim \theta^{-\alpha}, \quad \theta \rightarrow 0+. \end{aligned} \quad (9.5.11)$$

Эти степенные законы характеризуют поведение системы при $T \rightarrow T_c$ сверху; можно также ввести коэффициент α' , характери-



Фиг. 9.5.1. Макроскопические критические показатели.

зующий поведение удельной теплоемкости при $T \rightarrow T_c$ снизу:

$$c_V \sim (-\theta)^{-\alpha'}, \quad c_H \sim (-\theta)^{-\alpha'}, \quad \theta \rightarrow 0+; \quad (9.5.12)$$

α и α' не обязательно равны друг другу.

Коэффициент β характеризует поведение *параметра порядка*:

$$n_L - n_G \sim (-\theta)^{-\beta}, \quad M \sim (-\theta)^\beta, \quad \theta \rightarrow 0+. \quad (9.5.13)$$

Этот закон, конечно, имеет смысл только ниже критической точки.

Коэффициенты γ и γ' характеризуют расходимость *сжимаемости* или *восприимчивости* при подходе к критической точке соответ-

ственно со стороны высоких или низких температур:

$$\begin{aligned}\chi_T &\sim \theta^{-\gamma}, \\ \chi_T &\sim \theta^{-\gamma}, \quad \theta \rightarrow 0+ \\ \chi_T &\sim (-\theta)^{-\gamma'}, \\ \chi_T &\sim (-\theta)^{-\gamma'}, \quad \theta \rightarrow 0-.\end{aligned}\tag{9.5.14}$$

Наконец, показатель δ описывает поведение *критической изотермы*:

$$\begin{aligned}P - P_c &\sim (n - n_c)^\delta, \\ \mathcal{H} &\sim M^\delta, \quad \theta = 0, \quad n \rightarrow n_c, \quad M \rightarrow 0.\end{aligned}\tag{9.5.15}$$

Кроме того, условимся считать показатель равным *нулю* во всех случаях, когда вблизи критической точки имеется либо *конечный разрыв*, либо *логарифмическая расходимость*. Можно показать, что это правило математически оправданно. Наглядное изображение на фиг. 9.5.1 должно помочь понять и запомнить смысл критических показателей.

Классические теории, таким образом, характеризуются следующим набором критических показателей:

$$\begin{aligned}\alpha &= \alpha' = 0, \\ \beta &= \frac{1}{2}, \quad (\text{классические теории}) \\ \gamma &= \gamma' = 1, \\ \delta &= 3.\end{aligned}\tag{9.5.16}$$

Основная задача любой современной теории критических явлений заключается в изучении и вычислении критических показателей, исходя из первых принципов. Эти новые теории будут рассмотрены в гл. 10.

9.6. Корреляция вблизи критической точки

Теперь обсудим некоторые микроскопические свойства системы вблизи критической точки. Главным инструментом структурного исследования является изучение парной корреляционной функции как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении. Мы уже рассматривали главные свойства этой функции в гл. 7 и 8. Напомним формулу (7.2.12), которая связывает парную корреляционную функцию и сжимаемость:

$$nk_B T \chi_T(T) - 1 = n \int d\mathbf{r} v_2(r; T).\tag{9.6.1}$$

Используемое здесь обозначение подчеркивает тот факт, что равновесная парная корреляционная функция зависит параметрически от температуры. (Она также зависит от плотности, но эта зависимость явно не выписывается.) Записанная через фурье-образ $\tilde{v}_k(T)$, определяемый выражением (7.5.22), эта формула принимает вид

$$nk_B T \chi_T(T) - 1 = n\tilde{v}_0(T). \quad (9.6.2)$$

Эти два простых выражения уже дают информацию о наиболее важных свойствах критического поведения. Действительно, наиболее заметным макроскопическим свойством системы в критической точке является обращение сжимаемости в бесконечность: $\chi_T(T_c) = \infty$. Это означает, что при температуре, равной критической, интеграл в правой части (9.6.1) должен расходиться. Но, как мы знаем, для реалистичных потенциалов молекул с твердой сердцевиной функция $v_2(r)$ ведет себя на малых расстояниях регулярно; следовательно, мы приходим к выводу, что у $v_2(r; T_c)$ должен появляться очень длинный хвост, который и вызывает расходимость интеграла. Таким образом, в критической точке система характеризуется *корреляциями с бесконечным радиусом*, даже если взаимодействия имеют конечный радиус. Другими словами, в критической области каждая молекула испытывает влияние большого числа других молекул; такое влияние сказывается не прямым образом (так как взаимодействия имеют конечный радиус), а через длинную цепочку соседних молекул, которые оказывают когерентное воздействие. Обращаясь к формуле (9.6.2), это можно выразить по-другому: *фурье-образ парной корреляционной функции с нулевым волновым вектором* (т. е. с бесконечной длиной волны) стремится к бесконечности в критической точке.

Как обычно, когда в теории появляются бесконечности, мы стараемся переключить свое внимание на какую-либо другую величину, которая связана с рассматриваемой, но ведет себя более регулярно и с которой, следовательно, удобнее работать. Мы уже использовали такую идею в групповом разложении (см. разд. 6.4), когда перешли от потенциала V_{ij} к функции f_{ij} , которая остается конечной, даже когда потенциал учитывает наличие твердой сердцевины. В настоящей проблеме мы будем рассматривать *прямую корреляционную функцию* $C(r; T)$, определяемую соотношением (7.5.24), или ее фурье-образ $\tilde{C}_k(T)$, определяемый соотношением (7.5.24), или, эквивалентно, соотношением

$$\tilde{C}_k(T) = \frac{\tilde{v}_k(T)}{1 + n\tilde{v}_0(T)}. \quad (9.6.3)$$

Мы сразу же видим, что даже при критической температуре, когда $\tilde{v}_0(T) \rightarrow \infty$, прямая корреляционная функция с волновым вектором

тором, равным нулю, остается конечной:

$$\tilde{C}_0(T_c) = n^{-1}. \quad (9.6.4)$$

В действительности эта функция была впервые введена в физику в 1914 г. Ориштейном и Цернике как раз в связи с их теорией критических явлений, которую мы сейчас кратко рассмотрим.

Основное допущение Ориштейна и Цернике (ОЦ) заключается в том, что $\tilde{C}_k(T)$ является четной аналитической функцией $k (= |k|)$ в окрестности $k = 0$ для всех температур T , включая T_c . Следовательно, мы можем записать

$$\tilde{C}_k(T) = \tilde{C}_0(T) + \tilde{c}_2(T) k^2 + O(k^4). \quad (9.6.5)$$

Кроме того, приближение ОЦ состоит в обрыве этого ряда на квадратичном члене. Принято вводить параметр R^2 , имеющий размерность квадрата длины (R иногда называют дебаевской длиной затухания):

$$R^2 = -n\tilde{c}_2(T) \sim \int dr r^2 C(r; T). \quad (9.6.6)$$

Введем также важный параметр ξ :

$$\xi^{-2} = R^{-2} [1 - n\tilde{C}_0(T)]. \quad (9.6.7)$$

Из (9.6.4) мы видим, что $\xi^{-1} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_c$.

Чтобы проверить теорию путем сопоставления с экспериментом, вычислим структурный фактор a_k , который, как было показано в разд. 8.1, непосредственно связан с наблюдаемой интенсивностью излучения, рассеиваемого жидкостью. Из (8.1.5) и (9.6.3) получаем

$$a_k(T) = 1 + n\tilde{v}_k(T) = [1 - n\tilde{C}_k(T)]^{-1}, \quad (9.6.8)$$

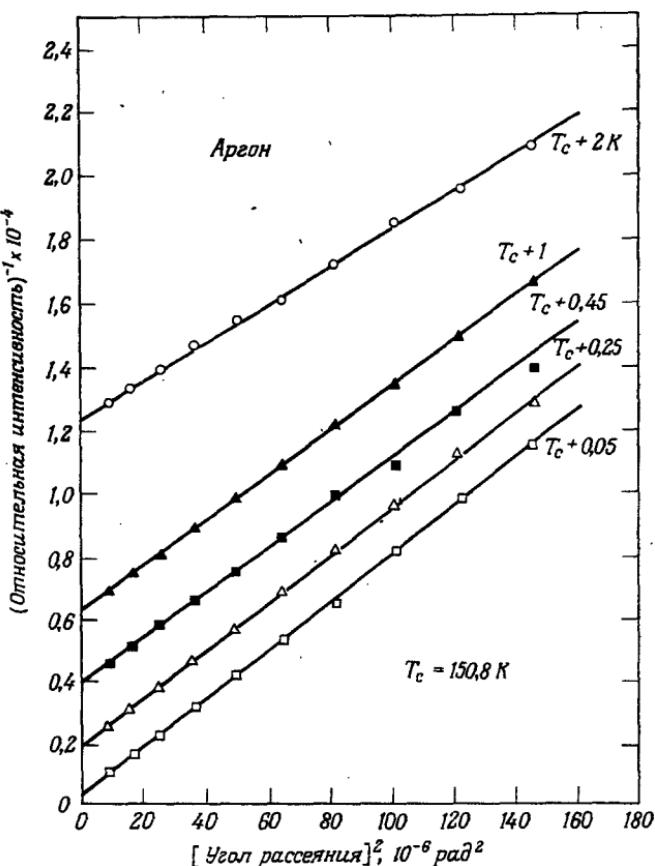
а из (9.6.5) — (9.6.7) имеем

$$a_k(T) \approx \frac{|R|^{-2}}{\xi^{-2} + k^2}. \quad (9.6.9)$$

Это выражение говорит о том, что в приближении ОЦ распределение интенсивности рассеянного света имеет лоренцеву форму. Последний результат можно проверить, построив график зависимости обратных измеренных значений структурного фактора от k^2 [график Ориштейна — Цернике — Дебая (ОЦД)]; должна получиться прямая линия. Такое предсказание очень хорошо подтверждается для некоторых систем, например аргона (фиг. 9.6.1).

Парную корреляционную функцию получаем путем обратного Fourier-преобразования выражения (9.6.8)¹⁾. В трехмерном про-

¹⁾ Здесь и далее в этой главе мы не будем выписывать несущественный член, пропорциональный $\delta(r)$, учитывающий «корреляцию частицы с самой собой» и возникающий из единицы в (9.6.8).



Фиг. 9.6.1. Экспериментальный график ОЦД для аргона.
По работе Томаса и Шмидта [J. E. Thomas, P. W. Schmidt, Journ. Chem. Phys., 39, 2506 (1963)].

странице функция Лоренца является фурье-образом функции Дебая точно так же, как и в плазменной задаче, рассмотренной в разд. 6.5:

$$v_2(r; T) \sim R^{-2} \frac{e^{-r/\xi}}{r}. \quad (9.6.10)$$

Видно, что ξ характеризует радиус корреляции. Принято называть ξ длиной корреляции; она является функцией температуры и плотности.

Из (9.6.4) следует, что $\xi^{-1} \rightarrow 0$, когда $T \rightarrow T_c$; следовательно, как и ожидалось, корреляционная длина стремится к бесконечности. Парная корреляция тогда стремится к функции $1/r$, инте-

тграли от которой расходится; также и $\tilde{v}_k(T_c) \sim k^{-2}$, т. е. расходится в точке $k = 0$. Теория ОЦ дает эти результаты, но не говорит ничего о том, как расходится ξ . Мы, следовательно, можем феноменологически ввести новую пару *критических показателей* v , v' , определяемых следующим образом:

$$\begin{aligned}\xi &\sim \theta^{-v}, \quad \theta \rightarrow 0+, \\ &\sim (-\theta)^{-v'}, \quad \theta \rightarrow 0-.\end{aligned}\quad (9.6.11)$$

Хотя мы не знаем значения v , мы можем связать его в рамках теории ОЦ с другим показателем. Действительно, комбинируя (9.6.7), (9.6.3) и (9.6.2), получаем

$$\left(\frac{R}{\xi}\right)^2 = [1 + n\tilde{v}_0(T)]^{-1} = (nk_B T \chi_T)^{-1}. \quad (9.6.12)$$

Поведение сжимаемости определяется критическим показателем γ [см. (9.5.14)]; следовательно,

$$\xi^{-2} \sim \theta^\gamma,$$

и, таким образом,

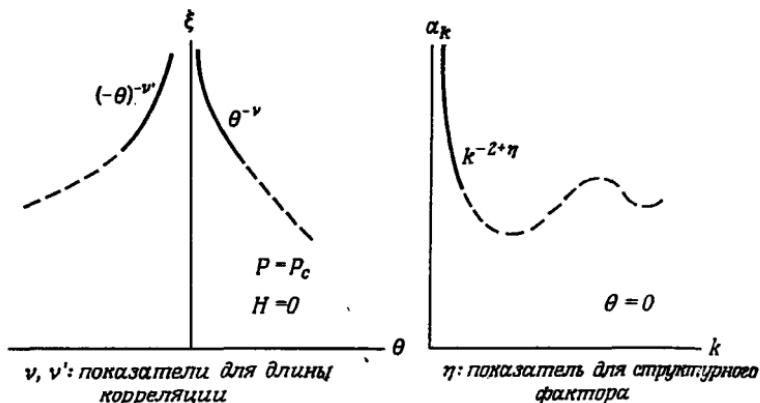
$$\begin{aligned}v &= \frac{1}{2}\gamma, \\ v' &= \frac{1}{2}\gamma' \quad (\text{ОЦ}).\end{aligned}\quad (9.6.13)$$

Выражение (9.6.9) является результатом допущения ОЦ об аналитичности и справедливо в пространствах любой размерности. Результат (9.6.10), однако, справедлив лишь для трехмерной системы. В общем случае d -мерного пространства фурье-преобразование более сложно. Можно показать, что для больших значений r вблизи критической точки (т. е. при $\xi^{-1} = 0$) справедливы следующие формулы:

$$\begin{aligned}v_2(r; T_c) &\sim r^{-(d-2)}, \quad d \geq 3, \\ &\sim \ln r, \quad d = 2.\end{aligned}\quad (9.6.14)$$

Здесь мы обнаруживаем серьезный недостаток теории ОЦ в случае двумерных систем. Она предсказывает корреляционную функцию, которая возрастает с расстоянием! Следовательно, для таких систем теория не может быть правильной. Чтобы устранить этот недостаток (и другие, о которых речь пойдет ниже), Фишер предложил ввести новый феноменологический критический показатель η , описывающий поведение *структурного фактора* при малых значениях волнового вектора и при температурах, близких к критической:

$$a_k(T_c) \sim k^{-2+\eta}, \quad k \rightarrow 0. \quad (9.6.15)$$



Фиг. 9.6.2. Микроскопические критические показатели.

Соответственно имеем

$$\nu_2(r; T_c) \sim r^{-(d-2+\eta)}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (9.6.16)$$

Очевидно, что значение $\eta = 0$ соответствует теории ОЦ. Следует отметить, что если $\eta \neq 0$, то соотношения (9.6.13) уже несправедливы. Мы теперь добавили к нашему списку критические показатели ν, ν', η , которые можно назвать *микроскопическими критическими показателями*, так как они описывают поведение корреляционной функции (фиг. 9.6.2).

Все результаты, приведенные в данном разделе, можно обобщить и на случай магнетиков. Роль парной корреляционной функции тогда играет двухспиновая корреляционная функция, свойства которой подобны свойствам функции $\nu_2(r)$. Мы не будем сейчас обсуждать эту проблему, так как еще не рассматривали магнитные системы с микроскопической точки зрения (см. гл. 10).

Краткая библиография

Вопросы, обсуждавшиеся в этой главе, подробно изложены в следующих книгах:

Uhlenbeck G. E., Brandeis Summer Institute 1962, Statistical Physics, Vol. 3, Benjamin, New York, 1963.

Brout R., Phase Transitions, Benjamin, New York, 1965. (Имеется перевод: *Р. Браут*, Фазовые переходы, «Мир», М., 1967).

Stanley H. E., Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Univ. Press, Oxford 1971. (Имеется перевод: *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, «Мир», М., 1973.)

Münster A. (см. библиографию к гл. 4).

Модель ферромагнетизма Вейса впервые описана в работе

Weiss P., Journ. Phys. Radium, 6, 667 (1907).

Уравнение Ван-дер-Ваальса было выведено в работе
van der Waals J. D., Ph. D. thesis, Univ. Leiden, 1873.

Потенциал Каца введен в статье

Kac M., Phys. Fluids, 2, 8 (1959).

Одномерная система частиц, взаимодействующих посредством потенциала Каца, рассмотрена в работе

Kac M., Uhlenbeck G. E., Hemmer P. C., Journ. Math. Phys., 4, 216 (1963).

Другие важные результаты, связанные с этой проблемой, были получены в работах

van Kampen N. G., Phys. Rev., 135, A362 (1964).

Lebowitz J., Penrose O., Journ. Math. Phys., 7, 98 (1966).

Lieb E., Journ. Math. Phys., 7, 1016 (1966) (последняя работа является квантовым вариантом предыдущей).

