

039

039

А. ИСИХАРА

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА**

039

039

039

039



STATISTICAL PHYSICS

A. ISIHARA

*State University of New York,
Buffalo*

Academic Press

New York—London, 1971

А. ИСИХАРА

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

Перевод с английского

под редакцией

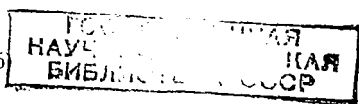
д-ра физ.-мат. наук Д. Н. ЗУБАРЕВА

и

канд. физ.-мат. наук А. Г. БАШКИРОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1973

УДК 536.75(075)



43-36935a

14
196

Книга представляет собой курс статистической физики, написанный на повышенном уровне. Наряду с рассмотрением традиционных вопросов автор на основе новейших оригинальных работ освещает материал, который обычно не включается в учебники. Благодаря этому читатель вводится в курс представлений современной статистической физики, что облегчает дальнейшее углубленное изучение отдельных ее глав и приложений.

В каждой главе имеются задачи, благодаря чему читатель может контролировать усвоение материала.

Учебник рассчитан на студентов старших курсов и аспирантов физических и химических специальностей. Кроме того, он будет полезен исследователям, применяющим в своей работе методы статистической физики.

Редакция литературы по физике

И 0232-063
041 (01)-73

© Перевод на русский язык, «Мир», 1973

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Предлагаемая в русском переводе книга известного японского ученого Исихары, живущего и работающего в США, представляет собой учебное пособие по статистической физике повышенного типа, написанное с учетом результатов, полученных в последние годы, характеризовавшиеся интенсивным развитием этой области теоретической физики.

Книга предназначена для лиц, уже знакомых с обычным университетским курсом, поэтому изложение основных принципов дается весьма кратко и служит скорее для того, чтобы напомнить читателю уже известные ему положения. Затем постепенно читатель вводится в круг почти всех вопросов современной как квантовой, так и классической статистической механики, включая основы неравновесной статистической механики. Этим вопросам посвящено большое количество оригинальных работ, опубликованных в научных журналах, но в учебную литературу они обычно попадают с очень большим опозданием. Подобное отставание учебников от современного уровня, характерное для всех областей физики, очень заметно и в области статистической механики, поэтому следует приветствовать появление книги Исихары.

Автор стремится в пределах сравнительно небольшого объема кратко изложить содержание большого числа оригинальных работ; естественно, что при этом он вынужден значительно упрощать и сокращать изложение. В связи с этим читателю книги Исихары можно рекомендовать в необходимых случаях обращаться к цитированным статьям и другим учебникам и монографиям. Кроме того, редакторами написаны помещенные в конце книги приложения к отдельным главам, содержащие более строгое или более подробное рассмотрение некоторых основных вопросов.

Книга состоит из 15 глав, объединенных в 3 части. Часть I охватывает основные принципы статистической физики и их простейшие приложения. Части II и III посвящены соответственно классическим и квантовым системам с взаимодействием.

Часть I (гл. 1—4) носит вводный характер. После краткого изложения основных понятий кинетической теории газов автор переходит к традиционному материалу — статистическим ансамблям Гиббса, их связи друг с другом, теории идеальных квантовых газов.

Часть II (гл. 5—9) начинается с элементарного вычисления второго вириального коэффициента для различных потенциалов взаимодействия. После этого в гл. 5 последовательно строятся вириальные и кумулянтные разложения уравнения состояния. Материал к гл. 5 дополняется приложением I, в котором дается простой, но строгий вывод общих выражений для вириальных коэффициентов.

Поскольку большинство задач теории жидкости как в равновесном, так и в неравновесном случае основано на вычислении равновесной парной корреляционной функции, для этой функции в гл. 6 даны разного типа разложения и приближенные выражения, полученные на основе цепочки уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона, на основе уравнения Орнштейна — Цернике (так называемое гиперцепное приближение) и приближение Перкуса — Йевка.

Для статистической механики фундаментальное значение имеет введение сокращенного описания системы из большого числа частиц. Поэтому к гл. 6 добавлены два приложения, II и III, в которых формулируются граничные условия для уравнения Лувилля, соответствующие сокращенному описанию, и дается основанное на таком подходе изложение теории Боголюбова кинетических уравнений для газов средней плотности.

В качестве примера теории неравновесных процессов в гл. 7 излагается теория броуновского движения, в основном по работам Кирквуда. В этой задаче было впервые получено выражение для кинетического коэффициента трения броуновской частицы через корреляционную функцию действующих на нее сил (пример так называемой флуктуационно-диссипационной теоремы). Однако предложенный автором вывод нельзя признать достаточно ясным и строгим, поэтому в приложении IV дается вывод уравнения Фоккера — Планка на основе граничного условия для уравнения Лувилля.

Статистика решетчатых структур изложена в гл. 8. Здесь объединены на основе общности метода теория магнетиков, ячеичная теория жидкости, теория кристаллической решетки твердого тела. В приведенной в этой главе теории плавления дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) находит неожиданное применение аппарат модели Изинга.

Одной из наиболее быстро прогрессирующих областей статистической механики является теория критических явлений, которой посвящена гл. 9. Правда, следует признать, что эта глава носит чрезмерно конспективный характер.

Часть III (гл. 10—15) включает теорию квантовых систем взаимодействующих частиц. По своей структуре эта часть подобна предыдущей. При построении групповых разложений для статистической суммы (гл. 10) и парной корреляционной функции (гл. 11) используется метод Монтролла — Уорда, основанный на

решении уравнения Блоха на языке температурных функций Грина (пропагаторов).

Последующие две главы посвящены изложению теории неравновесных процессов на основе традиционного подхода (гл. 12) методом квантового уравнения Больцмана и на базе теории Кубо (гл. 13) линейной реакции системы на внешнее возмущение. Следует отметить, что эти два метода не исчерпывают важнейшие современные направления теории необратимых процессов. Поэтому мы сочли необходимым дополнить гл. 13 приложением V, содержащим пример расчета кинетических коэффициентов в тех случаях, когда неравновесное состояние системы нельзя описать с помощью внешнего поля (так называемые термические возмущения).

Заключительные гл. 14 и 15 содержат ряд примеров применения методов вторичного квантования и функций Грина, получивших широкое распространение за последние годы.

Большим достоинством учебника является значительное число задач, прилагаемых к каждой главе, а также к некоторым параграфам. Это делает книгу особенно полезной при самостоятельном изучении, так как читателю дается возможность активно контролировать степень усвоения материала.

Гл. 1—4 переведены С. В. Тищенко, гл. 5—7 — М. Ю. Новиковым, гл. 8—11 — М. В. Сергеевым, гл. 12—15 — Л. А. Покровским. Приложения написаны Д. Н. Зубаревым (из них II и III — совместно с М. Ю. Новиковым, IV — совместно с А. Г. Башкировым, V — совместно с С. В. Тищенко).

*Д. Н. Зубарев
А. Г. Башкиров*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Макроскопические свойства физической системы можно описывать с помощью теории сплошных сред. Если же мы хотим объяснить, а не только описать эти свойства, мы должны проследить их происхождение, обратившись к составляющим систему частицам. К сожалению, решение уравнений движения для системы из многих частиц, вообще говоря, не представляется возможным, тем более, что начальные условия, необходимые для решения этих уравнений, неизвестны.

Статистическая механика обходит эту трудность, рассматривая все возможные состояния, в которых может находиться система, и определяя вероятность реализации каждого состояния. Вычисляя по таким состояниям среднее от физической величины с некоторой весовой функцией, мы получаем определенную макроскопическую величину. Таким образом, статистическая механика осуществляет связь атомной физики с макроскопической физикой сплошной среды. Статистическая механика является одним из основных разделов теоретической физики и химии. Она изучает самые разнообразные системы — газы, жидкости, твердые тела и даже молекулы, состоящие из многих атомов.

Настоящую книгу можно рассматривать как годовой аспирантский курс статистической механики или же как семестровый курс, за которым следует полугодовое изучение смежных вопросов, например специальных глав и приложений статистической механики или элементарной теории многих тел. Мы пытались изложить материал таким образом, чтобы обсуждение каждой темы начиналось на элементарном, а заканчивалось на повышенном уровне.

Книга состоит из трех частей. В части I, включающей гл. 1—4, рассматриваются основные принципы и их элементарные приложения к взаимодействующим системам. Эта часть открывается изложением кинетической теории. Далее обсуждаются классические и квантовые системы в равновесном и неравновесном случаях. В примерах этой части взаимодействие непосредственно не рассматривается. Тем не менее эта часть уже позволяет получить на элементарном уровне общее представление о статистической механике. В части II (гл. 5—9) излагается классическая статистическая механика для равновесных и неравновесных взаимодействующих систем. Наконец, часть III посвящена квантовой статистике

Читатель, овладевший материалом этой части, сможет приступить к изучению теории многих тел.

В процессе преподавания автор пришел к выводу, что однократного обсуждения темы часто бывает недостаточно. Краткие повторения, которые служат напоминанием темы и доставляют нам удовольствие при слушании музыкальной сонаты, помогают и студентам. По этой причине некоторые вопросы в этих трех частях обсуждаются повторно, но на различных уровнях. Например, важные результаты по броуновскому движению, которые рассмотрены в гл. 7, вновь повторяются в других вариантах в последующих главах. С помощью приближения кольцевых диаграмм, впервые введенного в гл. 5, § 6, при рассмотрении классического электронного газа, в гл. 10, § 7, выводится важная формула для квантовых газов. Эта формула еще раз получена в гл. 15, § 4, методом функций Грина. Максвелловская теория процессов переноса, рассмотренная в гл. 1, § 6, обсуждается снова в гл. 4, § 7, в квантовомеханическом аспекте и затем неоднократно усовершенствуется в последующих разделах.

Большая часть глав включает краткий очерк истории вопроса, специальные разделы и задачи. Некоторые задачи служат не для классных упражнений, а скорее для того, чтобы вызвать у читателя интерес к более глубокому изучению вопроса. Трудные задачи, а также разделы, содержащие более сложный или специальный материал, отмечены крестиком (†).

Хотя выбор материала зависит от читателя или преподавателя, автор рекомендует следующую программу:

1. *Термодинамика и введение в статистическую механику (полгода)*. Часть I и избранные разделы части II, например гл. 5, § 1; гл. 6, § 1; гл. 7, § 4 и 5; гл. 9, § 1 и 2 и др.

2. *Статистическая механика (год)*. Значительная часть вопросов части II плюс избранные темы из частей I и III. Разделы, отмеченные крестиком, можно опустить.

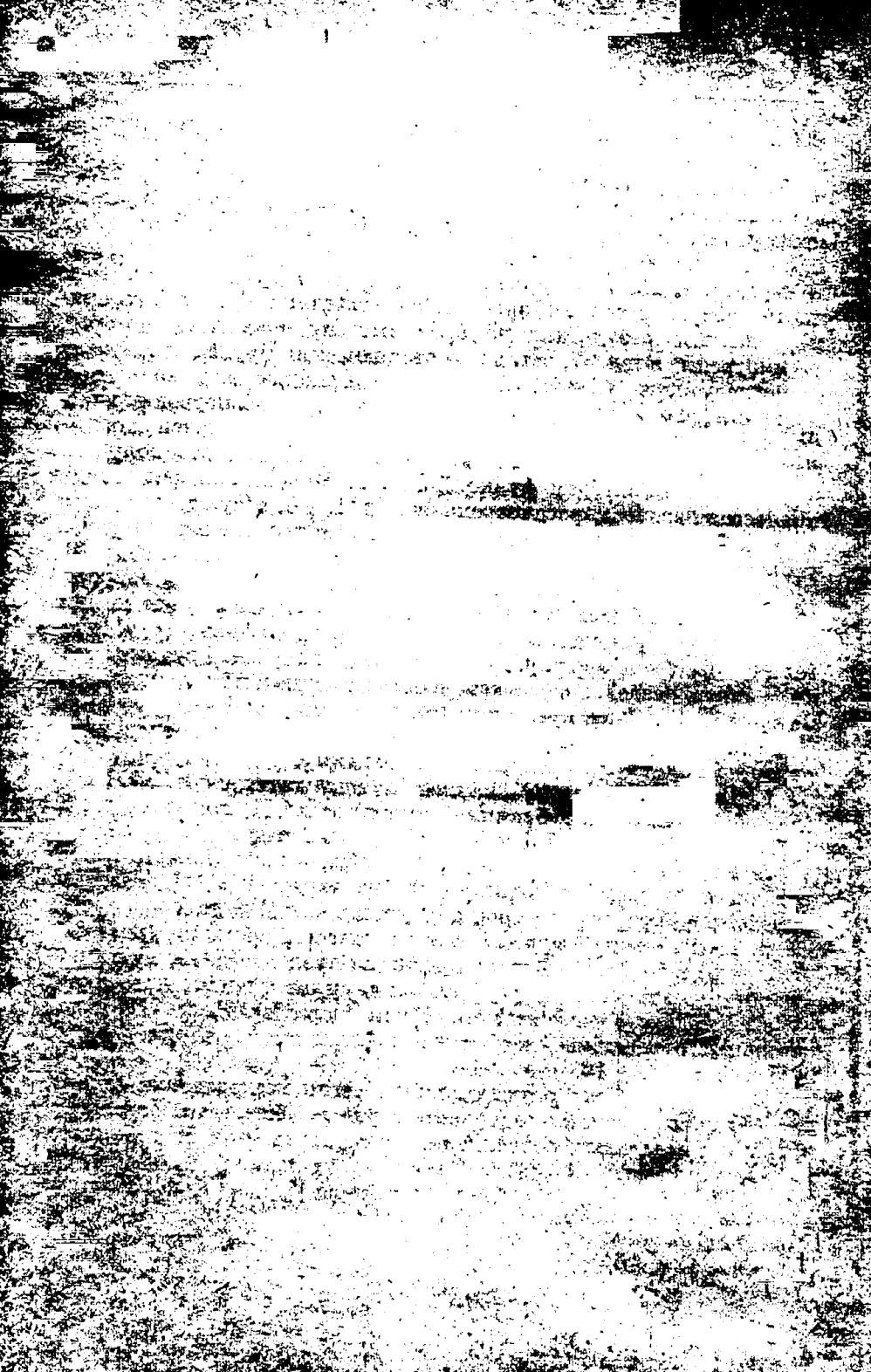
3. *Специальные вопросы статистической физики (полгода)*. Этот курс в большой степени зависит от преподавателя, но в качестве материала могут послужить разделы, отмеченные крестиком.

4. *Введение в теорию многих тел (полгода)*. Часть III плюс материал, относящийся к классическим системам, например гл. 5, § 5 и 6; гл. 6, § 10.

В основу многих разделов книги легли исследования автора.

Автор выражает благодарность научным обществам, отдельным ученым и издателям, позволившим воспользоваться их таблицами и диаграммами.

А. Исизара



ОСНОВЫ ТЕОРИИ II ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Глава 1

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Основы кинетической теории были заложены около ста лет назад Максвеллом [1] и Больцманом [2]. В 1866 г. вышел знаменитый мемуар Максвелла, а в 1872 г. Больцман сформулировал H-теорему. Отдавая должное этим основополагающим работам, мы открываем книгу обсуждением уравнения Больцмана, H-теоремы и рассматриваем некоторые приложения функции распределения по скоростям Максвелла — Больцмана к равновесным и неравновесным газам.

Максвелл вычислил коэффициент вязкости и теплопроводности разреженного газа. Неожиданным для многих его современников оказался вид зависимости этих коэффициентов от температуры и плотности. Вслед за Максвеллом мы попытаемся ответить на вопрос типа: как изменяется вязкость разреженного газа при изменении температуры и плотности?

С последовательной статистико-механической точки зрения теория Максвелла, строго говоря, не точна, однако она позволяет получить качественно правильные выражения для вязкости и коэффициента теплопроводности.

Статистическую механику, конечно, можно изучать и не исходя из кинетической теории, однако в силу своей простоты кинетическая теория является полезным и поучительным введением в статистическую механику.

§ 1. Уравнение Больцмана

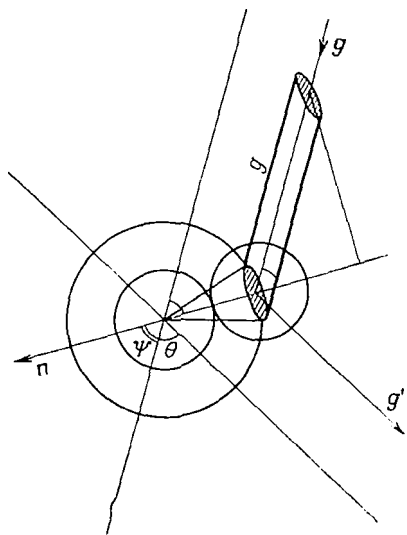
Рассмотрим газ, состоящий из N одинаковых молекул, заключенных в сосуд объемом V . Предположим, что молекулы представляют собой идеально упругие шарики. При столкновениях молекул полная энергия и импульс сохраняются. Плотность газа предполагается столь малой, что можно пренебречь влиянием окружающих частиц на столкновение двух молекул. При этом мы ограничиваемся почти идеальным газом.

Обозначим через $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \equiv f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ число молекул газа, проекции скоростей которых на оси x, y, z заключены соответственно в интервалах между v_x и $v_x + dv_x, v_y$ и $v_y + dv_y, v_z$ и $v_z + dv_z$. Функция $f(v_x, v_y, v_z)$ или $f(\mathbf{v})$ называется *функцией распределения по скоростям*.

В настоящем параграфе мы будем рассматривать однородные и изотропные газы в отсутствие внешних сил. В этом случае функция распределения не зависит от координат и зависит лишь от абсолютной величины v скорости \mathbf{v} , а следовательно, является функцией от квадрата скорости: $f(\mathbf{v}) \equiv f(v^2)$. Функция $f(\mathbf{v})$ должна быть нормирована:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = N. \quad (1.1)$$

Интегрирование в (1.1) распространяется на все значения v_x, v_y, v_z от $-\infty$ до ∞ . Конечно,



Фиг. 1.1. Геометрия двухчастичного столкновения.

молекул с бесконечными скоростями не существует, и, следовательно, функция $f(\mathbf{v})$ должна обращаться в нуль при $v \rightarrow \infty$.

Столкновения частиц газа приводят к изменению функции распределения. Следуя Больцману, это изменение можно рассчитать на основе *гипотезы о молекулярном хаосе* (Stosszahlansatz). Согласно этой гипотезе, сталкивающиеся частицы распределены случайным образом и корреляция между их скоростями и координатами отсутствует. Таким образом, число столкновений в микроскопическом цилиндре (*цилиндре столкновений*) между парами частиц с заданными скоростями вычисляется с помощью функции распределения по скоростям. При этом остается открытым вопрос о том, насколько обосновано такое вычисление. Во всяком случае, такие вычисления некорректны, если газ не находится в состоянии *молекулярного хаоса*.

Рассматривая столкновение двух частиц со скоростями \mathbf{v} и \mathbf{v}_1 , найдем обусловленное столкновениями изменение $f(\mathbf{v})$. После соударения скорости частиц принимают соответственно значения \mathbf{v}' и \mathbf{v}'_1 . Предполагается, что частицы являются идеально упругими шариками диаметром a . Как показано на фиг. 1.1, одна из

частиц приближается к частице-мишени с относительной скоростью $\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ (в системе координат, связанной с частицей) и удаляется от нее со скоростью $\mathbf{g}' = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'$. Зададим направление соударения единичным вектором \mathbf{n} вдоль биссектрисы угла между \mathbf{g} и \mathbf{g}' . Тогда

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{g}), \quad \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{g}), \quad |\mathbf{g}| = |\mathbf{g}'|. \quad (1.2)$$

Вычисляя якобиан преобразования (1.2) для заданных \mathbf{n} и \mathbf{g} , находим, что

$$d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 = d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1. \quad (1.3)$$

Отметим, что в этом соотношении скорости обеих частиц взаимосвязаны. Согласно (1.3), элементарный объем в пространстве скоростей инвариантен относительно столкновения.

Рассмотрим концентрическую с поверхностью частицы-мишени сферу радиусом a и построим цилиндр столкновений, центр основания которого лежит на этой сфере и на линии центров. Образующая цилиндра параллельна траектории частицы 1 до столкновения. Пусть площадь основания косоугольного цилиндра равна $a^2 \sin \Psi d\Psi d\Phi$, а длина его образующей равна $1 \times g$. За единицу времени с мишенью столкнутся все частицы, скорости которых лежат в интервале $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1)$, а центры попадают в рассматриваемый цилиндр. Число этих частиц равно величине $f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1$, умноженной на объем цилиндра:

$$f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 (g \sin \Psi) a^2 \cos \Psi d\Psi d\Phi = f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 g I(\theta, g) d\Omega,$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\Phi$, θ — угол рассеяния, а $\pi I(\theta, g)$ — сечение рассеяния, которое в данном случае равно $\pi a^2/4$.

Число таких центров рассеяния, т. е. молекул, скорости которых лежат в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, равно $f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$. Поэтому число столкновений указанного типа в единицу времени составляет:

$$A = f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 g I(\theta, g) d\Omega. \quad (1.4a)$$

Существуют также столкновения, обратные рассмотренным, т. е. столкновения, при которых две частицы обладают скоростями \mathbf{v}' и \mathbf{v}'_1 до соударения и скоростями \mathbf{v} и \mathbf{v}_1 после соударения. В этом случае частица 1 приближается к мишени с относительной скоростью \mathbf{g}' и затем удаляется со скоростью \mathbf{g} . Таким образом, направление соударения задается единичным вектором, противоположным вектору \mathbf{n} в первом случае, но рассеяние характеризуется тем же углом θ . Число частиц-мишеней равно $f(\mathbf{v}') d\mathbf{v}'$, а полное число обратных столкновений в единицу времени есть

$$B = f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 g I(\theta, g) d\Omega. \quad (1.4b)$$

Полное изменение функции распределения, которое мы обозначим через $(df/dt) d\mathbf{v}$, определяется разностью $B - A$, проинте-

группированной по \mathbf{v}_1 или \mathbf{v}'_1 и по углам. С помощью (1.3) получим уравнение

$$\frac{df}{dt} = \int (f'f'_1 - ff_1) gI(\theta, g) d\mathbf{v}_1 d\Omega, \quad (1.5)$$

которое называется *уравнением Больцмана*. В подынтегральном выражении через f , f_1 и т. д. обозначены соответственно функции $f(\mathbf{v})$, $f(\mathbf{v}_1)$ и т. д.

С помощью уравнения (1.5) Больцман доказал в 1872 г. знаменитую *H-теорему*. Рассмотрим *H-функцию* Больцмана

$$H = \int f \ln f d\mathbf{v}. \quad (1.6)$$

Используя уравнение Больцмана, получим следующее уравнение для H :

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int \frac{df}{dt} (\ln f + 1) d\mathbf{v} = \\ &= \int (f'f'_1 - ff_1) (\ln f + 1) gI(\theta, g) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\Omega. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Поскольку интегрирование по \mathbf{v} и \mathbf{v}_1 распространяется от $-\infty$ до ∞ , мы можем поменять порядок интегрирования по \mathbf{v} и \mathbf{v}_1 , в результате чего получим

$$\frac{dH}{dt} = \int (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f_1 + 1) gI(\theta, g) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v} d\Omega.$$

Таким же образом можно поменять местами \mathbf{v} и \mathbf{v}' и (или) \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}'_1 . В силу условия (1.3) элемент объема при этих перестановках остается неизменным. Сложим четыре уравнения, полученные в результате таких перестановок, это дает

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int (f'f'_1 - ff_1) \ln \left(\frac{f'f'_1}{ff_1} \right) gI(\theta, g) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (1.7')$$

Очевидно, что подынтегральное выражение всегда неотрицательно. Таким образом, приходим к *H-теореме* Больцмана

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (1.8)$$

которая означает, что функция H уменьшается со временем или остается постоянной. Когда эта функция перестает изменяться во времени, считается, что система достигла равновесного состояния. Система будет находиться в равновесии, если выполняется *условие детального баланса*

$$f'f'_1 = ff_1. \quad (1.9)$$

Условие (1.9) означает, что произведение $f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)$ инвариантно относительно столкновений и, следовательно, является функцией интегралов движения. Отсюда получаем функцию распределения Максвелла — Больцмана, которая рассматривается ниже. Эта

функция удовлетворяет уравнению $dH/dt = 0$, на основании чего Больцман пришел к выводу, что распределение Максвелла — Больцмана является необходимым и достаточным условием для равновесия.

§ 2. Функции распределения Максвелла — Больцмана

Условие (1.9) было выведено в предположении, что сосуд и окружающие частицы не влияют на столкновение двух молекул.

Упругие столкновения двух молекул симметричны в системе координат, связанной с их центром тяжести. Поэтому коэффициенты пропорциональности при $f f_1$ и $f' f'_1$ в выражениях (1.4а) и (1.4б) должны быть одинаковыми. Отсюда мы получаем условие детального баланса (1.9).

Функция распределения $f(\mathbf{v})$ зависит лишь от абсолютных величин скоростей. Положим в (1.9)

$$\mathbf{v}' = 0, \quad v_1'^2 = v^2 + v_1^2.$$

Тогда условие детального баланса приводит к уравнению

$$f(0) f(v^2 + v_1^2) = f(v^2) f(v_1^2).$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по v_1^2 и полагая $v_1 = 0$, получаем уравнение

$$\frac{\partial f(v^2)}{\partial v^2} = -\alpha f(v^2), \quad (2.1)$$

где

$$\alpha = -\frac{1}{f(0)} \left[\frac{\partial f(v_1^2)}{\partial v_1^2} \right]_{v_1=0}.$$

Дифференциальное уравнение (2.1) позволяет определить $f(v^2)$. Интегрируя это уравнение, находим

$$f(v^2) = A \exp(-\alpha v^2). \quad (2.2)$$

Постоянную интегрирования A и неизвестную постоянную α можно определить из закона сохранения энергии и по заданному полному числу молекул N . Последнее условие есть условие нормировки (1.1), откуда получаем

$$A = N \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (2.3)$$

Средняя кинетическая энергия системы равна

$$\begin{aligned} U &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \\ &= 2\pi m N \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{3mN}{4\alpha}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где m — масса молекулы газа. Это соотношение показывает, что неизвестная постоянная α обратно пропорциональна средней кинетической энергии, приходящейся на одну частицу. Более удобное выражение для α можно получить, если вычислить давление.

Давление газа p определяется отнесенным к единице времени и к единичной площади изменением импульса молекул газа в результате их столкновений со стенкой сосуда. Действительно, изменение импульса в единицу времени есть сила, а сила, приходящаяся на единицу площади, есть давление. Пусть молекулы газа со скоростями в интервале от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ сталкиваются со стенкой, перпендикулярной оси x . Изменение импульса за одно столкновение равно $2mv_x$, а число молекул, падающих на стенку в 1 с, равно $(v_x/V) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$, где V — объем сосуда. Если система изотропна и в ней отсутствует межмолекулярное взаимодействие, то давление определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} p &= 2 \frac{m}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} v_x^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \\ &= \frac{2}{3} \frac{1}{2} \frac{m}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (2.5)$$

С другой стороны, уравнение состояния идеального газа имеет вид

$$pV = NkT, \quad (2.6)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Сравнивая (2.5), (2.6) и (2.4), получаем

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} pV. \quad (2.7)$$

Следовательно, неизвестная постоянная α определяется выражением

$$\alpha = \frac{m}{2kT}, \quad (2.8)$$

из которого видно, что α зависит от массы молекулы и температуры и имеет размерность величины, обратной квадрату скорости.

Подставляя (2.3) и (2.8) в (2.2), получаем функцию распределения Максвелла — Больцмана:

$$f(\mathbf{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (2.9)$$

Показатель экспоненты представляет собой безразмерное отношение кинетической энергии молекулы к тепловой энергии kT .

Больцман показали, что если молекулы газа обладают также и потенциальной энергией, то экспоненциальный множитель зависит от отношения полной энергии, т. е. суммы кинетической и потенциальной энергии, к величине kT .

Функция распределения (2.9) впервые была получена Максвеллом в 1859 г. Однако его вывод был основан на предположении о том, что распределение молекул газа по скоростям в одном направлении не зависит от распределения по скоростям в других направлениях. Кроме того, в теории Максвелла не принимались во внимание столкновения между молекулами.

Хотя для однородного газа эти предположения представляются весьма правдоподобными, их необходимо было обосновать. В этом отношении Больцман существенно улучшил теорию Максвелла. Проведенный выше расчет основан на методе Больцмана. Формула (2.9) представляет закон распределения по скоростям Максвелла — Больцмана.

В том случае, когда газ движется как целое со скоростью u , функция распределения принимает вид:

$$f(v; u) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v-u)^2}{2kT} \right]. \quad (2.10)$$

Это выражение можно обосновать с помощью законов сохранения энергии и импульса.