Критические показатели вводятся и обсуждаются в работах

Fisher M., Rep. Progr. Phys., 30, 615 (1967).

Stanley H. E. (см. выше).

Уравнение Орнштейна — Цернике впервые приведено в работе

Ornstein L. S., Zernike F., Proc. Kon. Akad. Wet., 17, 793 (1914).

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

10.1. Методы исследования критических явлений

В гл. 9, исследуя проблему фазовых переходов, мы указывали, что еще на заре создания молекулярной физики великие ученые (Ван-дер-Ваальс, Орнштейн, Цернике, Вейсс) сумели уловить некоторые существенные стороны явления. Весьма простые теории, сформулированные ими, и сейчас еще используются для сравнения и как исходный пункт в современных исследованиях. Однако нельзя ожидать, что «классические теории» (как их теперь называют) смогут описать все аспекты фазовых переходов и критических явлений. Это стало совершенно ясным после важных работ Каца, Уленбека, Хеммера, Лебовитца, Пенроуза и Либа, обсуждавшихся в разд. 9.4. Оказалось, что классические теории описывают системы частиц, взаимодействующих посредством сил притяжения, радиус действия которых бесконечен, что совершенно не соответствует реальным силам.

С начала 60-х годов в этой области стали все быстрее и быстрее накапливаться новые факты, что стимулировало все возрастающий интерес; сегодня проблема фазовых переходов и критических явлений стала одной из самых «горячих» областей статистической физики, в особенности потому, что окончательный ответ еще не найден.

Новые факты, о которых говорилось выше, можно разделить на два типа. В теоретическом отношении наибольший успех принесло изучение «моделей». Эти искусственные системы, сконструированные чисто теоретически, должны обладать двумя свойствами: а) они должны быть достаточно простыми, чтобы для них можно получить точное решение (как в случае идеального газа) или по крайней мере очень хорошее приближение; б) их простота не должна означать их тривиальность. Хотя результаты исследования этих моделей не допускают непосредственного сравнения с экспериментом, изучение их чрезвычайно важно, поскольку они указывают, какое свойство реальной системы определяет данное наблюдаемое явление. Они важны также для понимания структуры теории в целом и ее внутренней самосогласованности. Действительно, точные решения дают нам «чистые» результаты для возможности проверки более общих, но по необходимости приближенных теорий. Под «чистыми» мы подразумеваем результаты, не загрязненные возможным вмешательством посторонних явлений,

Таблица 10.1.1

Значения критических показателей

Системы	α	α'	β	γ	γ'	δ	ν	ν'	η
Классическая	0 (разрыв)	0 (разрыв)	1/2	1	1	3	1/2	1/2	0
Модели (точные решения)	0 (лог. расх.)	0 (лог. расх.)	1/8	7/4	7/4	15	1	1	1/4
Ингинг, $d=2$	-1		1/2	2		5	1		0
Сферическая, $d=3$									
Модели (численные расчеты)									
Ингинг, $d=3$	0,125		0,125	0,313	1,250	1,250	5	0,638	0,041
Гейзенберг, $d=3$, $s=1/2$	0 (?)			0,345	1,375		5	0,702	0,043
Жидкости (эксперимент)									
Аргон Ar	< 0,4		< 0,25	0,33	0,6	1,1			
Ксенона Xe			< 0,2	0,350	1,26	4,4			
Двухфазный углерода CO_2			< 0,1	0,350	1,26	1,0	4,2		
Гелий-4				0,359	1,24				
Ферромагнетики (эксперимент)									
Железо Fe	< 0,17	< 0,13		0,35	1,33			0,64	0,07
Никель Ni				{ 0,51 0,33	{ 1,35 1,29	4,2			
$YFeO_3$				{ 0,55 0,35	{ 1,33 2,8				

как это иногда случается с экспериментальными данными. С логической точки зрения роль модельных решений во многом аналогична роли численных экспериментов, рассматривавшихся в гл. 8.

Один из главных результатов в этом направлении заключается в установлении того факта, что критические показатели, полученные с помощью точных решений, совершенно не совпадают с классическими значениями. В табл. 10.1.1 мы приводим набор известных численных значений критических показателей для различных моделей, а также некоторые типичные экспериментальные результаты. Здесь обнаруживается интересная особенность: оказывается, что критические показатели (и, следовательно, природа явления) зависят от размерности d пространства. Эта зависимость отсутствует в классических теориях. Названное обстоятельство дает типичный пример неполноты классических теорий, которая не может³ быть обнаружена в эксперименте (где d фиксировано и равно 3) и проявляется лишь в теоретических моделях.

Кроме того, за последние несколько лет была значительно усовершенствована экспериментальная техника и накоплено много важных экспериментальных данных, что также обогатило интересующую нас область новыми фактами. Исследование критических явлений сопряжено со значительными трудностями. Для проблемы перехода газ — жидкость основной метод состоит в точном измерении давления, плотности и температуры (получение уравнения состояния), а также удельной теплоемкости. Оказывается, что поведение типа степенного закона, позволяющее определить критические показатели, имеет место лишь очень близко от критической точки, скажем при $\theta < 10^{-2}$. Даже определение критических параметров T_c , P_c , n_c с точностью, удовлетворяющей потребностям эксперимента, сопряжено с чрезвычайно большими трудностями. Поэтому требуется очень точное определение температуры (погрешность $\Delta T/T_c$ не выше 10^{-4}). Кроме того, благодаря большой теплоемкости (c_V теоретически расходится) время установления равновесия в системе очень велико (порядка дней). Большое значение сжимаемости также создает серьезные проблемы: влияние гравитации на систему становится очень сильным, она создает градиент плотности, который должен быть очень точно учтен. Весьма важные для магнитных систем экспериментальные измерения намагниченности и восприимчивости и проведение экспериментов по рассеянию нейтронов также сопряжены с весьма существенными трудностями; их преодоление требует большого искусства и тщательности. Мы не можем вдаваться здесь в подробности и рекомендуем читателю обратиться к оригиналам работам и обзорам.

10.2. Модельные системы

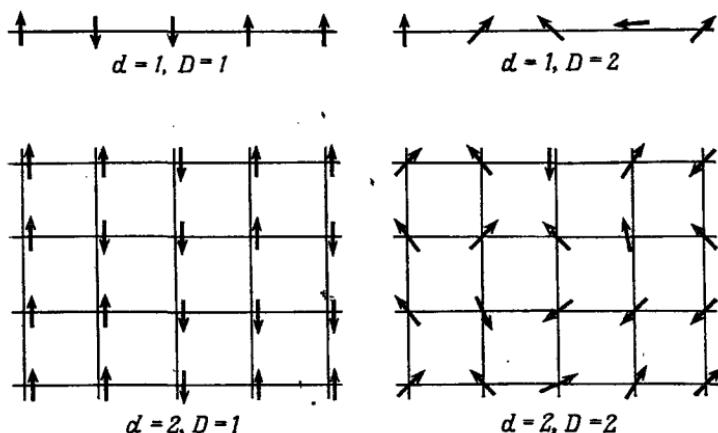
Большинство моделей, широко исследовавшихся в связи с критическими явлениями за последние пятьдесят лет, можно рассматривать как частные случаи общего гамильтониана, введенного Стенли. Система, изучаемая здесь, является *дискретной* в отличие от систем, обсуждаемых в остальных разделах этой книги. Другими словами, те объекты, которые она описывает, не могут перемещаться повсюду в пространстве, а расположены в узлах определенной решетки с d измерениями. Кроме своей размерности d решетка характеризуется своей симметрией (например, для $d = 3$ решетка может быть простой кубической, гранецентрированной кубической, объемноцентрированной кубической и т. д.). В каждом узле решетки расположена «молекула», характеризуемая единственным параметром — ее «спином». Спин в узле i математически изображается D -мерным единичным вектором $S_i^{(D)}$. Заметим, что D не обязательно равно d . (Четыре случая, которые можно изобразить на плоскости, показаны на фиг. 10.2.1.) Можно также включить в рассмотрение и магнитное поле, которое обычным образом взаимодействует со спинами.

Предположим, далее, что гамильтониан системы имеет вид

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} S_i^{(D)} \cdot S_j^{(D)} - \mathcal{H} \cdot \sum_i S_i^{(D)}. \quad (10.2.1)$$

Суммирование проводится по всем узлам решетки, J_{ij} — параметр взаимодействия, зависящий от расстояния между узлами i и j , и, возможно, от ориентации вектора $r_i - r_j$, если система анизотропна. Первый член, физически наиболее важный, учитывает обменные взаимодействия пар молекул. Модель можно рассматривать и квантовомеханически; в этом случае спин квантуется и может принимать лишь $2S + 1$ дискретных значений (S — спиновое квантовое число). Классический предел получается, когда $S \rightarrow \infty$. Недавно, однако, было показано, что критические свойства очень слабо зависят от квантового числа S . Поэтому классическая теория в этих задачах оказывается вполне приемлемой в качестве первого приближения.

Хотя гамильтониан (10.2.1) уже достаточно прост, соответствующие термодинамические свойства могут быть точно вычислены лишь при специальном выборе параметров. Наиболее «реалистическим» является случай с $d = D = 3$. Этот случай называется *моделью Гейзенберга*. Точное решение для нее, однако, не может быть получено, а лишь может быть аппроксимировано численными расчетами. Чтобы получить точные результаты, следует сначала допустить, что система однородна и изотропна. Интересен случай, когда $D \rightarrow \infty$. Стенли показал, что в этом пределе задачу можно полностью решить для $d = 1, 2, 3$ в присутствии произ-



Фиг. 10.2.1. Четыре частных случая модельной системы.

вольного магнитного поля и с учетом взаимодействия либо только ближайших соседей, либо дальнодействующих сил [$J(r) \sim r^{d+x}$]. Это интересная математическая модель, но она заведомо не имеет физического смысла. Примечательно, что она эквивалентна так называемой *сферической модели*, введенной и решенной Кацем в 1947 г., в которой спины могут иметь произвольную длину, ограниченную лишь условием $\sum s_i^2 = N$.

Другим предельным случаем, в котором задачу можно решить точно, являются *одномерные системы* $d = 1$. Для $\mathcal{H} = 0$ и случая взаимодействия лишь ближайших соседей задача может быть решена для всех D . Однако эти простые системы слишком тривиальны. Они не испытывают фазового перехода (за исключением случая сил с бесконечным радиусом действия, см. разд. 9.4).

Самым знаменитым частным случаем гамильтониана (10.2.1) является, однако, случай $D = 1$. Это так называемая *модель Изинга* (хотя в действительности она была предложена Ленцом в 1920 г.). Ограничивааясь случаем взаимодействия ближайших соседей, можно записать гамильтониан модели Изинга следующим образом:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sum s_i s_j - \bar{\mu} \mathcal{H} \sum_i s_i. \quad (10.2.2)$$

Переменные s_i теперь представляют собой просто числа, принимающие одно из двух значений $s_i = \pm 1$. Суммирование в первом члене производится по всем парам ближайших узлов решетки. [Другими словами, предполагается, что параметр взаимодействия J_{ij} в (10.2.1) отличен от нуля, лишь когда i и j — ближайшие соседи; тогда $J_{ij} = J$.] Соответствующая статистическая сумма

равна

$$Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \exp \left(\beta \mu \mathcal{H} \sum_i s_i + \beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j \right). \quad (10.2.3)$$

Решение одномерной проблемы Изинга ($d = 1$) как в отсутствии магнитного поля, так и с учетом его было найдено Изингом в 1925 г.; оно довольно элементарно, но, как говорилось выше, не приводит к фазовому переходу.

Крупным достижением статистической механики явилось опубликование в 1944 г. работы Онсагера, содержащей точное решение двумерной ($d = 2$) проблемы Изинга для квадратной решетки с взаимодействием ближайших соседей в отсутствие магнитного поля. Впервые в истории Онсагеру удалось дать точно решаемую модель, в которой в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ действительно происходит фазовый переход. Оригинальная работа Онсагера очень трудна для восприятия, поскольку в ней использованы весьма сложные математические методы. С тех пор были найдены гораздо более простые методы решения задачи, но их результаты все еще достаточно сложны и не будут приводиться здесь. Интересующимся читателям мы рекомендуем обратиться к книгам Ландау и Лифшица или Стенли, где изложено простое решение двумерной проблемы Изинга, полученное Вдовиченко.

Трехмерная проблема Изинга не может быть решена точно даже в отсутствие магнитного поля. Однако в последние годы для решения проблемы были развиты численные методы, позволяющие получать чрезвычайно точные аппроксимации. Их идея состоит в вычислении коэффициентов разложений в ряды Тейлора, пригодных либо при высоких, либо при низких температурах. Эти коэффициенты получаются с помощью диаграммных методов, приводящих к чрезвычайно сложным комбинаторным задачам. Прогресс в этой области был достигнут лишь благодаря использованию ЭВМ. В настоящее время во многих случаях приходится иметь дело с очень длинными рядами (в некоторых задачах они насчитывают от 30 до 80 членов). Затраты большого труда на вычисление таких длинных рядов не обусловлены просто прихотью. Оказывается, что коэффициенты в этих рядах принимают чрезвычайно нерегулярные значения; если же ряды вообще сходятся, то они сходятся очень медленно. Чтобы дать представление об этом, приведем первые члены низкотемпературного разложения (по степеням $u = e^{-4J/k_B T}$) намагниченности в нулевом поле для модели Изинга с $d = 3$ в случае гранецентрированной решетки (это разложение было получено Фишером в 1965 г.):

$$\begin{aligned} M(T) = & 1 - 2u^6 - 24u^{11} + 26u^{12} - 48u^{15} - 252u^{16} + 720u^{17} - \\ & - 438u^{18} - 192u^{19} - 984u^{20} - 1008u^{21} + 12924u^{22} - \\ & - 19536u^{23} + 3062u^{24} - 8280u^{25} + \dots . \end{aligned}$$

Таким образом, для надежной экстраполяции необходимо вычислить как можно большее число коэффициентов. Несмотря на эти трудности, численные методы, используемые в настоящее время, поразительно точны. Более подробный обзор этих методов можно найти в книге Стенли.

Прежде чем переходить к другим вопросам, заметим, что модель Изинга может дать также схематическое описание жидкости. Действительно, рассмотрим так называемый *решеточный газ*. Представим себе, что физическое пространство разделено на большое число N ячеек, центры которых, расположенные в узлах решетки, пронумерованы. В каждой ячейке может располагаться одна и только одна молекула (это условие отображает наличие твердого ядра, размер которого, таким образом, равен размеру ячейки). Состояние системы, следовательно, задается «числом заполнения» e_i каждой ячейки, причем $e_i = 1$, если ячейка заполнена, и $e_i = 0$, если она пуста. Предполагая, что существует постоянный потенциал взаимодействия, равный $-J$, если оба соседних узла заняты, легко показать, что большая статистическая сумма такой системы имеет вид

$$\Xi = \sum_{\{e_i\}} \exp \left(\beta \mu \sum_{i=1}^N e_i + \beta J \sum_{\langle ij \rangle} e_i e_j \right). \quad (10.2.4)$$

Это выражение совершенно аналогично статистической сумме модели Изинга. Аналогия становится еще более полной, если использовать «спиновые переменные», принимающие значения $s_i = \pm 1$ и выражаемые соотношением

$$e_i = \frac{1}{2} (1 + s_i). \quad (10.2.5)$$

Следовательно, как заметили Ли и Янг в 1952 г., каждый результат модели Изинга можно перевести в результат для модели решеточного газа.

Кроме моделей класса (10.2.1), в последние годы были точно решены другие типы моделей; этим вопросом много занимался Либ. К ним относятся, в частности, двумерные решеточные модели сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических систем. Эти модели проявляют чрезвычайно интересные и необычные критические свойства. Что касается деталей, то мы можем лишь рекомендовать читателям обратиться к оригинальным работам.

Наиболее удивительный результат, полученный при решении этих моделей, заключается в том, что все критические показатели оказались не совпадающими с соответствующими классическими значениями. Некоторые из этих значений приведены в табл. 10.1.1. Поведение удельной теплоемкости весьма типично: вместо конечного скачка, предсказываемого классической теорией, в двумер-

ной модели Изинга ($d = 2$) имеется логарифмическая расходимость. Рассмотренная Либом модель сегнетозлектрика может служить точным примером системы, для которой $\alpha' = 0$, $\alpha = \frac{1}{2}$, и, следовательно, $\alpha \neq \alpha'$.

Мы снова подчеркиваем наличие сильной зависимости от размерности пространства d . Эта зависимость ни в коей мере не является простой. Возьмем, например, модель Изинга, где при переходе от $d = 2$ к $d = 3$ показатель β увеличивается от 0,125 до 0,313, в то время как δ уменьшается от 15 до 5! Мы имеем здесь дело с игрой цифр, которая требует от исследователя своего объяснения. Одна из главных задач современной теории критических явлений как раз и состоит в том, чтобы понять физический смысл, скрывающийся за этими странными цифрами.

10.3. Неравенства, связывающие критические показатели

Можно ли найти некоторый скрытый порядок в значениях критических показателей? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно выяснить, может ли термодинамика установить какие-либо связи между показателями. Именно в таком направлении были проведены первые исследования. Затраченные усилия были вознаграждены лишь частично — термодинамика дает *неравенства*, но не дает ни одного равенства, которое позволило бы уменьшить число независимых показателей. Эти неравенства являются следствиями термодинамических условий устойчивости, из которых наиболее известно условие положительности теплоемкости.

Выведем подробно простейшее из этих неравенств, полученное Рашибруком (1963 г.). Будем исходить из следующего тождества для производных энтропии магнитной системы:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \quad (10.3.1)$$

С другой стороны, из теории неявных функций известно следующее тождество:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H = -1. \quad (10.3.2)$$

Используя, кроме того, соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_M = - \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T, \quad (10.3.3)$$

находим

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_H. \quad (10.3.4)$$

Вспоминая теперь определение (9.1.5) вместе с определением теплоемкости в постоянном поле или при постоянной намагничен-

ности:

$$c_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M, \quad c_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H, \quad (10.3.5)$$

находим термодинамическое соотношение

$$\kappa_T (c_H - c_M) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2. \quad (10.3.6)$$

Введем условия устойчивости

$$c_M \geq 0, \quad \kappa_T \geq 0. \quad (10.3.7)$$

Это означает, что

$$c_H \geq T \kappa_T^{-1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2. \quad (10.3.8)$$

Рассмотрим теперь систему в отсутствие магнитного поля, находящуюся при температуре немного ниже T_c . Из определения (9.5.12)–(9.5.14) критических показателей получаем

$$A(-\theta)^{-\alpha'} \geq T_c A'(-\theta)^{\gamma'+2(\beta-1)}. \quad (10.3.9)$$

Заметим, что если $f(x) \geq g(x)$, то $\ln f(x) \geq \ln g(x)$. Если $x < 1$, то $\ln x < 0$, и, следовательно,

$$\frac{\ln f(x)}{\ln x} \leq \frac{\ln g(x)}{\ln x},$$

где знак неравенства изменился на обратный. Но если $f(x) = Ax^\alpha$, то

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln f(x)}{\ln x} = \alpha.$$

Поэтому (10.3.9) означает, что

$$-\alpha' \leq \gamma' + 2(\beta - 1),$$

или

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2. \quad (10.3.10)$$

Полученное неравенство Рашброка связывает три критических показателя. Оно является совершенно общим, поскольку вытекает из термодинамического условия равновесия, справедливого для всех физических систем.

При иных условиях могут быть получены другие неравенства; их доказательства, однако, часто являются более тонкими. Гриффитс получил неравенство, столь же общее, как и неравенство Рашброка, поскольку оно основано только на теореме о выпуклости для свободной энергии:

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2. \quad (10.3.11)$$

Другие неравенства можно найти только в том случае, если сделать более сильные допущения относительно свойств системы.

Например, если сделать предположение

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H &\leqslant 0 \quad \text{для } \mathcal{H} \geqslant 0, \\ \left(\frac{\partial^2 M}{\partial \mathcal{H}^2} \right)_T &\leqslant 0 \quad \text{для } \mathcal{H} \geqslant 0, \\ \alpha &\geqslant \alpha', \end{aligned} \tag{10.3.12}$$

то можно показать, что

$$\gamma' \geqslant \beta(\delta - 1). \tag{10.3.13}$$

К условиям (10.3.12) приводит модель Изинга, для которой они выполняются; неизвестно, однако, справедливы ли они в общем случае для реальных систем.

Другая интересная группа неравенств связывает макроскопические и микроскопические критические показатели. Для их вывода снова требуются дополнительные допущения, справедливые для модели Изинга, но не обязательно справедливые для реальных систем.

Указанные допущения сводятся к требованию положительности корреляционных функций и монотонной зависимости этих функций от температуры и магнитного поля. При таких условиях Фишер вывел следующее неравенство:

$$(2 - \eta) \nu \geqslant \gamma. \tag{10.3.14}$$

Другое соотношение связывает микроскопический и макроскопический показатели с размерностью системы:

$$d \frac{\delta - 1}{\delta + 1} \geqslant 2 - \eta. \tag{10.3.15}$$

Мы не будем приводить здесь полностью список известных неравенств. Заметим только, что одна лишь термодинамика не позволяет уменьшить число независимых критических показателей. Однако два общих неравенства (10.3.10) и (10.3.11) дают нам возможность выполнить совершенно общую проверку самосогласованности. Например, если для данной системы известны экспериментальные значения α' , β и δ , то эти данные обязательно получены с помощью совершенно различных типов измерений. Если значения α' , β и δ не удовлетворяют неравенству (10.3.11), то какой-либо из экспериментов был проведен неправильно, поскольку это неравенство является общим термодинамическим результатом. Мы не можем, однако, сделать такой же вывод из факта нарушения других неравенств, так как может просто оказаться, что для данной частной системы не удовлетворяются дополнительные условия.

У читателя, конечно, возникает желание проверить приведенные выше неравенства с помощью численных данных из табл. 10.1.1.

При этом обнаруживается поразительный факт: и для классических теорий, и для двумерной модели Изинга, и для сферической модели они превращаются в равенства, хотя отдельные критические показатели совершенно различны. Более того, при определенной комбинации экспериментальных данных получаются равенства (в пределах ошибок эксперимента). Это странное обстоятельство стимулировало дальнейшие исследования и попытки дать ему объяснение, о чем мы будем говорить в следующем разделе.

10.4. Законы, основанные на гипотезе подобия

Как только стало совершенно ясно, что классические значения критических показателей неверны для модели Изинга или для реальных систем, были сделаны попытки теоретического изучения этой проблемы. Весьма успешной оказалась теория, развитая Уидом в 1965 г. Эта чисто феноменологическая, термодинамическая теория основана на простом допущении, которое не имеет фундаментального обоснования. Простота теории и успешные предсказания, сделанные на ее основе, стимулировали дальнейшие исследования, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

Чтобы понять соображения, которые привели к введению гипотезы подобия (или скейлинга), рассмотрим свободную энергию магнитного вещества $A(T, M)$, которая является четной функцией намагниченности. Если эта функция аналитична, как предположил *Ландай*, то ее можно разложить в ряд следующим образом:

$$A(T, M) = A_0(T) + A_2(T)M^2 + A_4(T)M^4 + \dots . \quad (10.4.1)$$

Для простоты в данной главе мы рассмотрим лишь положительные значения намагниченности. Если, кроме того, допустить аналитичность по T , то можно, далее, разложить коэффициенты вблизи $T = T_c$, или, эквивалентно, вблизи $\theta = 0$:

$$A_j(T) = A_{j0} + A_{j1}\theta + A_{j2}\theta^2 + \dots . \quad (10.4.2)$$

Используя эти допущения, запишем теперь уравнение состояния¹⁾

$$\mathcal{B} = \left(\frac{\partial A}{\partial M} \right)_T = 2A_{21}M\theta + \dots + 4A_{40}M^3 + \dots . \quad (10.4.3)$$

Если положить $\mathcal{B} = 0$, то отсюда сразу вытекает, что намагниченность вблизи критической температуры дается формулой

$$M \sim \theta^{1/2}.$$

¹⁾ Легко видеть, что $A_{20} = 0$, так как обратная восприимчивость $\kappa_T^{-1} = (\partial^2 A / \partial M^2)_T$ должна обращаться в нуль в критической точке $\theta = 0$.

Таким образом, мы получили классическое значение $\beta = \frac{1}{2}$. Допущение аналитичности (лежащее в основе теории Ландау), приводит, следовательно, к классической теории.

Чтобы разрешить эту дилемму, сделаем два шага. Заметим, что уравнение состояния (10.4.3) имеет вид

$$\mathcal{H} = b'M \{\theta + c'M^2\}.$$

Причина, по которой мы получаем неправильный показатель для параметра порядка, заключается в появлении показателя 2 в члене, заключенном в скобки. Чтобы получить правильное (но не заданное) значение β , мы должны заменить предыдущее уравнение состояния следующим:

$$\mathcal{H} = bM \{\theta + cM^{1/\beta}\}, \quad (10.4.4)$$

где b и c — константы. Эта форма, однако, еще не вполне удовлетворительна; как будет видно из дальнейшего, она не дает правильного показателя для восприимчивости. Заметим, однако, что существуют более общие функции, совместные с условием $M \sim \theta^\beta$. Например, можно выбрать произвольное число γ и записать

$$\mathcal{H} = bM \{\theta + cM^{1/\beta}\}^\gamma. \quad (10.4.5)$$

Переходя к еще более общей форме, мы можем взять вместо выражения в скобках любую однородную функцию двух переменных θ и $M^{1/\beta}$. Таким образом, как и Уидом, мы допускаем, что уравнение состояния в окрестности критической точки имеет вид

$$\mathcal{H} = M\psi(\theta, M^{1/\beta}), \quad (10.4.6)$$

где ψ — однородная функция степени γ от первых степеней θ и $M^{1/\beta}$. Напомним определение такой функции: если λ — произвольное число, то выполняется следующее соотношение:

$$\psi(\lambda\theta, \lambda M^{1/\beta}) = \lambda^\gamma \psi(\theta, M^{1/\beta}). \quad (10.4.7)$$

Соотношения (10.4.6) и (10.4.7) содержат суть гипотезы подобия Уидома. В соответствии с этой гипотезой уравнение состояния вблизи критической точки определяется двумя параметрами β и γ и видом функции ψ . Будет показано, однако, что можно сделать важные предсказания относительно критических показателей, и не задавая вид функции ψ . Теперь дадим физическую интерпретацию параметров β и γ .

Проверим сначала, что параметр β по-прежнему может быть отождествлен с показателем для параметра порядка, даже если используется общая форма (10.4.6) вместо частного случая (10.4.5). Намагниченность в отсутствие поля M_0 определяется неявно как

решение уравнения $\mathcal{H}(\theta, M_0) = 0$, или, с учетом (10.4.6),

$$\psi(\theta, M_0^{1/\beta}) = 0. \quad (10.4.8)$$

Но из соотношения (10.4.7) следует, что

$$\psi(\theta, M^{1/\beta}) = \lambda^{-\gamma} \psi(\lambda\theta, \lambda M^{1/\beta}). \quad (10.4.9)$$

Следовательно, (10.4.8) означает, что

$$\psi(\lambda\theta, \lambda M_0^{1/\beta}) = 0. \quad (10.4.10)$$

Предположим теперь, что решение уравнения (10.4.8) имеет вид

$$M_0^{1/\beta} = \varphi(\theta). \quad (10.4.11)$$

Уравнение (10.4.10) тогда дает

$$\lambda M_0^{1/\beta} = \varphi(\lambda\theta),$$

или

$$M_0^{1/\beta} = \lambda^{-1} \varphi(\lambda\theta). \quad (10.4.12)$$

Из (10.4.11) и (10.4.12) получаем

$$\varphi(\theta) = \lambda^{-1} \varphi(\lambda\theta). \quad (10.4.13)$$

Следовательно, $\varphi(\theta)$ является однородной функцией *первой степени* от θ . Но, поскольку она зависит только от одного аргумента, из (10.4.13) с необходимостью следует, что

$$\varphi(\theta) = a\theta. \quad (10.4.14)$$

Таким образом, из (10.4.11) имеем

$$M_0^{1/\beta} = a\theta,$$

или

$$M_0 = a\theta^\beta. \quad (10.4.15)$$

Это подтверждает тождественность β с показателем для параметра порядка.

Покажем теперь, что γ является показателем для восприимчивости (9.5.14). Действительно,

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial M} \right)_T = \psi(\theta, M^{1/\beta}) + M \frac{\partial \psi(\theta, M^{1/\beta})}{\partial M}. \quad (10.4.16)$$

Обратная восприимчивость χ_T^{-1} равна значению этой производной при нулевом поле; если $T > T_c$, то условие $\mathcal{H} = 0$ эквивалентно условию $M = 0$; следовательно,

$$\chi_T^{-1}(\theta) = \psi(\theta, 0), \quad \theta > 0. \quad (10.4.17)$$

Но условие однородности (10.4.9) подразумевает, что

$$\kappa_T^{-1} = \lambda^{-\gamma} \psi(\lambda\theta, 0).$$

Если выбрать, в частности, значение $\lambda = \theta^{-1}$ для масштабного фактора, то получим

$$\kappa_T^{-1} = \theta^\gamma \psi(1, 0) = \text{const} \cdot \theta^\gamma. \quad (10.4.18)$$

Сравнивая эту формулу с (9.5.14), мы видим, что γ действительно представляет собой критический показатель, введенный для восприимчивости¹⁾.

Получим несколько следствий из функциональной формы (10.4.6). Если вычислять восприимчивость ниже T_c , то условие $\mathcal{B} = 0$ более не означает, что $M = 0$, а означает, что $M = M_0$ (M_0 — спонтанная намагниченность). Поэтому из (10.4.16) теперь вытекает

$$\kappa_T^{-1} = \psi(\theta, M_0^{1/\beta}) + \left(M \frac{\partial \psi(\theta, M^{1/\beta})}{\partial M} \right)_{M=M_0}, \quad \theta < 0. \quad (10.4.19)$$

Но

$$\left(M \frac{\partial \psi(\theta, M^{1/\beta})}{\partial M} \right)_{M=M_0} = M_0 \frac{\partial M_0^{1/\beta}}{\partial M_0} \frac{\partial \psi(\theta, M_0^{1/\beta})}{\partial M_0^{1/\beta}}.$$

Используя это соотношение и гипотезу однородности (10.4.9), находим

$$\kappa_T^{-1} = \lambda^{-\gamma} \left\{ \psi(\lambda\theta, \lambda M_0^{1/\beta}) + \beta^{-1} M_0^{1/\beta} \frac{\partial \psi(\lambda\theta, \lambda M_0^{1/\beta})}{\partial M_0^{1/\beta}} \right\}. \quad (10.4.20)$$

Но вблизи критической точки спонтанная намагниченность M_0 связана с температурой соотношением (10.4.15); следовательно, (10.4.20) приобретает вид

$$\kappa_T^{-1} = \lambda^{-\gamma} \left\{ \psi(\lambda\theta, \lambda\theta) + \beta^{-1} a^{1/\beta} \theta \lambda \left(\frac{\partial \psi(\lambda\theta, u)}{\partial u} \right)_{u=\lambda\theta} \right\}. \quad (10.4.21)$$

Выберем теперь частное значение $\lambda = (-\theta)^{-1}$:

$$\begin{aligned} \kappa_T^{-1} &= (-\theta)^\gamma \left\{ \psi(-1, -1) + a^{1/\beta} \beta^{-1} \left(\frac{\partial \psi(-1, u)}{\partial u} \right)_{u=-1} \right\} = \\ &= \text{const} (-\theta)^\gamma, \quad \theta < 0. \end{aligned} \quad (10.4.22)$$

Сравнение с четвертой формулой (9.5.14) дает связь между показателями для восприимчивости в высокотемпературной и низкотемпературной фазах:

$$\gamma' = \gamma. \quad (10.4.23)$$

¹⁾ Мы видим также, что уравнение (10.4.4) несовместимо со значением $\gamma \neq 1$.

В качестве еще одного приложения вычислим показатель δ . Соответственно рассмотрим уравнение состояния (10.4.5) при критической температуре $\theta = 0$ и снова используем допущение однородности (10.4.9):

$$\mathcal{H} = M\psi(0, M^{1/\beta}) = M\lambda^{-\gamma}\psi(0, \lambda M^{1/\beta}).$$

Используя частное значение $\lambda = M^{-1/\beta}$, находим

$$\mathcal{H} = M^{1+\gamma/\beta}\psi(0, 1).$$

Сравнивая с (9.5.15), находим

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta},$$

или

$$\gamma = \beta(\delta - 1). \quad (10.4.24)$$

Таким образом, мы получили соотношение (10.3.13) как *равенство*. Дальнейшие вычисления показывают, что все термодинамические неравенства из разд. 10.3 превращаются в равенства, если принять гипотезу однородности (10.4.6) и (10.4.7). Выше отмечалось, что как экспериментальные данные, так и результаты, полученные с помощью точных моделей, для многих систем очень хорошо согласуются с этими равенствами. Следовательно, вполне возможно, что законы подобия представляют собой проявление некоторого глубокого свойства критических явлений. Не следует, однако, переоценивать общность этих законов. Надо помнить о том, что существуют логически последовательные модели (например, модель сегнетоэлектрика Либа), а также реальные системы, для которых они не удовлетворяются. Следовательно, законы подобия определяют *класс систем*, для которых уравнение состояния имеет вид (10.4.6), (10.4.7). Поистине замечательно, что в этот класс попадают системы, для которых индивидуальные значения показателей различаются очень сильно, как, например, классическая модель и модель Изинга.