§ 3. Вычисление средних

Функция распределения Максвелла — Больцмана позволяет вычислять средние от функций скоростей. Простейшей из таких функций является сама скорость, однако ее среднее равно нулю в силу отсутствия макроскопических потоков. В самом деле, поскольку функция распределения есть четная функция скорости, средние от нечетных функций скорости обращаются в нуль. Тем не менее существует средняя скорость \bar{v} , равная

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v \tilde{f}(v) dv = 2 \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} = 1,13 \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.1)$$

В отличие от функции распределения $f(v)$, которая определяет число молекул со скоростями в интервале от v до $v + dv$, функция распределения $\tilde{f}(v)$ определяет число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$:

$$\tilde{f}(v) = 4\pi v^2 f(v). \quad (3.2)$$

В то время как функция $f(v)$ монотонно убывает с увеличением скорости, функция $\tilde{f}(v)$ имеет максимум при скорости,

равной

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.3)$$

Эта скорость является наиболее вероятной скоростью. Интересно отметить, что средняя скорость \bar{v} в 1,13 раза больше v_m . С помощью функции распределения Максвелла — Больцмана можно показать, что число молекул со скоростями, большими \bar{v} , составляют лишь 46,7% от всех молекул, т. е. менее половины полного числа молекул.

Аналогично вычисляется среднеквадратичная скорость:

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{3}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right). \quad (3.4)$$

В силу предположения об однородности системы имеем $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \bar{v}^2/3$ и средняя кинетическая энергия в направлении осей x , y или z одинакова и равна $kT/2$. Этот результат является примером равномерного распределения энергии по степеням свободы.

При температурах, близких к комнатной, средняя скорость молекулы газа (3.4) довольно велика. Например, при температуре 273 К молекулы водорода движутся со средней скоростью 1750 м/с, а молекулы кислорода — со скоростью 425 м/с. С другой стороны, скорости, с которыми происходит диффузия молекул в этих газах, меньше вышеуказанных значений, поскольку диффузия определяется столкновениями молекул, движущихся в различных направлениях.

Другой важной величиной является число молекул z_1 , сталкивающихся с единичной площадью стенки за 1 с. Выбирая ось x перпендикулярно стенке, находим

$$z_1 = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \frac{N}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v}, \quad (3.5)$$

где V — полный объем. Для водорода при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 300 К величина z_1 равна $1,1 \cdot 10^{24}$. Это означает, что в единицу времени с единичной площадкой стенки сталкивается 1,8 молей водорода.

ЗАДАЧА

Для газа плотности ρ величина $(\bar{v}_x^2)^{1/2}$ равна $(\rho/p)^{1/2}$, что совпадает с ньютоновским выражением для скорости звука. Почему эта величина не является действительной скоростью звука?

§ 4. Эффект Доплера и спектральное уширение

В предыдущем параграфе было показано, что различные характеристики газов выражаются через те или иные средние от скорости. Эти средние можно вычислить, зная функцию распределения, однако последнюю нельзя определить только по этим средним. Обусловленное эффектом Доплера спектральное уширение непосредственно связано с функцией распределения и дает возможность экспериментально определить форму этой функции.

Как известно, газы обладают так называемыми линейчатыми спектрами. Имеется ряд эффектов, которые вызывают дополнительное увеличение ширины спектральных линий. К числу таких эффектов следует отнести столкновения между молекулами и столкновения молекул со стенками. Кроме того, к уширению линии приводит и эффект Доплера.

Столкновения между молекулами дают значительный пропорциональный давлению вклад в спектральное уширение (*уширение за счет давления*). Столкновения молекул со стенками существенны лишь при очень низком давлении, когда длина свободного пробега молекул (см. ниже) становится сравнимой с линейными размерами сосуда. В обычных условиях уширение за счет давления значительно превышает уширение, обусловленное эффектом Доплера. Последнее, однако, нелинейно зависит от давления, поэтому его можно отделить от уширения за счет давления.

Если молекула газа, излучающая свет с длиной волны λ_0 , удаляется от наблюдателя, то длина волны, измеренная наблюдателем, в силу эффекта Доплера будет больше λ_0 в соответствии с формулой

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{u}{c} \right),$$

в которой $c \gg u$, c — скорость света, u — компонента скорости молекулы в направлении наблюдения. Такая же формула справедлива и в том случае, когда молекула приближается к наблюдателю (компонента u отрицательна).

Если имеется группа молекул с компонентами скоростей в интервале от u до $u + du$, излучающих свет с длиной волны λ_0 , то ширина наблюдаемой линии составляет:

$$d\lambda = \lambda_0 \frac{du}{c}.$$

Интенсивность этого излучения $I(\lambda) d\lambda$ пропорциональна числу молекул $f(u) du$ со скоростями в интервале от u до $u + du$. Так как $u = c(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0$, получаем

$$I = I_0 \exp \left[- \frac{mc^2 (\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 kT} \right], \quad (4.1)$$

где I_0 — коэффициент пропорциональности. Выражение (4.1) дает распределение интенсивности, совпадающее с распределением Максвелла — Больцмана. Согласно (4.1), график зависимости логарифма интенсивности от $(\lambda - \lambda_0)^2$ есть прямая с наклоном $-mc^2/2\lambda_0^2kT$. Этот факт подтверждается работами Фабри и Рюиссона (1912 г.) и более точными измерениями Орнштейна и Ван Вика (1932 г.).

§ 5. Средняя длина свободного пробега

При выводе распределения Максвелла — Больцмана мы рассматриваем молекулярные столкновения. Путь, который проходит молекула между двумя последовательными столкновениями, называется *длиной свободного пробега*, а его среднее значение — *средней длиной свободного пробега*.

Средняя длина свободного пробега l равна средней скорости \bar{v} , деленной на число столкновений в 1 с. Предположим, что с некоторой покоящейся молекулой сталкивается молекула диаметром a . С этой покоящейся молекулой в течение 1 с столкнутся все молекулы, находящиеся в круговом цилиндре с длиной образующей $\bar{v} \times 1$ с и радиусом основания a . Следовательно, в течение 1 с неподвижная молекула испытывает $\pi a^2 n \bar{v}$ столкновений, где n — плотность числа частиц. Таким образом, для средней длины свободного пробега получаем

$$l = \frac{1}{\pi a^2 n}. \quad (5.1)$$

При нормальных условиях (0°C , 1 атм) n равно числу Лошмидта $2,687 \cdot 10^{19}$, а l имеет порядок 10^{-6} см, если $a = 5 \text{ \AA}$.

Более строгое выражение для l можно получить, если рассматривать цилиндр, у которого длина образующей равна умноженной на 1 с величине относительной скорости сталкивающихся молекул, ибо в действительности движутся обе молекулы. Рассмотрим молекулы со скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 и обозначим через g относительную скорость $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$. Числа молекул со скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 в единице объема составляют соответственно $(1/V) f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1$ и $(1/V) f(\mathbf{v}_2) d\mathbf{v}_2$. Из фиг. 1.1 видно, что для определения числа столкновений нам нужно подсчитать число молекул в цилиндре объемом $(a^2 g/4) d\Omega$, где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\Phi$. Число столкновений z_2 в единичном объеме за 1 с равно

$$z_2 = \frac{1}{2V^2} \int \int a^2 f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) \frac{g}{4} d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2. \quad (5.2)$$

Интегрирование здесь распространяется на всю область скоростей \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , а g — величина относительной скорости. Интеграл

в (5.2) можно вычислить, подставляя в него функцию распределения Максвелла — Больцмана. Если учесть, что столкновение определяет конечную точку обоих путей свободного пробега, то можно получить более точную формулу для средней длины свободного пробега, вычисляя отношение $\bar{v}l$ к $2z_0$. Таким образом находим

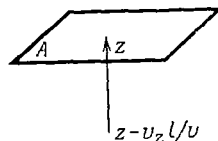
$$l = \frac{1}{\pi n a^2 \sqrt{2}}. \quad (5.3)$$

Это выражение отличается от формулы (5.1) лишь множителем $1/\sqrt{2}$.

§ 6. Элементарная теория явлений переноса

Рассмотрим газ с неоднородным распределением температуры и средней скорости. Это означает, что один элемент объема газа может иметь большую энергию или больший импульс, чем другой.

Фиг. 1.2. Перенос через плоскую площадку.



Молекулы такого элемента объема будут в среднем отдавать свою энергию или импульс при столкновениях с молекулами другого элемента. Иными словами, возникает перенос энергии или импульса и этот перенос определяет соответственно теплопроводность или вязкость. Необратимые процессы, обусловленные таким переносом, называются *процессами переноса*.

Предположим, что некоторая величина изменяется вдоль оси z . Рассмотрим плоскую поверхность A единичной площади, перпендикулярную оси z (фиг. 1.2). Число молекул со скоростями от v до $v + dv$, пересекающих эту поверхность за 1 с, равно $v_z f(v) dv/V$. Пусть совокупность молекул в точке z можно охарактеризовать некоторой физической величиной $G(z)$. Если средняя длина свободного пробега равна l , то молекулы, находящиеся в точке $z - (v_z l/v)$, через 1 с пересекут поверхность A . Эти молекулы характеризуются величиной $G[z - (v_z l/v)]$. Поскольку длина l мала по сравнению с макроскопическим масштабом z , мы, вообще говоря, можем приближенно написать

$$G\left(z - \frac{v_z l}{v}\right) = G(z) - \frac{v_z l}{v} \frac{\partial G}{\partial z}.$$

Полная перенесенная величина $\Gamma(z)$ равна

$$\Gamma(z) = G(z) \int \frac{f(v)}{V} v_z dv - l \frac{\partial G}{\partial z} \int v_z^2 \frac{f(v)}{vV} dv.$$

Интегрирование по области $v_z > 0$ ($v_z < 0$) соответствует вкладу молекул, пересекающих поверхность A снизу (сверху). Переносимая величина $\Gamma(z)$ есть разность между этими вкладами, а интегрирование производится по всем скоростям. Первый интеграл в написанном выше выражении обращается в нуль, а второй дает

$$\Gamma(z) = -\frac{1}{3} l \frac{\partial G}{\partial z} \bar{v}. \quad (6.1)$$

Минус указывает, что перенос происходит в направлении от больших значений G к меньшим.

1. Перенос импульса

Рассмотрим случай, когда течение газа происходит параллельно плоскости xy и скорость течения u зависит от z . Переносимой величиной является импульс, так что мы положим $G = mu$. Приращение импульса в единицу времени есть сила F , значит, в данном случае величина Γ в формуле (6.1) равна F . С другой стороны, сила пропорциональна градиенту скорости, причем коэффициентом пропорциональности является вязкость:

$$F = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (\text{на единичную площадку}). \quad (6.2)$$

Сравнивая (6.2) и (6.1), получаем

$$\eta = \frac{1}{3} l m \bar{v}. \quad (6.3)$$

Если вместо \bar{v} и l подставить их выражения (3.1) и (5.3), то имеем

$$\eta = \frac{2}{3\pi a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (6.4)$$

Отсюда видно, что вязкость η зависит от температуры и не зависит от плотности или давления. Этот результат, впервые полученный Максвеллом, сначала казался довольно необычным. Однако последующие эксперименты его подтвердили, что доказывало справедливость кинетической теории газов. Как видно из формулы (6.3), отсутствие зависимости от плотности обусловлено тем, что средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна плотности газа.

Можно ожидать, что при очень малых плотностях, когда средняя длина свободного пробега становится порядка линейных размеров сосуда, а также при очень больших плотностях, когда начинается сжижение, должны появиться отклонения от формулы (6.4). Например, при температурах 20—40° С и давлениях 60—100 атм вязкость газообразного CO_2 приблизительно пропорциональна квадрату плотности.

Согласно формуле (6.4), вязкость газов пропорциональна \sqrt{T} . Эксперимент дает несколько более сильную температурную зависимость. Этот эффект приписывают действию молекулярных сил.

2. Перенос энергии

Рассмотрим случай, когда вдоль оси z имеется градиент температуры. Средняя энергия U/N , приходящаяся на одну молекулу, является функцией z . Положим $G(z) = U(z)/N$. Тогда

$$\frac{dG}{dz} = \frac{1}{N} \frac{dU}{dT} \frac{dT}{dz} = mc_V \frac{dT}{dz},$$

где m — масса молекулы, c_V — удельная теплоемкость (рассчитанная на массу атома) при постоянном объеме. Перенос энергии описывается уравнением

$$\Gamma(z) = -\frac{1}{3} \ln m c_V \bar{v} \frac{dT}{dz}.$$

С другой стороны, поток энергии равен

$$\Gamma(z) = -\kappa \frac{dT}{dz}, \quad (6.5)$$

где κ — коэффициент теплопроводности. Отсюда получаем

$$\kappa = \frac{1}{3} \ln m c_V \bar{v}. \quad (6.6)$$

Сравнивая это выражение с (6.3), находим

$$\frac{z}{\eta} = c_V \quad (\text{на массу атома}). \quad (6.7)$$

Как видно из табл. 1.1, наблюдаемые значения отношения $\kappa/\eta c_V$ не равны единице, что противоречит формуле (6.7). Обычно величина $\kappa/\eta c_V$ близка к 2,5 для одноатомных газов и лежит в интервале от 1 до 2,5 для многоатомных газов. Причина этого

Таблица 1.1

Вязкость и теплопроводность газов

	$\eta \cdot 10^7$, мкП	$\kappa \cdot 10^3$, кал см·с·К	γ	$\frac{\kappa}{\eta c_V}$	$\frac{9\gamma - 5}{4}$
He	1875	0,344	1,660	2,44	2,485
H ₂	840	0,416	1,41	2,06	1,92
CO ₂	1377	0,034	1,31	1,64	1,70
CH ₄	1027	0,072	1,31	1,75	1,70

расхождения кроется в том, что распределение Максвелла — Больцмана не является истинным распределением для неоднородного газа. Более строгая теория, учитывающая отклонение от максвелловского распределения, дает $\kappa/\eta c_V = 5/2$. Для многоатомных газов величину $m c_V$ в соотношении (6.7) следует приближенно заменить величиной $5/2 (3k/2) + c_i$, где c_i — удельная теплоемкость, связанная с внутренними степенями свободы: $c_i = m c_V - 3k/2$. Учитывая, что $k = (\gamma - 1) m c_V$, где γ — отношение удельных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме, получим $\kappa/\eta c_V = (9\gamma - 5)/4$. Из табл. 1.1 видно, что это соотношение приближенно выполняется.

3. Диффузия молекул

При наличии градиента концентрации вдоль оси z молекулы будут в среднем двигаться из области с большей концентрацией в область более низкой концентрации. Наша задача — получить уравнение, описывающее перенос молекул. В данном случае величиной, которую переносят молекулы, является плотность числа частиц n . При этом уравнение (6.1) принимает вид

$$\Gamma(z) = -\frac{1}{3} \bar{v} l \frac{\partial n}{\partial z}, \quad (6.8)$$

где величина $\Gamma(z)$ характеризует перенос посредством диффузии и равна $-D \partial n / \partial z$, D — коэффициент диффузии. Согласно (6.8), имеем

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l. \quad (6.9)$$

Эта формула дает выражение для коэффициента самодиффузии. Обычно величина l порядка 10^{-6} см, а \bar{v} порядка 10^3 см/с. Следовательно, величина D имеет порядок 10^{-3} см²/с.

Если газ состоит из двух сортов молекул (будем отмечать их индексами 1 и 2), то коэффициент взаимной диффузии определяется выражением

$$D_{12} = \frac{n_1 l_2 \bar{v}_2 + n_2 l_1 \bar{v}_1}{3(n_1 + n_2)}, \quad (6.10)$$

где n_1 , l_1 и \bar{v}_1 — соответственно плотность, средняя длина свободного пробега и средняя скорость для молекул сорта 1. Соответствующие обозначения с индексом 2 отвечают молекулам сорта 2.

ЗАДАЧА

Доказать, что вязкость η двумерного газа описывается формулой

$$\eta = \frac{1}{2} \rho \bar{v} l, \quad (6.11)$$

где ρ — плотность газа.

§ 7. Больцман и Гиббс

На данном этапе интересно проследить переход от кинетической теории к статистической механике; для этого необходимо напомнить некоторые факты из жизни двух ее основоположников — Больцмана и Гиббса.

Людвиг Больцман родился в 1844 г., когда кинетическая концепция материи еще не утвердилась. Он сыграл выдающуюся роль в создании кинетической теории и заложил основы статистической механики.

Больцман, на которого оказала влияние кинетическая теория Максвелла, в особенности теория процессов переноса, пытался доказать, что максвелловская функция распределения по скоростям является единственной функцией распределения для газов, находящихся в равновесии. Для этой цели он рассмотрел неравновесный газ и получил для него свое знаменитое интегро-дифференциальное уравнение. С помощью этого уравнения он не только показал, что распределение Максвелла, раз установившись, в дальнейшем не меняется под действием столкновений, но пришел также к следующему весьма важному результату: величина, называемая H -функцией, всегда убывает или остается постоянной. Иными словами, Больцман пришел к выводу, что H -функция монотонно убывает, когда газ приближается к равновесию, которое характеризуется максвелловским распределением.

H -теорема Больцмана сразу же встретила существенные возражения. Например, Лопшидт обратил внимание на то, что H -теорема противоречит ньютоновской механике. Пусть некоторое движение молекул приводит к убыванию H -функции. Тогда, обращая скорость всех молекул, получим движение, которое привело бы к возрастанию H (динамическая обратимость). С критикой H -теоремы выступил также Цермело, возражения которого сводились к тому, что H -теорема, очевидно, противоречит теореме Пуанкаре о возврате. На эти возражения Больцман ответил, что H -функция убывает не динамически, а статистически. Иными словами, неравновесный газ с *подавляющей вероятностью* стремится к тепловому равновесию, а когда состояние равновесия достигнуто, газ и в дальнейшем будет *почти всегда* находиться в этом состоянии.

Больцман написал замечательную книгу под названием «Лекции по теории газов» [3]; книга, состоящая из двух частей (первая часть датирована 1896 г., вторая — 1898 г.), открывается проникнутым надеждой предисловием, в котором ставятся большие задачи: «...до экспериментов Герца даже формулы максвелловской теории электромагнетизма ввиду их сложности зачастую считались бесполезными. Я надеюсь, что теория газов не встретит такого отношения!»

Однако конец книги проникнут возрастающим пессимизмом: «... было бы величайшей трагедией для науки, если теория газов на время будет предана забвению из-за случайно сложившегося враждебного отношения к ней... Я сознаю себя слабым одиночкой, который не может противостоять рутине времени. Однако я еще нахожу в себе силы придать теории газов такой вид, чтобы при ее возрождении в будущем не пришлось слишком многого открывать запово».

Нарастающий пессимизм довел Больцмана в 1906 г. до самоубийства. Это было одной из величайших трагедий в истории физики. По проищу судьбы, вскоре после смерти Больцмана кинетическая теория и его статистические представления были признаны.

Подробное описание исследований Больцмана в области статистической механики выходит за рамки этой книги. Упомянем лишь некоторые из его работ. Он обобщил уравнение Больцмана на системы со сложными молекулами и исследовал скорость диссоциации молекул. Для простых случаев он вывел уравнение гидродинамики. Он предложил статистический подход к теореме Ливуилля. Обобщив существовавшую до него кинетическую теорию, Больцман объяснил величину удельной теплоемкости многоатомных газов. Теореме вирчала Клаузиуса он придавал вид, удобный для применения в статистической механике. Он даже исследовал явление конденсации в системе газ — жидкость, основываясь на вандерваальсовой модели газа.

Жизнь Джозайи Вилларда Гиббса [4] (см. также [5*, 6*]) сложилась несравненно удачнее, чем у Больцмана. Родился Гиббс в феврале 1839 г. в г. Нью-Хейвен штата Коннектикут; в 1854 г. поступил в Йельский колледж, окончил его в 1858 г. Пять лет научных исследований завершились получением ученой степени. Гиббс стал преподавателем латыни и физики. После трехлетнего пребывания на этой должности он отправился в путешествие по Франции и Германии. В Берлине он познакомился с Магнусом, а в Гейдельберге — с Кирхгофом и Гельмгольцем, и эти встречи несомненно оказали на него влияние. Три года Гиббс провел в Европе, а вернувшись в Соединенные Штаты, получил должность профессора в Йеле, которую занимал вплоть до самой смерти в 1903 г.

К оригинальным научным исследованиям Гиббс приступил в возрасте 34 лет. Достаточно полное представление о его научном методе можно составить по первым двум его работам «Графические методы в термодинамике жидкостей» и «Метод геометрического изображения термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей». За этими работами последовали (в 1856 и 1878 гг.) две части его знаменитой монографии «О равновесии гетерогенных веществ», в которой он вывел широко известное правило фаз.

Гиббс внес также вклад в векторный анализ и в электромагнитную теорию света. Однако наиболее важна его последняя работа «Основные принципы статистической механики». Эта книга имела такое же значение для статистической механики, как «Трактат» Максвелла — для электродинамики. Опубликование в 1902 г. этой книги ознаменовало рождение нового раздела физики — статистической механики. В отличие от Максвелла и Больцмана, взявших за исходный пункт пространство скоростей, Гиббс построил статистическую механику исходя из концепции ансамблей. Это был совершенно новый подход.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

1. *Maxwell J. C.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A157, 26 (1866).
2. *Boltzmann L.*, Wien. Ber., 66, 275 (1872).
3. *Boltzman L.*, Lectures on Gas Theory, Berkeley, 1964. (Имеется перевод немецкого издания: *Л. Больцман*, Лекции по теории газов, М., 1956.)
4. *Gibbs J. W.*, Collected Works, New Haven, 1948.
- 5*. *Гиббс Дж.*, Основные принципы статистической механики, М., 1946.
- 6*. *Гиббс Дж.*, Термодинамические работы, М.-Л., 1950.

¹⁾ Здесь и далее работы, отмеченные звездочкой, добавлены редакторами перевода. — Прим. ред.

ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

В статистической механике средние от физических величин, характеризующих систему, определяются посредством введения соответствующих функций распределения. Если в случае полностью изолированной системы мы предположим, что равные элементарные фазовые объемы равновероятны (априорное предположение о вероятности), то с учетом закона сохранения энергии функцию распределения можно задать в виде

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \text{const} & \text{при } E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{при } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{ вне слоя } (E, E + \Delta E). \end{cases}$$

Здесь $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ — гамильтониан, \mathbf{p} и \mathbf{r} — импульсы и координаты частиц системы, а $(E, E + \Delta E)$ — узкий слой между поверхностями $\mathcal{H} = E$ и $\mathcal{H} = E + \Delta E$.

Такое распределение называется микроканоническим. Оно отвечает случаю, когда система не подвергается каким бы то ни было воздействиям со стороны окружающей среды, т. е. является полностью изолированной. Однако реальные макроскопические системы так или иначе взаимодействуют с окружением. При отсутствии таких взаимодействий измерение величин, характеризующих систему, оказалось бы невозможным. В действительности нет такой части Вселенной, которая представляла бы собой совершенно изолированную макроскопическую систему.

Каковы законы распределения вероятностей для таких реальных систем? Если найдена соответствующая функция распределения, то как с ее помощью определить макроскопические величины? Каким образом статистическая механика связана с термодинамикой? Эти вопросы составляют предмет настоящей главы.

§ 1. Фазовое пространство и теорема Лиувилля

Рассмотрим систему из N частиц, движение которой подчиняется уравнениям Гамильтона

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.1)$$

Здесь \mathbf{r}_i и \mathbf{p}_i — координаты и сопряженные им импульсы i -й частицы, \mathcal{H} — гамильтониан. Решение уравнений (1.1) можно изо-

бразить так называемой *фазовой точкой* с координатами $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ и $\mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ в $6N$ -мерном пространстве, которое называется *фазовым пространством*. С течением времени фазовая точка движется в фазовом пространстве в соответствии с уравнениями движения. В силу единственности решения этих дифференциальных уравнений траектория движения фазовой точки не пересекается сама с собой.

Число частиц в системе, вообще говоря, очень велико, и поэтому точное решение уравнений движения представляет собой слишком трудную задачу. Более того, в большинстве случаев мы не располагаем точными начальными условиями, необходимыми для решения дифференциальных уравнений. К тому же если нас интересуют макроскопические свойства системы, то существенно лишь поведение частиц в среднем. Поэтому попытаемся описать систему с помощью функции распределения $f^{(N)}$. Вероятность того, что в момент времени t фазовая точка находится в элементе объема $d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$ вблизи точки (\mathbf{p}, \mathbf{r}) , равна $f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$. Здесь векторы \mathbf{p} и \mathbf{r} обозначают набор векторов \mathbf{p}_i и \mathbf{r}_i , $i = 1, 2, \dots, N$, а

$$d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N = \prod d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i. \quad (1.2)$$

С помощью функций распределения $f^{(N)}$ определяется среднее от любой заданной в фазовом пространстве функции $G(\mathbf{p}, \mathbf{r})$:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\Omega} \int G(\mathbf{p}, \mathbf{r}) f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N, \quad (1.3)$$

где

$$\Omega = \int f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (1.4)$$

— нормировочная константа для $f^{(N)}$. Отметим, что $\langle G \rangle$ может зависеть от времени t .

Если отсутствуют источники или стоки и фазовые точки «втекают» в некоторый объем, то в силу закона сохранения должны существовать также и фазовые точки, покидающие этот объем. Таким образом, имеем

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0. \quad (1.5)$$

Здесь \mathbf{j} — вектор потока¹⁾, который определяется выражением

$$\mathbf{j} = (f^{(N)} \dot{\mathbf{p}}_1, f^{(N)} \dot{\mathbf{p}}_2, \dots, f^{(N)} \dot{\mathbf{r}}_N), \quad (1.6)$$

где

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \dot{\mathbf{p}}_i(p_1, p_2, \dots, r_1, r_2, \dots; t); \quad \dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{r}}_i(p_1, p_2, \dots, r_1, r_2, \dots; t).$$

¹⁾ Символ div обозначает дивергенцию в $6N$ -мерном пространстве.—
Прим. ред.

Запишем уравнение (1.5) в явном виде:

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot f^{(N)} \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial r_i} \cdot f^{(N)} \dot{r}_i \right) = 0,$$

или

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f^{(N)}}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial f^{(N)}}{\partial r_i} \cdot \dot{r}_i \right) + f^{(N)} \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial r_i} \cdot \dot{r}_i \right) = 0.$$

Последний член обращается в нуль в силу уравнения движения

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial r_i} \cdot \dot{r}_i = -\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial r_i \partial p_i} + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial p_i \partial r_i} = 0,$$

и мы приходим к уравнению

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + [f^{(N)}, \mathcal{H}] = 0, \quad (1.7)$$

где

$$[f^{(N)}, \mathcal{H}] = \sum_i \left\{ \frac{\partial f^{(N)}}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} - \frac{\partial f^{(N)}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial r_i} \right\} \quad (1.8)$$

— скобки Пуассона. Уравнение (1.7) эквивалентно уравнению

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = 0, \quad (1.9)$$

которое представляет собой математическую запись закона сохранения плотности вероятностей, или *теоремы Лиувилля*. В принципе уравнение в частных производных (1.7) определяет $f^{(N)}$. Однако нахождение решения этого уравнения эквивалентно решению уравнений движения (1.1), поскольку соответствующие уравнения (1.7) уравнения Лагранжа как раз и являются уравнениями движения. Тем не менее уравнение (1.9), представляющее собой единственное уравнение, которое можно написать для функции распределения, оказывается весьма полезным для многих целей. Например, уравнение, определяющее временную зависимость $\langle G \rangle$ [см. (1.3)], можно получить путем умножения (1.9) на G и интегрирования по фазовому пространству.

Другой важный вывод состоит в том, что любая функция, зависящая только от энергии $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, удовлетворяет уравнению Лиувилля (1.7). Функция распределения *микросканонического ансамбля*, т. е. совокупности одинаковых систем с заданной энергией имеет вид ¹⁾

$$f(\mathcal{H}) = \delta(\mathcal{H} - E). \quad (1.10)$$

¹⁾ Обычно ее записывают в нормированной форме $f(\mathcal{H}) = \frac{1}{\Omega} \delta(\mathcal{H} - E)$. —

Используя разложение δ -функции Дирака в интеграл Фурье, запишем среднее физической величины G в виде

$$\langle G \rangle = \frac{1}{2\pi\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ixE} \int G(\mathbf{p}, \mathbf{r}) e^{-ix\mathcal{E}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N. \quad (1.11)$$

Здесь Ω обозначает объем энергетического слоя $(E, E + \Delta E)$.

Теорему Лиувилля можно записать и в нескольких других видах. Пусть в момент времени t система находится в фазовой точке $(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)$, а в момент $t + s$ — в точке (\mathbf{p}, \mathbf{r}) . Тогда

$$f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t + s) = f^{(N)}(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0; t), \quad (1.12)$$

где, согласно уравнениям движения, (\mathbf{p}, \mathbf{r}) выражается через $(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)$ с помощью соотношений вида

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0; s), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0; s). \quad (1.13)$$

Получим теперь еще одну форму теоремы Лиувилля. В силу этой теоремы или непосредственно из уравнений движения следует, что якобиан преобразования от $\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0$ к \mathbf{p}, \mathbf{r} равен единице ¹⁾, а именно

$$\frac{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)} = 1. \quad (1.14)$$

Равенство (1.14) свидетельствует о несжимаемости элемента объема фазового пространства. Полученный результат можно пояснить следующим образом. Рассмотрим в момент времени t малый элемент объема, содержащий точку $\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0$. В момент $t + s$ все фазовые

¹⁾ Вводя для якобиана обозначение

$$D = \text{Det} \frac{\partial x_i}{\partial x_k^0} = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)},$$

где $x_i = (p_i, q_i)$, и дифференцируя его по времени, получаем

$$\frac{d}{dt} D = \sum_{i, k} \frac{dD}{da_{ik}} \dot{a}_{ik} = \sum_{i, k} D_{ik} \dot{a}_{ik},$$

где $a_{ik} = \partial x_i / \partial x_k^0$, D_{ik} — минор элемента a_{ik} . Имеем

$$\dot{a}_{ik} = \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial x_k^0} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_k^0} = \sum_l \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial x_k^0} = \sum_l a_{lk} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l}.$$

Следовательно,

$$\frac{d}{dt} D = \sum_{ihl} D_{ih} a_{lh} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = D \sum_{il} \delta_{il} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = D \sum_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} = 0,$$

так как $\sum_k D_{ik} a_{lk} = D \delta_{il}$.

Таким образом, соотношение (1.14) доказано. — Прим. ред.

точки этого объема займут новые положения и образуют новый малый объем, содержащий точку p, r . Во время движения отсутствуют какие-либо пересечения траекторий. В частности, траектории точек поверхности малого элемента объема не пересекаются с траекториями других фазовых точек независимо от того, расположены ли эти точки внутри или снаружи элемента объема. Поэтому рассматриваемые два элемента объема должны содержать одинаковое количество фазовых точек. С другой стороны, плотность фазовых точек в этих элементах объема должна быть одинаковой в силу (1.12). Следовательно, и сам объем не меняется, что приводит к вышенаписанному соотношению для якобиана ¹⁾. Частный случай соотношения (1.14) мы уже встречали в гл. 1 [формула (1.1.3)]²⁾.

§ 2[†]. Эргодические теории

Цель статистической механики состоит в том, чтобы вычислить макроскопические величины, например термодинамические функции, исходя из свойств молекулярных динамических переменных. Поэтому проанализируем теперь статистическое определение экспериментально наблюдаемой величины.

Всякое измерение физической величины G невозможно произвести мгновенно: оно занимает определенное время. Можно считать, что на опыте наблюдается среднее по времени

$$\langle G \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} G(P_t) dt \quad (2.1)$$

динамической величины $G(P_t)$, зависящей от фазовой точки P_t в момент t . Вид выражения (2.1) соответствует предположению, что наблюдение ведется в течение интервала времени между моментами t_0 и $t_0 + \tau$. Для системы, находящейся в равновесии, можно предполагать, что $\langle G \rangle_{\tau}$ не зависит от начального момента t_0 , и производить усреднение по бесконечному интервалу времени.

Однако на практике временные средние не поддаются вычислению из-за отмеченных выше трудностей, возникающих при попытке решения уравнений движения. Эту трудность можно обойти, опираясь на *эргодические теории*, согласно которым средние по времени можно заменить «средними по ансамблю».

Слово «эргодический», введенное Больцманом, происходит от греческих слов $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$ — работа (от этого слова образовалось

¹⁾ Более строгое доказательство этого соотношения дано на стр. 31.— *Прим. перев.*

²⁾ При ссылке на формулы, приведенные не в данной главе, а в других главах, мы будем использовать тройную нумерацию, где первая цифра указывает номер главы, а следующие — номер формулы.— *Прим. ред.*

и слово «энергия») и $\epsilon\delta\delta\varsigma$ — путь. Больцман употреблял термин «эргода» не в его современном смысле, а для обозначения пути на энергетической поверхности. Однако уже сам Больцман по сути дела пользовался концепцией, которую мы сейчас называем «квази-эргодической гипотезой».

Пусть траектория динамического движения равномерно покрывает всю энергетическую поверхность (*эргодическая гипотеза*). Тогда среднее по времени $\langle G \rangle_\tau$ можно заменить средним по ансамблю:

$$\langle G \rangle_\tau = \langle G \rangle \equiv \frac{\int G(P) d\Gamma}{\int d\Gamma}, \quad (2.2)$$

где $d\Gamma$ — элемент объема фазового пространства, а интегрирование ведется по всем точкам, заполняющим слой между энергетическими поверхностями $\mathcal{H} = E$ и $\mathcal{H} = E + \Delta E$, где $\Delta E \rightarrow 0$.

Эргодическая гипотеза привлекла внимание математиков, что привело к созданию новой важной математической дисциплины, которая называется эргодической теорией и развитие которой было тесно связано с развитием теории меры ¹⁾. Основная задача эргодической теории — установить, существуют ли средние по времени и если существуют, то можно ли их заменить средними по ансамблю. Простое существование средних по времени, которое предполагается в физике, не является столь очевидным фактом для математиков и требует специального исследования.

Вскоре было установлено, что эргодическая гипотеза неверна. Из топологических соображений ясно, что единственная траектория не может заполнить всю энергетическую поверхность. Тогда были предприняты попытки доказать *квазиэргодическую гипотезу*, которая утверждает, что хотя одна фазовая траектория не заполняет всю энергетическую поверхность, она может проходить сколь угодно близко к любой заданной на этой поверхности точке. Если для большинства физических систем траектория в фазовом пространстве достаточно плотно покрывает энергетическую поверхность, то указанная замена средних по-прежнему допустима.

После многолетней путаницы почти одновременно фон Нейман [1] и Биркгоф [2] получили два фундаментальных результата. В 1932 г. фон Нейман доказал так называемую *эргодическую теорему о среднем*, а Биркгоф в 1931 г. — *индивидуальную эргодическую теорему* [3, 4]. Последняя утверждает, что предельное среднее по времени

$$\langle G \rangle_\infty = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau G(P_t) dt \quad (2.3)$$

существует для всех точек P инвариантной части (см. ниже) фазового пространства, за исключением, может быть, множества

¹⁾ См., например, [10]. — Прим. ред.

точек меры нуль. Далее Биркгоф установил условие, при котором величину $\langle G \rangle_\infty$ можно заменить на $\langle G \rangle$. С другой стороны, согласно теореме фон Неймана, $\langle G \rangle_\tau$ сходится к пределу $\langle G \rangle_\infty$ в следующем смысле:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} |\langle G \rangle_\tau - \langle G \rangle_\infty|^2 \rightarrow 0.$$

Область фазового пространства называется инвариантной частью последнего, если любая точка этой области остается в ней на протяжении всего времени движения. Фазовое пространство, которое нельзя разложить на две инвариантные части, будем называть *метрически неразложимым*. Необходимым и достаточным условием справедливости индивидуальной эргодической теоремы Биркгофа является метрическая неразложимость. Согласно этой теореме, почти всюду (т. е. за исключением множества меры нуль) в фазовом пространстве имеем

$$\langle G \rangle_\infty = \langle G \rangle. \quad (2.4)$$

Рассмотрим основные моменты доказательства Биркгофа. Прежде всего он показал, что среднее по времени $\langle G \rangle_\infty$ существует почти всюду и равно константе

$$\langle G \rangle_\infty = \text{const}. \quad (2.5)$$

Если бы среднее по времени не было константой, то фазовое пространство можно было бы разложить на две области V_1 и V_2 , такие, что $\langle G \rangle_\infty > \alpha$ в V_1 и $\langle G \rangle_\infty \leq \alpha$ в V_2 . Затем доказывается, что такое разложение противоречит предположению о метрической неразложимости. На следующем этапе нужно установить, можно ли $\langle G \rangle_\infty$ заменить средним по ансамблю $\langle G \rangle$. В этом положении трудно убедиться, не прибегая к строгим математическим соображениям, однако мы попытаемся в очень упрощенном виде наметить путь доказательства. Оно проводится следующим образом:

$$\langle G \rangle_\tau = \frac{\int \langle G \rangle_\tau d\Gamma}{\int d\Gamma} = \frac{\int [\langle G \rangle_\tau - \langle G \rangle_\infty] d\Gamma}{\int d\Gamma} + \frac{\int \langle G \rangle_\infty d\Gamma}{\int d\Gamma}. \quad (2.6)$$

В пределе $\tau \rightarrow \infty$ первый член можно считать равным нулю почти всюду. Во втором слагаемом можно изменить порядок операций интегрирования и предельного перехода. Так как согласно теореме Лиувилля $d\Gamma = d\Gamma_t$, получаем

$$\frac{\int \langle G \rangle_\tau d\Gamma}{\int d\Gamma} = \frac{1}{\tau} \frac{\int_0^\tau \int G(P_t) dt d\Gamma_t}{\int d\Gamma_t} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \langle G \rangle dt = \langle G \rangle.$$

В основе теоремы Биркгофа лежит условие метрической неразложимости, применимость которого к физическим системам в боль-

шинстве случаев трудно поддается проверке. Однако по крайней мере одна система, а именно система твердых сфер, этому условию, по-видимому, удовлетворяет [5].

Трудность возникает в том случае, если кроме энергии существует еще один интеграл уравнений движения. Пусть $\phi = \phi(P)$ является таким интегралом. Эта величина не может быть постоянной на всей энергетической поверхности, поскольку предполагается, что ϕ — независимый интеграл движения. Если $\phi > \alpha$ в области V_1 и $\phi \leq \alpha$ в области V_2 , то V_1 и V_2 могут оказаться инвариантными частями фазового пространства, так как ϕ — интеграл движения. Следовательно, поверхность постоянной энергии может не обладать свойством метрической неразложимости.

Ряд соображений позволяет обойти эту трудность. Во-первых, наличие дополнительного интеграла движения может и не означать существование областей конечного объема: размерность гиперповерхности $\phi = \phi(P)$ может оказаться гораздо меньше размерности энергетической поверхности. Во-вторых, физически разумные фазовые функции могут быть сложнее фигурирующих в условиях теоремы. Эргодическая теорема справедлива для произвольных (измеримых по Лебегу) фазовых функций, но фазовые функции, используемые в физике, должны удовлетворять дополнительным условиям. Например, они должны принимать одинаковые значения в различных фазовых точках, соответствующих одним и тем же макроскопическим состояниям. Если энергетическую поверхность нельзя разбить на два инвариантных подпространства так, чтобы точки одного и того же физического состояния принадлежали одному подпространству, то эргодическая теорема, по-видимому, остается в силе. Кроме того, физическая эргодичность имеет смысл лишь в пределе бесконечного числа частиц.

Приведем теперь несколько замечаний относительно средних по ансамблю. Поскольку энергия фиксирована, естественно рассматривать малую часть фазового пространства, лежащую между двумя энергетическими поверхностями $\mathcal{H} = E$ и $\mathcal{H} = E + \Delta E$, где ΔE — малое приращение энергии. Эта область является инвариантной, а ее элемент объема равен $dS d\mathcal{H} / |\text{grad } \mathcal{H}|$, где dS — элемент поверхности, а $d\mathcal{H} / |\text{grad } \mathcal{H}|$ — нормаль к нему. В пределе, когда ширина слоя бесконечно уменьшается, получим элемент поверхности

$$d\sigma = \frac{1}{\Delta E} \left[d\mathcal{H} \frac{dS}{|\text{grad } \mathcal{H}|} \right]_{\mathcal{H}=E} = \left[\frac{dS}{|\text{grad } \mathcal{H}|} \right]_{\mathcal{H}=E}. \quad (2.7)$$

С помощью величины $d\sigma$ среднее по микроканоническому ансамблю можно записать в виде

$$\langle G \rangle = \frac{\int_{\mathcal{H}=E} G(P) d\sigma}{\int d\sigma}, \quad (2.8)$$

где

$$d\sigma = \frac{dS}{|\text{grad } \mathcal{E}|}. \quad (2.9)$$

Движения фазовой точки образуют группу преобразований. Обозначим через T_t движение из точки P в точку P_t ; тогда

$$T_{t_1+t_2} = T_{t_1} T_{t_2}, \quad T_0 = 1, \quad T_t T_t^{-1} = 1. \quad (2.10)$$

Рассмотрим функцию $G(P)$ фазовой точки P , которая совершает движение T_t на энергетической поверхности. Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} G(P_t) &= T_t G(P), \\ (G, F) &= \int GF^* d\sigma, \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$(G, G) = \int GG^* d\sigma = |G|^2,$$

где $G = G(P)$ и $F = F(P)$ — другая фазовая функция. Если

$$(G(P_t), G(P_t)) = (G(P), G(P)) = |G|^2 = \text{const}, \quad (2.12)$$

т. е. если преобразование T_t не меняет абсолютной величины G , то $T_t T_t^* = 1$, так как согласно теореме Лиувилля $d\sigma_t = d\sigma$. Таким образом, преобразования T_t образуют унитарную группу.

Используя свойства этих преобразований, изучим поведение средних по времени:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau G(P_t) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t G(P) dt. \quad (2.13)$$

Для удобства будем считать, что интервал τ , по которому ведется усреднение, есть целое число. В силу аддитивности T_t имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t dt &= \frac{1}{\tau} \int_0^1 (1 + T_1 + T_1^2 + \dots + T_1^{\tau-1}) T_t dt = \\ &= \frac{1}{\tau} \int_0^1 \frac{T_1^\tau - 1}{T_1 - 1} T_t dt \end{aligned} \quad (2.14)$$

Разложим G на две части, такие, что

$$G = G_1 + G_2, \quad (G_1, G_2) = 0. \quad (2.15)$$

Предположим, что G_1 выражается через другую фазовую функцию F следующим образом:

$$G_1 = T_1 F - F. \quad (2.16)$$

Тогда

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_t G_1(P) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^1 (T_1^{\tau} - 1) T_t F dt.$$

В обозначениях (2.12) имеем

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_t G_1 dt \right|^2 &\leq \frac{1}{\tau} \left[\left| \int_0^1 T_1^{\tau} T_t F dt \right|^2 + \left| \int_0^1 T_t F dt \right|^2 \right] = \\ &= \frac{1}{\tau} 2 \left| \int_0^1 T_t F dt \right|^2. \end{aligned}$$

Последнее равенство вытекает из унитарности T_1 . Следовательно, в пределе $\tau \rightarrow \infty$ среднее по времени от G_1 обращается в нуль:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle G_1 \rangle_{\tau} = 0.$$

Подставляя (2.16) в (2.15) и снова используя унитарность T_1 , получаем

$$(T_1 F - F, G_2) = (F, T_1^{-1} G_2) - (F, G_2) = (F, T_1^{-1} G_2 - G_2) = 0.$$

Если это равенство справедливо для всех F , для которых $(F, F) \neq 0$, то

$$T_1 G_2 = G_2,$$

и, следовательно, функция G_2 инвариантна относительно операции T_1 .

Отсюда и в силу (2.14) находим

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_t G_2 dt = \frac{1}{\tau} \int_0^1 \tau T_t G_2 dt = \int_0^1 T_t G_2 dt.$$

Правая часть этого соотношения дает среднее по времени:

$$\langle G \rangle_{\infty} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_t G dt = \int_0^1 T_t G_2 dt. \quad (2.17)$$

Это среднее инвариантно относительно преобразования T_t . Поскольку оператор T_t действует на функцию фазовой точки, получаем

$$\begin{aligned} T_t \langle G \rangle_{\tau} &\equiv \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} T_{t+t_1} G dt_1 = \\ &= \frac{t+\tau}{\tau} \frac{1}{t+\tau} \int_0^{t+\tau} T_{t+t_1} G dt_1 - \frac{1}{\tau} \int_{\tau}^{t+\tau} T_{t+t_1} G dt_1. \end{aligned} \quad (2.18)$$

В пределе $\tau \rightarrow \infty$ находим

$$T_t \langle G \rangle_\infty = \langle G \rangle_\infty. \quad (2.19)$$

Инвариантность (2.19) среднего $\langle G \rangle_\infty$ приводит в силу теоремы Лиувилля к равенству

$$\langle G, 1 \rangle = \langle \langle G \rangle_\infty, 1 \rangle. \quad (2.20)$$

Используя свойство инвариантности величины $\langle G \rangle_\infty = \langle G_2 \rangle_\infty$, это равенство можно записать в виде

$$\langle G \rangle_\infty = \frac{\int G d\sigma}{\int d\sigma}, \quad (2.21)$$

где интегралы правой части вычисляются по поверхности постоянной энергии. Итак, мы убедились, что если G_2 есть инвариантная в фазовом пространстве функция, то среднее $\langle G_2 \rangle_\infty$ существует и равно $\langle G_2 \rangle$. Этот вывод основывается на сходимости в среднем в смысле соотношения (2.20).

Пример. Исследуем эргодичность прямолинейного движения в двумерном прямоугольнике с периодическими граничными условиями.

Без ограничения общности можно считать, что прямолинейное движение начинается из начала координат:

$$x(t) = t, \quad y(t) = \omega t, \quad (2.22)$$

где x и y принимают в данной области любые дискретные (с периодом 1) значения:

$$\begin{aligned} x + 1 &\equiv x \pmod{1}, \\ y + 1 &\equiv y \pmod{1}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Если ω — рациональное число, то можно подобрать такие целые числа a и b , что

$$\omega = \frac{b}{a}. \quad (2.24)$$

При $t = a$ имеем $x = a \equiv 0$ и $y = \omega a = b \equiv 0$, и, следовательно, при $t = a$ точка возвращается в начало координат.

Если ω — иррациональное число, то можно показать, что траектория может проходить как угодно близко от любой данной точки. Это свойство, называемое квазиэргодичностью, математически формулируется следующим образом. Для произвольно выбранной точки (x_0, y_0) расстояния

$$x - x_0 = t - x_0, \quad y - y_0 = \omega t - y_0 \quad (2.25)$$

стремятся к нулю по модулю 1.

Рассмотрим теперь аналитическую функцию $f(x, y)$. Учитывая периодичность, разложим эту функцию в ряд Фурье

$$f(x, y) = \sum_{m, n} a_{mn} \exp [2\pi i (mx + ny)].$$

Далее заметим, что

$$\frac{1}{t} \int_0^t f(x, y) dt = \sum_{m, n \neq 0} a_{mn} \frac{1}{t} \frac{\exp [2\pi i (m + n\omega) t] - 1}{2\pi i (m + n\omega)} + a_{00}. \quad (2.26)$$

Так как $m + n\omega \neq 0$, если $m \neq 0$ и $n \neq 0$, то множитель при a_{mn} стремится к нулю в пределе $t \rightarrow \infty$. Таким образом,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(x(t), y(t)) dt = a_{00}, \quad (2.27)$$

т. е.

$$\langle f(x(t), y(t)) \rangle_{\infty} = \int_0^1 \int_0^1 f(x, y) dx dy.$$

Применив этот результат к функции $f(x(t), y(t))$, в которую подставлены выражения (2.25) для $x(t)$ и $y(t)$, получаем доказательство свойства квазиэргодичности рассматриваемого движения.

§ 3. *H*-теорема для равновесных систем

Рассматривая вопрос о приближении системы к равновесию, Больцман сформулировал в 1872 г. знаменитую *H*-теорему. С тех пор против этой теоремы было выдвинуто множество возражений; она вызвала многочисленные споры и подверглась некоторым видоизменениям. В настоящее время имеются следующие четыре основные модификации *H*-теоремы, отличающиеся способом рассмотрения [6].

а) *Динамический подход*

- 1) *H*-теорема, основанная на уравнении Больцмана.
- 2) *H*-теорема, базирующаяся на различных следствиях из уравнения Лнувилля и основном кинетическом уравнении.

б) *Статистический подход*

- 3) *H*-теорема, связанная с каноническим распределением¹⁾.
- 4) *H*-теорема, действие которой обусловлено огрублением или потерей информации.

¹⁾ См. примечание на стр. 41.— *Прим. ред.*

Несмотря на различные подходы, все эти модификации тождественны по сути: они указывают на возрастание энтропии при приближении к статистическому равновесию. Используя H -теорему, Больцман показал, что в состоянии равновесия должно выполняться условие детального баланса. Функция распределения Максвелла — Больцмана вытекает из этого условия. Больцман доказал, что поскольку эта функция удовлетворяет уравнению Больцмана, то такое распределение есть необходимое и достаточное условие равновесия.

H -теорема Больцмана доказывается простым изменением порядка интегрирования по скоростям, что позволяет выразить величину $-\dot{d}\langle \ln f \rangle / dt$ через интеграл столкновений.

Необратимость, вытекающая из H -теоремы, вызвала массу вопросов и возражений, поскольку казалось, что она противоречит обратимым во времени законам динамики. Отвечая на подобные возражения, Больцман, а позднее Эренфест [8] интерпретировали убывание H как статистическое, а не динамическое изменение.

Исторически H -теорема Больцмана сыграла важную роль в развитии статистической механики. Следует, однако, подчеркнуть, что H -теорема определяет равновесное выражение только для одночастичной функции распределения. Очевидно, что N -частичные системы нельзя адекватно описать такой одночастичной функцией распределения. Поэтому мы рассмотрим модификацию H -теоремы, принадлежащую Гиббсу. Эта H -теорема определяет равновесную N -частичную функцию распределения.

Введем величины

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{\Omega} \int f^{(N)} \ln f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \\ \Omega &= \int f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \end{aligned} \quad (3.1)$$

Согласно определению (3.1), функция H равна среднему от $\ln f$:

$$H = \langle \ln f \rangle. \quad (3.2)$$

Заметим, что H -функция (3.1) не зависит от координат фазового пространства (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , поскольку интегрирование по фазовому пространству уже выполнено. Однако, так как функция H содержит интегрирование по пространственным координатам, она может зависеть от полного объема системы. Кроме того, H является функцией от наложенных на систему внешних условий.

В силу теоремы Лиувилля введенная таким образом H -функция не зависит от времени, но величина H определяется видом функции $f^{(N)}$. Если мы определяем $f^{(N)}$ при условии заданной энергии, то имеет место следующая теорема.

H-ТЕОРЕМА ¹⁾. Если функция распределения удовлетворяет условию

$$\frac{1}{\Omega} \int \mathcal{H} f^{(N)} dr^N dp^N = U, \quad (3.3)$$

то *H* принимает минимальное значение, когда

$$f^{(N)} = \exp [\beta (F - \mathcal{H})]. \quad (3.4)$$

Здесь *U*, *F*, β — постоянные, не зависящие от координат фазового пространства.

Доказательство. Для простоты будем писать *f* вместо $f^{(N)}$. Сравним *H*-функцию для $f_I = \exp [\beta (F - \mathcal{H})]$ с *H*-функцией для произвольной функции f_{II} , нормированной на ту же величину, что и f_I . Вводя новую функцию *g*, такую, что $f_{II} = f_I g$, находим

$$\begin{aligned} H_{II} - H_I &= \frac{1}{\Omega} \int [f_{II} \ln f_{II} - f_I \ln f_I] dr^N dp^N = \\ &= \frac{1}{\Omega} \int f_I [g (\ln f_I g) - \ln f_I] dr^N dp^N. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Условие нормировки дает

$$\int (f_{II} - f_I) dr^N dp^N = \int f_I (g - 1) dr^N dp^N = 0, \quad (3.6)$$

а условие (3.3)

$$\frac{1}{\Omega} \int (f_{II} - f_I) \mathcal{H} dr^N dp^N = 0. \quad (3.7)$$

Учитывая, что $\beta (F - \mathcal{H}) = \ln f_I$, получаем из (3.6) и (3.7)

$$\frac{1}{\Omega} \int (f_{II} - f_I) \ln f_I dr^N dp^N = \frac{1}{\Omega} \int f_I (g - 1) \ln f_I dr^N dp^N = 0. \quad (3.8)$$

Вычтем (3.6) и (3.8) из (3.5), тогда

$$H_{II} - H_I = \frac{1}{\Omega} \int f_I [g \ln g - g + 1] dr^N dp^N. \quad (3.9)$$

По определению функция f_I положительна, а величина $[g \ln g - g + 1] = \int_1^g \ln g dg$ неотрицательна для произвольных положительных *g* (фиг. 2.1). Следовательно, функция H_{II} всегда не меньше H_I .

Когда *H* имеет минимальное значение, мы считаем, что система находится в равновесии, а убывание *H* со временем соответствует

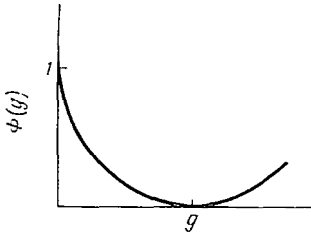
¹⁾ Излагаемое ниже экстремальное свойство канонического распределения обычно не принято называть *H*-теоремой, поскольку оно не доказывает свойство возрастания энтропии.— *Прим. ред.*

приближенно к равновесию. Так как термодинамическая энтропия возрастает, когда система стремится к равновесию, положим

$$S = -kH, \quad (3.10)$$

т. е. за энтропию мы принимаем величину, пропорциональную H .

Коэффициент пропорциональности k есть универсальная постоянная. В самом деле, предположим, что система состоит из двух



Фиг. 2.1. Неотрицательная функция $\Phi(g) = g \ln g - g + 1$.

независимых подсистем 1 и 2. Тогда полная функция распределения равна произведению функций распределения этих подсистем:

$$f(x, y) = f_1(x) f_2(y),$$

где x и y суть переменные фазового пространства двух подсистем. Положим по определению

$$\langle \ln f \rangle = \langle \ln f_1 \rangle_1 + \langle \ln f_2 \rangle_2.$$

Два слагаемых в правой части независимы друг от друга. Поэтому, если каждому члену сопоставить энтропию, коэффициент пропорциональности не должен зависеть от выбора системы. Этот коэффициент k называется постоянной Больцмана.

Функция распределения (3.4) называется *канонической функцией распределения*. Она соответствует тепловому равновесию. В следующей главе мы получим эту функцию распределения другим способом.

§ 4. Физический смысл постоянных в канонической функции распределения

В каноническую функцию распределения входят две не зависящие от координат фазового пространства постоянные F и β . Попытаемся выяснить физический смысл этих постоянных. В силу (3.3) и (3.4) имеем

$$U = \frac{\int \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}. \quad (4.1)$$

Иными словами, U есть средняя энергия. Если гамильтониан не содержит кинетической энергии, обусловленной движением систе-

мы в целом, то U совпадает с *внутренней энергией*. Если в гамильтониане отсутствуют внешние силы, то U есть функция β и V :

$$U = U(\beta, V).$$

Вычислим величину (4.1) для идеального газа. Так как гамильтониан не зависит от координат, интегрирование по последним в (4.1) дает V^N как в числителе, так и в знаменателе. Таким образом, получаем

$$U = \frac{3N}{2\beta}.$$

С другой стороны, абсолютная температура T определяется равенством $U = 3NkT/2$. Отсюда находим

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (4.2)$$

Такое определение β оправдано, так как из (4.1) имеем

$$\left[\frac{\partial U}{\partial(-\beta)} \right]_V = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle. \quad (4.3)$$

Эта величина всегда положительна, а значит, U является возрастающей функцией от $-\beta$. Пусть имеются две системы с одним и тем же гамильтонианом \mathcal{H} , но различными β , а именно β_1 и β_2 . Тогда

$$U(\beta_1) \neq U(\beta_2),$$

если $\beta_1 \neq \beta_2$. Следовательно, параметр β можно использовать как меру внутренней энергии.

С другой стороны, из определений (3.1) и (3.4) находим

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{\Omega} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (4.4)$$

Величина F однозначно определяется при заданной нормировочной постоянной Ω . Эта постоянная может быть равна единице или, как мы увидим ниже, $N!$ для N -частичной системы [см. (6.1.4)]. Следовательно,

$$F = F(\beta, V). \quad (4.5)$$

Из формулы (3.4) получаем

$$\beta(F - \mathcal{H}) = \ln f^{(N)}. \quad (4.6)$$

Умножая обе части этого соотношения на $f^{(N)}/\Omega$ и интегрируя по всему фазовому пространству, находим

$$F = U + \frac{H}{\beta} = U - \frac{S}{k\beta}. \quad (4.7)$$

В термодинамике величина

$$F = U - TS \quad (4.8)$$

называется свободной энергией Гельмгольца. Полагая, что U , S и β представляют собой соответственно внутреннюю энергию,

энтропию и обратную температуру, отождествим величину F , определяемую соотношением (4.4), со свободной энергией Гельмгольца.