Другой интересный аспект гипотезы однородности можно получить следующим образом. Объединяя формулы (10.4.6) и (10.4.7), получаем

$$\mathcal{H} = \lambda^{-\gamma} M\psi(\lambda\theta, \lambda M^{1/\beta}). \quad (10.4.25)$$

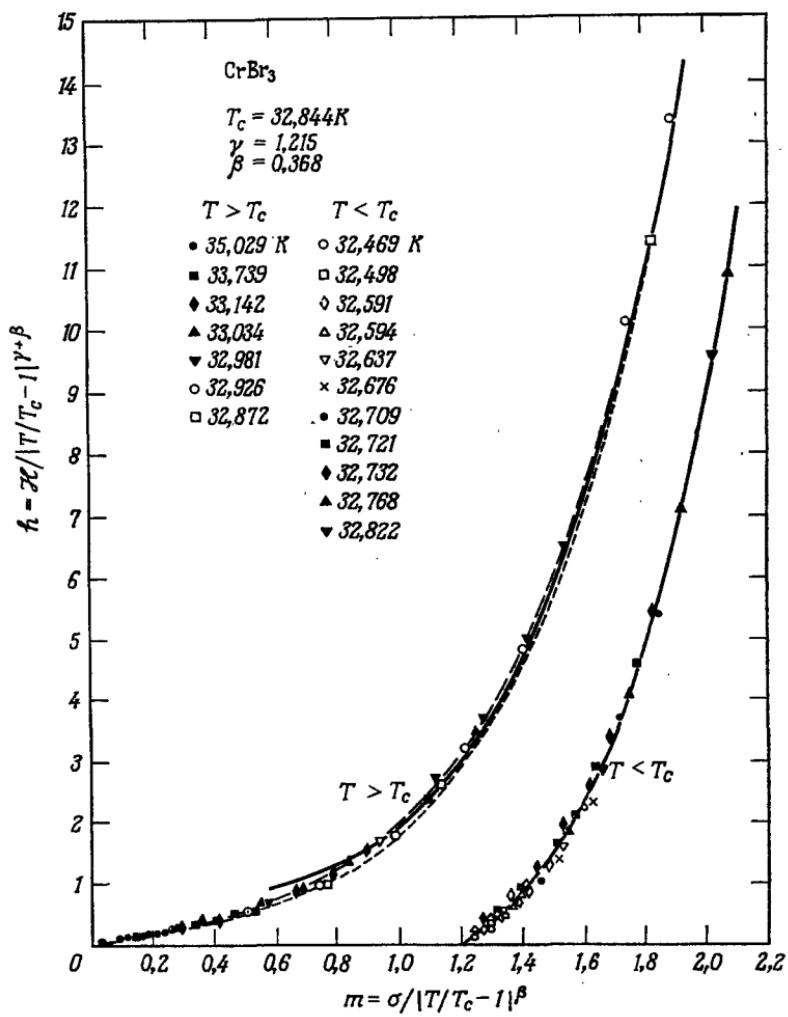
Выберем теперь $\lambda = |\theta|^{-1}$; тогда

$$\mathcal{H} = |\theta|^{\gamma} M\psi\left(\frac{\theta}{|\theta|}, \frac{M^{1/\beta}}{|\theta|}\right).$$

Введем безразмерные переменные

$$h = \mathcal{H} |\theta|^{-\beta-\gamma} \equiv \mathcal{H} |\theta|^{-\beta\delta},$$

$$m = |\theta|^{-\beta} M. \quad (10.4.26)$$



Фиг. 10.4.1. Зависимость приведенного магнитного поля от приведенной намагниченности (экспериментальные данные для ферромагнетика CrBr_3).

По работе Хо и Литстера [J. T. Ho, J. D. Litster, Phys. Rev. Lett., 22, 603 (1969)].

Заметим, что безразмерное магнитное поле h зависит лишь от приведенной намагниченности и от знака отклонения температуры от критического значения. Определяя функцию

$$\Phi_{\pm}(m) = m\psi(\pm 1, m), \quad (10.4.27)$$

находим следующее приведенное уравнение состояния:

$$h = \Phi_{\pm}(m), \quad (10.4.28)$$

где знак плюс соответствует случаю $\theta > 0$ и знак минус — случаю $\theta < 0$. Это весьма замечательный результат. Он говорит о том, что температура входит в уравнение состояния только через масштабный фактор. После соответствующей операции приведения уравнение состояния оказывается одним и тем же для всех систем (принадлежащих к классу, подчиняющемуся законам подобия) и для всех температур. Оно распадается на две ветви в соответствии с тем, находимся ли мы выше или ниже критической точки. Такой результат напоминает закон соответственных состояний Ван-дер-Ваальса (9.3.11); однако он является более сильным, так как утверждает, что *даже для одной системы* все изотермы после соответствующего масштабного преобразования сливаются в единственную кривую (с двумя ветвями). Прекрасная возможность экспериментальной проверки этого свойства была найдена Хо и Литстером, которые измеряли M как функцию \mathcal{H} для ферромагнетика CrB_3 вдоль 30 изотерм. Их результаты показаны на фиг. 10.4.1.

10.5. Законы подобия в формулировке Каданова

Если проанализировать экспериментальные данные, приведенные в табл. 10.1.1, то можно заметить поразительное совпадение критических показателей для систем, обладающих совершенно различными физическими свойствами. Рассмотрим, например, разреженный газ Xe , молекулярный газ CO_2 и «квантовый» газ He^4 ; точно измеренные значения β и γ для этих систем весьма близки соответственно к 0,350 и 1,26. Подобный же вывод может быть сделан для ферромагнетиков Fe , Ni и YFeO_3 . Интересное модельное исследование Яснова и Уортиса приводит к тому же выводу. Они рассмотрели анизотропную модель Гейзенберга

$$H = -J \sum_{\langle rr' \rangle} \sum_{\sigma} (\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r'} + \lambda S_r^z S_{r'}^z), \quad (10.5.1)$$

где λ характеризует относительную величину взаимодействия z -компонент спина по сравнению с x - и y -компонентами. Результаты вычисления приведены в табл. 10.5.1. Ясно видно, что значение критических показателей зависит лишь от *знака* λ , другими словами, от общей симметрии системы. Таким образом, γ практически является константой для всех отрицательных значений λ , испытывает скачок при $\lambda = 0$ и снова испытывает скачок, когда значение λ становится положительным.

Мы, следовательно, приходим к мысли о том, что критические показатели должны быть нечувствительными к деталям поведения потенциала взаимодействия и определяются главным образом крупномасштабными свойствами, такими, как размерность системы и симметрия гамильтонiana. Это утверждение, известное под

Таблица 10.5.1

Критические показатели в анизотропной модели Гейзенберга *

Область значений λ	λ	γ	ν
$\lambda < 0$	$-3/2$	1,31	1,33
	-1	1,32	1,34
	$-0,4$	1,32	1,34
	$-0,2$	1,28 (?)	1,31 (?)
$\lambda = 0$	0	1,38	1,40
	0,25	1,19	1,20
$\lambda > 0$	0,83	1,24	1,25
	4	1,23	1,25

* По работе: D. Jasnow, M. Wortis, Phys. Rev., 176, 739 (1968).

названием *гипотезы универсальности*, было впервые ясно сформулировано и использовано Кадановым в 1967 г.

Легко понять интуитивно, что гипотеза универсальности должна быть близка к истине. Действительно, мы знаем из разд. 9.6, что радиус корреляции вблизи критической точки становится чрезвычайно большим по сравнению с радиусом взаимодействия. Поэтому представляется вполне естественным, что «малые» локальные изменения взаимодействий не оказывают влияния на корреляции дальнего порядка. Менее очевидно то обстоятельство, что законы подобия предыдущего раздела могут быть «выведены» из гипотезы универсальности; это было показано Кадановым. Его соображения типичны для физика-теоретика; далекие от строгости, они основаны на весьма глубокой физической интуиции и чрезвычайно привлекательны. Недавно Вильсон улучшил построение Каданова, что естественным образом привело к созданию красивой (хотя все еще не строгой) теории, о чем мы будем говорить в следующих разделах.

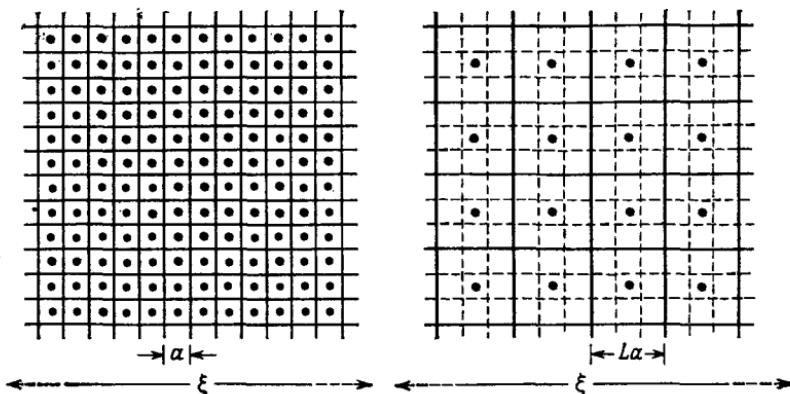
Чтобы войти в суть дела, рассмотрим модель Изинга, определяемую гамильтонианом (10.2.2) и статистической суммой (10.2.3). Ее термодинамические свойства характеризуются свободной энталпийей (энергией Гиббса)

$$G(\theta, h) = -k_B T \ln Z. \quad (10.5.2)$$

Мы выражаем эту функцию (вблизи критической точки) через приведенные переменные $\theta = (T - T_c)/T_c$ и $h = \bar{\mu} \mathcal{J} \theta / k_B T$.

Намагниченность определяется непосредственно как среднее значение спина:

$$M(\theta, h) = \langle s_r \rangle \equiv \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \frac{s_r e^{-\beta H}}{Z}, \quad (10.5.3)$$



Фиг. 10.5.1. Масштабное преобразование проблемы Изинга.

а спин-спиновая корреляционная функция имеет вид

$$\Gamma_2(r; \theta, h) = \langle s_0 s_r \rangle. \quad (10.5.4)$$

Энергетически наиболее выгодны те конфигурации, в которых соседние спины параллельны друг другу и все спины ориентированы в направлении магнитного поля.

Следуя Каданову, рассмотрим теперь проблему, связанную с обсуждаемой. Сгруппируем узлы первоначальной решетки в идентичные блоки, каждый со стороной La , где a — постоянная исходной решетки (фиг. 10.5.1). Таким образом, мы строим новую решетку с той же самой симметрией, как и у исходной, но с постоянной решетки, равной La .

Если мы находимся вблизи критической точки, то длина корреляции ξ , введенная в (9.6.10), намного больше постоянной решетки a ; следовательно, можно найти такое число L , что

$$1 \ll L \ll \frac{\xi}{a}. \quad (10.5.5)$$

Если это так, то каждый индивидуальный блок содержит большое число индивидуальных спинов, которые сильно коррелируют между собой, так как находятся внутри области корреляции: большинство спинов внутри блока направлено преимущественно вверх или вниз (можно представлять себе блок как аналог магнитного домена). Мы можем теперь связать с каждой ячейкой, обозначаемой индексом α , локальный параметр порядка μ_α , который играет ту же самую роль, что и индивидуальный спин s_α . Между блоками, конечно, существуют взаимодействия, приводящие к корреляции. Общая симметрия модели блоков та же самая, что и симметрия первоначальной модели Изинга. Таким образом, если гипотеза универсальности справедлива, то корре-

ляции между μ_α в модели блоков должны иметь такую же структуру, как и корреляции спинов s_r в исходной проблеме. Другими словами, масштабный параметр L следует рассматривать как «несущественную» деталь в гамильтониане. Единственное различие между двумя проблемами может заключаться в *значении* приведенных переменных θ и h . Пусть $\tilde{\theta}$ и \tilde{h} представляют их значения для модели блоков; они связаны с исходными значениями θ и h соотношением, которое, вообще говоря, зависит от L . Так как магнитное поле стремится к нулю, когда $T \rightarrow T_c$, эффективное поле \tilde{h} также должно исчезать; следовательно, в первом приближении

$$\tilde{h} = b(L) h. \quad (10.5.6)$$

Кроме того, в модели блоков критическая точка должна соответствовать тому же значению приведенной температуры, как и в модели узлов; следовательно,

$$\tilde{\theta} = c(L) \theta. \quad (10.5.7)$$

Конкретнее, мы можем предполагать, что коэффициенты $b(L)$ и $c(L)$ имеют простой вид:

$$\begin{aligned} \tilde{h} &= L^x h, \\ \tilde{\theta} &= L^y \theta. \end{aligned} \quad (10.5.8)$$

Теперь мы в состоянии математически сформулировать, что подразумевается под корреляциями с идентичной структурой. Мы требуем (если универсальность имеет место), чтобы среднее от параметра порядка μ_α в модели блоков определяло намагниченность, которая зависела бы от $\tilde{\theta}$ и \tilde{h} так же, как $\langle s_r \rangle$ зависит от θ и h в исходной модели:

$$\langle \mu_\alpha \rangle = M(\tilde{\theta}, \tilde{h}), \quad (10.5.9)$$

где M — та же самая функция, что и в (10.5.3). Подобным же образом

$$\langle \mu_\alpha \mu_0 \rangle = \Gamma_2(\tilde{r}; \tilde{\theta}, \tilde{h}), \quad (10.5.10)$$

где Γ_2 — та же самая функция, что и в (10.5.4). Масштаб расстояния изменяется очевидным образом:

$$\tilde{r} = \frac{r}{L}. \quad (10.5.11)$$

Отметим, что здесь мы ввели очень сильные (и недоказанные) допущения. Очевидно, что гамильтониан модели эффективных блоков не может просто иметь форму (10.2.2) с заменой μ_α на s_r . Тем не менее, утверждает Каданов, если универсальность имеет

место, то различие между точным гамильтонианом и его изинговским «приближением» должно быть несущественным при определении критических свойств.

Чтобы сделать теорию замкнутой, нам необходимо дополнительное соотношение, которое мы получим, вычисляя изменение свободной энталпии при изменении магнитного поля на величину δh . Это изменение должно быть одинаковым в двух проблемах (в соответствии с нашими общими положениями); следовательно,

$$\delta \left(\frac{G}{k_B T} \right) = - \sum_r \langle s_r \rangle \delta h = - \sum_{\alpha} \langle \mu_{\alpha} \rangle \delta \tilde{h}. \quad (10.5.12)$$

Так как нас интересуют крупномасштабные и, следовательно, медленно меняющиеся процессы, мы можем представить сумму по всем узлам решетки в виде суммы по блокам, умноженной на число узлов в одном блоке L^d (d — размерность системы):

$$\sum_r \rightarrow L^d \sum_{\alpha}.$$

Используя также (10.5.8), получаем

$$\sum_{\alpha} L^d \langle s_r \rangle \delta h = \sum_{\alpha} \langle \mu_{\alpha} \rangle L^x \delta h.$$

Это соотношение, в частности, может удовлетворяться, если мы постулируем, что

$$s_r = L^{x-d} \mu_{\alpha}. \quad (10.5.13)$$

Теперь мы можем сделать определенные предсказания. Действительно, используя (10.5.8), (10.5.13), можно представить (10.5.9) в виде

$$L^{d-x} \langle s_r \rangle = M(L^y \theta, L^x h).$$

Сравнивая это выражение с (10.5.3), получаем

$$M(\theta, h) = L^{x-d} M(L^y \theta, L^x h). \quad (10.5.14)$$

Это не что иное, как *соотношение подобия* (скейлинга). Действительно, (10.5.14) выражает тот факт, что M является однородной функцией θ и h . Если мы выберем $L = |\theta|^{-1/y}$, то получим

$$M(\theta, h) = |\theta|^{(d-x)/y} M\left(\frac{\theta}{|\theta|}, h|\theta|^{-x/y}\right).$$

Следовательно, вводя приведенные переменные

$$\begin{aligned} m &= M |\theta|^{(x-d)/y}, \\ h &= h |\theta|^{-x/y}, \end{aligned} \quad (10.5.15)$$

находим, что уравнение состояния имеет универсальную форму

$$m = \varphi_{\pm}(h). \quad (10.5.16)$$

Это уравнение совпадает с уравнением (10.4.28); таким образом, мы установили полное соответствие с феноменологическими законами подобия. Сравнивая (10.5.15) и (10.4.26), мы можем выразить неизвестные индексы x и y через критические показатели β и γ :

$$\frac{x-d}{y} = -\beta,$$

$$-\frac{x}{y} = -\beta - \gamma,$$

или

$$x = d \frac{\beta + \gamma}{2\beta + \gamma}, \quad y = d \frac{1}{2\beta + \gamma}. \quad (10.5.17)$$

Таким образом, все макроскопические критические показатели выражаются через значения каких-либо двух из них, например β и γ . Теперь мы можем продвинуться на один шаг дальше. Используя совершенно аналогичные рассуждения, можно проанализировать двухспиновую корреляционную функцию и получить следующий закон подобия:

$$\Gamma_2(r; \theta, h) = L^{2(x-d)} \Gamma_2(L^{-1}r; L^y \theta, L^x h). \quad (10.5.18)$$

Выбирая снова $L = |\theta|^{-1/y}$, находим

$$\Gamma_2(r; \theta, h) = \theta^{2(d-x)/y} g_{\pm}(|\theta|^{1/y} r; h), \quad (10.5.19)$$

где g_{\pm} — неизвестные функции. С другой стороны, можно выбрать $L = r$; тогда получаем

$$\Gamma_2(r; \theta, h) = r^{2(x-d)} f(r^y \theta, r^x h). \quad (10.5.20)$$

Возвращаясь теперь к обсуждению, проведенному в разд. 9.6, установим связь между микроскопическими и макроскопическими критическими показателями. Из (10.5.19) видно, что масштабный множитель для r при $h = 0$, равный просто длине корреляции, ведет себя как $|\theta|^{1/y}$ при $\theta > 0$ и при $\theta < 0$; сравнивая с (9.6.11), находим

$$v = v' = y^{-1}. \quad (10.5.21)$$

Наконец, положив в (10.5.20) $\theta = h = 0$, получаем, что корреляционная функция ведет себя вблизи критической точки как

$r^{2(x-d)}$; сравнение с (9.6.16) дает

$$-d + 2 - \eta = 2(x - d) \quad (10.5.22)$$

Но x и y выражаются через макроскопические критические показатели; следовательно, мы теперь установили соотношения между микроскопическими и макроскопическими показателями:

$$vd = v'd = 2\beta + \gamma; \quad (10.5.23)$$

кроме того,

$$-d + 2 - \eta = -\frac{2\beta d}{2\beta + \gamma},$$

что совместно с (10.5.23) дает

$$(2 - \eta)v = \gamma, \quad (10.5.24)$$

т. е. неравенство Фишера (10.3.14) теперь превращается в равенство.