Это отождествление можно представить себе несколько иначе. Вычислим полную производную от выражения (4.7) для F . Так как величина F определяется интегралом по фазовому пространству (4.4), она является функцией от полного объема V и параметра β . Если гамильтониан содержит внешние поля, то F , кроме того, зависит и от этих полей. Полный дифференциал от F при постоянном полном числе частиц записывается следующим образом:

$$dF = -\frac{d\beta}{\beta} (F - U) + dU - T dS. \quad (4.9)$$

Если U — внутренняя энергия, первый и второй законы термодинамики приводят к соотношению

$$dU = T dS - p dV. \quad (4.10)$$

Подставляя (4.10) в (4.9), получаем

$$dF = -\frac{d\beta}{\beta} (F - U) - p dV. \quad (4.11)$$

Для температуры, определяемой выражением (4.2), соотношение (4.11) имеет ту же форму, что и полный дифференциал от свободной энергии Гельмгольца:

$$dF = -S dT - p dV. \quad (4.12)$$

Следовательно, величина F в выражении (4.4) есть статистическая свободная энергия.

Используемые в термодинамике термодинамические функции являются функциями нескольких независимых переменных. Например, если в качестве независимых переменных выбрать температуру T и давление p , то удобно использовать свободную энергию Гиббса¹⁾. Согласно нашему определению, F есть функция β и V . Термодинамическая функция, в которой независимыми переменными являются температура и объем, есть свободная энергия Гельмгольца.

Для введенной выше абсолютной температурной шкалы уравнение состояния идеального газа имеет вид

$$pV = NkT. \quad (4.13)$$

Подтвердим прямым вычислением интеграла (4.4) для случая идеального газа тот факт, что F есть свободная энергия Гельмгольца. В самом деле, находим

$$e^{-\beta F} = V^N \frac{1}{\Omega} \left[\int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \right]^N = \frac{V^N}{\Omega} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}. \quad (4.14)$$

¹⁾ Обычно эту величину называют термодинамическим потенциалом Гиббса или просто термодинамическим потенциалом. — *Прим. ред.*

Отсюда $F \approx - (N/\beta) \ln V$, а поскольку $p = - (\partial F/\partial V)_T$, в силу (4.11) получим уравнение состояния

$$pV = \frac{N}{\beta},$$

которое подтверждает, что $\beta = 1/kT$, а F представляет собой свободную энергию.

§ 5. Процедура огрубления

В § 3 мы сравнивали H -функцию для произвольной функции распределения с H -функцией для канонического распределения и установили, что первая больше или равна последней. На основании этой H -теоремы мы пришли к выводу, что каноническое распределение является равновесным распределением. Однако при обсуждении мы не рассматривали временную зависимость H -функции. Теперь попытаемся выяснить, возрастает ли энтропия, когда система приближается к равновесию. Для этой цели необходимо ввести некую специальную процедуру учета временного изменения энтропии, поскольку в силу теоремы Лнувилля H -функция, вычисленная по полной функции распределения системы, не меняется со временем. Для наглядности начнем с простого математического неравенства. Этот этап совершенно не связан со следующим, а именно с обсуждением возрастания энтропии во времени.

Упомянутое неравенство формулируется следующим образом.

ТЕОРЕМА. Для двух функций распределения $f(x)$ и $\hat{f}(x)$ в Γ -пространстве, удовлетворяющих условию

$$\int_{\Gamma} f(x) dx = \int_{\Gamma} \hat{f}(x) dx, \quad f, \hat{f} \geq 0, \quad (5.1)$$

введем функции

$$\begin{aligned} H &= \int_{\Gamma} f \ln f dx, \\ \hat{H} &= \int_{\Gamma} f \ln \hat{f} dx. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Тогда имеет место следующее неравенство [7]:

$$\int_{\Gamma} f \ln f dx \geq \int_{\Gamma} f \ln \hat{f} dx, \quad (5.3)$$

которое мы будем называть **НЕРАВЕНСТВОМ ГИББСА**.

Доказательство. Это неравенство мы докажем с помощью изложенного выше метода Гиббса. Используя равенство (5.1) и вводя

новую функцию g , такую, что $f = \hat{f}g$, получаем

$$H - \hat{H} = \int_{\Gamma} [f(\ln f - \ln \hat{f}) - (f - \hat{f})] dx = \int_{\Gamma} \hat{f} [g \ln g - g + 1] dx.$$

По определению g и в силу свойства, проиллюстрированного на фиг. 2.1, находим, что для $\hat{f} \neq 0$

$$g = \frac{f}{\hat{f}} \geq 0,$$

$$g \ln g - g + 1 \geq 0.$$

Отсюда

$$H \geq \hat{H}.$$

Равенство имеет место, когда $f = 0$ или

$$f = \hat{f}.$$

Отметим, что неравенство Гиббса не имеет никакого отношения к временной зависимости. Оно справедливо для любых неотрицательных функций с одинаковой нормировкой. Конечно, это неравенство перестает быть справедливым, если нарушается условие (5.1). Если же требуется ввести зависимость от времени, то это можно сделать лишь для функции \hat{H} . Рассмотрим теперь специальный механизм, приводящий к изменению \hat{H} во времени [8].

Путем усреднения по малым ячейкам (i) фазового пространства точной функции распределения $f(x)$ определим *огрубленную* (coarse-grained) *функцию распределения* [6]:

$$\hat{f}_i = \frac{\int f(x) dx}{\Delta x_i}, \quad (5.4)$$

где Δx_i — объем i -й ячейки. Заметим, что

$$\sum_i \hat{f}_i \Delta x_i = \sum_i \int_i f(x) dx = \int_{\Gamma} f(x) dx. \quad (5.5)$$

С помощью огрубленной функции распределения введем функцию \bar{H} :

$$\bar{H} = \sum_i \hat{f}_i \Delta x_i \ln \hat{f}_i. \quad (5.6)$$

Вводя обозначение $\hat{f}(x) = \hat{f}_i$ для x , принадлежащего ячейке i , находим

$$\bar{H} = \sum_i \left[\int_i f(x) dx \right] \ln \hat{f}_i = \int_{\Gamma} f(x) \ln \hat{f}(x) dx = \hat{H}. \quad (5.7)$$

В силу неравенства Гиббса (5.3) имеем

$$H \geq \bar{H}. \quad (5.8)$$

Следовательно, если $f \neq \hat{f}$, то из-за округления величина \bar{H} меньше H .

Теперь с помощью неравенства (5.8) попытаемся доказать, что функция \bar{H} убывает во времени. Будем считать, что исходное состояние описывается функцией распределения $f(x)$, принимающей постоянное значение внутри каждой ячейки фазового пространства. Иными словами, положим

$$H(0) = \bar{H}(0) \text{ при } t = 0. \quad (5.9)$$

По прошествии некоторого времени $t > 0$ первоначально постоянные значения $f(x)$ сложным образом перераспределятся по многим ячейкам, так что, вообще говоря, $f \neq \hat{f}$ и

$$H(t) > \bar{H}(t). \quad (5.10)$$

Но в силу теоремы Ливилля

$$H(t) = H(0) = \bar{H}(0), \quad (5.11)$$

и, следовательно, при $t > 0$ имеем

$$\bar{H}(0) > \bar{H}(t). \quad (5.12)$$

Таким образом, мы доказали, что \bar{H} уменьшается¹⁾.

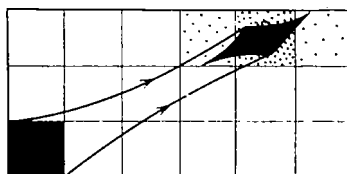
Теперь важно уяснить себе следующее: H -теорема и, по сути дела, все наши статистические рассуждения основаны на априорной вероятностной гипотезе, которая заключается в том, что фазовые точки одного и того же объема фазового пространства dx , расположенного вблизи точки x , имеют равную вероятность $f(x)$. Пусть полное фазовое пространство разбито на малые ячейки, в которых справедливо априорное предположение о вероятности. В момент времени $t = 0$ система изображается фазовыми точками i -й ячейки (черный квадрат на фиг. 2.2), в которой функция распределения отлична от нуля. В последующий момент времени каждая точка из i -й ячейки займет новое положение, так что эти точки образуют новую область. По форме эта область может отличаться от исходной, но ее объем в силу теоремы Ливилля остается прежним. Вообще говоря, новая область охватит многие ячейки, и среднее от $\ln \hat{f}$, вычисленное по этим ячейкам, будет меньше величины

¹⁾ Приведенные выше рассуждения не являются доказательством возрастания энтропии (см. [11], стр. 108).— *Прим. перев.*

$\hat{f}_i \Delta x_i \ln \hat{f}_i$. Если $\hat{f}_j (< 1)$ убывает из-за расплывания i -й ячейки, то $\ln \hat{f}_j$ в среднем также убывает.

В результате огрубления мы теряем некоторое количество информации о системе. Если принять за энтропию величину $-k\bar{H}$, то описанная ситуация соответствует возрастанию энтропии из-за потери информации. Огрубленную функцию распределения \hat{f} можно всегда получить из точной функции распределения f , обратное же невозможно. Это означает, что процесс огрубления вводит необратимость.

Пусть в начальный момент времени мы располагаем полным описанием системы с помощью точной функции распределения.



Фиг. 2.2. Движение фазовой ячейки.

Форма ячейки меняется, но ее площадь остается неизменной. Средние плотности фазовых точек в различных ячейках в новом состоянии условно обозначены плотностью точек на схеме.

В последующий момент, когда мы производим новый эксперимент над системой, оказывается, что ввиду ограниченности времени наблюдения можно зафиксировать лишь огрубленное распределение. При этом энтропия, вычисленная по огрубленному распределению, обычно оказывается больше энтропии, заданной в начальный момент времени.

Может возникнуть вопрос: а возможна ли обратная последовательность описанных событий? Ответ будет отрицательным. Поскольку мы не можем произвести эксперимент в момент времени, являющийся прошедшим по отношению к начальному моменту времени, такая возможность исключается.

Отметим, что H -теорема, сформулированная на языке огрубленной функции распределения, отличается от H -теоремы, изложенной в § 3, поскольку теперь равновесному состоянию не обязательно должно соответствовать каноническое распределение. По этой причине H -теорема в форме Гиббса приобретает особо важное значение. Тем не менее доказанное здесь неравенство также представляет интерес, поскольку оно имеет, как будет видно позднее, некоторые другие приложения в статистической физике.

ЗАДАЧА

С помощью двух одинаково нормированных функций распределения

$$f(x) = 1, \quad \hat{f}(x) = 2(1-x), \quad 0 \leq x \leq 1$$

вычислить величины

$$H = \int_0^1 f \ln f \, dx$$

$$\bar{H} = \int_0^1 \hat{f} \ln \hat{f} \, dx,$$

$$\hat{H} = \int_0^1 f \ln \hat{f} \, dx$$

и результаты сравнить между собой.

§ 6. Приближенная факторизация функции распределения

Рассмотрим полную функцию распределения $f^{(N)}(x, y)$ системы из N частиц. Совокупность координат x и y фазового пространства задает полную конфигурацию системы. Для наших целей будем считать, что x представляет все переменные подсистемы n частиц из N , а y — все переменные оставшихся $N - n$ частиц. Эти подсистемы описываются приведенными функциями распределения $f^{(n)}(x)$ и $f^{(N-n)}(y)$ соответственно. Приведенные функции распределения следующим образом выражаются через $f^{(N)}(x, y)$:

$$\begin{aligned} \int f^{(N)}(x, y) \, dy &= f^{(n)}(x), \\ \int f^{(N)}(x, y) \, dx &= f^{(N-n)}(y). \end{aligned} \tag{6.1}$$

Для удобства введем нормировку на единицу

$$\int f^{(N)}(x, y) \, dx \, dy = 1, \tag{6.2}$$

и соответственно

$$\int f^{(n)}(x) \, dx = \int f^{(N-n)}(y) \, dy = 1. \tag{6.3}$$

Отметим, что наше подразделение переменных фазового пространства не носит специального характера. Хотя для подсистем введены различные обозначения x и y , оба набора переменных могут представлять физические величины одного типа, например координаты или импульсы.

Теперь, как это часто делается при исследовании систем многих тел, аппроксимируем полную функцию распределения

$f^{(N)}(x, y)$ произведением

$$f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y),$$

удовлетворяющим условию нормировки

$$\int f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y) dx dy = 1. \quad (6.4)$$

С помощью точной и приближенной функции распределения определим следующие H -функции:

$$\begin{aligned} H &= \int f^{(N)}(x, y) \ln f^{(N)}(x, y) dx dy, \\ H_a &= \int f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y) \ln [f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)] dx dy. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Используя в H_a условия (6.1) и (6.3), находим

$$\begin{aligned} H_a &= \int f^{(n)}(x) \ln f^{(n)}(x) dx + \int f^{(N-n)}(y) \ln f^{(N-n)}(y) dy = \\ &= \int f^{(N)}(x, y) \ln [f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)] dx dy. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Заметим, что как $f^{(N)}(x, y)$, так и $f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)$ положительны и удовлетворяют одинаковому условию нормировки типа (6.2). Следовательно, мы можем применить неравенство Гиббса (5.3). Очевидно, имеем

$$\begin{aligned} \Delta H &= H - H_a = \\ &= \int f^{(N)}(x, y) \ln f^{(N)}(x, y) dx dy - \\ &- \int f^{(n)}(x) \ln f^{(n)}(x) dx - \int f^{(N-n)}(y) \ln f^{(N-n)}(y) dy = \\ &= \int f^{(N)}(x, y) \ln f^{(N)}(x, y) dx dy - \\ &- \int f^{(N)}(x, y) \ln [f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)] dx dy, \end{aligned} \quad (6.7)$$

и, следовательно,

$$H \geq H_a. \quad (6.8)$$

Итак, мы показали, что приближенная факторизация функции распределения, вообще говоря, приводит к уменьшению H -функции. Доказательство является строгим и совершенно общим в том смысле, что оно не зависит от конкретного характера разбиения на подсистемы. В действительности мы могли бы ввести сколько угодно приведенных функций распределения произвольного порядка. При любой аппроксимации истинной функции распределе-

ния произведением приведенных функций мы теряем часть информации о системе. Эта потеря информации проявляется в виде возрастания энтропии.

§ 7. Основное кинетическое уравнение и H-теорема

Рассмотрим систему, вероятность i -го состояния которой в момент времени t равна $P_i(t)$. В последующий момент $t + \Delta t$, где $\Delta t > 0$ мало, эта вероятность становится равной $P_i(t + \Delta t)$. Скорость изменения P_i со временем можно описать при довольно общих предположениях с помощью так называемого *основного кинетического уравнения* (master equation), или иначе, *уравнения Паули*.

В основе этого уравнения лежит следующее предположение:

$$P_i(t + \Delta t) = \sum_k A_{ik} P_k(t). \quad (7.1)$$

Коэффициенты A_{ik} представляют собой вероятности переходов. Эти вероятности нормированы следующим образом:

$$\begin{aligned} \sum_k P_k(t) &= 1, \\ \sum_i A_{ik} &= \sum_k A_{ki} = 1 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Используя эти соотношения, получаем

$$P_i(t + \Delta t) - P_i(t) = \sum_k A_{ik} P_k(t) - \left(\sum_k A_{ki} \right) P_i(t). \quad (7.3)$$

Введем вероятности переходов в единицу времени a_{ik}

$$A_{ik} = (\Delta t) a_{ik}. \quad (7.4)$$

Тогда в пределе $\Delta t \rightarrow 0$ уравнение (7.3) принимает вид

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_k (a_{ik} P_k - a_{ki} P_i). \quad (7.5)$$

Это уравнение называется основным кинетическим уравнением.

В силу предположения (7.1) основное кинетическое уравнение содержит необратимость. Мы можем убедиться в этом, записав уравнение, обратное по отношению к (7.1):

$$P_k(t) = \sum_i (A^{-1})_{ki} P_i(t + \Delta t) \quad (7.6)$$

где коэффициенты $(A^{-1})_{ki}$ уже не имеют смысла вероятностей переходов. Это следует из условия совместности уравнений (7.6) и (7.1):

$$\sum_k A_{ik} (A^{-1})_{kj} = \delta_{ij}. \quad (7.7)$$

Так как $1 \geq A_{ih} \geq 0$, коэффициенты $(A^{-1})_{hj}$ не могут быть все положительными или меньшими единицы. Таким образом, если коэффициенты $(A^{-1})_{hj}$ существуют, они не имеют смысла вероятности перехода. Отсюда мы убеждаемся, что основное кинетическое уравнение содержит необратимость.

Исходя из этого свойства основного кинетического уравнения, можно показать, что H -функция, которая может быть выражена через вероятности $P_i(t)$,

$$H = \sum_i P_i(t) \ln P_i(t), \quad (7.8)$$

убывает во времени. Действительно, с учетом (7.3) и (7.2) имеем

$$\Delta H = \sum_i \Delta P_i \ln P_i(t) = \quad (7.9)$$

$$= \sum_i \left\{ \sum_k [A_{ik} P_k(t) - A_{ki} P_i(t)] \right\} \ln P_i(t),$$

$$= \sum_i \sum_k A_{ik} P_k(t) \ln P_i(t) - \sum_i P_i(t) \ln P_i(t). \quad (7.10)$$

Теперь докажем математическую лемму, которая аналогична неравенству Гиббса (5.3).

ЛЕММА. Для двух величин (вероятностей), удовлетворяющих условиям

$$1 \geq P \geq 0, \quad (7.11)$$

$$1 \geq Q \geq 0,$$

имеет место следующее неравенство:

$$F(P, Q) \equiv P \ln P - P \ln Q - P + Q \geq 0. \quad (7.12)$$

Доказательство. Поскольку

$$F(P, P) = 0$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_Q = \ln \left(\frac{P}{Q} \right) \begin{cases} > 0 & \text{при } P > Q, \\ < 0 & \text{при } P < Q, \end{cases} \quad (7.13)$$

то $F(P, Q)$ как функция P при фиксированном Q всегда положительна или равна нулю. Последнее имеет место, если $P = Q$.

Применяя теперь неравенство (7.12), в котором положим $P = P_k$ и $Q = P_i$, получаем из (7.10)

$$\Delta H \leq \sum_i \sum_k A_{ik} [P_k \ln P_k - P_k + P_i] - \sum_i P_i \ln P_i.$$

Наконец, используя условия нормировки для P_i и A_{ih} , находим, что правая часть последнего неравенства равна нулю. Так как ΔH соответствует изменению H за время $\Delta t > 0$, в пределе $\Delta t \rightarrow 0$ при-

ходим к следующему результату:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (7.14)$$

Таким образом, если изменение вероятностей P_i во времени описывается основным кинетическим уравнением, то H -функция убывает со временем, пока не будет достигнуто условие равновесия

$$a_{ih}P_h = a_{hi}P_i. \quad (7.15)$$

Условие (7.15) есть условие детального баланса для основного кинетического уравнения. Отношение

$$K_{ih} = \frac{a_{ih}}{a_{hi}} = \frac{P_i}{P_h} \quad (7.16)$$

определяет константу равновесия.

ЗАДАЧА

Полагая в уравнении (7.16)

$$K = e^{-\varepsilon/kT}$$

и считая, что в состоянии с энергией ε находится n_i молекул, показать, что удельная теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу, определяется выражением

$$c = \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{(1 - e^{-\varepsilon/kT})^2}.$$

В заключение отметим, что для случая непрерывных переменных можно доказать неположительность ΔH несколько более простым путем. Пусть две (положительные) функции распределения $f(x)$ и $g(y)$ связаны между собой вероятностью перехода $K(y, x)$:

$$g(y) = \int K(y, x) f(x) dx. \quad (7.17)$$

Вероятность перехода нормирована на единицу и предполагается неотрицательной:

$$\int K(y, x) dx = \int K(y, x) dy = 1, \quad (7.18)$$

$$K(y, x) \geq 0. \quad (7.19)$$

Условие нормировки (7.18) обеспечивает такую же нормировку $g(y)$ [предполагается, что функция $f(x)$ нормирована на единицу]:

$$\int g(y) dy = 1. \quad (7.20)$$

Тогда получаем неравенство

$$\int g(y) \ln g(y) dy \leq \int f(x) \ln f(x) dx, \quad (7.21)$$

так как

$$\int g(y) \ln g(y) dy = \int \int K(y, x) f(x) dx \ln g(y) dy,$$

$$\int f(x) \ln f(x) dx = \int K(y, x) dy \int f(x) \ln f(x) dx$$

и так как разность правых частей этих равенств

$$\int \int K(y, x) [f(x) \ln f(x) - f(x) \ln g(y)] dx dy \quad (7.22)$$

не может быть отрицательной. В этом можно убедиться, приводя подынтегральное выражение (7.22) к виду

$$\int \int K(y, x) g(y) \left[\frac{f(x)}{g(y)} \ln \frac{f(x)}{g(y)} - \frac{f(x)}{g(y)} + 1 \right] dx dy$$

и учитывая (7.19). Здесь $g(y) > 0$, а множитель квадратных скобок неотрицателен в силу неравенства Гиббса.

Отметим, что в приведенном доказательстве отсутствует зависимость от времени. Однако, вводя основное кинетическое уравнение или процедуру огрубления, мы можем рассмотреть временную зависимость энтропии [8].

ЗАДАЧИ

1. Определить объем фазового пространства, занимаемый гармоническим осциллятором, энергия которого меньше E .

2. Движение частицы можно изобразить в шестимерном фазовом пространстве (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Малые смещения координат в этом пространстве можно описать шесть независимыми вариациями $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_6$.

Учитывая, что

$$\frac{d(\delta \mathbf{r})}{dt} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{r} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}} \cdot \delta \mathbf{p},$$

$$\frac{d(\delta \mathbf{p})}{dt} = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{r} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{p}} \cdot \delta \mathbf{p},$$

показать, что элемент объема

$$V = \begin{vmatrix} \delta_1 x & \delta_1 y & \delta_1 z & \delta_1 p_x & \delta_1 p_y & \delta_1 p_z \\ \delta_2 x & \delta_2 y & \delta_2 z & \delta_2 p_x & \delta_2 p_y & \delta_2 p_z \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta_6 x & \delta_6 y & \delta_6 z & \delta_6 p_x & \delta_6 p_y & \delta_6 p_z \end{vmatrix}$$

соответствующий перемещениям, не меняется, если движение частицы подчиняется уравнениям (1.1).

3. Исходя из тождества

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{p} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{p} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}}$$

и предполагая, что p и g ограничены, показать, что

$$\left\langle p \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right\rangle = \left\langle g \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial g} \right\rangle,$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает среднее по времени:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \dots dt = \langle \dots \rangle.$$

4. Функция распределения для электрического диполя с дипольным моментом μ в однородном электрическом поле напряженности E может быть записана в виде

$$f(x) = e^{a+bx},$$

где $x = \cos \theta$ и $b = \mu E / kT$. Определить постоянную a из условия нормировки для $f(x)$, если норма $f(x)$ в области $-1 \leq x \leq 1$ равна 2. Найти зависимость H -функции от b и установить знак H -функции.

5. Пусть σ — спиновая переменная, принимающая значения 1 или -1 , h — магнитное поле. Тогда каноническая функция распределения для спина определяется выражением

$$f(\sigma) = \frac{e^{\sigma h}}{\text{ch } h}.$$

Показать, что H -функция имеет вид

$$H(h) = 2(h \text{ th } h - \ln \text{ch } h).$$

Найти знак H в зависимости от h .

6. Потенциал взаимодействия двух диполей, находящихся на расстоянии r , определяется по формуле;

$$\phi = -\frac{\mu\mu'}{r^3} [2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')].$$

Функцию распределения для таких диполей можно приближенно записать в виде

$$f(\omega, \omega') = A \exp \left\{ \frac{\beta\mu\mu'}{r^3} [2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')] \right\},$$

где ω и ω' — телесные углы, задающие ориентацию диполей. Предполагая, что значение $\epsilon_0 (= \beta\mu\mu'/r^3)$ мало, определить A и вычислить H в линейном по ϵ_0 приближении.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Gibbs J. W.*, Elementary Principles in Statistical Mechanics, New Haven, 1902. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Основные принципы статистической механики, М., 1946.)
Хинчин А. Я., Математические основы статистической механики, М., 1943.
Uhlenbeck G. E., Ford G. W., Lectures in Statistical Mechanics, Rhode Island, 1963. (Имеется перевод: Дж. Уленбек, Дж. Форд, Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Neumann J. von*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 18, 70, 263 (1932).
2. *Birkhoff G. D.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 17, 656 (1931).
3. *Hopf E.*, Ergoden Theorie, Berlin, 1937. [Имеется перевод: УМН, 4, вып. I, 113 (1949).]
4. *Farquhar I. E.*, Ergodic Theory in Statistical Mechanics, New York, 1964.
5. *Sinai G.*, в книге Statistical Mechanics, ed. Thor Bak, New York, 1967.
6. *Isihara A., Wu T.*, Nuovo Cimento, 57B, 83 (1968).
7. *Isihara A.*, Journ. Phys. A (Proc. Phys. Soc.), 2, 539 (1968).
8. *Ehrenfest T., Ehrenfest P.*, Sitzungsber. kais. Akad. Wissenschaft., Mathem.—naturw. Kl., 115, abt. IIa, 89 (1906).
- 9* *Леонтович М. А.*, Статистическая физика, М., 1944.
- 10* *Халмош П.*, Лекции по эргодической теории, М., 1959.
- 11* *Кац М.*, Вероятность и смежные вопросы физики, изд-во «Мир», 1965.
- 12* *Зубарев Д. П.*, Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ

В этой главе будут рассмотрены важнейшие методы статистической механики. Будет показано, как изложенные в предыдущих главах принципы применяются к равновесным системам. Прежде всего мы найдем вероятность, с которой равновесная система пребывает в состоянии с данной энергией. Затем будет показано, что нормировка этой вероятности является функцией макроскопических переменных, играющей основную роль при нахождении термодинамических функций. При изложении мы будем опираться на рассмотрение идеального газа, которое послужит нам путеводной нитью благодаря своей простоте и непосредственной связи с понятием абсолютной температуры. В конце главы приводятся два других простых примера, касающихся упругих свойств резины и дефектов решетки.

Важнейшая цель настоящей главы — научить читателя составлять и использовать статистические суммы, а также эффективно применять вариационный метод для нахождения функций распределения вероятностей.

§ 1. Статистика Больцмана

В предыдущей главе было показано, что макроскопические свойства системы можно определить с помощью заданной в фазовом пространстве функции распределения. Однако состояние квантовой системы нельзя изобразить точкой фазового пространства, так как нельзя задать одновременно координаты и импульсы частицы (принцип неопределенности). Обсуждаемый ниже метод, как будет показано, пригоден и для квантовых систем, несмотря на то, что он был разработан Больцманом и Гиббсом задолго до создания квантовой механики.

Рассмотрим систему тождественных частиц с дискретным энергетическим спектром. В случае непрерывного энергетического спектра мы разобьем этот спектр на малые ячейки и каждую ячейку отождествим с дискретным уровнем. Нас интересует вопрос: какова вероятность того, что частица системы находится на определенном энергетическом уровне?

Предположим, что число частиц N очень велико. Пусть n_i — число частиц, находящихся в i -м состоянии, которому соответ-

ствуем энергии ε_i . Тогда

$$N = \sum_i n_i, \quad (1.1)$$

где суммирование ведется по всем различным состояниям. Если данной энергии соответствует много состояний, то суммирование распространяется на все эти состояния. В следующих параграфах будет показано, как выполнить такое суммирование и в первую очередь как это сделать для непрерывного энергетического спектра.

Система чисел n_i задает распределение частиц по энергетическим уровням, а полный ансамбль описывается этим распределением. Отношение n_i/N есть вероятность того, что данная частица имеет энергию ε_i , ибо все частицы тождественны.

Чтобы определить значение n_i для системы, находящейся в равновесии, предположим, что средняя энергия $\langle \varepsilon \rangle$ существует и вычисляется по формуле

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = N \langle \varepsilon \rangle. \quad (1.2)$$

Кроме того, мы предполагаем следующее:

1) На n_i не наложено никаких ограничений [кроме соотношений (1.1) и (1.2)].

2) Перестановка частиц, находящихся на различных энергетических уровнях, приводит к различным конфигурациям системы, перестановка же частиц, находящихся на одном и том же энергетическом уровне, не дает новых конфигураций.

При этих предположениях число различных конфигураций системы из N частиц для данного набора чисел n_i пропорционально величине

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}. \quad (1.3)$$

Величина W есть число способов распределения N частиц по энергетическим уровням. Если справедливо соотношение (1.3), то мы говорим, что исходная система подчиняется *статистике Больцмана*.

Набор чисел n_i , при котором число W максимально, встречается наиболее часто и соответствует наиболее вероятному распределению. Чтобы найти это распределение, воспользуемся следующей математической формулой.

формула Стирлинга (в приближении низшего порядка). Для больших целых чисел n справедлива следующая приближенная формула:

$$\ln n! = n (\ln n) - n \quad (1.4)$$

Дадим простое доказательство ¹⁾).

$$\begin{aligned} \ln n! &= \sum_{x=1}^n \ln x \sim \int_1^n \ln x \, dx = \\ &= [x(\ln x) - x] \Big|_1^n \approx n(\ln n) - n. \end{aligned}$$

Применяя формулу Стирлинга к соотношению (1.3), получаем

$$\ln W = N(\ln N) - N - \sum_i [n_i(\ln n_i) - n_i]. \quad (1.5)$$

Найдем вариацию $\ln W$ по n_i при дополнительных условиях (1.1) и (1.2) или, что эквивалентно, при условиях:

$$\sum \delta n_i = 0, \quad (1.6)$$

$$\sum (\delta n_i) \varepsilon_i = 0. \quad (1.7)$$

¹⁾ Формула Стирлинга выводится следующим образом:

$$\begin{aligned} N! &= \int_0^{\infty} e^{-t} t^N \, dt = \\ &= N^{N+1} e^{-N} \int_{-1}^{\infty} e^{-u} (1+u)^N \, du = \quad [\text{замена } t = N(1+u)] \\ &= N^{N+1} e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nv^2/2} \frac{du}{dv} \, dv \approx \quad [\text{замена } (1+u)e^{-u} = e^{-v^2/2}] \\ &\approx (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N} \left(\frac{du}{dv} \right)_0 = \\ &= (2\pi N)^{1/2} \left(\frac{N}{e} \right)^N. \end{aligned}$$

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (*)$$

Численные значения $\ln N!$ приводятся в нижеследующей таблице. Как видно из таблицы, даже для относительно малых N приближенные формулы (1.4) и (*) являются довольно хорошими.

Приближенные значения, найденные по формуле Стирлинга

N	$\ln N!$	$N(\ln N) - N$	$(N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi$
5	4,8	3,0	4,8
10	15,1	13,0	15,1
20	42,3	39,9	42,3

Умножая соотношения (1.6) и (1.7) на лагранжевы множители A и $-\beta$ соответственно и складывая результаты с $\delta(\ln W)$, находим

$$\sum_i \delta n_i (\ln n_i - A + \beta \varepsilon_i) = 0. \quad (1.8)$$

Так как вариации δn_i произвольны, члены в скобках должны обращаться в нуль. Отсюда имеем

$$n_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}, \quad (1.9)$$

где Z — постоянная, связанная с A . Ее можно определить из условия нормировки (1.1), которое дает

$$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (1.10)$$

Следовательно, Z есть сумма *больцмановских множителей* $e^{(-\beta \varepsilon_i)}$ по всем состояниям.

Если ε_i есть кинетическая энергия частицы газа, то выражение для n_i представляет собой максвелловскую функцию распределения, поскольку условие (1.2) в случае идеального газа дает $\beta = 1/kT$. Отметим, что выражение (1.9) можно применять и в тех случаях, когда ε_i содержит потенциальную энергию частицы во внешних полях.

Важно иметь в виду, что соотношение (1.5) по существу сводится к соотношению ¹⁾

$$\ln W = - \sum_i n_i \ln n_i. \quad (1.11)$$

Сравнивая (1.11) с выражениями (2.3.1) и (2.3.10), мы можем заключить, что умножение соотношения (1.11) на постоянную Больцмана k дает энтропию (с точностью до постоянного слагаемого)

$$S = k \ln W \quad (1.12)$$

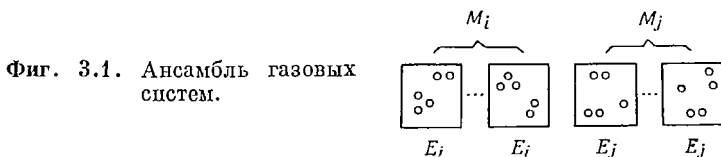
Следовательно, число n_i , найденное вариационным методом, отвечает максимальному значению энтропии. Соотношение (1.12) называется *формулой Больцмана*.

§ 2. Статистическая сумма

Нормировочная константа Z , определяемая соотношением (1.10), называется *статистической суммой* (partition function) или *суммой по состояниям*. Первое слово английского названия связано с разделением (partition) ансамбля на множества систем,

¹⁾ Опущенный в (1.11) член $N \ln N$ соответствует умножению на нормировочный множитель $1/N!$ (см. § 3 настоящей главы).— *Прим. перев.*

соответствующих различным энергетическим уровням, а второе слово просто отражает суммирование по i . Действительно, статистическая сумма получается путем суммирования Больцмановских множителей по всем состояниям. Для систем с непрерывным спектром энергии суммирование заменяется интегрированием по фазовому пространству. Подчеркнем, что статистическая сумма Z представляет собой результат суммирования по всем микроскопическим состояниям и поэтому не является функцией лишь одного



из этих состояний. Как мы вскоре увидим, Z есть функция макроскопических переменных, например объема и температуры. С помощью Z мы связываем макроскопические величины с микроскопическими состояниями.

Описанный в предыдущем параграфе метод можно применить к реальной системе, например к газу взаимодействующих частиц. Рассмотрим ансамбль тождественных газовых систем, составленных из одинакового числа частиц. На фиг. 3.1 каждая из таких систем ансамбля изображена в виде ящика. Имеется M_i ящиков (систем) в состоянии с энергией E_i , M_j ящиков в состоянии E_j и т. д. Поскольку взаимодействие между ящиками отсутствует, мы можем применить метод предыдущего параграфа и показать, что вероятность обнаружить данную систему (газ) в состоянии с энергией E_i равна

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}. \quad (2.1)$$

Если M — полное число ящиков, имеем

$$M_i = P_i M. \quad (2.2)$$

Нормировочная постоянная Z есть статистическая сумма системы

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (2.3)$$

Распределение (2.1) идентично каноническому распределению (2.3.4). Статистическая сумма зависит от $\beta = 1/kT$ и полного числа частиц системы. Если энергия E_i зависит от внешних сил, то и статистическая сумма Z зависит от них. Кроме того, Z может зависеть от объема V системы, так как состояния системы i , вообще говоря, определяются полным объемом.

Ансамбль тождественных систем, находящихся в равновесии с термостатом и имеющих вышеприведенное распределение вероятностей, получил название *канонического ансамбля*. Рассматривая такой ансамбль, Гиббс пришел к формуле (2.1) для функции распределения P_i . Поэтому данный метод получения функции распределения для канонического ансамбля называют *методом ансамблей Гиббса*.

С помощью выражения для P_i можно вычислить *среднее по каноническому ансамблю*. Например, для средней энергии имеем

$$U = \sum_i \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z}. \quad (2.4)$$

При интерпретации этой средней энергии следует соблюдать осторожность. Если в E_i входит энергия движения газа в целом, то U не является внутренней энергией. Предполагая, что движение центра масс отсутствует, можно принять (2.4) за статистическое определение внутренней энергии.

Связь статистических средних с термодинамическими функциями можно установить следующим образом. Заметим, что выражение (2.4) можно получить дифференцированием $\ln Z$ по $-\beta$. Вспоминая, что Z есть функция температуры и полного объема V , вычисляем полный дифференциал от $kT \ln Z$:

$$-d(kT \ln Z) = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} + \frac{1}{T} \ln Z \right) dT - \frac{\partial (kT \ln Z)}{\partial V} dV. \quad (2.5)$$

С другой стороны, согласно второму закону термодинамики, имеем

$$dU = TdS - pdV, \quad (2.6)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия, p — давление. Отсюда и в силу определения свободной энергии Гельмгольца

$$F = U - TS \quad (2.7)$$

находим

$$dF = -S dT - p dV, \quad (2.8)$$

$$dF = -\frac{U-F}{T} dT - p dV. \quad (2.9)$$

Заметим, что статистическая средняя энергия (2.4) выражается через $\ln Z$ следующим образом:

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V kT^2. \quad (2.10)$$

Если U считать термодинамической внутренней энергией, то соотношения (2.5) и (2.9) становятся тождественными. Следова-

тельно, между их коэффициентами существует следующая связь:

$$F = -kT \ln Z. \quad (2.11)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (2.12)$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (2.13)$$

Эти соотношения между статистическими средними и термодинамическими величинами согласуются с аналогичными соотношениями, выведенными в гл. 2. Проведенное обоснование этих соотношений, возможно, не слишком убедительно, но оно базируется отчасти на статистических определениях, отчасти на свойствах термодинамических функций. В дальнейшем нам станет более ясен смысл данных соотношений.

ЗАДАЧИ

1. Применяя формулу (2.4) к идеальному газу, показать, что величина β обратно пропорциональна T .

2. Вывести следующие формулы:

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V. \quad (2.14)$$

$$C_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V. \quad (2.15)$$

3. Используя соотношения (2.3) и (2.13), найти уравнение состояния идеального газа.

4. Получить уравнение состояния и выражение для удельной теплоемкости смеси идеальных газов.

§ 3. Парадокс Гиббса

В предыдущем параграфе статистическая сумма была записана в предположении, что энергетические уровни дискретны. Для классических систем с непрерывным спектром энергии статистическую сумму можно получить, рассматривая соответствующий предел. Например, если гамильтониан классической системы $\mathcal{H}(p, r)$ представляет собой известную функцию p и r , то суммирование величин $\exp(-\beta E_i)$ по состояниям можно заменить интегрированием функции $\exp(-\beta \mathcal{H})$ по фазовому пространству (p, r) . Во многих случаях гамильтониан состоит из кинетической и потенциальной энергий, причем последняя является суммой потенциалов взаимодействия двух молекул:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}). \quad (3.1)$$

Здесь r_{ij} — расстояние между молекулами. Статистическую сумму (2.3) можно найти из соотношения

$$Z = A \int e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N, \quad (3.2)$$

где A — коэффициент пропорциональности, который вводится для того, чтобы статистическая сумма была безразмерной, как и в определении (2.3). Далее мы обсудим, как найти A .

Статистическая сумма играет важную роль в вычислении термодинамических функций. Так как свободная энергия Гельмгольца, согласно соотношению (2.11), пропорциональна логарифму статистической суммы, то для вычисления производных от свободной энергии константу A знать не нужно. Необходимость определения A возникает, однако, если речь идет о самой свободной энергии или энтропии. Для нахождения величины A рассмотрим идеальный газ. Статистическая сумма в этом случае имеет вид

$$Z_0 = A \left[\int \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) dr dp \right]^N = A \left((2\pi m k T)^{3N/2} V \right). \quad (3.3)$$

Отсюда находим выражения для свободной и внутренней энергий и энтропии

$$\begin{aligned} F_0 &= -NkT \ln [(2\pi m k T)^{3/2} V] - kT \ln A, \\ U_0 &= \frac{3}{2} NkT, \\ S_0 &= Nk \left\{ \frac{13}{2} + \ln [(2\pi m k T)^{3/2} V] \right\} + k \ln A, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где индекс нуль означает, что величины относятся к идеальному газу.

Теперь рассмотрим две одинаковые системы, представляющие собой равные объемы V идеального газа с одним и тем же числом частиц N при одинаковой температуре T . Если мы соединим эти две системы, убрав диафрагму между ними, то получим в силу (3.4) удвоенную свободную энергию (или энтропию). С другой стороны, если с самого начала в объеме $2V$ имеется $2N$ молекул, то соответствующую свободную энергию (или энтропию) получаем, заменяя N на $2N$ и V на $2V$ в формуле (3.4). Таким образом, эти две процедуры дают два выражения:

$$F_0 = -2NkT \ln [(2\pi m k T)^{3/2} V] - 2kT \ln A, \quad (3.5')$$

$$F_0 = -2NkT \ln [(2\pi m k T)^{3/2} 2V] - kT \ln A, \quad (3.5'')$$

которые противоречат друг другу. Это противоречие называется *парадоксом Гиббса*. Гиббс разрешил этот парадокс, проявив при этом поразительную интуицию. Он предположил, что перестановки одинаковых молекул не приводят к новым конфигурациям и, сле-

довательно, статистическая сумма должна содержать множитель

$$A \sim \frac{1}{N!}. \quad (3.6)$$

Читатель может убедиться, что такая интерпретация этого множителя дедает тождественными выражения (3.5') и (3.5'') и парадокс Гиббса устраняется [при этом в (3.5') $A \sim 1/N!$, а в (3.5'') $A \sim 1/(2N)!$]. Важно заметить, что соображения, выдвинутые Гиббсом, соответствуют квантовомеханическим представлениям о неразличимости одинаковых частиц.

В этой связи обсудим и другой обусловленный квантовыми эффектами множитель, содержащийся в A . До сих пор наши рассуждения основывались на классической механике и состояния обсуждаемой системы изображались фазовыми точками. Однако в квантовой механике действует принцип неопределенности Гейзенберга:

$$dpdr > h^3. \quad (3.7)$$

Поэтому h^3 есть наименьший фазовый объем, приходящийся на одну частицу. С учетом этого введем единицу объема фазового пространства системы из N частиц, равную h^{3N} , и напишем выражение для классической статистической суммы в виде

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{E}} dp^N dr^N. \quad (3.8)$$

Это выражение безразмерно, к чему мы и стремились.

Выражения для свободной и внутренней энергий и энтропии идеального газа вытекают из формул (3.8):

$$\begin{aligned} F_0 &= -NkT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v \right], \\ U_0 &= \frac{3}{2} NkT, \\ S_0 &= Nk \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Эти величины пропорциональны полному числу частиц N , т. е. являются *экстенсивными переменными*.

В силу принципа неопределенности мы не можем различать фазовые точки внутри элементарного объема h^{3N} , поэтому припишем им одинаковую вероятность. Это пример *априорного предположения о вероятности* в статистической механике. Мы можем связать с данной фазовой точкой малый элемент объема h^{3N} и рассматривать движение этого объема. Траектория этого движения в конце концов целиком покрывает энергетическую поверхность. Тогда временное среднее на траектории можно заменить средним по фазовому пространству (эргодичность).

§ 4. Большой канонический ансамбль

Рассмотренный в § 2 канонический ансамбль можно обобщить и на случай систем с переменным числом частиц. Рассмотрим совокупность M подобных систем, из которых a_N^h содержат N частиц и находятся в состоянии с энергией E_N^h . Множество чисел a_N^h характеризует распределение этих систем по различным энергиям и числам частиц. Для данного множества a_N^h ансамбль принимает различные конфигурации, полное число которых определяется формулой

$$W = \frac{M!}{\prod_{N, h} a_N^h!}. \quad (4.1)$$

Величина W является статистическим весом ансамбля с распределением, заданным числами a_N^h . Чем больше этот вес, тем чаще будет появляться такое распределение.

Найдем распределение, реализующее максимум W . Чтобы однозначно задать это распределение, введем следующие условия: полное число систем, полное число частиц и полная энергия ансамбля должны быть фиксированными, а именно

$$\begin{aligned} \sum_{N, h} a_N^h &= M, \\ \sum_{N, h} N a_N^h &= N_0, \\ \sum_{N, h} E_N^h a_N^h &= E_0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Как и в § 1, это распределение можно считать наиболее вероятным и соответствующим равновесию.

Прибавляя к $\ln W$ соотношения (4.2), умноженные на лагранжеры множители ν , ζ и β соответственно, и варьируя полученную сумму по a_N^h , находим

$$\sum_{N, h} [\ln a_N^h + \nu + N\zeta + \beta E_N^h] \delta a_N^h = 0. \quad (4.3)$$

В силу произвольности δa_N^h члены в скобках должны обращаться в нуль и, следовательно,

$$a_N^h = \exp(-\nu - \zeta N) \exp(-\beta E_N^h) = \frac{M}{\Xi} \lambda^N \exp(-\beta E_N^h). \quad (4.4)$$

Выражение (4.4) дает наиболее вероятное распределение. Здесь параметр β , общий для всех систем, можно, как и в гл. 2, отождествить с величиной $1/kT$; $\lambda = e^{-\zeta}$;

$$\Xi = \sum_{N, h} \lambda^N \exp(-\beta E_N^h) = \sum_N \lambda^N Z_N. \quad (4.5)$$

Вероятность того, что система, состоящая из N частиц, находится на энергетическом уровне E_N^k , равна a_N^k/M . Эта вероятность в силу (4.4) имеет вид

$$P_N^k = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_N^k)}{\Xi}. \quad (4.6)$$

При фиксированном N вероятность P_N^k имеет форму канонического распределения, причем λ^N есть вес состояний с N частицами. Совокупность систем, вероятность которых определяется формулой (4.6), образует *большой канонический ансамбль*, а величина Ξ называется *большой статистической суммой*. Последняя весьма полезна при исследовании систем многих тел, число частиц в которых испытывает флуктуации.

Суммируя P_N^k по всем состояниям k , получаем

$$P_N = \frac{\lambda^N Z_N}{\Xi}. \quad (4.7)$$

Последующее суммирование по N дает

$$\sum_N P_N = 1. \quad (4.8)$$

Каждое слагаемое P_N в этой сумме положительно и представляет собой вероятность появления в большом каноническом ансамбле системы из N частиц.

Найдем полный дифференциал от логарифма выражения (4.5)

$$\begin{aligned} d(\ln \Xi) &= \sum_N N P_N d(\ln \lambda) + \sum_{N, k} (-E_N^k) P_N^k d\beta - \beta \sum_{N, k} P_N^k dE_N^k = \\ &= \langle N \rangle d(\ln \lambda) - U d\beta + \beta p dV. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь средние по большому каноническому ансамблю отождествлены со средним числом частиц в системе, внутренней энергией и давлением:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_N N P_N, \\ U &= \sum_{N, k} E_N^k P_N^k, \\ p &= - \sum_{N, k} \frac{\partial E_N^k}{\partial V} P_N^k. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Последнее соотношение основано на предположении, что при постоянных температуре и λ приращение энергии обусловлено изменением объема. Если на систему действует внешняя сила, то сила и деформация связаны соотношением такого же вида.

Используя (4.9), выразим величины (4.10) через большую статистическую сумму Ξ :

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right]_{\beta, V}, \\ U &= - \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right]_{\lambda, V}, \\ p &= \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right]_{\lambda, \beta}.\end{aligned}\quad (4.11)$$

Последнее выражение можно получить следующим образом:

$$\frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right]_{\lambda, \beta} = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_N (\lambda^N \frac{\partial Z_N}{\partial V})}{\sum_N \lambda^N Z_N} = \frac{\sum_N p_N \lambda^N Z_N}{\sum_N \lambda^N Z_N},$$

где p_N — давление в системе из N частиц. В следующем параграфе мы увидим, что давление p более непосредственно связано с большой статистической суммой.

§ 5. Связь между статистическими суммами канонического и большого канонического ансамблей

Метод большого канонического ансамбля можно применить к системе с определенным числом частиц. В этом случае среднее число частиц в большом каноническом ансамбле должно совпадать с заданным полным числом частиц в системе. В методе большого канонического ансамбля число частиц испытывает флуктуации, но эти флуктуации могут быть очень малыми. Это дает основание предполагать, что ряд, определяющий большую статистическую сумму,

$$\Xi(T, V; \lambda) = \sum_N \lambda^N Z_N \quad (5.1)$$

содержит максимальный член, который соответствует наиболее вероятному числу частиц и дает в статистическую сумму вклад, существенно превышающий вклад остальных членов. В соотношении (5.1) величина $Z_N(T, V)$ — статистическая сумма системы из N частиц; λ — параметр, который будет определен ниже; суммирование распространяется на все возможные значения N .

Основываясь на вышеизложенных соображениях, установим связь между статистической и большой статистической суммами. В силу теоремы Коши статистическую сумму для системы из N частиц можно выразить через большую статистическую сумму с помощью контурного интеграла

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\Xi}{\lambda^{N+1}} d\lambda, \quad (5.2)$$

где λ — теперь комплексная переменная, а интеграл охватывает точку $\lambda = 0$.

Этот интеграл для больших N можно вычислить методом перевала, применение которого здесь аналогично использованию вариационного метода в предыдущем параграфе.

Из формулы (2.11) для свободной энергии Гельмгольца имеем

$$Z_N = e^{-\beta F}. \quad (5.3)$$

Так как свободная энергия F пропорциональна числу частиц N в системе, удобно ввести следующие обозначения:

$$\Xi = e^{-\beta \Omega}, \quad \lambda = e^{\beta \mu}. \quad (5.4)$$

Величина Ω называется *термодинамическим потенциалом*¹⁾.

В этих обозначениях соотношение (5.2) принимает вид

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-\beta(\Omega + N\mu)}}{\lambda} d\lambda. \quad (5.5)$$

Седловая точка определяется из условия обращения в нуль первой производной от функции, стоящей в показателе экспоненты подынтегрального выражения (5.5):

$$\left[\frac{\partial \Omega}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} + N \left[\frac{\partial \mu}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} = 0,$$

или

$$-\beta \left[\frac{\partial \Omega}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} = N. \quad (5.6)$$

Соотношение (5.6) есть просто первое из соотношений (4.11).

Таким образом, в первом приближении имеем

$$Z_N = e^{-\beta(\Omega + N\mu)}, \quad (5.5')$$

где значение λ (или μ) берется из уравнения для седловой точки (5.6). Сравнивая (5.5') с (5.3), получаем

$$-\Omega = N\mu - F \quad (5.7)$$

и, следовательно,

$$-d\Omega = N d\mu + p dV + S dT. \quad (5.8)$$

С другой стороны, используемая в термодинамике свободная энергия Гиббса определяется соотношениями

$$G(T, p) = F(T, V) + pV = \quad (5.9)$$

$$= U - TS + pV =$$

$$= N\mu, \quad (5.10)$$

¹⁾ Этот термодинамический потенциал не имеет общепринятого названия. В современной литературе по статистической механике и термодинамике его иногда называют большим потенциалом, так как он связан со статистической суммой большого канонического ансамбля.— *Прим. ред.*

где μ представляет собой химический потенциал, равный свободной энергии Гиббса, приходящейся на одну молекулу. Из (5.9), учитывая (2.8), находим

$$dG = -S dT + V dp, \quad (5.11)$$

$$dG = N d\mu. \quad (5.12)$$

Подставляя (5.9) в (5.12), получаем соотношение

$$d(pV) = N d\mu + p dV + S dT, \quad (5.13)$$

правая часть которого совпадает с правой частью (5.8). Отсюда устанавливаем связь

$$-\beta\Omega = \ln \Xi = \frac{pV}{kT}. \quad (5.14)$$

В то же время величину μ , определяемую соотношением (5.4), мы отождествили с химическим потенциалом. Величина λ , входящая в то же соотношение, называется *абсолютной активностью*; ее часто путают с *фугативностью*¹⁾. Соотношение (5.6) можно записать в виде

$$N = \frac{\sum_M M \lambda^M Z_M}{\sum_M \lambda^M Z_M}. \quad (5.15)$$

На основании полученного выражения величину $\lambda^M Z_M$ можно истолковать как относительную вероятность обнаружить систему из M частиц в объеме V при температуре T . Полный ансамбль систем с такими вероятностями есть большой канонический ансамбль. Выражение (5.15) дает среднее по этому ансамблю число частиц.

Применим метод большой статистической суммы к случаю классического идеального газа. Абсолютную активность обозначим в этом случае через λ_0 . Большая статистическая сумма легко

¹⁾ В литературе часто смешивают понятия *фугативности* и *активности*. В действительности фугативность представляет собой величину, имеющую размерность давления газа. Рассмотрим величину

$$z = a e^{\mu/kT},$$

где μ — химический потенциал. Пусть a для каждой температуры выбирается так, что при неограниченном разрежении газа величина z стремится к парциальному давлению. Тогда z есть фугативность. Если поведение величины z отличается от указанного, то ее называют активностью. В частности, если положить a равным единице независимо от температуры, то z называется *абсолютной активностью*.

вычисляется:

$$\begin{aligned} \Xi_0 &= \sum_N \frac{\lambda_0^N}{N!} \left[\frac{1}{h^3} \int e^{-p^2/2mkT} dp dx \right]^N = \\ &= \sum_N \frac{1}{N!} \left[\lambda_0 V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N = e^{Vz_0}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Величина z_0 в окончательном выражении называется *активно-стостью*; она связана с λ_0 соотношением

$$z_0 = \lambda_0 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (5.17)$$

Следовательно,

$$\frac{p}{kT} = z_0 \quad (5.18)$$

и

$$\lambda_0 = \frac{n}{(2\pi mkT/h^2)^{3/2}}. \quad (5.19)$$

Величина $h/(2\pi mkT)^{1/2}$ называется *длиной тепловой волны де Бройля*; она будет обсуждаться в гл. 4, § 3. Отметим, что, согласно (5.19), z_0 равно n , а λ_0^{-1} есть статистическая сумма для объема $v = 1/n$, приходящаяся на одну частицу.

Возвращаясь к общему случаю системы с взаимодействием, получаем из соотношений (5.4), (5.7) и (5.14)

$$\lambda = \frac{e^{\beta pv}}{e^{-\beta f}}, \quad (5.20)$$

где f и v — соответственно свободная энергия Гельмгольца и объем, приходящиеся на одну частицу

$$f = \frac{F}{N}, \quad v = \frac{V}{N}. \quad (5.21)$$

Величина $e^{-\beta f}$ является статистической суммой одной частицы. В частности, для идеального газа статистическая сумма N молекул имеет вид

$$Z_N^0 = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (5.22)$$

Отсюда, применяя формулу Стирлинга, получаем

$$(Z_N^0)^{1/N} = ev \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = e^{-\beta f_0}. \quad (5.23)$$

С другой стороны, формула (5.20) для случая идеального газа дает

$$\lambda_0 = \frac{e}{e^{-\beta f_0}} = \frac{e}{(Z_N^0)^{1/N}} = \frac{n}{(2\pi mkT/h^2)^{3/2}}. \quad (5.24)$$

Этот результат согласуется с (5.19). Составляя отношение выражений (5.20) для λ и (5.24) для λ_0 , находим

$$\beta (\mu - \mu_0) = \beta (f + p\nu) - (\beta f_0 + 1), \quad (5.25)$$

где μ — химический потенциал, определяемый соотношением (5.10).

В вышеприведенных вычислениях существенную роль играет множитель $N!$. Этот множитель был введен в результате учета квантовомеханической неразличимости частиц, и во всех случаях, когда мы интересуемся величиной термодинамических функций, его следует учитывать.

ЗАДАЧА

С помощью большой статистической суммы получить уравнение состояния для смеси идеальных газов.

§ 6. Флуктуации

Первые производные от статистической или большой статистической суммы, как мы уже видели, дают некоторые усредненные величины. Вторые производные также приводят к полезным результатам. Продифференцируем по λ при постоянных T и V тождество

$$e^{\beta\Omega} \sum \lambda^N Z_N = 1, \quad (6.1)$$

где

$$-\beta\Omega = \ln \Xi;$$

это дает

$$e^{\beta\Omega} \sum_N \lambda^N Z_N \left[N - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right] \delta(\ln \lambda) = 0. \quad (6.2)$$

Вспоминая, что каждый член левой части (6.1) носит характер вероятности, получаем

$$\left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} = \langle N \rangle, \quad (6.3)$$

где $\langle N \rangle$ означает среднее от N по большому каноническому ансамблю.

Снова дифференцируем (6.2), имеем

$$e^{\beta\Omega} \sum_N \lambda^N Z_N \left[N - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right]^2 (\delta \ln \lambda)^2 + e^{\beta\Omega} \sum_N \lambda^N Z_N \left[-\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \ln \lambda^2} \right] (\delta \ln \lambda)^2 = 0. \quad (6.4)$$

Отсюда, учитывая (6.3), находим

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \ln \lambda^2} \right]_{T, V} = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle. \quad (6.5)$$

Таким образом, вторая производная $[\partial^2 \ln \Xi / \partial (\ln \lambda)^2]_{T, V}$ определяет средние флуктуации N около его среднего значения.

Аналогично находим

$$U = \langle E \rangle = - \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right]_{\lambda, V}, \quad (6.6)$$

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} \right]_{\lambda, V}.$$

Средние флуктуации, вообще говоря, малы. Например, в случае идеального газа имеем $-\beta \Omega_0 = \lambda V (2\pi m k T)^{3/2} / h^3$ и, следовательно,

$$\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle}, \quad (6.7)$$

$$\frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{\langle E \rangle^2} = \frac{5}{3 \langle N \rangle}.$$

Эти выражения показывают, что относительные средние флуктуации являются величинами порядка $1/\langle N \rangle$. Те же результаты можно получить и с помощью обычной статистической суммы.

ЗАДАЧИ

1. Найти средние флуктуации давления идеального газа.
2. Используя тождество (5.13), доказать формулу (4.9).
3. Доказать, что удельная теплоемкость при постоянном объеме положительна.

§ 7. Упругость резины

Слабо вулканизированный каучук, или резина, проявляет громадную растяжимость, достигающую 300% в пределах области упругости, тогда как в прочих веществах растяжимость имеет порядок 0,1%. Упругие свойства резины характеризуются, кроме того, следующими особенностями:

1. Для резины не выполняется закон Гука. Кривая зависимости напряжения от деформации не представляет собой прямую линию, как в случае гуковской упругости, а имеет S-образную форму (фиг. 3.2).

2. При повышении температуры упругость резины возрастает, тогда как у обычных веществ наблюдается обратный эффект. При этом упругая постоянная резины при фиксированном удлинении пропорциональна абсолютной температуре.