Сделаем теперь обзор основных аспектов теории, основанной на гипотезе подобия (скейлинга). Предполагая *ad hoc*, что уравнение состояния определяется однородной функцией, или используя гипотезу универсальности и построение Каданова, мы смогли выразить девять критических показателей $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, v, v'$ только через два из них. Между показателями, следовательно,

Таблица 10.5.2

Проверка вытекающих из законов подобия связей между критическими показателями

Система	$2 - \alpha$	$2 - \alpha'$	$\gamma + 2\beta$	$\gamma' + 2\beta$	$\beta(\delta + 1)$	dv	dv'	$d\gamma/(2 - \eta)$
Классическая Модели (точ- ные решения)	2	2	2	2	2	1,5	1,5	1,5
Изинг, $d=2$	2	2	2	2	2	2	2	2
Сферическая, $d=3$	3		3		3	3		3
Модели (чис- ленные расче- ты)								
Изинг, $d=3$	1,875	1,875	1,876	1,876	1,878	1,914		1,916
Гейзенберг, $d=3, s=1/2$	2	2	2,065		2,070	2,106		2,108
Эксперимент								
CO_2	~ 1,9	1,96		1,82				
Ферромагне- тики (усред- ненные зна- чения)	1,84	1,84	1,99		1,68	1,95		2,06

существуют семь независимых соотношений

$$\begin{aligned}\alpha &= \alpha', \\ \gamma &= \gamma', \\ v &= v', \\ 2 - \alpha &= \gamma + 2\beta, \\ 2 - \alpha &= \beta(\delta + 1), \\ 2 - \alpha &= vd, \\ (2 - \eta)v &= \gamma.\end{aligned}\tag{10.5.25}$$

Для окончательной проверки этих соотношений мы приводим в табл. 10.5.2 значения некоторых комбинаций критических показателей. Если бы соотношения, основанные на гипотезе подобия, были справедливы, то для данной системы все эти числа должны быть равны. Видно, что для точно решаемых моделей (модель Изинга с $d = 2$ и сферическая) все соотношения выполняются точно. Макроскопические соотношения также очень хорошо удовлетворяются для всех модельных систем, но микроскопические соотношения, содержащие размерность d , не согласуются с макроскопическими ни для модели Изинга с $d = 3$, ни для классической теории (в последнем случае радиус взаимодействия бесконечно велик и соображения Каданова неприменимы). Для реальных систем комбинации показателей, конечно, согласуются менее строго. Точность имеющихся экспериментальных данных, возможно, недостаточна для очень тщательной проверки, тем не менее по порядку величин согласие оказывается весьма хорошим.

10.6. Формулировка Вильсона теории Каданова

Предложенное Кадановым теоретическое объяснение законов подобия весьма привлекательно, так как оно освещает главную особенность критического поведения — бесконечную величину радиуса корреляции. Однако детали его вывода не всегда удовлетворительны. Недавно Вильсон предложил новую весьма оригинальную формулировку теории Каданова и показал, как можно более экономно получить законы подобия и принцип универсальности. В то же время его теория проливает новый свет на характер критических явлений, подчеркивая аспекты, которые прежде не использовались. Вильсону удалось совершенно нетривиальным образом обобщить теорию и получить эффективный формализм, позволяющий производить явное вычисление критических показателей. Приступим теперь к изложению идей Вильсона.

Снова будем исходить из статистической суммы для модели Изинга

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp \left(K \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i \right), \quad (10.6.1)$$

где $K = J/k_B T$, $h = \mu \mathcal{H}/k_B T$. Затем определим *класс моделей, зависящих от масштабного параметра L*. Все они определяются статистической суммой типа изинговской (10.6.1), в которой параметры взаимодействия K и h заменены параметрами K_L , h_L , зависящими от L . Построение Каданова дает пример подобного класса, однако мы более не предполагаем, что L является целым числом, и не считаем, что значения L должны быть ограничены неравенством (10.5.5). Напротив, будем предполагать, что L может непрерывно изменяться от нуля до бесконечности.

Теперь, следуя Каданову, *предположим*, что вблизи критической точки все модели этого класса имеют одни и те же термодинамические свойства. Точнее, мы предполагаем, что свободная энталпия в расчете на один спин одинакова для всех систем данного класса. Поскольку L представляет собой масштаб длины, это означает, что

$$G(K, h) = L^{-d} G(K_L, h_L). \quad (10.6.2)$$

(Здесь удобно вместо температуры T или θ использовать параметр K , пропорциональный обратной температуре.) С этим предположением связан тот факт, что длина корреляции $\xi(K, h)$ также может быть подвергнута масштабному преобразованию

$$\xi(K, h) = L \xi(K_L, h_L). \quad (10.6.3)$$

Чтобы замкнуть теорию, нам требуются выражения для K_L и h_L как функции L . Каданов их угадал интуитивно [см. формулы (10.5.8)]. Особенность теории Вильсона состоит в том, что вместо угадывания функций в ней выводятся дифференциальные уравнения для них. Рассуждения Вильсона сводятся к следующему: чтобы перейти от K_L и h_L к K_{2L} и h_{2L} в соответствии с представлениями Каданова, мы должны просто составить новый блок, соединяя 2^d блоков вместе. Относительное изменение, вносимое таким процессом, не должно зависеть от абсолютной длины исходных блоков. Другими словами, величина K_{2L} может зависеть лишь от K_L и h_L , но не может явно зависеть от L . [Легко проверить, что выбор Каданова (10.5.8) действительно удовлетворяет этому критерию, так как $h_{2L} = 2^d L^d h = 2^d h_L$.] Если повторить рассуждение для бесконечно малого изменения масштаба $L \rightarrow (1 + \delta)L$, то соответствующее изменение K_L будет равно

$$K_{L+\delta L} - K_L = \delta L \left(\frac{dK_L}{dL} \right) + \dots \equiv \delta u.$$

Наше допущение тогда состоит в постулировании того, что u зависит лишь от K_L и h_L , но не зависит явно от L . Мы можем даже предполагать, что u зависит от поля только через посредство h_L^2 , поскольку задача симметрична по отношению к изменению знака h_L . Таким образом, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{dK_L}{dL} = \frac{1}{L} u(K_L, h_L^2) \quad (10.6.4)$$

и аналогично

$$\frac{dh_L}{dL} = \frac{1}{L} h_L v(K_L, h_L^2). \quad (10.6.5)$$

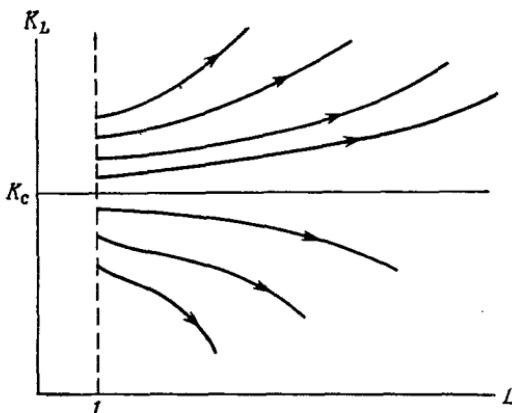
Можно считать, что эти два уравнения определяют группу масштабных преобразований (аналогичных группе трансляций или группе движений в классической механике). Они получили название *уравнений ренормализационной группы* (или кратко РГ-уравнений)¹⁾. Эти уравнения совместно с (10.6.2) и (10.6.3) играют ключевую роль в теории Вильсона. Чтобы теорию можно было использовать, допустим, что u и v являются аналитическими функциями K_L , h_L^2 даже в критической точке. Одно из прекрасных качеств теории заключается в том, что она позволяет показать, каким образом система дифференциальных уравнений с аналитическими коэффициентами может совершенно естественно приводить к критическим сингулярностям.

Начнем наше рассмотрение с исходной системы (т. е. $L = 1$), находящейся несколько выше критической точки, т. е. при $K < K_c$, $h \geq 0$ (напомним, что величина K обратно пропорциональна температуре). Затем увеличим масштабный фактор L . Из (10.6.3) следует, что корреляционная длина $\xi_L \equiv \xi(K_L, h_L)$ должна уменьшаться, так как произведение $L \xi_L$ является константой, не зависящей от L . Уменьшение длины корреляции означает, что мы удаляемся от критической точки. Это говорит о том, что величина K_L , которая первоначально была меньше K_c , еще более уменьшается.

Рассмотрим теперь такое начальное условие, при котором система находится немного ниже критической точки: $K \geq K_c$. Из (10.6.3) снова следует, что, когда мы увеличиваем L , корреляционная длина уменьшается, и мы удаляемся от критической точки. Это может происходить лишь в том случае, если K_L , увеличиваясь, все сильнее отклоняется от K_c .

Предположим теперь, что мы начинаем в точности с *kritической* точки $K = K_c$, $h = 0$. В этом случае по определению $\xi(K_c, 0) = \infty$. Если теперь увеличивать L , то правую часть (10.6.3)

¹⁾ Название заимствовано из квантовой теории поля, где имеются аналогичные группы. Мы не будем, однако, придавать большое значение этой аналогии.



Фиг. 10.6.1. Решения РГ-уравнений (10.6.4), (10.6.5) для $h_L = 0$.

можно сделать бесконечной, лишь положив $\xi(K_L, h_L) = \infty$ для всех (конечных) значений L . Это означает, что решением РГ-уравнений для начального значения $K = K_c$, $h = 0$ являются $K_L = K_c$, $h_L = 0$ при любых значениях L . Заметим, что $h_L = 0$ автоматически является стационарным решением уравнения (10.6.5); для того чтобы значение $K_L = K_c$ удовлетворяло уравнению (10.6.4), должно выполняться условие

$$u(K_c, 0) = 0. \quad (10.6.6)$$

[Подводя итоги, можно сказать, что если система имеет «начальную температуру» K (и для простоты $h = 0$), то увеличение масштаба обязательно приводит к удалению от критической точки независимо от начального значения. Исключением является случай $K = K_c$, когда в системе сохраняется критическое значение температуры при любых значениях масштабного фактора (фиг. 10.6.1). Таким образом, критическая точка является *неустойчивой неподвижной точкой* РГ-уравнений (подобной вершине холма). Эта картина также показывает, как совершенно невинная аналитическая система дифференциальных уравнений может привести к разрыву. Если мы рассмотрим две системы, находящиеся в исходном состоянии очень близко друг к другу по одну сторону от K_c , то они будут оставаться вблизи друг друга при всех значениях L ; если, однако, первоначально они находились вблизи друг от друга, но по разные стороны от K_c , то они будут удаляться друг от друга. Точка K_c , следовательно, является сингулярной точкой дифференциальных уравнений.]

Определив критическую точку, мы можем приближенно решить РГ-уравнения. Первый метод заключается в линеаризации отно-

сительно критической точки. Уравнения тогда принимают вид

$$\begin{aligned}\frac{dK_L}{dL} &= \frac{1}{L} (K_L - K_c) y, \\ \frac{dh_L}{dL} &= \frac{1}{L} h_L x,\end{aligned}\quad (10.6.7)$$

где

$$\begin{aligned}y &= \frac{\partial u}{\partial K} (K_c, 0), \\ x &= v (K_c, 0).\end{aligned}\quad (10.6.8)$$

Эти числа конечны, так как по предположению u и v аналитичны в критической точке.

Написанные простые уравнения имеют решение

$$\begin{aligned}\varepsilon_L &= \varepsilon L^y, \\ h_L &= h L^x,\end{aligned}$$

соответствующее условию $K_L = K$, $h_L = h$ для $L = 1$. Здесь $\varepsilon_L = K_c - K_L$, $\varepsilon = K_c - K$. (Для простоты мы рассматриваем лишь случай $\varepsilon > 0$, $h > 0$.) Возьмем теперь произвольное значение K_L , скажем $K_L = K_c/2$, и вычислим значение L , скажем \bar{L} , при котором достигается указанное значение K_L :

$$\bar{L} = \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{1/y}. \quad (10.6.9)$$

Тогда h_L имеет следующее значение:

$$h_{\bar{L}} = h \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{x/y}. \quad (10.6.10)$$

Свободная энталпия (энергия Гиббса) и корреляционная длина тогда задаются выражениями (10.6.2), (10.6.3):

$$\begin{aligned}G(K, h) &= \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{-d/y} G \left[\frac{K_c}{2}, h \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{x/y} \right], \\ \xi(K, h) &= \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{1/y} \xi \left[\frac{K_c}{2}, h \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{x/y} \right].\end{aligned}\quad (10.6.11)$$

Отметим, что для $T \approx T_c$ величина ε пропорциональна введенной ранее величине θ . Следовательно, выражения (10.6.11) можно представить в виде

$$\begin{aligned}G(\theta, h) &= \theta^{d/y} \psi(h\theta^{-x/y}), \\ \xi(\theta, h) &= \theta^{-1/y} \zeta(h, \theta^{-x/y}),\end{aligned}\quad (10.6.12)$$

где ψ и ζ — универсальные функции, форма которых получается из (10.6.11). Легко показать, что выражения (10.6.12) эквива-

лентны уравнениям подобия Каданова (10.5.16), (10.5.19), причем x и y связаны с критическими показателями точно так же, как в выражениях (10.5.17).

Прежде чем завершить обсуждение, кратко рассмотрим несколько более общую проблему, в которой свободная энталпия и корреляционная длина зависят также от третьего параметра гамильтониана q . Таким параметром может быть одна из «несущественных» переменных Каданова (например, отношение параметров взаимодействия со следующим после ближайшего соседа к взаимодействию с ближайшим соседом). Формулы (10.6.2), (10.6.3) теперь заменяются такими:

$$G(K, h, q) = L^{-d} G(K_L, h_L, q_L), \quad (10.6.13a)$$

$$\xi(K, h, q) = L \xi(K_L, h_L, q_L). \quad (10.6.13b)$$

Обобщая проведенные выше рассуждения, можно записать систему из трех РГ-уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dK_L}{dL} &= \frac{1}{L} u(K_L, q_L, h_L^2), \\ \frac{dq_L}{dL} &= \frac{1}{L} w(K_L, q_L, h_L^2), \\ \frac{dh_L}{dL} &= \frac{1}{L} h_L v(K_L, q_L, h_L^2). \end{aligned} \quad (10.6.14)$$

Так как мы имеем дополнительную переменную q , теперь вместо единственной точки существует линия критических точек, определяемая уравнением $\xi(K_c, q, 0) = \infty$; каждому значению q соответствует критическая температура $K_c(q)$. И опять, если начальное значение K, q, h лежит на критической линии [$K = K_c(q), h = 0$], решение должно оставаться на критической линии при всех L : [$K_L = K_c(q_L), h_L = 0$]. Уравнение для q_L тогда сводится к следующему:

$$\frac{dq_L}{dL} = \frac{1}{L} w_c(q_L), \quad (10.6.15)$$

где $w_c(q_L) = w[K_c(q_L), q_L, 0]$. Это уравнение позволяет предсказать поведение q_L при $L \rightarrow \infty$; значение q_L может стремиться к пределу $q_L \rightarrow q_c$, или неограниченно возрастать, или осциллировать. Допустим, что реализуется первая возможность. Пусть $K_c(q_c) \equiv K_c$. Если первоначально $K = K_c, q = q_c, h = 0$, то при любых значениях масштабного фактора $K_L = K_c, q_L = q_c, h_L = 0$, т. е. мы имеем (*неподвижную*) точку для целой группы.

Обсудим теперь снова поведение решений в окрестности неподвижной точки, где уравнения сводятся к следующим:

$$\begin{aligned} L \frac{dK_L}{dL} &= y_{11}(K_L - K_c) + y_{12}(q_L - q_c), \\ L \frac{dq_L}{dL} &= y_{21}(K_L - K_c) + y_{22}(q_L - q_c), \\ L \frac{dh_L}{dL} &= xh_L. \end{aligned} \quad (10.6.16)$$

Так как третье уравнение не связано с первыми двумя, мы можем обсуждать их независимо. Первые два уравнения обладают в общем случае двумя линейно независимыми решениями:

$$K_L - K_c = L^y, \quad q_L - q_c = r_y L^y, \quad (10.6.17a)$$

$$K_L - K_c = L^z, \quad q_L - q_c = r_z L^z. \quad (10.6.17b)$$

Следовательно, общее решение является их линейной комбинацией:

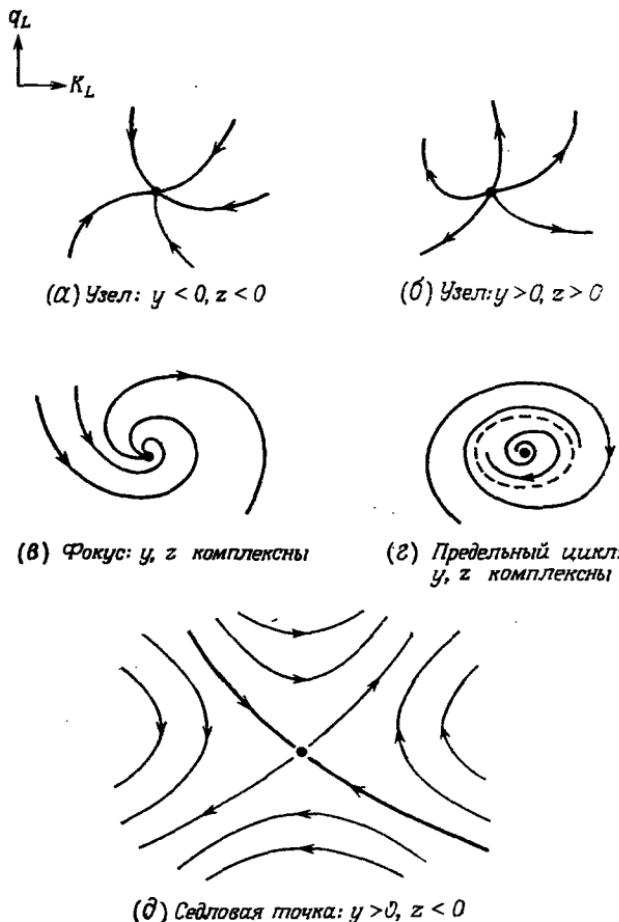
$$\begin{aligned} K_L &= K_c - \varepsilon L^y + \eta L^z, \\ q_L &= q_c - \varepsilon r_y L^y + \eta r_z L^z, \\ h_L &= h L^x, \end{aligned} \quad (10.6.18)$$

где ε и η зависят от начальных ($h = 1$) значений:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{r_z(K - K_c) - (q - q_c)}{r_y - r_z}, \\ \eta &= \frac{r_y(K - K_c) - (q - q_c)}{r_y - r_z}. \end{aligned} \quad (10.6.19)$$

Положим сначала $h = h_L = 0$. В теории дифференциальных уравнений принято представлять решения траекториями в плоскости (K, q) ; эти траектории ориентированы в направлении возрастания L . Природа сингулярных неподвижных точек зависит от значений параметров y и z . Некоторые из возможных случаев представлены на фиг. 10.6.2.

Покажем теперь, что только один из них согласуется с нашей картиной. Действительно, заметим сначала, что если первоначально $K = K_c(q)$, то $K_L \rightarrow K_c$, $q_L \rightarrow q_c$ при $L \rightarrow \infty$, как говорилось выше. Такое поведение исключает случаи (б) и (г) на фиг. 10.6.2, так как там нет ни одной траектории, оканчивающейся в сингулярной точке. С другой стороны, из формулы (10.6.13б) следует, что, если первоначально $K \neq K_c(q)$, то при увеличении L мы должны удаляться от критической линии. Это условие исключает случаи (а) и (е), в которых все траектории в конце концов сходятся в критической точке. Таким образом, остается сингулярность типа седловой точки. В этом случае неподвижная точка



Фиг. 10.6.2. Различные типы неподвижных точек РГ-уравнений.

может быть достигнута лишь при условии, что начальное состояние системы находится на единственной траектории, изображенной жирной линией. Следовательно, эту траекторию следует отождествить с критической линией $K = K_c(q)$. Отметим, что точка равновесия будет достигнута независимо от начального значения q — параметр q действительно оказывается «несущественной переменной». Таким образом, мы показали, что «нормальное критическое поведение» может быть описано лишь системой РГ-уравнений, обладающих неподвижной точкой типа седловой. Это означает, что $y > 0, z < 0$.

Возвратимся теперь к решению системы (10.6.18). Будем поступать так же, как и прежде, т. е. исходить из значений K ,

q , лежащих вблизи критической линии, и вычислять значение \bar{L} , при котором значение $K_{\bar{L}}$ заведомо велико. Член, пропорциональный η , в первых двух уравнениях (10.6.18) очень мал, поскольку $z < 0$; им, следовательно, можно пренебречь. Тогда аналогично (10.6.9) находим

$$\bar{L} = \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{1/y}.$$

Для этого значения L имеем

$$\begin{aligned} q_{\bar{L}} &= q_c - r_y \left(\frac{K_c}{2} \right), \\ h_{\bar{L}} &= h \left(\frac{K_c}{2\varepsilon} \right)^{x/y}. \end{aligned} \quad (10.6.20)$$

Отметим две важные особенности. Величина $q_{\bar{L}}$ является *константой*, не зависящей от ε , q или h ; кроме того, зависимость $h_{\bar{L}}$ от h и ε совпадает с (10.6.10). Следовательно, подставляя $K_L = K_c/2$ и выражения (10.6.20) в формулы (10.6.13), получаем уравнения *того же самого вида*, как и (10.6.12); единственное различие заключается в форме функций ψ и ξ . Критические показатели и соотношения между ними не меняются в зависимости от того, содержит гамильтониан параметр q или нет. Таким образом, мы получили *не только законы подобия, но также и принцип универсальности как прямые следствия уравнений ренормализационной группы*.

10.7. Уравнения ренормализационной группы и статистическая сумма

Привлекательность первой работы Вильсона заключается в том, что она открыла совершенно новый путь в теории критических явлений (и, возможно, также и в других областях). Она четко показывает, из каких допущений следует то или иное свойство. В этом отношении весьма неожиданным оказался тот результат, что законы подобия лишь весьма слабо связаны с гамильтонианом. Было установлено, что они отражают внутренние характеристики РГ-уравнений. Эти уравнения не описывают свойства данного гамильтониана: они лишь говорят о том, как мы связываем два гамильтониана внутри бесконечного класса. Окончательные результаты первой работы Вильсона, конечно, не отличаются от результатов Каданова. Вильсон показал, что, если сделать следующие предположения:

1) допустить существование класса зависящих от L гамильтонианов типа Изинга, характеризуемых двумя (или тремя) параметрами взаимодействия K_L , h_L (и, возможно, q_L);

2) считать справедливыми формулы Каданова (10.6.2), (10.6.3) или (10.6.13) и следующее определение критической точки: $\xi(K_c, 0) = \infty$ [или $\xi(K_c(q), q, 0) = \infty$];

3) допустить существование системы РГ-уравнений (10.6.4), (10.6.5) [или (10.6.14)], которые определяют структуру класса гамильтонианов, устанавливая связь между любыми двумя членами класса, то результаты Каданова непосредственно вытекают из решения РГ-уравнений без какого-либо использования интуитивного, но грубого представления о блоках, состоящих из изинговских спинов.

В своей второй работе Вильсон подошел к проблеме критических явлений с более фундаментальной точки зрения. Проблемы, изученные им здесь, могут быть сформулированы следующим образом:

A. Можно ли определить процесс масштабного L -преобразования, связанного со структурой статистической суммы (а не с искусственным внешним построением, подобным модели блоков Каданова)?

B. Можно ли найти класс гамильтонианов, которые, будучи определены в каком-то смысле точно, инвариантны по отношению к этим преобразованиям?

C. Если этот класс существует, то должна существовать возможность вывести (а не постулировать) РГ-уравнения, связывающие члены класса друг с другом.

D. Эти уравнения должны допускать не только вывод соотношений подобия, но даже и вычисление точных значений критических показателей.

Чтобы выполнить эту широко задуманную программу, Вильсон снова рассмотрел систему спинов. Однако оказалось, что простая модель Изинга недостаточно гибка (т. е. не содержит достаточного числа параметров) для того, чтобы удовлетворить всем условиям; для таких исследований требуется более общая модель. Прежде всего было введено предположение, что индивидуальные спины могут принимать любые действительные значения, заключенные между $-\infty$ и $+\infty$ (вместо всего двух значений -1 и $+1$). Кроме того, дискретная решетка была заменена идеализированным непрерывным распределением спинов по всему пространству. Такое приближение должно быть допустимым для явлений дальнего порядка, захватывающих большое число решеточных узлов, что, очевидно, и имеет место в случае критических явлений. Следовательно, вместо счетного набора динамических переменных s_r , нумеруемых дискретными радиус-векторами узлов решетки r , мы имеем теперь непрерывный набор спиновых переменных, которые задаются в каждой точке пространства, т. е. система описывается *спиновым полем* $s(x)$. Поле $s(x)$, как и любую

функцию x , можно разложить в ряд по соответствующему ортогональному базису функций $\psi_n(x)$, вид которых несуществен для наших рассуждений. Здесь n представляет собой набор индексов, необходимых для полного определения базиса; будем обозначать один из них через l и выписывать его отдельно: $n \equiv (m, l)$; индекс l будет определен ниже. Разложение $s(x)$ имеет тогда следующий вид:

$$s(x) = \sum_m \sum_{l=0}^{\infty} \psi_{ml}(x) s_{ml}. \quad (10.7.1)$$

Выберем в качестве динамических переменных, описывающих систему, набор чисел s_{ml} . При обсуждении вопросов, связанных с пределами и масштабами длин, всегда естественно перейти к фурье-представлению. Поэтому, вводя определение

$$\begin{aligned} \sigma(k) &= \int d^d x e^{ik \cdot x} s(x), \\ \phi_{ml}(k) &= \int d^d x e^{ik \cdot x} \psi_{ml}(x), \end{aligned} \quad (10.7.2)$$

преобразуем (10.7.1) к виду

$$\sigma(k) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ \sum_m \phi_{ml}(k) s_{ml} \right\}, \quad (10.7.3)$$

где $\sigma_l(k)$ определяется выражением в скобках. Обратное соотношение имеет вид

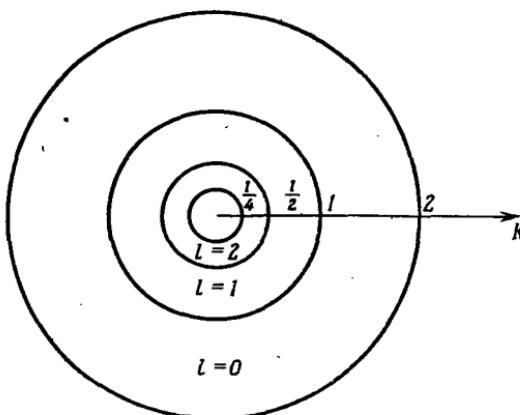
$$s(x) = \sum_{l=0}^{\infty} s_l(x) = \sum_{l=0}^{\infty} (2\pi)^{-d} \int dk e^{-ik \cdot x} \sigma_l(k). \quad (10.7.4)$$

На этом этапе Вильсон вводит классификацию различных вкладов в поле $s(x)$ в соответствии с их пространственными масштабами. Как известно, фурье-компоненты с волновым вектором k описывают такую величину, область изменений которой в координатном пространстве имеет порядок $2\pi/k$. Разделим теперь k -пространство на ячейки; для этого построим бесконечную последовательность концентрических сфер с центром в начале координат. Первая сфера имеет радиус $k = 2$, вторая $k = 1$, третья $k = 1/2, \dots$, l -я — радиус $k = 2^{-(l-2)}$ (фиг. 10.7.1).

Таким образом, мы определили последовательность сферических оболочек, которые нумеруем индексом l ; при этом l -я оболочка содержит все волновые векторы, длины которых $|k| \equiv k$ удовлетворяют следующему ограничению:

$$l\text{-я оболочка: } 2^{-l} \leq k \leq 2 \cdot 2^{-l}. \quad (10.7.5)$$

Постараемся теперь связать индекс l , введенный ранее, с l -й оболочкой. Чтобы сделать это, предположим, что в первом прибли-



Фиг. 10.7.1. Разделение k -пространства на оболочки.

жении собственная функция $\phi_{ml}(k)$ для k внутри l -й оболочки очень близка к константе, не зависящей от k и m (но зависящей от l), и равна нулю для k вне оболочки. Таким образом, в разложении (10.7.3) каждый член $\sigma_l(k)$ соответствует определенной области k , задаваемой формулой (10.7.5)¹). Обратно, в формуле (10.7.4) каждый член $s_l(x)$ описывает вклады, заметные только в области пространства координат, заключенной между 2^{l-1} и 2^l .

После этих предварительных замечаний перейдем к главной проблеме. Мы, однако, не будем детально следовать сложным вычислениям Вильсона, а проиллюстрируем его идеи на тривиально простом, но поучительном примере.

Рассмотрим воображаемую спиновую систему, описанную в терминах введенных ранее спиновых переменных следующим гамильтонианом:

$$\beta H^{(0)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_m r s_{ml}^2. \quad (10.7.6)$$

Мы хотим вычислить соответствующую статистическую сумму $Z^{(0)}$. Так как степени свободы не взаимодействуют между собой, статистическая сумма факторизуется:

$$Z^{(0)} = \prod_{l=0}^{\infty} \prod_m \int_{-\infty}^{\infty} ds_{ml} \exp(-rs_{ml}^2). \quad (10.7.7)$$

Теперь проинтегрируем сначала по всем s_{ml} с $l=0$.

¹⁾ Это означает также, что $\sigma(k) = 0$ для $k > 2$. Такой результат представляется разумным, так как большие волновые числа соответствуют малым пространственным масштабам, которые несущественны в континуальном приближении.

В данном случае интегрирование выполняется тривиально:

$$Z^{(0)} = \left\{ \prod_{l=1}^{\infty} \prod_m \int_{-\infty}^{\infty} ds_{ml} \exp(-rs_{ml}^2) \right\} \prod_{m'} \int_{-\infty}^{\infty} ds_{m'0} \exp(-rs_{m'0}^2) = I_0 Z^{(1)}, \quad (10.7.8)$$

где

$$I_0 = \prod_m \left(\frac{\pi}{r} \right)^{1/2}$$

и

$$Z^{(1)} = \prod_{l=1}^{\infty} \prod_m \int_{-\infty}^{\infty} ds_{ml} \exp(-rs_{ml}^2). \quad (10.7.9)$$

Эта величина очень похожа на $Z^{(0)}$, отличаясь лишь отсутствием множителей, соответствующих $l = 0$. Другими словами, $Z^{(1)}$ является статистической суммой для гамильтониана, который не содержит мелкомасштабных вкладов нулевой оболочки. Однако если мы определим новые полевые переменные посредством масштабного преобразования

$$s_{ml} = \alpha s'_{m,l-1}, \quad (10.7.10)$$

где индекс α остается пока неопределенным, то статистическая сумма примет вид

$$Z^{(1)} = \prod_{l=0}^{\infty} \prod_m \alpha \int_{-\infty}^{\infty} ds'_{ml} \exp(-r\alpha^2 s'^2_{ml}). \quad (10.7.11)$$

Следовательно, с точностью до постоянного множителя $Z^{(1)}$ имеет такой же вид, как и $Z^{(0)}$, с той лишь разницей, что «константа взаимодействия» r заменяется на $\alpha^2 r$. Другими словами, «частичную» статистическую сумму $Z^{(1)}$ можно представить как истинную статистическую сумму

$$Z^{(1)} = \prod_{l=0}^{\infty} \prod_m \int ds_{ml} \exp(-\beta H^{(1)}), \quad (10.7.12)$$

соответствующую эффективному гамильтониану $H^{(1)}$; последний имеет тот же вид, что и $H^{(0)}$, за исключением значения параметра r :

$$H^{(1)}(r) = H^{(0)}(\alpha^2 r). \quad (10.7.13)$$

Такой процесс изменения масштабов можно продолжать до бесконечности; после s_{m0} выполняют интегрирование по s_{m1}, s_{m2}

и т. д. На каждом этапе остающийся эффективный гамильтониан можно привести к виду, использовавшемуся на предыдущем этапе:

$$H^{(l+1)}(r_l) = H^{(1)}(r_{l+1}), \quad (10.7.14)$$

где r_{l+1} и r_l связаны следующим образом:

$$r_{l+1} = \alpha_l^2 r_l. \quad (10.7.15)$$

В этой схеме вычисление статистической суммы сводится к вычислениям, которые были выполнены на первом этапе, и к решению рекуррентных соотношений (10.7.15), определяющих эффективный параметр r_l как функцию l .