3. Адиабатическое растяжение резины приводит к повышению ее температуры.

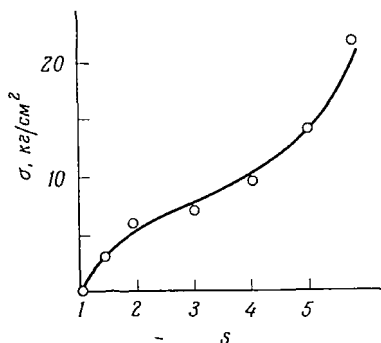
4. Изменение объема, соответствующее растяжению, очень мало: коэффициент Пуассона приблизительно равен 0,5.

Вулканизированный каучук (резина) является твердым телом, сохраняющим свою форму, тогда как невулканизированный каучук характеризуется текучестью. Свойство 2 напоминает свойство

давления газа, которое также возрастает при повышении температуры. Свойство 4 указывает на сходство резины с жидкостями.

Молекула каучука имеет громадный молекулярный вес, порядка 500 000—1 000 000. Естественный каучук, т. е. полиизопрен $(C_5H_8)_n$, содержит большое число n радикалов изопрена (C_5H_8) . Степень полимеризации n имеет порядок 10 000. Благодаря большой величине n к молекуле каучука можно применять статистическую механику.

Сырой каучук не обладает перечисленными выше упругими свойствами. При вулканизации отдельные молекулы каучука



Фиг. 3.2. Связь между напряжением и деформацией в слабо вулканизированном каучуке.

соединяются друг с другом, образуя трехмерный каркас, так что пластическое течение исключается. Учитывая возможность свободного вращения каучуковых молекул, рассмотрим простую модель, в которой каучуковые цепочки, заключенные между двумя последовательными точками вулканизации (серными мостами), состоят из практически не зависящих друг от друга элементов. Эти цепочки назовем сегментами. Сегменты имеют фиксированную длину b и могут свободно вращаться независимо от каркаса. Сегмент может содержать несколько изопреновых радикалов.

Рассмотрим типичную цепочку между двумя последовательными точками вулканизации r_a и r_b . С этой цепочкой свяжем систему координат с началом в точке r_b и полярной осью, направленной вдоль $r_a - r_b$. Пусть число сегментов, ориентация которых лежит в области углов между θ и $\theta + d\theta$, φ и $\varphi + d\varphi$, равно $f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$. Тогда в силу (1.11) и (1.12) свободная энергия есть [1]

$$F = U + kT \sum \int f(\theta, \varphi) [\ln f(\theta, \varphi)] \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (7.1)$$

где U — внутренняя энергия. Суммирование ведется по всем цепочкам образца.

Имея в виду свойство 4, предположим, что U зависит лишь от объема. Второй член выражения (7.1) связан с энтропией. Функ-

цию распределения $f(\theta, \varphi)$ определим из условия минимума этого члена при дополнительных условиях

$$\int f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = N,$$

$$\int b \cos \theta f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = r. \quad (7.2)$$

Первое условие задает полное число сегментов N между точками вулканизации. Второе условие означает, что сумма проекций векторов сегментов на полярную ось равна расстоянию между концами цепочки $r = |r_b - r_a|$.

Значения N и r меняются от цепочки к цепочке. Направления цепочек также меняются. Эти изменения учитываются в сумме (7.1). С помощью метода множителей Лагранжа получаем

$$\lambda f(\theta, \varphi) = e^{\mu \cos \theta}, \quad (7.3)$$

где λ и μ — лагранжевы множители. Из условий (7.2) имеем

$$\lambda N = 4\pi \frac{\text{sh } \mu}{\mu},$$

$$\frac{\lambda r}{b} = 4\pi \left(\frac{\text{ch } \mu}{\mu} - \frac{\text{sh } \mu}{\mu^2} \right). \quad (7.4)$$

Из этих соотношений можно определить λ и μ как функции параметра r/Nb , который представляет собой отношение расстояния между концами цепочки к ее максимальной длине. Выраженная через λ и μ свободная энергия имеет вид

$$F = U + kT \sum \left(\frac{1r}{b} - N \ln \lambda \right). \quad (7.5)$$

Теперь вычислим напряжение. Представим себе образец в виде резинового куба единичного объема. При растяжении вдоль оси z куб превратится в прямоугольный параллелепипед со сторонами s_x , s_y и s_z . Учитывая свойство 4, потребуем, чтобы выполнялось условие

$$s_z s_x^2 = s_z s_y^2 = 1. \quad (7.6)$$

Напряжение σ_z получаем, дифференцируя свободную энергию по s_z . Предполагая, что $U = U(s_x, s_y, s_z)$, имеем $\partial U / \partial s_z = s_x s_y U'$, где U' — производная от U по объему. Если напряжение приложено только в направлении z , то $\sigma_x = \sigma_y = 0$. Используя эти соотношения, исключим U' из выражения для $\partial F / \partial s_z$. Для малых удлинений получим

$$\frac{\sigma_z}{kT} = \sum N \left[\left(\frac{r_0}{Nb} \right)^2 \left(s_z - \frac{1}{s_z} \right) + \frac{9}{25} \left(\frac{r_0}{Nb} \right)^4 \left(s_z^3 + \frac{1}{3} - \frac{4}{3s_z^3} \right) + \dots \right], \quad (7.7)$$

где r_0 — расстояние между концами цепочки в отсутствие напряжения; σ_z — напряжение, рассчитанное на единицу исходного поперечного сечения.

Если напряжение вычислить с точностью до более высокого порядка по деформации, мы аналитически воспроизведем экспериментальную S-образную кривую (фиг. 3.2). Упругая постоянная при нулевом удлинении имеет вид

$$E_0 = 3\rho \left(\frac{RT}{m} \right) \left\langle \left(\frac{r_0}{Nb} \right)^2 \right\rangle, \quad (7.8)$$

где ρ — плотность, m — молекулярный вес сегмента, а угловые скобки обозначают статистическое среднее. Величина ρ имеет порядок единицы, величина $\langle (r_0/Nb)^2 \rangle$ приблизительно равна $(1/8)^2$. При $m = 120$ и $T = 300$ К получаем E_0 порядка 10 кг/см², что по порядку величины соответствует экспериментальному значению. Пропорциональность E_0 абсолютной температуре T также согласуется с экспериментом.

Приведенное рассмотрение можно уточнить, если учесть смещение точек вулканизации. В принятой модели конфигурация цепочки определяется отношением r_0/Nb . При меньших расстояниях между концами число конфигураций, которые может принимать цепочка, становится больше. Энтропия цепочки при растяжении последней уменьшается. Этим объясняется возрастание температуры при адиабатическом растяжении резинового образца.

Приведенный выше статистический расчет конфигураций молекулы каучука улучшается при учете корреляций между сегментами. При этом статистика конфигураций становится очень сложной, даже если сегменты заменить для простоты твердыми сферами. Здесь мы сталкиваемся с известной *проблемой непересекающихся блужданий*, важность которой обусловлена тем, что аналогичная проблема возникает в статистике изинговской решетки. Упомянутые проблемы мы обсудим в последующих главах.

§ 8. Дефекты решетки

В кристаллической решетке обычно содержится ряд дефектов, таких, как вакансии, междоузельные внедрения или чужеродные атомы. Влияние этих дефектов особенно сказывается в кристаллах щелочных галоидов, галоидов серебра, а также германия, кремния, меди и олова. Дефекты играют важную роль в механизме проводимости полупроводников и некоторых хороших проводников, в явлении люминесценции в кристаллах, а также определяют цвет и механические свойства последних [2].

1. Дефекты Шоттки

Простейший тип дефектов возникает, когда атомы кристаллов попадают из глубины кристалла на поверхность, образуя вакансии, которые называются *дефектами Шоттки*. Пусть на перемещение атома решетки на поверхность затрачивается энергия ϵ_s и пусть при этом имеется n вакансий, хаотически распределенных по N узлам решетки. Тогда статистическая сумма решетки, связанная с дефектами, имеет вид

$$Z = \frac{N!}{(N-n)! n!} e^{-n\epsilon_s/kT}, \quad (8.1)$$

где первый множитель есть число возможных конфигураций при данном n . Суммирование по энергетическим состояниям отсутствует, поскольку энергия принимает единственное значение ϵ_s . Свободная энергия описывается выражением

$$F = n\epsilon_s - kT \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}, \quad (8.2)$$

причем n определяется из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0. \quad (8.3)$$

В случае $N \gg n$ имеем

$$n = N e^{-\epsilon_s/kT}. \quad (8.4)$$

Если, как это часто случается, вакансии решетки объединяются в пары, то функция распределения вакансий принимает вид

$$n = N e^{-\epsilon_p/2kT}. \quad (8.5)$$

Здесь ϵ_p — энергия образования пары. При комнатной температуре величина ϵ_p в NaCl имеет порядок 2,02 эВ, откуда следует, что $n \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$.

2. Дефекты Френкеля

Иногда частицы, расположенные в узлах правильной решетки, перемещаются в междоузельные промежутки, образуя *дефекты Френкеля*. Пусть ϵ — энергия, затрачиваемая на передвижение атома в междоузельный промежуток; N — число узлов решетки; N' — число внедренных промежуточных узлов. Тогда методом, подобным тому, который использовался при получении выражения (8.5), находим

$$n = (NN')^{1/2} e^{-\epsilon/2kT}. \quad (8.6)$$

Кристаллы щелочных галоидов или галоидов серебра могут содержать небольшое количество солей двухвалентных металлов,

например CaCl_2 или SrCl_2 . Ион двухвалентного металла может попасть в узел решетки, который обычно занят одновалентным щелочным ионом. При этом появляется один избыточный положительный ион. Так как избыточные положительные ионы могут перемещаться под действием электрического поля, они заметно меняют электропроводность образца.

В соответствии с элементарной теорией явления переноса, рассмотренной в гл. 1, проводимость σ определяется выражением

$$\sigma = ne\mu, \quad (8.7)$$

где n — концентрация носителей заряда, e — величина заряда и μ — их подвижность. Таким образом, измерения проводимости дают нам информацию о числе носителей заряда, а зависимость последнего от температуры определяет энергию ϵ .

ЗАДАЧИ

1. N независимых частиц со спином $1/2$ помещены в постоянное магнитное поле H . Учитывая эффект Зеемана, определить: а) статистическую сумму, связанную со спинами, б) внутреннюю энергию, в) полный магнитный момент и г) теплоемкость этой системы.

2. Система заряженных частиц с плотностью $n(\mathbf{r})$ находится во внешнем поле $\varphi(\mathbf{r})$. Полная энергия этой системы есть

$$U = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + e \int n(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Предполагая, что энтропия этой системы равна

$$S = -k \int n(\mathbf{r}) [\ln n(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r},$$

найти уравнение, определяющее $n(\mathbf{r})$.

3. Пусть n из N молекул идеального кристалла переместились из внутренней области кристалла на его поверхность, образовав n вакансий. Показать, что

$$\frac{n}{N+n} = e^{-w/kT},$$

где w — энергия, которая затрачивается на перемещение атома на поверхность. Предполагается, что $N \gg 1$.

4. Частица массой m движется в одномерной области $0 \leq x \leq l$. Предполагая, что столкновения частицы с границами области являются абсолютно упругими, 1) вычислить объем фазового пространства $\Gamma(E)$, соответствующий энергиям частицы, меньшим E , и 2) показать, что объем $\Gamma(E)$ не меняется при очень медленном движении граничной стенки $x = l$.

5. Пусть поверхность содержит N центров адсорбции, причем предполагается, что каждый такой центр может поглотить лишь один атом. Определить коэффициент адсорбции (т. е. отношение числа адсорбированных атомов к числу адсорбирующих центров) как функцию давления p и температуры T . Предполагается, что уровень энергии адсорбированных атомов ниже энергетического уровня свободных атомов на величину ϵ .

6. Показать, что удельная теплоемкость одномерного ангармонического осциллятора в поле с потенциалом $\phi(x) = \alpha x^2 - \beta x^3 - \gamma x^4$ приблизительно

пропорциональна абсолютной температуре и ее величина определяется приближенной формулой:

$$c = k \left[1 + \left(\frac{3\gamma}{2\alpha^2} + \frac{15\beta^2}{8\alpha^3} \right) kT \right].$$

Коэффициенты β и γ предполагаются малыми.

7. Найти равновесную функцию распределения N тождественных невзаимодействующих частиц, состояния j которых определяются энергией ϵ_j и моментом количества движения M_j при условиях

$$\sum_j \epsilon_j N_j = U, \quad \sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j M_j = M,$$

где N_j — число частиц в состоянии j ; U , N и M — постоянные.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Hirschfelder J. O., Curtiss C. R., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954. (Имеется перевод: Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.)
* *Хуанг К.*, Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Isihara A.*, Proc. Intern. Conf. Theor. Phys., Kyoto and Tokyo, 1953, p. 400.
2. Theory of Crystal Defects, ed. F. Kroupa, New York, 1966.
- 3* *Косевич А. М.*, Основы механики кристаллической решетки, М., 1972.

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ БОЗОНОВ И ФЕРМИОНОВ

В настоящей главе излагаются основные теоретические методы исследования бозе- и ферми-газов. Мы увидим, что их описание с помощью большого канонического ансамбля является естественным и удобным.

При изучении сложных явлений во взаимодействующих системах многих тел успех зачастую достигается при введении не зависящих друг от друга элементарных возбуждений. Действительно, задача отыскания таких возбуждений является одним из основных этапов в теории многих тел. Если возбуждения не взаимодействуют, к ним применимы методы настоящей главы. Ниже в этой главе мы рассмотрим возбуждения в He II.

§ 1. Излучение абсолютно черного тела

Согласно закону Кирхгофа, отношение лучеиспускающей способности некоторого тела, находящегося в тепловом равновесии, к его коэффициенту поглощения не зависит от природы этого тела и определяется лишь частотой излучения и температурой тела. Это отношение равно лучеиспускающей способности абсолютно черного тела. Абсолютно черным телом называется некий гипотетический объект, который полностью поглощает (без отражения) падающее на него излучение. В силу закона Кирхгофа излучение, исходящее из малого отверстия в печи, в которой поддерживается состояние теплового равновесия, или *излучение замкнутой полости*, эквивалентно излучению абсолютно черного тела (черному излучению). Это можно понять, замечая, что фотоны, проникающие в печь через очень маленькое отверстие, имеют чрезвычайно мало шансов вскоре опять выйти через это отверстие (фиг. 4.1), т. е. поглощение света замкнутой полостью составляет почти 100%.

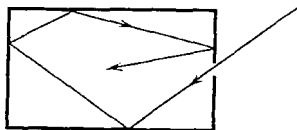
Частотный спектр черного излучения впервые был получен Планком. Для объяснения этого спектра Планк ввел понятие кванта энергии, вступив на порог нового мира — мира квантовой механики.

Поле излучения в вакууме описывается волновым уравнением вида

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0. \quad (1.1)$$

Примем, что поле равновесного излучения в замкнутой полости удовлетворяет граничному условию идеального отражения волн от стенок полости. Разлагая поле E в ряд Фурье, замечаем, что уравнение (1.1) сводится к уравнению простого гармонического

Фиг. 4.1. Реализация излучения абсолютно черного тела с помощью замкнутой полости.



осциллятора. Таким образом, поле излучения можно представить набором простых гармонических осцилляторов с дискретным спектром энергии.

Квантовомеханическое рассмотрение приводит к следующим уровням энергии простого гармонического осциллятора с частотой ν :

$$\epsilon_\nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.2)$$

где h — постоянная Планка:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с.}$$

Классическая статистическая сумма для одномерного гармонического осциллятора с частотой ν имеет вид

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (1.3)$$

Используя формулу (3.2.10), находим среднюю энергию

$$u_\nu = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.4)$$

При температуре 0 К второй член в (1.4) обращается в нуль, а первый остается конечным. По этой причине первый член называют энергией нулевых колебаний.

Формулу (1.4) можно использовать для вычисления внутренней энергии поля излучения. Однако для этого нужно просуммировать u_ν по всем возможным частотам, поскольку u_ν есть энергия, соответствующая лишь одной частоте ν .

Для этой цели рассмотрим электромагнитные волны в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$, заключенные в сосуде объемом V . Поскольку на границах происходит идеальное отражение, в сосуде возникают стоячие волны с узлами на границах. Поэтому если волны заключены в прямоугольный ящик, длины сторон которого в направлениях x , y , z соответственно равны A , B , C , то имеем

$$\frac{\lambda}{2\alpha} l = A, \quad \frac{\lambda}{2\beta} m = B, \quad \frac{\lambda}{2\gamma} n = C,$$

где α , β , γ — направляющие косинусы, l , m , n — положительные целые числа, λ — длина волны. Поскольку $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, целые числа l , m , n связаны следующим соотношением:

$$\left(\frac{l}{A}\right)^2 + \left(\frac{m}{B}\right)^2 + \left(\frac{n}{C}\right)^2 = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2. \quad (1.5)$$

Число состояний для волн с частотами от ν до $\nu + d\nu$ определяется числом совокупностей целых чисел l , m , n , удовлетворяющих уравнению (1.5); последнее число в свою очередь приближенно определяется через объем поверхностного слоя эллипсоида, изображающего это уравнение. Так как $\lambda = c/\nu$, искомое число получим, дифференцируя $1/8$ часть объема эллипсоида, равную $4/3 \pi (V/c^3) \nu^3$, по ν . Здесь $V = ABC$. Число состояний, соответствующих частотам, меньшим ν , равно

$$2 \frac{4\pi}{3} \frac{V}{c^3} \nu^3.$$

Множитель 2 возникает в силу наличия двух возможных направлений поляризации волн данной частоты ν .

Как будет показано ниже, этот результат можно получить гораздо проще, исходя из формулы (3.12) и учитывая корпускулярную природу излучения, а именно рассматривая фотоны. Импульс фотона с энергией $h\nu$ равен $h\nu/c$. Согласно (3.12), число состояний фотонов с импульсами, не превосходящими $h\nu/c$, равно $2 (4\pi/3) (h\nu/c)^3 V/h^3$. Отсюда число состояний в диапазоне частот от ν до $\nu + d\nu$ равно $8\pi\nu^2 d\nu V/c^3$.

Введем спектральную плотность энергии на единицу объема:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2 u_\nu}{c^3}. \quad (1.6)$$

Тогда соотношение (1.4) дает

$$\rho_\nu = \frac{4\pi h\nu^3}{c^3} + \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.7)$$

При суммировании по всем частотам первый член расходится. Однако, поскольку этот член есть константа, его можно не учитывать, ибо излучение определяется не абсолютным значением энергии, а разностью энергетических уровней. Далее, разлагая знаменатель (1.7) в ряд и интегрируя по ν , находим полную энергию излучения, приходящуюся на единичный объем:

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left(\sum_{n=1}^\infty e^{-nh\nu/kT} \right) d\nu = \\ &= \frac{48\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Учитывая, что

$$\sum_1^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}, \quad (1.9)$$

получаем закон Стефана — Больцмана

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5}{15} \frac{kT^4}{(hc)^3}. \quad (1.10)$$

Давление p , обусловленное излучением, т. е. давление фотонов, можно рассчитать, рассматривая изменение импульсов фотонов при столкновении их со стенкой. Число фотонов, которые сталкиваются со стенкой в единицу времени в единичном объеме в телесном угле $d\omega$ в направлении θ , отсчитанном от нормали к стенке, есть $(\rho_\nu/h\nu) c (\cos \theta) d\omega/4\pi V$. Приращение импульса равно $[h\nu - (-h\nu)] \cos \theta/c = 2h\nu \cos \theta/c$. Следовательно,

$$pV = \left[\int_0^{\infty} 2h\nu \frac{\rho_\nu}{h\nu} d\nu \right] \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} U. \quad (1.11)$$

Это уравнение отличается множителем 2 как от уравнения (1.2.7), так и от его квантового аналога (3.19). Такое различие объясняется тем, что фотон имеет два различных направления поляризации.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что плотность энергии, излучаемой в единицу времени единицей поверхности абсолютно черного тела, равна σT^4 , где σ — постоянная:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-15} \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{K}^4). \quad (1.12)$$

2. Доказать, что длина волны λ_m , при которой плотность энергии черного излучения достигает максимума, удовлетворяет уравнению

$$e^{-x} + \frac{1}{5} x - 1 = 0, \quad (1.13)$$

где $x = ch/\lambda_m kT$. Приближенное решение этого уравнения есть $x = 4,9651$; следовательно,

$$\lambda_m T = \frac{ch}{4,9651k} = 0,289 \text{ см} \cdot \text{K}. \quad (1.14)$$

§ 2. Удельная теплоемкость твердых тел

Атомы или молекулы, образующие кристаллическую решетку, при конечных температурах совершают колебания вблизи положений равновесия. Такие колебания решетки определяют тепловые свойства кристаллов. Они очень важны в теории кристаллов и в рамках последней составляют специальный предмет исследования, который обычно называют *динамикой решетки*. Для изуче-

ния колебаний решетки Эйнштейн [1] в 1907 г. предложил простую модель, в которой предполагалось, что все атомы кристаллической решетки колеблются с одинаковой частотой. В 1912 г. Дебай [2] усовершенствовал модель Эйнштейна. Он ввел интервал частот, включающий низшие из возможных частот колебаний кристалла как сплошной среды, которая характеризуется теми же упругими постоянными, что и исходный кристалл.

Модель Эйнштейна основана на предположении, что атомы кристалла совершают колебания с одинаковой частотой ν , причем колебания в каждом из направлений характеризуются дискретным спектром энергии вида $n h \nu$, как и в теории излучения Планка. Каждый атом кристалла можно заменить гармоническим осциллятором. Поскольку каждый атом может колебаться в трех независимых направлениях, а кристаллическая решетка состоит из N атомов, она эквивалентна набору $3N$ одномерных гармонических осцилляторов. Используя соотношения (1.2) и (1.3), получаем следующее выражение для статистической суммы кристалла, соответствующей частоте ν :

$$Z_\nu = \left[\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right]^{3N}. \quad (2.1)$$

Подставляя (2.1) в формулу (3.2.10), находим внутреннюю энергию, обусловленную колебаниями решетки:

$$U = \frac{3}{2} N h \nu + \frac{3 N h \nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.2)$$

Отметим, что первый член в (2.2) не зависит от температуры и существует даже при абсолютном нуле, когда второй член исчезает. Этот член дает энергию нулевых колебаний.

Здесь удобно ввести так называемую *эйнштейновскую характеристическую температуру*

$$\vartheta_E = \frac{h\nu}{k}. \quad (2.3)$$

Из соотношения (2.2) можно получить теплоемкость, которая имеет следующий вид (фиг. 4.2):

$$C_V = 3Nk f_E \left(\frac{\vartheta_E}{T} \right), \quad (2.4)$$

$$f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (2.5)$$

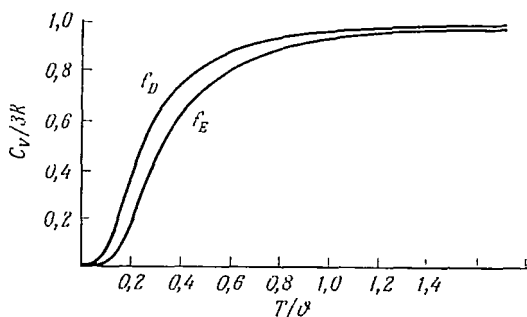
При $x \rightarrow 0$ функция $f_E(x)$ стремится к единице. Следовательно, при высоких температурах имеем $C_V = 3Nk$, что согласуется с законом Дюлонга и Пти. При низких температурах теплоемкость определяется формулой

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\vartheta_E}{T} \right)^2 e^{-\vartheta_E/T}. \quad (2.6)$$

Однако эксперимент показывает, что теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^3 . Таким образом, теория Эйнштейна не согласуется с экспериментальными данными. Это расхождение устраняется в улучшенной модели Дебая.

В теории Дебая прежде всего определяются частоты колебаний, возможных в сплошном упругом твердом теле. Возьмем в качестве такого упругого тела прямоугольный параллелепипед со сторонами длиной A , B и C , направленными вдоль осей x , y и z соответственно. Предположим далее, что упругие волны идеально отражаются от границ, тогда половина длины волны, распространяющейся вдоль оси x , должна быть равна A/l , где l — положительное

Фиг. 4.2. Функции Дебая f_D и Эйнштейна f_E для удельной теплоемкости твердых тел.



целое число. Для данного типа колебаний, скажем продольных, число волн, длины которых превышают λ_0 , определяется числом совокупностей целых положительных чисел l , m , n , удовлетворяющих неравенству

$$\left(\frac{l}{A}\right)^2 + \left(\frac{m}{B}\right)^2 + \left(\frac{n}{C}\right)^2 \leq \left(\frac{2}{\lambda_0}\right)^2. \quad (2.7)$$

Это число приближенно равно объему одного октанта эллипсоида с главными полуосями A , B , C . Следовательно, имеем

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{ABC}{(\lambda_0/2)^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda_0^3},$$

где V — объем параллелепипеда.

В упругом теле существуют одна продольная и две поперечные моды. Поэтому полное число независимых волн с частотами, не превышающими ν_0 , равно

$$\frac{4\pi}{3} V \left(\frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \nu_0^3, \quad (2.8)$$

где c_l и c_t — скорости соответственно продольной и поперечной волн.

Перепишем выражение (2.8), введя среднюю скорость c :

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}. \quad (2.9)$$

Тогда полное число нормальных мод, частоты которых заключены в интервале от ν до $\nu + d\nu$, определяется выражением

$$g(\nu) d\nu = \frac{12\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (2.10)$$

Полное число нормальных мод должно быть равно полному числу степеней свободы. Отсюда получаем условие, определяющее максимальную частоту ν_D :

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N. \quad (2.11)$$

Таким образом, спектральная плотность имеет вид

$$g(\nu) = \begin{cases} \frac{9N\nu^2}{v_D^3}, & \nu \leq \nu_D, \\ 0, & \nu > \nu_D, \end{cases} \quad (2.12)$$

где

$$\nu_D = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} c. \quad (2.13)$$

Представляется удобным ввести *дебаевскую характеристическую температуру*

$$\vartheta_D = \frac{h\nu_D}{k} = \frac{hc}{k} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}. \quad (2.14)$$

Спектральную плотность (2.12) можно использовать для вычисления статистической суммы. Учитывая, что одна нормальная мода соответствует одному гармоническому осциллятору, и суммируя по всей области частот логарифмы величин Z_ν , определяемых формулой (1.3), получаем следующее выражение для статистической суммы:

$$\ln Z = -\frac{9}{8} \frac{Nh\nu_D}{kT} - 9N \frac{T^3}{\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (2.15)$$

Следовательно, для внутренней энергии приходим к выражению

$$U = \frac{3}{2} Nh\nu_D + 3NkTG \left(\frac{\vartheta_D}{T} \right), \quad (2.16)$$

где $\bar{\nu}$ — средняя частота:

$$\bar{\nu} = \frac{\int_0^{\nu_D} \nu g(\nu) d\nu}{\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu} = \frac{3}{4} \nu_D \quad (2.17)$$

и

$$G(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (2.18)$$

Дифференцируя (2.16) по T и используя тождество

$$\frac{dG(x)}{dx} = -\frac{3}{x} G(x) + \frac{3}{e^x - 1}, \quad (2.19)$$

находим, что теплоемкость C_V имеет вид

$$C_V = 2Nk f_D \left(\frac{\vartheta_D}{T} \right), \quad (2.20)$$

где $f_D(x)$ — функция Дебая (фиг. 4.2):

$$f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{e^{-x} x^4 dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (2.21)$$

Функцию $f_D(x)$ можно выразить через $G(x)$, а именно

$$f_D(x) = 4G(x) - \frac{3x}{e^x - 1}. \quad (2.22)$$

При высоких температурах функция Дебая стремится к единице, поскольку

$$\lim_{x \rightarrow 0} G(x) = 1, \quad \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{e^x - 1} = 1. \quad (2.23)$$

В этом пределе мы снова получаем закон Дюлонга и Пти, согласно которому теплоемкость равна $3Nk$. При низких температурах, очевидно, имеем

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^3}{3} G(x) &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \\ &= \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}; \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{3x}{e^x - 1} = 0.$$

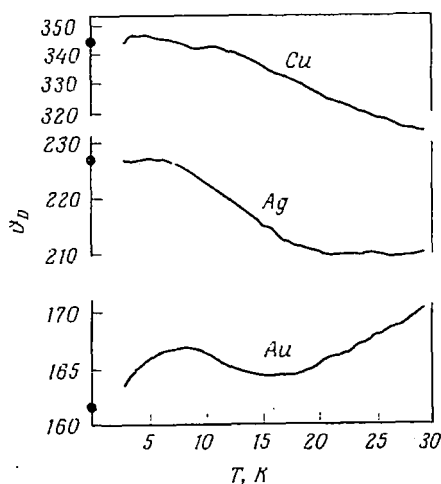
Таким образом, получаем

$$C_V = Nk \frac{12}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 = 464,4 \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (2.25)$$

В соответствии с формулой Дебая теплоемкость целиком определяется функцией $f_D(\vartheta_D/T)$. Поэтому для кривой зависимости C_V от приведенной температуры ϑ_D/T справедлив закон соответственных состояний. Этот факт подтверждается экспериментом. На фиг. 4.2 сравниваются функции

$$f_D\left(\frac{T}{\vartheta_D}\right) \quad \text{и} \quad f_E\left(\frac{T}{\vartheta_E}\right).$$

С помощью формул (2.14) и (2.20) мы можем определить ϑ_D двумя способами: путем измерения скоростей упругих волн и путем измерения удельной теплоемкости. Результаты, полученные



Фиг. 4.3. Температурная зависимость характеристической температуры Дебая. (По Мартину [3].)