Процесс перехода от $H^{(l)}$ к $H^{(l+1)}$ очень похож на построение блоков Каданова; по сути он представляет собой удвоение масштабов длины, подобно тому как в построении Каданова происходило удвоение стороны блока. Инвариантность формы гамильтониана соответствует допущению Каданова о том, что гамильтониан в модели блоков имеет такую же изинговскую форму, как и исходный гамильтониан, но с измененными параметрами. Уравнение (10.7.15), которое связывает друг с другом параметры гамильтонианов с измененными масштабами, играет такую же роль, как и уравнение ренормализационной группы (10.6.4). Единственное несущественное отличие заключается в том, что (10.7.15) представляет собой уравнение в конечных разностях (рекуррентное соотношение), а не дифференциальное уравнение.

Следует подчеркнуть, однако, что процедура изменения масштаба, т. е. переход от l к $l + 1$, не навязана искусственно извне, а тесно связана со структурой статистической суммы.

Процедура Вильсона в точности совпадает с описанной выше, однако он исходит из более интересного гамильтониана, который моделирует взаимодействия между спинами. Модель Изинга можно рассматривать как первую очевидную догадку относительно гамильтониана такого типа, однако, как вскоре выяснилось, она не обладает свойством инвариантности по отношению к масштабному преобразованию (которое было постулировано Кадановым). Можно поэтому попытаться модифицировать эту модель, вводя дополнительные члены, и, следовательно, дополнительные параметры взаимодействия, которые имеют такой же смысл, как и параметр q в разд. 10.6. В конечном итоге использованная Вильсоном добавка в форме (неизвестного) функционала от спинового поля $Q[s(x)]$ эквивалентна введению бесконечного числа дополнительных параметров взаимодействия. Роль этого дополнительного функционала состоит в подавлении больших флуктуаций спиновых переменных [такие флуктуации становятся возможными в модели, в которой на величину $s(x)$ не налагаются ограничения].

Гамильтониан Вильсона, таким образом, имеет вид¹⁾

$$\beta H^{(0)} = \frac{1}{2} \int dx [\nabla s(x)] \cdot [\nabla s(x)] + \int dx Q[s(x)]. \quad (10.7.16)$$

Подобный гамильтониан использовался ранее Ландау и Гинзбургом для иных целей.

Далее Вильсон приступает к выполнению указанной выше программы, однако теперь статистическая сумма уже не факторизуется. Поэтому большая часть второй работы Вильсона посвящена анализу порядка величины членов взаимодействия с целью нахождения приближений, позволяющих решить проблему. Сделанные приближения не всегда представляются особенно ясными; мы не будем рассматривать подробно эту часть работы. Достаточно лишь привести окончательный результат. Частичную статистическую сумму на l -м этапе снова можно записать через эффективный гамильтониан, который имеет ту же форму, что и $H^{(0)}$:

$$H^{(l)} = \frac{1}{2} \int dx \{ [\nabla s_l(x)] \cdot [\nabla s_l(x)] + Q_l[s_l(x)] \}. \quad (10.7.17)$$

Функция Q_l , однако, различна на разных этапах; она получается путем решения рекуррентного уравнения [аналогичного уравнению (10.7.15)]

$$Q_{l+1}(y) = -2^d \ln \frac{I_l(2^{1-d/2}y)}{I_l(0)}, \quad (10.7.18)$$

где I_l является функционалом от Q_l :

$$I_l(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left[-y^2 - \frac{1}{2} Q_l(y+z) - \frac{1}{2} Q_l(-y+z) \right]. \quad (10.7.19)$$

Уравнения (10.7.18) и (10.7.19) представляют собой РГ-уравнения для нашей проблемы. Мы снова подчеркиваем тот факт, что эти уравнения были выведены (хотя бы даже и приближенно), а не постулированы, как в разд. 10.6. Получив эти уравнения, мы можем просто возвратиться к разд. 10.6 и перевести результаты, полу-

¹⁾ Для установления связи с моделью Изинга заметим, что первый член выражения (10.7.16) в фурье-представлении имеет вид $\int dk k^2 \sigma(k) \sigma(-k)$ (для простоты рассматривается одномерный случай). С другой стороны, в результате фурье-преобразования дискретного члена изинговского типа $\sum_n (-s_n s_{n+1} + s_n^2)$ получается член $\int dk (1 - \cos k) \sigma(k) \sigma(-k)$. Когда существенны лишь малые значения k , этот член принимает вид $(1/2) \int dk k^2 \sigma(k) \sigma(-k)$, чем и устанавливается связь с (10.7.16).

ченные там, на язык конечных (а не бесконечно малых) масштабных преобразований.

В предыдущем разделе указывалось, что критическая точка (если она существует) может быть отождествлена с неподвижной точкой РГ-уравнений. Следовательно, критическая точка соответствует не зависящему от l решению уравнения (10.7.18): $Q_l(y) = Q_c(y)$.

Следующий шаг в разд. 10.6 заключался в изучении линеаризованных РГ-уравнений. Соответствующая процедура здесь состоит в предположении, что разность $Q_l(z) - Q_c(z)$ повсюду мала; тогда разность $Q_{l+1}(z) - Q_c(z)$ приближенно должна быть линейным функционалом от $Q_l(z) - Q_c(z)$:

$$Q_{l+1}(z) - Q_c(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dy T(z, y) [Q_l(y) - Q_c(y)], \quad (10.7.20)$$

где ядро $T(z, y)$ получается путем разложения правой части выражения (10.7.17) в ряд до первого члена по $Q_l - Q_c$; сейчас нам не понадобится явное выражение для него. Мы можем искать решение этого уравнения в виде

$$Q_l(z) - Q_c(z) = 2^{lY} q(z). \quad (10.7.21)$$

[Оно соответствует решениям (10.6.17) с $L = 2^l$.] Подстановка выражения (10.7.21) в (10.7.20) показывает, что константа Y является собственным значением, а функция $q(z)$ — собственной функцией ядра T :

$$e^{2Y} q(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dy T(z, y) q(y). \quad (10.7.22)$$

Как мы видели в разд. 10.6, собственные значения связаны с критическими показателями. Это справедливо и в данной задаче. Однако теперь можно пойти дальше. Действительно, данный метод не основывается на исходном постулате (10.6.2), (10.6.3) относительно формы свободной энталпии и корреляционной длины — он был разработан с целью явного вычисления статистической суммы. Этот метод легко обобщить на вычисление двухспиновой корреляционной функции. Такое вычисление позволяет получать выражения для микроскопических критических показателей η и v , а также показателя γ для восприимчивости. В результате вычислений (которые мы не будем приводить), как и ожидалось, получается связь между критическими показателями и собственными значениями Y :

$$\gamma = \frac{2}{Y_M}, \quad v = \frac{1}{Y_M}, \quad \eta = 0, \quad (10.7.23)$$

где V_m — наибольшее собственное значение в (10.7.22). Более того, должно удовлетворяться другое важное условие. Может случиться, что РГ-уравнение (10.7.18) имеет более чем одну неподвижную точку. В этом случае следует убедиться, что линеаризация производится относительно неподвижной точки седлового типа, так как только она одна может быть отождествлена с критической точкой (см. разд. 10.6 и фиг. 10.6.2). Роль этого условия выяснится в разд. 10.8.

Результат $\eta = 0$ может показаться удивительным. На самом деле он представляет собой результат приближений, сделанных при выводе РГ-уравнений; этот вопрос будет более подробно обсуждаться в следующем разделе. Можно также отметить, что значения (10.7.23) автоматически удовлетворяют соотношениям подобия (10.5.24).

Для завершения программы на данном этапе требуется решить две задачи:

1) Чтобы определить критическую точку, необходимо найти неподвижную точку РГ-уравнения (10.7.18) (и убедиться, что она седлового типа).

2) Чтобы вычислить критические показатели, необходимо найти наибольшее собственное значение РГ-уравнения, линеаризованного относительно седловой неподвижной точки.

10.8. Размерность как непрерывный параметр

Решение сильно нелинейного РГ-уравнения, очевидно, представляет собой весьма сложную задачу. Чтобы составить некоторое представление о его решении, которое желательно получить в аналитической форме, мы должны разработать некоторую приближенную процедуру. В своей второй работе Вильсон ввел такую процедуру, а также опубликовал результаты численного решения своего уравнения. Однако наиболее эффективный метод, предложенный Вильсоном и Фишером, описан в третьей работе из этой серии. В результате теория стала столь простой, что мы можем подробно изложить ее здесь.

Чтобы решить РГ-уравнения (10.7.18), (10.7.19), мы должны сначала определить начальное условие. Выберем его в простом, но нетривиальном виде:

$$Q_0(y) = r_0 y^2 + u_0 y^4, \quad (10.8.1)$$

где следует брать $u_0 \geqslant 0$, чтобы обеспечить сходимость. Затем предположим, что в задаче есть *малый параметр* ε ; пока мы не определяем его природу. Примем, что r_0 и u_0 по крайней мере линейны по ε :

$$r_0 = O(\varepsilon), \quad u_0 = O(\varepsilon). \quad (10.8.2)$$

Попытаемся теперь найти решение рекуррентного уравнения в виде

$$Q_l(y) = r_l y^2 + u_l y^4 + O(\varepsilon^3), \quad (10.8.3)$$

снова предполагая, что

$$r_l = O(\varepsilon), \quad u_l = O(\varepsilon) \quad \text{для всех } l. \quad (10.8.4)$$

Если форма решения выбрана правильно, то проблема сразу сильно упрощается: вместо произвольной функции $Q_l(y)$ нам требуется вычислить в первом порядке по ε два параметра r_l и u_l .

Начнем с подстановки выражения (10.8.3) в (10.7.19), разложим подынтегральное выражение до второго порядка по ε и явно проинтегрируем выражения типа гауссовых функций:

$$\begin{aligned} I_l(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left\{ -y^2 - \frac{1}{2} [r_l(y+z)^2 + u_l(y+z)^4] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} [r_l(z-y)^2 + u_l(z-y)^4] \right\} = \\ &= \exp(-r_l z^2 - u_l z^4) \int dy \exp[-(1+r_l)y^2 - 6u_l y^2 z^2 - u_l y^4] \approx \\ &\approx \exp(-r_l z^2 - u_l z^4) \int dy \exp[-(1+r_l)y^2] \times \\ &\quad \times \left[1 - u_l(6y^2 z^2 + y^4) + \frac{1}{2} u_l^2 (6y^2 z^2 + y^4)^2 + \dots \right] = \\ &= \exp(-r_l z^2 - u_l z^4) \left(\frac{\pi}{1+r_l} \right)^{1/2} \left\{ 1 - u_l \left[3z^2(1+r_l)^{-1} + \frac{3}{4}(1+r_l)^{-2} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} u_l^2 \left[27z^4(1+r_l)^{-2} + \left(\frac{45}{2} \right) z^2(1+r_l)^{-3} + \left(\frac{105}{16} \right)(1+r_l)^{-4} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10.8.5)$$

Теперь подставим этот результат в правую часть выражения (10.7.18):

$$\begin{aligned} Q_{l+1}(z) &= -2^d \{(-r_l 2^{2-d} z^2 - u_l 2^{4-2d} z^4) + \\ &\quad + \ln [1 - u_l \alpha(2^{1-d/2} z) + u_l^2 \beta(2^{1-d/2} z)] - \\ &\quad - \ln [1 - u_l \alpha(0) + u_l^2 \beta(0)]\}, \end{aligned} \quad (10.8.6)$$

где $\alpha(z)$ и $\beta(z)$ — коэффициенты соответственно при u_l и u_l^2 в (10.8.5). Наконец, разлагая логарифмы и множители $(1+r_l)^{-1}$, находим, что с точностью до второго порядка по ε выражение (10.8.6) имеет вид

$$Q_{l+1}(z) = r_{l+1} z^2 + u_{l+1} z^4,$$

где

$$r_{l+1} = 4(r_l + 3u_l - 3r_l u_l - 9u_l^2), \quad (10.8.7)$$

$$u_{l+1} = 16 \cdot 2^{-d} (u_l - 9u_l^2). \quad (10.8.8)$$

Нам удалось свести РГ-уравнения, имеющие сложную функциональную форму, к двум простым алгебраическим уравнениям. Они, однако, еще не являются вполне определенными, так как мы не установили малость параметра ε . Заметим, что единственным свободным параметром в уравнениях остается параметр d — размерность пространства. Из проведенного выше в настоящей главе рассмотрения ясно, что размерность играет весьма существенную роль в критических явлениях. Критические показатели, в частности, совершенно различны в двумерном и трехмерном случаях. Форма (10.8.8) показывает, что случай $d = 4$ играет особую роль. Действительно, когда $d < 4$, коэффициент при функции, заключенной в скобки в правой части, больше единицы, а когда $d > 4$, он меньше единицы. Само по себе это дает не очень много, но из второй работы Вильсона следует, что значение $d = 4$ является точкой поворота; это полностью подтверждается последующими вычислениями.

Здесь Вильсон и Фишер вводят весьма смелое представление. Они рассматривают размерность d как непрерывно изменяющийся параметр. Принимая значение $d = 4$ за точку поворота, они записывают для общего случая

$$d = 4 - \varepsilon \quad (10.8.9)$$

и берут ε в качестве малого параметра разложения, введенного выше. Теперь r_l , u_l и в конечном счете критические показатели разлагаются в ряды по ε (работа Вильсона — Фишера озаглавлена в агрессивном стиле: «Критические показатели в системе с размерностью 3,99»). Эти ряды не имеют физического смысла для нецелочисленных значений ε , однако можно попытаться положить $\varepsilon = 1$ в этих разложениях; результат оказывается удивительно точным! Выполним эту программу.

Сначала имеем

$$16 \cdot 2^{-d} = 16 \cdot 2^{-4+\varepsilon} = 2^\varepsilon = e^{\varepsilon \ln 2} \approx 1 + \varepsilon \ln 2 + \dots .$$

Следовательно, выражение (10.8.8) с точностью до второго порядка по ε имеет вид

$$u_{l+1} = (1 + \varepsilon \ln 2) u_l - 9u_l^2. \quad (10.8.10)$$

Ищем теперь решения типа неподвижной точки:

$$r_l = r, \quad u_l = u \quad \text{для всех } l. \quad (10.8.11)$$

Так как уравнение (10.8.10) не зависит от r_l , его можно решить отдельно с использованием условия (10.8.11):

$$u = u + \varepsilon (\ln 2) u - 9u^2.$$

Это дает два решения: $u = 0$ и $u = \varepsilon (\ln 2)/9$. Подставляя их в (10.8.7), находим, что РГ-уравнения имеют две неподвижные

точки:

$$\begin{aligned} P_I: \quad r_I &= 0, \\ u_I &= 0, \end{aligned} \tag{10.8.12}$$

$$\begin{aligned} P_{II}: \quad r_{II} &= -\left(\frac{4}{9}\right) \varepsilon \ln 2, \\ u_{II} &= \left(\frac{1}{9}\right) \varepsilon \ln 2. \end{aligned} \tag{10.8.13}$$

На данной стадии мы еще не знаем, какую из них следует отождествить с критической точкой. Продолжая общую процедуру, линеаризуем уравнения (10.8.7) и (10.8.10) относительно каждой из сингулярных точек.

Обозначая через (r^*, u^*) координаты либо P_I , либо P_{II} , положим

$$\begin{aligned} r_l &= r^* + \Delta r_l, \\ u_l &= u^* + \Delta u_l; \end{aligned} \tag{10.8.14}$$

тогда получаем

$$\begin{aligned} \Delta r_{l+1} &= 4(\Delta r_l + 3\Delta u_l - 3u^*\Delta r_l - 3r^*\Delta u_l - 18u^*\Delta u_l), \\ \Delta u_{l+1} &= (1 + \varepsilon \ln 2)\Delta u_l - 18u^*\Delta u_l. \end{aligned} \tag{10.8.15}$$

Введем теперь предположение

$$\begin{aligned} \Delta r_l &= A\lambda^l, \\ \Delta u_l &= B\lambda^l. \end{aligned} \tag{10.8.16}$$

Подставляя в (10.8.15), находим

$$\begin{aligned} A\lambda^{l+1} &= 4\lambda^l(A + 3B - 3u^*A - 3r^*B - 18u^*B), \\ B\lambda^{l+1} &= \lambda^l(1 + \varepsilon \ln 2 - 18u^*)B. \end{aligned} \tag{10.8.17}$$

После сокращения множителя λ^l в обеих частях остаются два однородных уравнения для A и B , которые имеют нетривиальные решения лишь тогда, когда детерминант равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 4 - 12u^* - \lambda & 12 - 12r^* - 72u^* \\ 0 & 1 + \varepsilon \ln 2 - 18u^* - \lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{10.8.18}$$

Это уравнение дает два собственных значения для каждого выбора значения u^* :

$$\begin{aligned} \lambda_M^* &= 4 - 12u^*, \\ \lambda_m^* &= 1 + \varepsilon \ln 2 - 18u^*, \end{aligned} \tag{10.8.19}$$

или для $u^* = u_I = 0$.

$$\begin{aligned}\lambda_M^I &= 4, \\ \lambda_m^I &= 1 + \varepsilon \ln 2\end{aligned}\quad (10.8.20)$$

и для $u^* = u_{II} = (1/9) \varepsilon \ln 2$

$$\begin{aligned}\lambda_M^{II} &= 4 - \frac{4}{3} \varepsilon \ln 2, \\ \lambda_m^{II} &= 1 - \varepsilon \ln 2.\end{aligned}\quad (10.8.21)$$

Теперь нужно решить, какая из двух неподвижных точек является критической точкой и какое собственное значение следует использовать для вычисления критических показателей. Чтобы это сделать, рассмотрим поведение собственных значений как функций ε . В принципе следовало бы предполагать, что $|\varepsilon| \ll 1$, но вывод справедлив, даже если ε будет порядка 2. Рассмотрим сначала $\varepsilon < 0$ (т. е. $d > 4$). Тогда имеем

$$\begin{aligned}\lambda_M^I &> 1, \quad \lambda_M^{II} > 1, \\ \lambda_m^I &< 1, \quad \lambda_m^{II} > 1, \quad \varepsilon < 0.\end{aligned}\quad (10.8.22)$$

Чтобы сравнить этот результат с предыдущим рассмотрением, напомним, что решение в виде (10.8.16), содержащее λ^I , соответствует решению (10.7.21), содержащему 2^{LY} , и решению (10.6.17), содержащему L^y . Следовательно, собственное значение $\lambda < 1$ в терминологии разд. 10.6 соответствует показателю $y < 0$, а $\lambda > 1$ — показателю $y > 0$. Тогда из (10.8.22) следует, что для $\varepsilon < 0$ точка P_I является седловой точкой, а P_{II} соответствует неустойчивому узлу (фиг. 10.6.2, б). Таким образом, критическую точку следует отождествить с точкой P_I , и критический показатель необходимо вычислять по формуле (10.7.23) исходя из наибольшего соответствующего собственного значения λ_M . Соответственно находим

$$\begin{aligned}\lambda_M^I &= 2^{Y_M}, \\ Y_M &= \frac{\ln \lambda_M^I}{\ln 2}, \quad \varepsilon < 0.\end{aligned}\quad (10.8.23)$$

Так как $\lambda_M^I = 4 = 2^2$, получаем $Y_M = 2$, и из (10.7.23) имеем

$$\begin{aligned}\gamma &= 1, \\ v &= \frac{1}{2}, \\ \eta &= 0, \quad d > 4.\end{aligned}\quad (10.8.24)$$

Это завершает программу для случая $\varepsilon < 0$. Замечательная особенность нашего результата заключается в том, что мы получили

в точности «классические» значения для критических показателей (см. табл. 10.1.1). Более того, эти значения представляют собой константы, не зависящие от ε , и, следовательно, справедливы для всех значений размерности $d > 4$ (при условии, что теория остается справедливой). Такой результат подтверждает предположения, сделанные ранее Браутом и Фишером.

Поскольку, однако, мы вынуждены жить в реальном сложном мире, обратимся теперь к случаю $\varepsilon > 0$, или $d < 4$. Из (10.8.20), (10.8.21) мы видим, что наши прежние выводы меняются на противоположные:

$$\begin{aligned} \lambda_M^I &> 1, \quad \lambda_M^{II} > 1, \\ \lambda_m^I &> 1, \quad \lambda_m^{II} < 1, \quad \varepsilon > 0. \end{aligned} \quad (10.8.25)$$

Таким образом, теперь P_{II} является седловой точкой и P_I — узлом. Мы видим, что $d = 4$ действительно является точкой поворота, в которой две сингулярности исходных нелинейных РГ-уравнений пересекаются друг с другом. Чтобы вычислить критические показатели, теперь следует использовать λ_M^{II} ; из (10.8.23) получаем в первом порядке по ε

$$Y_M = \frac{\ln \lambda_M^{II}}{\ln 2} = \frac{\ln [4(1 - (1/3)\varepsilon \ln 2)]}{\ln 2} \approx \frac{2 \ln 2 - (1/3)\varepsilon \ln 2}{\ln 2} = 2 - \frac{1}{3}\varepsilon.$$

Следовательно,

$$\gamma = \frac{2}{Y_M} = \frac{2}{2 - (1/6)\varepsilon} \approx 1 + \frac{1}{6}\varepsilon.$$

Таким образом, набор критических показателей принимает вид

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 + \frac{1}{6}\varepsilon, \\ v &= \frac{1}{2} + \frac{1}{12}\varepsilon, \\ \eta &= 0, \quad d < 4. \end{aligned} \quad (10.8.26)$$

Результаты всего проведенного рассмотрения сведены в табл. 10.8.1.

Таблица 10.8.1

Обсуждение особых точек РГ-уравнений

	Тип P_I	Тип P_{II}	Используемое собственное значение	γ
$\varepsilon < 0$	$d > 4$ Седловая точка	Узел	λ_M^I	1
$\varepsilon > 0$	$d < 4$	Узел	λ_M^{II}	$1 + \frac{1}{6}\varepsilon$

Интересно, конечно, вернуться в наш реальный мир, положив в выражениях (10.8.26) $\varepsilon = 1$. Тогда получаем следующие результаты:

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{7}{6} = 1,167, \\ \nu &= \frac{7}{12} = 0,583, \\ \eta &= 0, \quad d = 3.\end{aligned}\tag{10.8.27}$$

Эти значения следует сравнить с численными результатами для модели Изинга $d = 3$, взятыми из табл. 10.1.1:

$$\begin{aligned}\gamma &= 1,250, \\ \nu &= 0,638, \\ \eta &= 0,041, \quad d = 3 \text{ (модель Изинга).}\end{aligned}\tag{10.8.28}$$

Учитывая большое число приближений, используемых в методе, согласие можно считать очень хорошим.

Следующий этап, который хотелось бы выполнить, состоит в обобщении разложения (10.8.26) на более высокие порядки. Это, однако, не удается сделать. Дело в том, что начинают влиять приближения, использованные при выводе исходного РГ-уравнения (10.7.18), так что результат второго порядка оказывается неправильным. Следовательно, необходимо сначала исправить исходное уравнение, что представляет собой очень трудную задачу.

Но одна идея влечет за собой другую! Вильсон вскоре понял, что математический прием с использованием значения $d = 4 - \varepsilon$, который дал возможность столь сильно упростить РГ-уравнения, может быть применен и в других, более традиционных методах. В частности, многие авторы изучали критические явления, производя диаграммные разложения по степеням малого параметра [например, u_0 в (10.8.1)]; эти методы исходят из идей, развитых в гл. 6. Интегралы, соответствующие отдельным диаграммам, очень сложны. Вильсон, однако, замечает (в четвертой из серии своих работ), что если эти интегралы далее разложить по степеням ε , то получаемые при этом коэффициенты могут быть вычислены точно. Используя такое вычисление совместно с методом ренормализационной группы, он смог точно вычислить критические показатели γ и η для класса моделей типа (10.2.1) со спинами произвольной размерности D . Его результаты имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\gamma &= 1 + \frac{D+2}{2(D+8)}\varepsilon + \frac{(D+2)(D^2+22D+52)}{4(D+8)^3}\varepsilon^2 + O(\varepsilon^3), \\ \eta &= \frac{D+2}{2(D+8)^2}\varepsilon^2 + \frac{(D+2)}{2(D+8)^2}\left(\frac{6(3D+14)}{(D+8)^2} - \frac{1}{4}\right)\varepsilon^3 + O(\varepsilon^4).\end{aligned}\tag{10.8.29}$$

Прежде всего мы видим, что для модели Изинга ($D = 1$) точные выражения для членов первого порядка в формулах для γ и η согласуются с результатом (10.8.26). Низший член разложения показателя η имеет порядок ε^2 ; этим объясняется его малая величина. Наконец, если мы снова попытаемся сделать (довольно неортодоксальную) подстановку $\varepsilon = 1$, то получим результаты, приведенные в табл. 10.8.2. Согласие с известными результатами оказывается поразительным!

Таблица 10.8.2

Сравнение результатов Вильсона с модельными результатами

Показатель	D	Модель	Формула (10.8.29)	Наилучшая оценка
γ	1	Изинга	1,244	1,250
	3	Гейзенберга	1,327	1,375
	∞	Сферическая	1,750	2 (точное значение)
η	1	Изинга	0,037	0,041
	3	Гейзенберга	0,039	0,043
	∞	Сферическая	0	0 (точное значение)

Теория Вильсона, возможно, не является последним словом в теории критических явлений. В его рассуждениях использовано многое иногда не проверяемых приближений. Кроме того, законы подобия, выведенные Вильсоном, могут и не быть всеобщими, хотя большой класс моделей и реальных систем, по-видимому, действительно подчиняется им. Тем не менее неоспоримо то, что теория Вильсона представляет собой кульминацию и конечный результат долгих усилий, которые мы постарались описать в настоящей главе. Перспективы, открываемые теорией для решения этой трудной проблемы, эстетически столь привлекательны, что такая теория должна быть хотя бы частично справедливой!

Краткая библиография

Общие работы:

Stanley H. E. (см. библиографию к гл. 9).

Fisher M. E., Rep. Progr. Phys., 30, 615 (1967).

Heller P., Rep. Progr. Phys., 30, 731 (1967).

Kadanoff L. P. et al., Rev. Mod. Phys., 39, 395 (1967).

Одномерная модель Изинга была введена и решена в работе

Ising E., Zs. Phys., 31, 253 (1925).

Знаменитое решение двумерной модели Изинга было получено Онсагером:

Onsager L., Phys. Rev., 65, 117 (1944).

Гораздо более простой метод решения этой проблемы был предложен Вдовиченко:

Вдовиченко Н. В., ЖЭТФ, 47, 715 (1964); 48, 526 (1965).

Метод Вдовиченко излагается также в книге: *Ландау и Лифшиц*, Статистическая физика (см. библиографию к гл. 4) и в книге *Стенли* (см. библиографию к гл. 9).

Решение для сферической модели было получено в работе

Berlin T. H., *Kac M.*, Phys. Rev., 86, 821 (1952).

Решение для модели Изинга с $D = \infty$ было найдено в работе

Stenley H. E., Phys. Rev., 176, 718 (1968).

Некоторые модели Либа рассматриваются в обзоре

Lieb E., Lectures in Theoretical Physics, Vol. 11D, Univ. Colorado Press, Boulder, 1969.

Подробное обсуждение точных моделей проводится в недавно опубликованной монографии

Domb C., Green M. S. (eds.), Phase Transitions and Critical Phenomena, Academic Press, New York, 1972.

Теория Ландау опубликована в работе

Ландау Л. Д., Phys. Zs. Sowj., 11, 26, 545 (1937); см. также Collected Papers of L. D. Landau (ed. D. ter Haar), Gordon and Breach, New York, 1965.

Теория ясно изложена также в книге: *Ландау и Лифшиц*, Статистическая физика (см. библиографию к гл. 4).

Гипотеза подобия была введена в работе

Widom B., Journ. Chem. Phys., 43, 3829, 3898 (1965).

Очень четкий обзор всех аспектов теории, основанной на гипотезе подобия, содержится в работе

Hankey A., Stanley H. E., Phys. Rev., B6, 3515 (1972).

Гипотеза универсальности и построение блоков введены в работах

Kadanoff L. P., Physics, 2, 263 (1966).

Kadanoff L. P. (см. выше).

Теория Вильсона излагается в следующих работах:

Wilson K. G., Phys. Rev., B4, 3174, 3184 (1971).

Wilson K. G., Fisher M. E., Phys. Rev. Lett., 28, 240 (1972).

Wilson K. G., Phys. Rev. Lett., 28, 548 (1972).

*Поташинский А. З., Покровский Б. Л., Метод ренормализационной группы в теории фазовых переходов, УФН, 121, вып. 1 (1977).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие автора	7
Часть I	
ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ	
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИНАМИКИ ГАМИЛЬТОНА	15
1.1. Индивидуальное и коллективное поведение	15
1.2. Метод Гамильтона в классической механике	16
1.3. Гамильтоново описание квантовой механики	25
1.4. Чистые состояния в квантовой механике. Бозоны и фермионы	31
1.5. Формализм вторичного квантования	36
Краткая библиография	45
ГЛАВА 2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ АНСАМБЛИ	47
2.1. Макроскопическая и микроскопическая физика	47
2.2. Классические ансамбли. Функции распределения в фазовом пространстве	51
2.3. Квантовые ансамбли. Неймановский оператор плотности	60
2.4. Гамильтониан и лиувилиан системы взаимодействующих частиц	66
Краткая библиография	71
ГЛАВА 3. ЧАСТИЧНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ	72
3.1. Классический вектор распределения	72
3.2. Принцип макроскопической эквивалентности	80
3.3. Термодинамический предел	88
3.4. Эволюция классического вектора распределения во времени	95
3.5. Однородные и иеоднородные системы. Корреляции в классических системах	102
3.6. Квантовый вектор распределения. Вигнеровские функции	107
3.7. Эволюция во времени квантового вектора распределения	114
3.8. Специальные свойства вигнеровских функций. Квантовые корреляции	118
Краткая библиография	124

Часть II
РАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

ГЛАВА 4. РАВНОВЕСНЫЕ АНСАМБЛИ И ТЕРМОДИНАМИКА	129
4.1. Равновесные решения уравнения Лиувилля	129
4.2. Микроканонический ансамбль	131
4.3. Канонический ансамбль	133
4.4. Связь между статистической механикой и термодинамикой	142
4.5. Большой канонический ансамбль	149
4.6. Эквивалентность равновесных ансамблей. Флуктуации	154
4.7. Динамика и термодинамика. Существование термодинамического предела	158
Приложение. Метод наиболее вероятного распределения	165
Краткая библиография	167
ГЛАВА 5. РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ	169
5.1. Определение идеальных систем	169
5.2. Идеальные системы в предельном случае высоких температур. Больцмановский газ	170
5.3. Молекулярная структура и термодинамика	177
5.4. Идеальные системы бозонов и фермионов	183
5.5. Распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака	190
5.6. Сильно вырожденные идеальные ферми-газы	192
5.7. Сильно вырожденный идеальный бозонный газ	199
Краткая библиография	207
ГЛАВА 6. СЛАБОНЕИДЕАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ	209
6.1. Разложение в ряды по теории возмущений в статистической механике	209
6.2. λ -разложение конфигурационного интеграла	213
6.3. λ -разложение свободной энергии	224
6.4. Разложение свободной энергии в ряд по плотности. Вирיאльные коэффициенты	231
6.5. Классическая равновесная плазма	242
Краткая библиография	252
ГЛАВА 7. ЧАСТИЧНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В РАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ	254
7.1. Основные определения	254
7.2. Выражение термодинамических величин с помощью частичных функций распределения	258
7.3. Частичные функции распределения идеальных систем в равновесном состоянии	264
7.4. Цепочка уравнений для частичных функций равновесной системы	271
7.5. Связь между статистической суммой и частичными функциями распределения	274
Краткая библиография	281

ГЛАВА 8. ПЛОТНЫЕ ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ В РАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИИ	283
8.1. Парная корреляционная функция и явления рассеяния	283
8.2. Разложение парной функции распределения в ряд по плотности	286
8.3. Уравнение Перкуса — Иевика и гиперцепное уравнение	288
*8.4. Решение уравнения Перкуса — Иевика для случая твердых сфер	294
8.5. Метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики	300
8.6. Современное состояние теории плотных газов и жидкостей	304
Краткая библиография	319
ГЛАВА 9. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	322
9.1. Качественное описание фазовых переходов	322
9.2. Теория ферромагнетизма в приближении среднего поля Вейсса	327
9.3. Теория конденсации Ван-дер-Ваальса	331
*9.4. Слабые взаимодействия с бесконечным радиусом и уравнение Ван-дер-Ваальса — Максвелла	335
9.5. Макроскопические свойства вблизи критической точки	344
9.6. Корреляция вблизи критической точки	348
Краткая библиография	353
ГЛАВА 10. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ	355
10.1. Методы исследования критических явлений	355
10.2. Модельные системы	358
10.3. Неравенства, связывающие критические показатели	362
10.4. Законы, основанные на гипотезе подобия	365
10.5. Законы подобия в формулировке Каданова	371
10.6. Формулировка Вильсона теории Каданова	378
10.7. Уравнения ренормализационной группы и статистическая сумма	386
10.8. Размерность как непрерывный параметр	394
Краткая библиография	401