Черные точки на оси ординат изображают величину ϑ , полученную на основе измерения упругих постоянных при 0 К. (Данные для LiF см. на фиг. 8.10.)

с помощью этих двух методов, довольно хорошо согласуются друг с другом, что можно считать экспериментальным подтверждением дебаевской модели сплошной среды.

Однако было обнаружено, что характеристическая температура ϑ_D , определяемая из условия равенства величины теплоемкости ее экспериментальным значениям при различных температурах, не является константой, как предполагалось, а зависит от температуры [3] (фиг. 4.3). Этот факт свидетельствует о том, что использованная Дебаем спектральная плотность не вполне точна. В связи с данным обстоятельством были предприняты попытки улучшить вид спектральной плотности, используя более реалистические модели решетки, чем модель сплошной среды. Этот вопрос мы обсудим ниже.

§ 3. Квантовая статистика идеальных газов

Выражения (1.4) и (2.2) для энергии обладают одной важной особенностью: они содержат знаменатель $\exp(h\nu/kT) - 1$, который приводит при высоких температурах к классическому значению энергии осциллятора, равному kT . Отклонение энергии от величины kT возрастает с уменьшением температуры. Это отклонение определяется постоянной Планка h .

Попытка Планка истолковать спектральное распределение черного излучения, а также создание теории теплоемкости твердых тел Эйнштейном и Дебаем положили начало развитию квантовой механики и квантовой статистики. Как мы увидим ниже, вид выражений (1.4) и (2.2) исчерпывающим образом можно осмыслить в рамках квантовой статистической механики.

В гл. 3, § 3, мы уже говорили о том, что для отражения квантовомеханического принципа неопределенности и принципа неразличимости частиц необходимо модифицировать классическую статистическую сумму. Однако в связи с существованием в квантовой механике принципа Паули возникает вопрос о построении собственно квантовой статистической механики. Из этого принципа следует, что волновая функция системы тождественных частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки частиц.

Частицы, волновая функция которых симметрична, называются *бозонами*. На одном энергетическом уровне может находиться сколько угодно бозонов. В этом случае мы будем говорить, что частицы подчиняются *статистике Бозе — Эйнштейна*. Фотоны и атомы, состоящие из четного числа элементарных частиц, являются *бозонами*. Частицы, волновая функция которых антисимметрична, называются *фермионами*. В одном и том же энергетическом состоянии не может находиться более одного фермиона. Мы будем говорить о таких частицах, что они подчиняются *статистике Ферми — Дирака*. Электроны и атомы, состоящие из нечетного числа фермионов, подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Выведем формулы для статистических сумм идеальных бозе-и ферми-газов. Рассмотрим систему бозонов или фермионов, в которой на каждом энергетическом уровне ϵ_i находится N_i частиц. Для фермионов N_i принимает значения 0 или 1, а для бозонов — произвольные целые положительные значения. Полная энергия равна

$$\sum_i N_i \epsilon_i = E, \quad (3.1)$$

а полное число частиц —

$$\sum_i N_i = N. \quad (3.2)$$

По определению статистической суммы имеем

$$Z_N = \sum_{\{N_i\}} \exp \left(- \sum_i \frac{N_i \varepsilon_i}{kT} \right), \quad (3.3)$$

где совокупность $\{N_i\}$ характеризует энергетические уровни полной системы из N частиц. Таким образом, распределение частиц по одночастичным уровням ε_i задается совокупностью целых чисел N_i . Суммирование распространяется на состояния, удовлетворяющие дополнительному условию (3.2). Статистическую сумму (3.3) мы не записываем в виде произведения статистических сумм для одной частицы, как это сделали в выражении (3.3.3), поскольку для дальнейшего обсуждения нам нужно знать число частиц на соответствующих энергетических уровнях.

Большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi_0 = \sum_N \lambda^N Z_N = \sum_{\{N_i\}} \prod \left[\lambda \exp \left(- \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right]^{N_i}. \quad (3.4)$$

В правой части первого равенства суммирование по N распространяется от нуля до бесконечности, что позволяет не учитывать дополнительные условия (3.2). Иными словами, N_i принимает любые значения от нуля до бесконечности для бозонов и 0 или 1 для фермионов. Выражение (3.4) можно привести к виду

$$\Xi_0 = \prod_i \sum_{N_i} \left[\lambda \exp \left(- \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right]^{N_i}, \quad (3.5)$$

где в правой части сначала выполняется суммирование по всем возможным N_i для данного энергетического уровня, а затем полученные для различных уровней суммы перемножаются. Формулу (3.5) можно доказать, применяя интегральную формулу Коши (3.5.2) к правой части формулы (3.4) и затем меняя порядок суммирования по N и перемножения, а именно:

$$\begin{aligned} \Xi_0 &= \sum_N \lambda^N \prod_i \frac{1}{2\pi i} \oint x^{-(N+1)} \sum_{N_i} [e^{-\varepsilon_i/kT} x]^{N_i} dx = \\ &= \prod_i \frac{1}{2\pi i} \oint (x-\lambda)^{-1} \sum_{N_i} [e^{-\varepsilon_i/kT} x]^{N_i} dx = \\ &= \prod_i \sum_{N_i} [\lambda e^{-\varepsilon_i/kT}]^{N_i}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Суммирование в выражении (3.6) распространяется до бесконечности в случае бозонов и до единицы в случае фермионов. Окон-

чательно получаем

$$\Xi_0 = \prod_i (1 \mp \lambda e^{-\varepsilon_i/kT})^{\mp 1}, \quad (3.7)$$

где верхний и нижний знаки относятся соответственно к бозонам и фермионам.

В силу соотношения (3.4.11) полное число частиц определяется выражением

$$N = \sum_i \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon_i/kT} \mp 1}. \quad (3.8)$$

Каждое слагаемое в правой части (3.8) соответствует среднему числу частиц на данном энергетическом уровне и называется *распределением Бозе — Эйнштейна* (знак минус) или *распределением Ферми — Дирака* (знак плюс). Обозначая эти функции распределения через $f^{(0)}(\varepsilon)$, имеем

$$\begin{aligned} f^{(0)}(\varepsilon) &= \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/kT} - 1} && \text{(бозоны),} \\ f^{(0)}(\varepsilon) &= \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/kT} + 1} && \text{(фермионы).} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Входящая в эти выражения величина $\lambda = e^{\mu/kT}$ определяется как функция N и T из выражения (3.8). Если, как, например, в случае излучения, полное число частиц N не фиксировано, значение μ нужно положить равным нулю, следовательно, $\lambda = 1$.

Рассмотрим идеальный газ бозонов или фермионов, заключенный в кубический сосуд, длина стороны которого равна L . В соответствии с квантовой механикой энергии этих частиц принимают лишь дискретные значения

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (3.10)$$

где n_i , $i = 1, 2, 3$ — положительные целые числа, m — масса частицы. Данный набор (n_1, n_2, n_3) определяет одно энергетическое состояние. При достаточно больших L распределение энергетических уровней будет почти непрерывным. Тогда число состояний с энергиями, не превосходящими некоторую величину ε , будет определяться $1/8$ частью объема шара радиусом $(8mL^2\varepsilon/h^2)^{1/2}$ с центром в точке $n_1 = n_2 = n_3 = 0$. Указанная величина равна $(8mL^2\varepsilon/h^2)^{3/2} \pi/6$. Следовательно, число состояний, энергии которых лежат в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, есть

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (3.11)$$

где V — объем системы.

Функция $g(\epsilon)$ называется *плотностью состояний*. Для частиц со спином $1/2$ в каждом энергетическом состоянии могут находиться две частицы с противоположными спинами. В таких случаях величину $g(\epsilon)$ следует умножить на два. Так как для свободных частиц $\epsilon = p^2/2m$, для числа состояний в случае идеального газа бесспиновых частиц имеем

$$g(\epsilon) d\epsilon = V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp, \quad (3.12)$$

что совпадает с числом состояний, полученным в § 1 для излучения.

Используя последнее из соотношений (3.4.11) и заменяя суммирование интегрированием, получаем уравнение состояния

$$\frac{pV}{kT} = \mp \int_0^{\infty} \ln(1 \mp \lambda e^{-\epsilon/kT}) g(\epsilon) d\epsilon, \quad (3.13)$$

где верхний знак относится к бозе-газу, а нижний — к ферми-газу. Абсолютная активность λ определяется из условия заданного полного числа частиц N [первое соотношение (3.4.11)]. Разлагая (3.13) и указанное условие в ряд Тейлора и выполняя почленное интегрирование, получаем соответственно

$$\frac{p}{kT} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{5/2}(\lambda) \quad (3.14)$$

и

$$n = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(\lambda), \quad n = \frac{N}{V}, \quad (3.15)$$

где

$$G_s(\lambda) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{l+1} \lambda^l}{l^s}. \quad (3.16)$$

Знак плюс соответствует распределению Бозе, минус — распределению Ферми.

Исключая λ из (3.14) и (3.15), получаем выражение для p как функции плотности. При высоких температурах находим

$$\frac{pv}{kT} = 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots = 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_0 + \dots, \quad (3.17)$$

где знак минус соответствует статистике Бозе, знак плюс — статистике Ферми, λ_0^{-1} — статистическая сумма, приходящаяся на одну частицу, для удельного объема v классического газа [ср. формулу (3.5.19)]. Второй и высшие члены в (3.17) имеют квантостатистическое происхождение. Квантовые эффекты велики в случаях малых масс, низких температур и больших плотностей. Разложение в ряд в правой части (3.17) справедливо для $\lambda_0 < 1$

или для

$$n < \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \quad (3.18)$$

Величина $h/(2\pi mkT)^{1/2}$ называется длиной тепловой волны де Бройля; величина $h/(3mkT)^{1/2}$ соответствует тепловой энергии $(3kT/2)$ частицы. Квантовые поправки начинают сказываться, когда среднее межчастичное расстояние в системе становится порядка длины волны де Бройля. Если $n \geq (2\pi mkT)^{3/2}/h^3$, газ называется *вырожденным*. Водород и гелий становятся вырожденными при низких температурах, тогда как электронный газ вырожден даже при комнатной температуре.

Уравнение (3.17) представляет собой высокотемпературное приближение. Расчет уравнения состояния для произвольных температур является далеко не простой задачей. Однако можно показать, что уравнение Бернулли

$$pV = \frac{2}{3} U \quad (3.19)$$

справедливо и для квантовых идеальных газов. В самом деле, в силу (3.15) λ есть функция аргумента $\nu T^{3/2}$, поэтому и величина $N\mu/T$ является функцией $\nu T^{3/2}$. Кроме того, в силу (3.14) величина pV/T также зависит от $\nu T^{3/2}$. Следовательно, отношение $F/T = (N\mu - pV)/T$ является функцией $\nu T^{3/2}$. Наконец, используя соотношения (3.2.12) и (3.2.14), получаем формулу (3.19).

ЗАДАЧА

Для идеального квантового газа, нагретого до высокой температуры, определить отношение удельной теплоемкости при постоянном объеме к удельной теплоемкости при постоянном давлении.

§ 4. Конденсация Бозе — Эйнштейна

Выше ферми- и бозе-газы рассматривались совместно. При низких температурах свойства этих газов существенно различны, поэтому их следует изучать раздельно. Сначала рассмотрим идеальный бозе-газ [4].

Из распределения Бозе — Эйнштейна (3.9) определим число частиц N_0 в низшем энергетическом состоянии $\varepsilon = 0$:

$$N_0 = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1}. \quad (4.1)$$

Поскольку число N_0 должно быть положительным, λ не может превосходить единицы. Если λ много меньше единицы, то плотность $n_0 = N_0/V$ таких частиц мала. С другой стороны, при значениях λ , близких к единице, N_0 становится порядка N . Если в (3.8) суммирование заменить интегрированием, вводя плотность

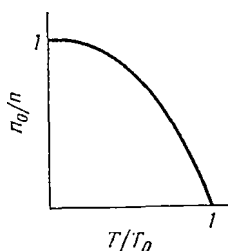
состояний (3.11). мы потеряем вклад от состояния $\varepsilon = 0$, равный N_0 , поскольку в силу (3.11) вес этого состояния равен нулю. Для значений λ , близких к единице, число частиц N_0 велико и член, соответствующий $\varepsilon = 0$ в (3.8), следует учесть отдельно. Суммирование остальных членов можно выполнить с помощью интегрирования. В довольно хорошем приближении в качестве нижнего предела можно взять $\varepsilon = 0$. Таким образом получаем

$$n = n_0 + \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(\lambda), \quad (4.2)$$

где в соответствии с (3.16)

$$G_s(\lambda) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\lambda^l}{l^s}. \quad (4.3)$$

Заметим, что $G_{3/2}(\lambda)$ является возрастающей функцией λ , принимающей в точке $\lambda = 1$ наибольшее значение $G_{3/2}(1) = 2,612^1$.



Фиг. 4.4. Плотность числа частиц идеального бозе-газа, находящегося в нижнем состоянии.

Введем температуру T_0 с помощью соотношения

$$n = \frac{(2\pi mkT_0)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(1). \quad (4.4)$$

В силу соотношений (4.2) и (4.4) находим, что $(n - n_0)/n < 1$ при $T < T_0$. Это означает, что частицы, находящиеся в нижнем энергетическом состоянии, дают конечный вклад в полную плотность. Используя тот факт, что $G_{3/2}(\lambda)$ представляет собой медленно меняющуюся функцию λ , получаем приближенно

$$\begin{aligned} n_1 = n \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, & \quad n_0 = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right], & T < T_0, \\ n_1 = n, & \quad n_0 = 0, & T > T_0, \end{aligned} \quad (4.5)$$

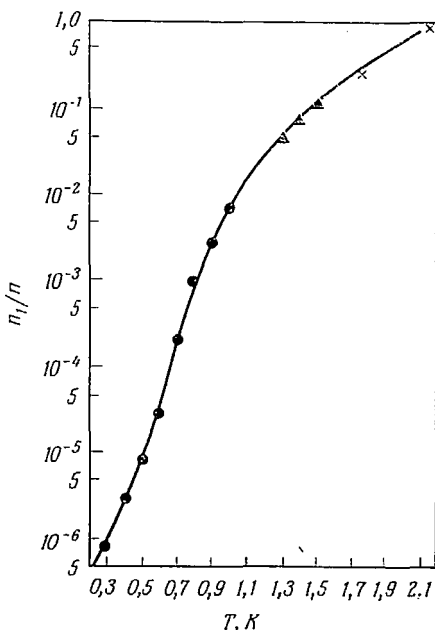
где n_1 — плотность частиц в возбужденных состояниях. При температурах ниже T_0 плотность n_0 возрастает с понижением

¹⁾ Отсюда следует, что существует верхний предел числа частиц в возбужденных состояниях, равный $[(2\pi mkT)^{3/2}/h^3] G_{3/2}(1)$ и убывающий с уменьшением температуры. — *Прим. ред.*

температуры и при 0 К становится равной полной плотности n (фиг. 4.4). Соответственно n_1 уменьшается по закону $T^{3/2}$ от значения n , отвечающего температуре T_0 .

Эти теоретические результаты количественно не согласуются с экспериментальными данными по жидкому гелию. На фиг. 4.5 изображена температурная зависимость величины n_1/n по данным Ярнеля и др. [5]¹⁾. Как можно заметить, зависимость этой величины от температуры не соответствует закону $T^{3/2}$, а является более сильной, а именно близка к закону $T^{5,5}$.

Поскольку при температуре T_0 плотность n_0 внезапно начинает возрастать, термодинамические функции идеального газа при этой температуре испытывают скачок. В частности, когда темпе-



Фиг. 4.5. Отношение n_1/n , полученное из экспериментов на жидком гелии. (По Ярнелю и др. [5].)

ратура падает ниже T_0 , давление почти перестает зависеть от объема. Это происходит по той причине, что при температурах ниже T_0 величину $G_s(\lambda)$ можно заменить ее значением $G_s(1)$; при этом уравнение (3.14) дает

$$\frac{p}{kT} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{5/2}(1) = n_1 \frac{G_{5/2}(1)}{G_{3/2}(1)}. \quad (4.6)$$

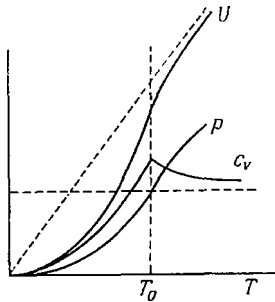
Согласно (4.6), давление является функцией только от температуры и не зависит от объема. При $T > T_0$ величиной n_0 можно пренебречь, и давление будет по-прежнему определяться уравнениями (3.14) и (3.15). Уравнение (4.6) дает меньшую величину давления, чем (3.14).

Внутреннюю энергию можно найти из уравнения (3.19). Затем, дифференцируя ее по температуре T , получаем теплоемкость. Наклон кривой зависимости теплоемкости от температуры при $T = T_0$ обнаруживает скачок.

¹⁾ Об электронной теплоемкости см. [26].

Указанное различие свойств бозе-газа выше и ниже температуры T_0 свидетельствует о наличии в точке T_0 фазового перехода. Причиной этого перехода является накопление частиц в нижнем состоянии, обусловленное статистикой Бозе — Эйнштейна. Упомянутое явление носит название *конденсации Бозе — Эйнштейна* или просто бозе-конденсации.

Мы рассматривали идеальный бозе-газ. Однако описанное явление конденсации напоминает λ -переход в жидком гелии. Ядра обычного гелия (He^4) состоят из двух нейтронов и двух протонов и, следовательно, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. В жидком гелии λ -переход соответствует температуре 2,18 К, что весьма близко к значению температуры $T_0 = 3,13$ К



Фиг. 4.6. Схематические кривые, иллюстрирующие свойства идеального бозе-газа.

найденному из соотношения (4.4). Кривая температурной зависимости теплоемкости имеет в λ -точке скачок, напоминающий греческую букву λ .

Однако между λ -переходом и бозе-конденсацией идеального газа существует различие. Теплоемкость жидкого гелия логарифмически расходится в λ -точке, а значит, фазовый переход является переходом второго рода, тогда как в идеальном бозе-газе мы имеем фазовый переход третьего рода. Тем не менее существенная роль статистики Бозе в λ -переходе совершенно очевидна, поскольку в жидком He^3 , который подчиняется статистике Ферми — Дирака, подобного перехода не наблюдается.

На фиг. 4.6 схематически изображены кривые температурной зависимости внутренней энергии U , давления p и теплоемкости C_V идеального бозе-газа.

При изучении бозе-газа мы часто встречаем функцию $G_s(\lambda)$. Рассмотрим свойства этой функции вблизи критической температуры. Для этого произведем замену независимой переменной [6]

$$\lambda = e^{-\alpha} \quad (4.7)$$

и применим преобразование Меллина к функции $G_s(\alpha)$ ¹⁾.

¹⁾ Автор использует прежнее обозначение $G_s(\alpha)$ для новой функции $G_s(e^{-\alpha})$. — Прим. перев.

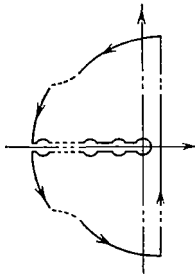
В результате получим

$$\mathcal{G}_s(q) = \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-s} e^{-n\alpha} \alpha^{q-1} d\alpha = \Gamma(q) \zeta(q+s), \quad (4.8)$$

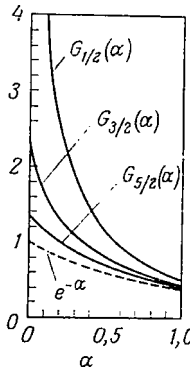
где $\zeta(q+s)$ — дзета-функция Римана. Обратное преобразование имеет вид

$$G_s(\alpha) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \mathcal{G}_s(q) \alpha^{-q} dq. \quad (4.9)$$

Возможный выбор контура интегрирования с обходом полюсов подынтегрального выражения показан на фиг. 4.7. Учитывая,



Фиг. 4.7. Контур интегрирования в формуле обратного преобразования Меллина (4.9).



Фиг. 4.8. Функции Бозе $G_s(\alpha)$ для $1 \geq \alpha \geq 0$.

что $\zeta(q+s)$ имеет полюс в точке $s = 1 - q$ с вычетом 1, а полюса $\Gamma(s)$ расположены в точках $s = -n$, вычеты в которых равны $(-1)^n/n!$, получаем

$$G_s(\alpha) = \Gamma(1-s) \alpha^{s-1} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \zeta(s-n) \alpha^n. \quad (4.10)$$

Дифференцирование этого соотношения по α дает

$$\frac{\partial^n G_s(\alpha)}{\partial \alpha^n} = (-1)^n G_{s-n}(\alpha). \quad (4.11)$$

При $\alpha \rightarrow 0$ функция $G_s(\alpha)$ имеет особенность вида $\alpha^{-|s-1|}$, если $s < 1$, логарифмическую особенность $\ln(1/\alpha)$, если $s = 1$, и, наконец, стремится к $\zeta(s)$, если $s > 1$. Для s из интервала $1 < s \leq 2$ тангенс угла наклона функции $G_s(\alpha)$ бесконечен в точке $\alpha = 0$. Вдоль отрицательной полуоси $-\infty < \alpha \leq 0$ следует

произвести разрез комплексной плоскости α , разделяющий различные ветви $G_s(\alpha)$.

Для не слишком больших $s > 0$ ряд (4.10) быстро сходится вблизи $\alpha = 0$. Таким образом, для $\alpha \leq 1$ имеем разложения

$$\begin{aligned} G_{1/2}(\alpha) &= 1,77\alpha^{-1/2} - 1,46 + 0,208\alpha - 0,0128\alpha^2, \\ G_{3/2}(\alpha) &= -3,54\alpha^{1/2} + 2,61 + 1,46\alpha - 0,104\alpha^2 + 0,00425\alpha^3, \\ G_{5/2}(\alpha) &= 2,36\alpha^{3/2} + 1,34 - 2,61\alpha - 0,730\alpha^2 + 0,0347\alpha^3. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Эти разложения могут быть полезными при исследовании свойств бозе-газа вблизи точки конденсации, которая соответствует значению $\alpha = 0$. Иногда может также оказаться удобным интегральное представление

$$\begin{aligned} G_s(\alpha) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1}}{e^{x+\alpha}-1} dx = \\ &= \frac{1}{\Gamma(s)} \left\{ \int_1^{\infty} \left[\frac{1}{x-e^{-\alpha}} - \frac{1}{x} (\ln x)^{s-1} \right] dx \right\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

На фиг. 4.8 изображены функции Бозе $G_s(\alpha)$ на интервале $1 \geq \alpha \geq 0$.

§ 5. Фононы и ротоны

В 1941 г. Ландау [7] объяснил необычные свойства He II видом его энергетического спектра. Позднее, в 1947 г. он уточнил форму этого спектра [8] в целях объяснения эксперимента Пенкова [9] по распространению второго звука в жидком гелии¹⁾.

Основываясь на том обстоятельстве, что He II нельзя считать газом и в то же время его теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^3 , Ландау высказал предположение о существовании в He II фононных возбуждений. Фононная часть спектра определяется выражением

$$\varepsilon(p) = cp, \quad p \ll p_0, \quad (5.1)$$

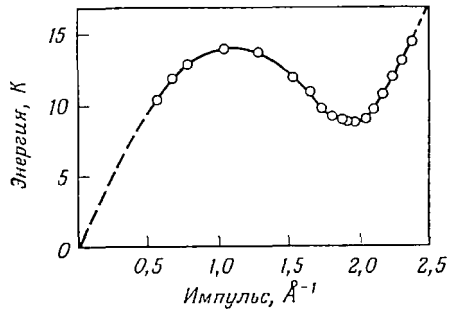
где c — скорость звука. При более высоких температурах в He II могут существовать вихревые движения небольших скоплений атомов гелия. Ландау рассматривал такие движения как элементарные возбуждения и ввел для них энергетический спектр, подобный спектру свободных частиц, который отсчитывается от некоторой конечной энергии Δ и некоторого импульса p_0 :

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{\frac{1}{2}(p-p_0)^2}{2m_{эфф}}, \quad p \sim p_0. \quad (5.2)$$

¹⁾ Подобную форму энергетического спектра теоретически получили Н. Н. Боголюбов [27] в 1947 г. для фононов в слабо неидеальном бозе-газе. — *Прим. ред.*

Здесь $m_{\text{эфф}}$ — эффективная масса элементарных возбуждений, которые называются *ротонами*¹⁾.

Обе части энергетического спектра (5.1) и (5.2) в действительности оказываются связанными между собой. Этот спектр был определен по дифракции нейтронов и другими методами. На



Фиг. 4.9. Энергетический спектр жидкого гелия при температуре 1,1 К. (По Ярнелю и др. [5].)

фиг. 4.9 приведены результаты прямого измерения спектра с помощью неупругого рассеяния нейтронов при температуре 1,1 К. Для трех параметров формулы (5.2) найдены следующие значения:

$$\begin{aligned} \frac{p_0}{\hbar} &= (1,92 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}, \\ \frac{\Delta}{k} &= (8,65 \pm 0,04) \text{ К}, \\ m_{\text{эфф}} &= (0,16 \pm 0,01) m, \end{aligned} \quad (5.3)$$

где m — масса атома гелия. В силу взаимодействия элементарных возбуждений энергетическая щель Δ слабо зависит от температуры. Для описания этой зависимости было предложено следующее эмпирическое соотношение:

$$\frac{\Delta}{k} = 8,68 - 0,0084T^7 \text{ К}. \quad (5.4)$$

Энергетический спектр элементарных возбуждений определяет термодинамику He II. Так как предполагается, что фононы и ротонны подчиняются статистике Бозе, их числа описываются выражениями

$$\begin{aligned} N_p &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \frac{p^2 dp}{e^{cp/kT} - 1}, \\ N_r &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \frac{p^2 dp}{\exp \left\{ \frac{\Delta}{kT} + \frac{(p-p_0)^2}{2m_{\text{эфф}}kT} \right\} - 1}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

¹⁾ В действительности ротонный участок спектра (5.2) не связан с вихревыми движениями, а его название имеет лишь исторический смысл. — *Прим. ред.*

Знаменатели подынтегральных выражений в (5.5) не содержат абсолютной активности [см. замечание после формул (3.9)].

При низких температурах термодинамические свойства в основном определяются фононами с малыми импульсами. Поэтому интегрирование в формуле для числа фононов можно распространить до бесконечности:

$$N_p = 4\pi \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \zeta(3), \quad (5.6)$$

где $\zeta(3) = 1,202$. Учитывая, что $\zeta(4) = \pi^4/90$, находим фононный вклад в свободную энергию

$$F_p = 4\pi kT \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 V \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx = -\frac{\pi^4 kT}{90 \zeta(3)} N_p. \quad (5.7)$$

Отсюда для теплоемкости C_{Vp} имеем

$$C_{Vp} = \frac{2\pi^4 k}{15 \zeta(3)} N_p. \quad (5.8)$$

Для вычисления ротонного вклада учтем, что $\Delta \gg kT$. Приближенное вычисление интеграла для N_r дает

$$N_r = \frac{4\pi V}{h^3} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \int \left\{ \exp\left[-\frac{(p-p_0)^2}{2m_{\text{эфф}} kT}\right] \right\} p^2 dp. \quad (5.9)$$

Поскольку основной вклад в интеграл по импульсам определяется областью $p \sim p_0$, пределы интегрирования можно и в этом случае распространить до бесконечности, что приводит к следующему приближенному выражению:

$$N_r = \frac{2(m_{\text{эфф}} kT)^{1/2} p_0^3 V}{(2\pi)^{3/2} h^3} e^{-\Delta/kT}. \quad (5.10)$$

Ротонный вклад в свободную энергию и теплоемкость можно записать через N_r в виде

$$F_r = -kTN_r, \quad (5.11)$$

$$C_{Vr} = kN_r \left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right]. \quad (5.12)$$

Эти результаты согласуются с экспериментом.

§ 6. Теплоемкость ферми-газа и ферми-жидкости

Функция распределения идеального ферми-газа определяется выражением (3.9), которое мы здесь приводим снова:

$$f^{(0)}(\epsilon) = \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/kT] + 1}. \quad (6.1)$$

При температуре 0 К эта функция принимает значения

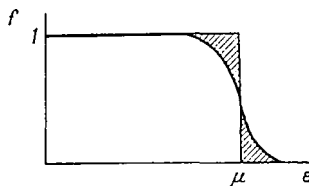
$$f^{(0)}(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < \epsilon_0, \\ 0, & \epsilon > \epsilon_0, \end{cases} \quad (6.2)$$

где ϵ_0 — химический потенциал при 0 К. В силу (3.8) имеем

$$\epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi g} \right)^{2/3}, \quad (6.3)$$

где g — степень вырождения уровня, связанная со спином. Для электронов $g = 2$, а для бесспиновых частиц следует положить

Фиг. 4.10. Распределение Ферми при низких температурах.



$g = 1$. В случае одновалентных металлов значение ϵ_0 приблизительно равно 10 эВ, что соответствует 11 606 К. Часто вместо ϵ_0 употребляют величину k_0 , которая определяется соотношениями

$$\epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2, \quad k_0 = 2\pi \left(\frac{3N}{4\pi Vg} \right)^{1/3}. \quad (6.4)$$

Здесь k_0 — радиус сферы Ферми, которая задается в k -пространстве функцией (6.2).

Внутренняя энергия при 0 К, т. е. нулевая энергия, равна

$$U_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_0. \quad (6.5)$$

Функция распределения (6.2) и нулевая энергия определяются принципом Паули, согласно которому в одном и том же энергетическом состоянии не может находиться более одного электрона. Используя (6.5) и универсальное соотношение (3.19), получаем нулевое давление

$$p_0 = \frac{2}{5} n \epsilon_0 = c V^{-5/3}, \quad (6.6)$$

где c — коэффициент пропорциональности.

При температурах, отличных от 0 К, фермиевская функция распределения уже теряет свою ступенчатую форму. Частицы, состояния которых соответствуют заштрихованной области энергий, меньших μ на фиг. 4.10, переходят в возбужденные состояния с энергиями выше $\mu \sim \epsilon_0$. Элементарная оценка площади заштрихованной области показывает, что примерно NkT/ϵ_0 частиц находятся в состояниях с энергиями выше ϵ_0 . Так как энергия возбуж-

дения порядка kT , то нетрудно прийти к выводу, что приращение внутренней энергии пропорционально $(kT)^2$.

Более точный расчет, подтверждающий этот факт, принадлежит Зоммерфельду [10]. Рассмотрим интегралы, определяющие внутреннюю энергию и число фермионов:

$$U = \frac{3}{2} N \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} f^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.7)$$

$$N = \frac{3}{2} N \left(\frac{1}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.8)$$

Эти интегралы можно записать в виде

$$J = \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) f^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.9)$$

где $\phi(\varepsilon)$ предполагается медленно меняющейся функцией ε .

Отметим, что производная $df^{(0)}/d\varepsilon$ имеет острый максимум в точке $\varepsilon = \mu$, в которой

$$-\left[\frac{\partial (\ln f^{(0)})}{\partial (\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=\mu} = \frac{1}{2} \frac{\mu}{kT} \gg 1. \quad (6.10)$$

При низких температурах, т. е. вблизи 0 К, μ почти не отличается от ε_0 .

Интегрируя (6.9) по частям, находим

$$J = -kT \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1(x) \frac{df^{(0)}(x)}{dx} dx, \quad (6.11)$$

где

$$\phi_1(x) = \int_0^x \phi(x) dx, \quad x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}, \quad (6.12)$$

и где нижний предел интегрирования $-\mu/kT$ заменен на $-\infty$.

Разлагая $\phi_1(x)$ около нуля

$$\phi_1(x) = \phi_1(0) + x \left(\frac{d}{dx} \phi_1 \right)_0 + \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{d^2}{dx^2} \phi_1 \right)_0 + \dots, \quad (6.13)$$

и используя формулы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2m} dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} = 2(2m!) \sum_j \frac{(-1)^{j+1}}{j^{2m}}, \quad (6.14)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^2} = \frac{\pi^2}{12}, \quad \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^4} = \frac{7\pi^4}{720},$$

находим

$$J = \int_0^{\mu} \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left(\frac{d^2\phi}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 \left(\frac{d^4\phi}{d\varepsilon^4} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (6.15)$$

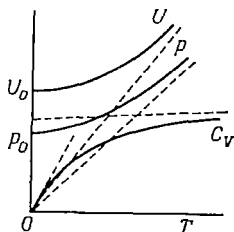
С помощью этого результата легко получить следующие приближенные выражения:

$$\begin{aligned} N &= N \left(\frac{\mu}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right], \\ U &= \frac{3}{5} N \varepsilon_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right], \\ C_V &= N \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2 T}{\varepsilon_0} \left[1 - \frac{3}{10} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right], \\ p &= \frac{2}{5} n \varepsilon_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Эти результаты схематически изображены на фиг. 4.11.

Выражения (6.16) показывают, что внутренняя энергия пропорциональна $(kT)^2$, а теплоемкость пропорциональна $k^2 T / \varepsilon_0$ и что давление не обращается в нуль при абсолютном нуле

Фиг. 4.11. Схематические кривые, иллюстрирующие свойства идеального ферми-газа.



температуры. Согласно определению (6.6), величина $\frac{2}{5} n \varepsilon_0$ есть нулевое давление. Для одновалентных металлов это давление имеет порядок 200 000 атм. Однако такое огромное давление компенсируется силами притяжения со стороны ионов, поэтому электроны остаются в металле, а не разлетаются из него.

Линейная зависимость теплоемкости от температуры является одним из наиболее существенных результатов квантовой статистики. Экспериментальный коэффициент пропорциональности γ в выражении

$$\frac{C_V}{N} = c_V = \gamma T \quad (\text{на один атом}) \quad (6.17)$$

несколько выше своего теоретического значения

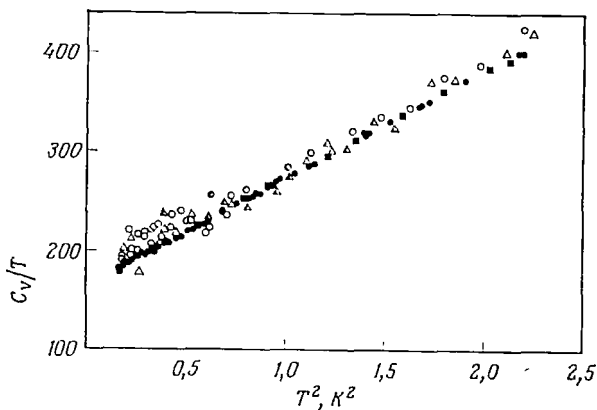
$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2}{\varepsilon_0} z. \quad (6.18)$$

Здесь z — число валентных электронов на один атом, k — постоянная Больцмана. Для одного моля одновалентного металла, в котором $z = 1$, коэффициент пропорциональности равен

$$\gamma_m = 3,25 \cdot 10^{-5} V_m^{2/3} n^{1/3} \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{K}^2}, \quad (6.19)$$

где V_m — молярный объем, n — число молей.

На фиг. 4.12 представлены результаты измерений удельной теплоемкости чистого золота, полученные Мартином [3]. Здесь



Фиг. 4.12. Экспериментальная удельная теплоемкость электронного газа в золоте. (По Мартину [3].)

Величина C_V/T выражена в мккал/ $\text{K}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{атом}$.

удельная теплоемкость, отнесенная к T , изображена в зависимости от T^2 , поскольку вклад, обусловленный решеткой, пропорционален T^3 . Результаты ложатся на прямую, точка пересечения которой с осью ординат определяет величину γ . Мартин получил следующие значения γ (в мккал/ $\text{K}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{атом}$) и постоянной Дебая при 0 К:

$$\text{Cu} \quad \gamma = 165,2 \pm 0,8, \quad \vartheta = 345,8 \pm 1,2,$$

$$\text{Ag} \quad \gamma = 153,1 \pm 0,9, \quad \vartheta = 227,3 \pm 0,6,$$

$$\text{Au} \quad \gamma = 165,1 \pm 1,0, \quad \vartheta = 162,3 \pm 0,5.$$

В табл. 4.1 приведены отношения экспериментальных и теоретических значений γ . Следует отметить, что экспериментальные значения γ обычно больше теоретических. Для натрия γ превышает почти на 20% значение, рассчитанное для свободных электронов.

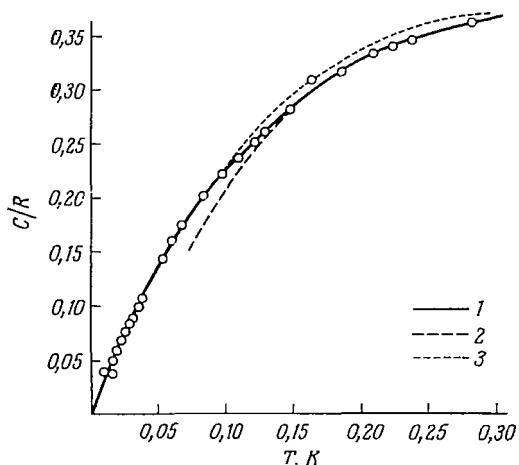
На фиг. 4.13 изображена теплоемкость жидкого He^3 , который также подчиняется статистике Ферми [11]. Из этого графика, построенного в крупном масштабе, видно, что ниже температуры 0,04 К теплоемкость почти пропорциональна T .

Таблица 4.1

Значения постоянных в выражении
для электронной теплоемкости

	Cu	Ag	Au	Li	Na	K
ε_0 , эВ	7,04	5,51	5,51	4,76	3,20	2,12
$\gamma/\gamma_{\text{своб}}$	1,38	1,01	1,09	2,32	1,22	1,10

Такую линейную зависимость можно объяснить на основе теории ферми-жидкости Ландау [12]. Возбуждения в ферми-жидкостях, таких, как жидкий He^3 , не обязательно являются



Фиг. 4.13. Теплоемкость жидкого He^3 , отнесенная к газовой постоянной (По Андерсону и др. [11].)

1 — данные Андерсона и др.; 2 — данные Брюэра и др.; 3 — данные Стронжана и др.

невзаимодействующими. Однако, если взаимодействия включаются очень медленно (адиабатически), энергетические состояния все еще можно классифицировать как состояния свободных частиц (квазичастиц).

Если каждому состоянию i отвечает N_i квазичастиц, энтропию можно подсчитать из комбинаторных соображений, что дает

$$S = -k \sum_i [N_i (\ln N_i) + (1 - N_i) \ln (1 - N_i)]. \quad (6.20)$$

Предположим, что приращение энергии можно записать в виде

$$\delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i. \quad (6.21)$$

Если полное число квазичастиц равно числу атомов, то имеем

$$N = \sum_i N_i. \quad (6.22)$$

Распределение чисел N_i , реализующее максимум энтропии при заданных E и N , можно найти методом лагранжевых множителей. В результате получим следующее распределение:

$$N_i = \frac{1}{\exp \{(\epsilon_i - \mu)/kT\} + 1}, \quad (6.23)$$

которое соответствует распределению Ферми с тем лишь отличием, что в данном случае ϵ_i может зависеть от температуры.

При очень низких температурах, когда число квазичастиц чрезвычайно мало, теплоемкость можно найти, дифференцируя внутреннюю энергию, в которую вместо величины ϵ_i подставлено ее значение при нулевой температуре ϵ_i^0 . Таким образом, имеем

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \sum \epsilon_i^0 \frac{\partial N_i}{\partial T}, \quad (6.24)$$

и вычисление теплоемкости проводится так же, как в случае свободных фермионов, что приводит к результату (6.17). Если эффективная масса квазичастицы есть m^* и $g = 2$, то получаем

$$\frac{C_V}{N} = \left(\frac{V\pi}{3N} \right)^{2/3} \frac{m^*}{\hbar^2} k^2 T. \quad (6.25)$$

Сравнение с экспериментом дает для m^* при нулевом давлении значение $2,88 m_3$, где m_3 — масса атома He^3 :

$$m_3 = 5,007 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

В большинстве измерений теплоемкости жидкого He^3 температура определялась в магнитной температурной шкале T^* , для чего использовался порошок из нитратов церия и магния. Эта температура совпадает с температурой по абсолютной шкале вплоть до 3 мК. Ниже 3 мК появляется расхождение, однако, как показывают оценки, оно не превышает нескольких десятых миллиградуса.

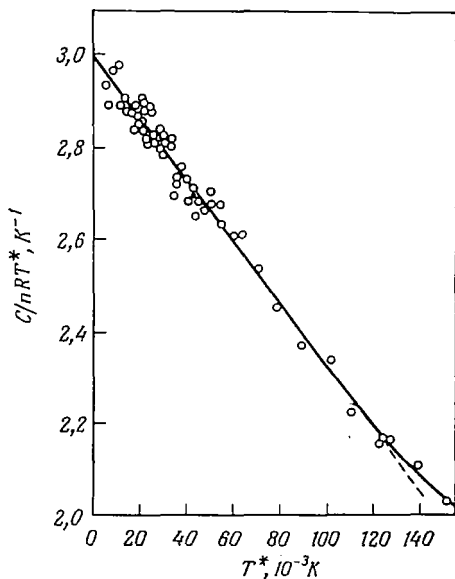
На фиг. 4.14 приведен график зависимости теплоемкости жидкого He^3 от магнитной температуры T^* [12]. По оси ординат отложена приведенная теплоемкость C/nR (где n — число молей), деленная на T^* . В пределах экспериментальной ошибки отношение C/nRT^* линейно меняется с температурой T^* в области от самых низких температур до 125 мК. Лишь в окрестности точки 125 мК экспериментальные точки лежат несколько выше продолжения первоначальной прямой. Результаты можно описать соотношением

$$\frac{C}{nRT^*} = A - BT^*, \quad (6.26)$$

в котором постоянные A и B составляют соответственно $4,63 \text{ K}^{-1}$ и $22,5 \text{ K}^{-2}$. Для температур выше 50 мК экспериментальные данные описываются также соотношением

$$\frac{C}{nRT} = A + \Gamma T^2 \ln \left(\frac{T}{\theta} \right), \quad (6.27)$$

где Γ и θ — постоянные. Существуют теории, подтверждающие соотношения (6.26) и (6.27) [13].



Фиг. 4.14. Зависимость теплоемкости жидкого He^3 от магнитной температуры T^* . (По Мота и др. [12].)

При очень низких температурах эту зависимость можно описать соотношением $C/nRT^* = \gamma - \beta T^*$.

§ 7. Элементарная теория явлений переноса в вырожденных газах

Квантовые газы могут отличаться от классических не только своими равновесными свойствами, рассмотренными в предыдущем параграфе, но и характером процессов переноса. Мы исследуем это различие с помощью элементарного метода, описанного в гл. 1, § 6 [14].

1. Бозе-газ

Изучим влияние конденсации Бозе — Эйнштейна на процессы переноса. Частицы, находящиеся в нижнем энергетическом состоянии, имеют равный нулю импульс и поэтому не могут осуществлять перенос физических величин. Средняя скорость частиц в возбуж-

денных состояниях равна

$$\bar{v} = \left(\frac{2\kappa T}{m\pi} \right)^{1/2} \frac{\pi^2}{3G_{3/2}(1)} = 1,26 \left(\frac{2\kappa T}{m\pi} \right)^{1/2}. \quad (7.1)$$

Эта величина лишь немногим меньше средней скорости для максвелловского газа [см. формулу (1.3.1)]. Средняя длина свободного пробега l обратно пропорциональна плотности. Положим

$$l = \frac{1}{Qn}, \quad (7.2)$$

где Q — эффективное сечение, равное по порядку величины квадрату молекулярного диаметра. При низких температурах для модели твердых сферических частиц имеем $Q \approx 4\pi a^2$, т. е. Q приблизительно в 4 раза превосходит сечение в классическом случае [ср. с формулой (1.5.2)]. Таким образом, вязкость при температурах $T < T_0$ определяется выражением

$$\eta = \frac{\pi^2}{9} \left(\frac{2m\kappa T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{n_1}{nQG_{3/2}(1)}. \quad (7.3)$$

Здесь мы использовали соотношение (1.6.3).

Аналогичным образом вычисляется коэффициент теплопроводности. Согласно соотношениям (3.19) и (4.6) для внутренней энергии, приходящейся на одну частицу, имеем

$$\frac{U}{N_1} = \frac{3}{2} kT \frac{G_{5/2}(1)}{G_{3/2}(1)}. \quad (7.4)$$

Эту энергию переносят возбужденные частицы, плотность которых есть n_1 . С помощью соотношений (1.6.6) и (7.4) находим для коэффициента теплопроводности

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} k \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{n_1}{nQ} \frac{G_{5/2}(1)}{G_{3/2}(1)}. \quad (7.5)$$

Поскольку n_1/n зависит от температуры, как это можно видеть из формулы (4.5), температурная зависимость вязкости и коэффициента теплопроводности имеет иной вид, чем в случае максвелловского газа.

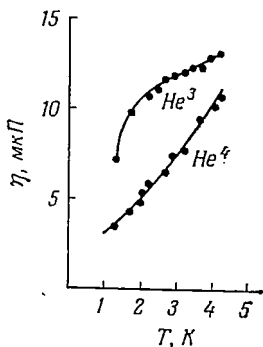
2. Ферми-газ

При 0 К средняя скорость фермионов равна

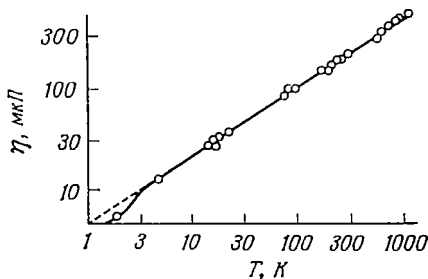
$$\bar{v} = \frac{3}{4} \left(\frac{2\epsilon_0}{m} \right)^{1/2}. \quad (7.6)$$

С другой стороны, средняя длина свободного пробега фермионов при абсолютном нуле температуры равна бесконечности, поскольку все уровни энергии, лежащие ниже ϵ_0 , заполнены и частицы не

могут переходить в другие состояния. При небольшом повышении температуры возникают свободные энергетические уровни ниже ε_0 и возбужденные частицы, число которых пропорционально kT/ε_0 . Средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна



Фиг. 4.15. Вязкость газообразных He^3 и He^4 . (По Беккеру и др. [15].)



Фиг. 4.16. Вязкость газообразного He^4 в широком интервале температур.

Прямая линия соответствует закону $\eta = 5,023 T^{0,617}$ мкП. Штриховая линия является экстраполяцией прямолинейного участка.

числу возбужденных частиц и вероятности их перехода в другие состояния, причем последняя пропорциональна числу незанятых уровней. Таким образом, имеем

$$l = \frac{1}{nQ} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2. \quad (7.7)$$

Для средней скорости в первом приближении остается справедливой формула (7.6). Для вязкости получаем

$$\eta = \frac{1}{4} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 \frac{(2\varepsilon_0 m)^{1/2}}{Q}. \quad (7.8)$$

Итак, вязкость вблизи 0 К пропорциональна T^{-2} .

Из (6.17) находим удельную теплоемкость

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2 T}{m \varepsilon_0} \quad (\text{на один атом и на единицу массы}). \quad (7.9)$$

Таким образом, коэффициент теплопроводности пропорционален T^{-1} :

$$\kappa = \frac{\pi^2}{8} k \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \frac{(2\varepsilon_0)^{1/2}}{Q m^{1/2}}. \quad (7.10)$$

На фиг. 4.15 приводятся экспериментальные данные Беккера и др. [15] по вязкости газообразного He^3 . Для сравнения рядом нанесены данные по вязкости газообразного He^4 . Чтобы исключить сжижение газов, эксперимент проводился при пониженном давлении.

На фиг. 4.16 изображена вязкость He^4 в широком интервале температур [15—17]. Для прямолинейного участка находим

$$\eta = 5,023 T^{0,647} \text{ мкП.} \quad (7.11)$$

Показатель степени больше 0,5, что указывает на влияние межмолекулярных сил.

§ 8. Эффект де Гааза — ван Альфена

В 1930 г. де Гааз и ван Альфен обнаружили, что магнитная восприимчивость висмута не остается постоянной, как ранее ожидалось, а меняется в зависимости от магнитного поля, причем это изменение носит характер осцилляций. Это поистине удивительное явление, которое наблюдается лишь при очень низких температурах, получило название *эффекта де Гааза — ван Альфена*. Ландау, опираясь на низкотемпературный характер этого эффекта, показал в 1930 г., что его теоретическое объяснение должно основываться на квантовании в магнитном поле состояний свободных электронов. Около 1952 г. в работе Лифшица (и более поздней работе Лифшица и Косевича [18]) и независимо в работе Онсагера [19] были исследованы свойства металлов с произвольной энергетической поверхностью. Эти исследования показали, что период осцилляций де Гааза — ван Альфена обратно пропорционален площади сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной полю. С тех пор было выполнено множество теоретических исследований эффекта де Гааза — ван Альфена [20—22].

Благодаря этим исследованиям эффект де Гааза — ван Альфена стал одним из наиболее мощных методов изучения структуры поверхности Ферми в металлах.

В магнитном поле, параллельном оси z , свободный электрон может свободно двигаться вдоль этой оси, но совершает циклотронное вращение в плоскости xy , перпендикулярной магнитному полю. Энергия такого электрона имеет вид

$$\varepsilon_n(k_z) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2, \quad (8.1)$$

где $\omega_0 = eH/mc$ — циклотронная частота.

В плоскости (k_x, k_y) энергия квантована. Плотность числа состояний в этой плоскости равна

$$\frac{1}{4\pi^2} dk_x dk_y = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \left\{ \pi d \left[\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \right] \right\},$$

откуда получаем следующее выражение для плотности состояний на энергетический интервал между ε_n и ε_{n+1} :

$$\frac{1}{4\pi^2} \frac{2m\pi}{\hbar^2} \hbar \omega_0 = \frac{eH}{hc}, \quad (8.2)$$

так как кинетическая энергия в этой плоскости есть

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0. \quad (8.3)$$

Величина $\pi (k_x^2 + k_y^2)$ дает площадь перпендикулярного к направлению k_z сечения энергетической поверхности. Мы вскоре увидим, что магнитная восприимчивость при низких температурах определяется величиной $\varepsilon_0/\omega_0\hbar$. Поэтому эффект де Гааза — ван Альфена можно использовать для определения сечения поверхности Ферми ¹⁾. Хотя мы рассмотрим лишь случай сферической поверхности Ферми, выводы, к которым мы в итоге придем, справедливы и для более общих случаев, что делает рассматриваемый эффект в высшей степени полезным.

Будем вычислять восприимчивость в предположении, что

$$\varepsilon_0 \gg \omega_0\hbar > kT, \quad (8.4)$$

где ε_0 — энергия Ферми. Это предположение является необходимым условием возникновения эффекта де Гааза — ван Альфена. Подставляя в (8.4) численные значения, получаем условие для магнитного поля

$$H \sim 10^4 T \text{ Э}. \quad (8.5)$$

Как мы увидим, основной период осцилляций ΔH магнитной восприимчивости удовлетворяет условию

$$\frac{\Delta H}{H} \sim \frac{\omega_0\hbar}{\varepsilon_0} \sim 10^{-4}. \quad (8.6)$$

Соотношения (8.5) и (8.6) показывают, что магнитное поле должно быть очень большим и однородным, а температура — очень низкой.

Энергия Ферми зависит от плотности электронов и от магнитного поля. Пренебрегая зависимостью от поля, проведем приближенное вычисление восприимчивости. Для этой цели будем рассматривать очень низкие температуры и большие плотности электронов. Большую статистическую сумму [см. (3.7)] можно аппроксимировать следующим образом:

$$\ln \Xi = 2 \sum_i \ln (1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_i}) \approx 2 \sum_i \beta (\varepsilon_0 - \varepsilon_i), \quad \lambda \rightarrow \infty, \quad (8.7)$$

где весовой множитель 2 обусловлен электронными спинами. При выводе приближенного выражения (8.7) мы использовали тот факт, что $\lambda = e^{\beta \varepsilon_0}$, и пренебрегли единицей под знаком логарифма. В суммирование по i входит как суммирование по дискретным состояниям Ландау n , так и интегрирование по k . Выполняя

¹⁾ См. [28, гл. 11]. — Прим. ред.

интегрирование по k_z в области

$$|k_z|^2 < \frac{\varepsilon_0 - (n + 1/2) \hbar \omega_0}{\hbar^2/2m},$$

находим

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \frac{2\beta V e H}{ch(2\pi)} \sum_{n=0}^{\infty} \int dk_z \left[\varepsilon_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right] = \\ &= \frac{2^{5/2}}{3(2\pi^2)} (\beta \hbar \omega_0) \left(\frac{\mu_B H}{\hbar^2/2m} \right)^{3/2} V \sum_n \left[\alpha - \left(n + \frac{1}{2}\right) \right]^{3/2}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

где α — безразмерный параметр и μ_B — магнетон Бора:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_0}{\hbar \omega_0}, \quad \mu_B = \frac{e \hbar}{2mc}. \quad (8.9)$$

Чтобы выполнить суммирование по n , воспользуемся следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} f(x) \delta\left[x - \left(n + \frac{1}{2}\right)\right] dx = \\ &= \int_0^{\infty} dx f(x) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{2\pi i q x}}{2i \sin \pi q} dq = \\ &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} f(x) e^{2\pi i l x} dx, \quad n \geq 0. \end{aligned} \quad (8.10)$$

В частности, если $f(x) = (\alpha - x)^{3/2}$ и $l \neq 0$, то имеем

$$\begin{aligned} \int_0^{\alpha} (\alpha - x)^{3/2} \cos 2\pi l x dx &= \frac{3}{2} \frac{\alpha^{1/2}}{(2\pi l)^2} - \frac{3}{4(2\pi l)^2} \int_0^{\alpha} \frac{\cos 2\pi l x}{(\alpha - x)^{1/2}} dx = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\alpha^{1/2}}{(2\pi l)^2} - \frac{3 \cos(2\pi l \alpha - \pi/4)}{16\pi^2 2^{1/2} l^{5/2}}. \end{aligned}$$

С помощью этих соотношений приводим выражение (8.8) к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{V\beta} \ln \Xi &= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{\mu_B H}{\hbar^2/2m} \right)^{3/2} \times \\ &\times \hbar \omega_0 \left[\frac{2}{5} \alpha^{5/2} - \frac{\alpha^{1/2}}{16} - \frac{3}{2^{1/2} 8\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{\cos(2\pi l \alpha - \pi/4)}{l^{5/2}} \right]. \end{aligned} \quad (8.11)$$

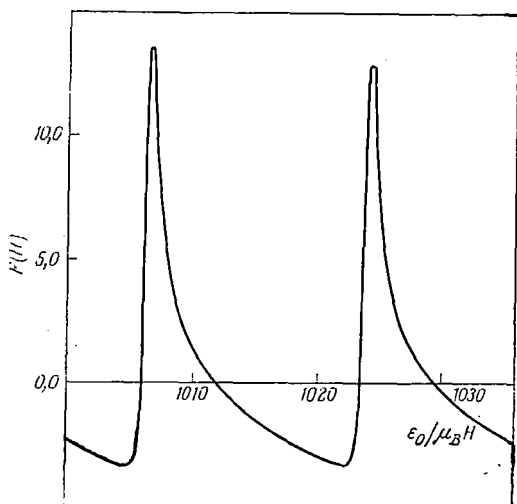
Восприимчивость получаем из формулы

$$\chi = \frac{1}{V H \beta} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial H} \right]. \quad (8.12)$$

При дифференцировании выражения (8.11) возникает несколько членов. Мы выйдем только осциллирующий член, дающий максимальный вклад:

$$\chi_{\text{осц}} = -\frac{1}{2^{3/2}\pi^3} \left(\frac{e^2}{c\hbar} \right) \frac{\varepsilon_0}{(mc^2\mu_B H)^{1/2}} \sum_i \frac{(-1)^i \sin(2\pi l\alpha - \pi/4)}{l^{3/2}}. \quad (8.13)$$

Отсюда видно, что основная частота определяется величиной $\alpha = \varepsilon_0/\hbar\omega_0$. Множитель $e^2/c\hbar$ есть постоянная тонкой структуры, равная $1/137,04$.



Фиг. 4.17. Теоретическая кривая, характеризующая эффект де Гааза — ван Альфена.

По оси ординат отложена величина $F(H)$, описываемая выражением (8.14), а по оси абсцисс — величина $\varepsilon_0/\mu_B H$ при температуре $T=1,0$ К. Энергия Ферми $\varepsilon_0 = p_F^2/2m$ соответствует значению $r_s = \hbar(9\pi/4)^{1/3}/p_0 a_0 = 4,0$, где a_0 — боровский радиус.

При выводе формулы (8.13) мы пользовались приближением (8.7). В более общем случае, если не использовать это приближение и учитывать спин электрона, то получается выражение, в котором вместо величины $\mu_B H/\pi^2 kTl$ появляется величина $\cos(\pi gl/2) [\text{sh}(\pi^2 kTl/\mu_B H)]^{-1}$, где g — фактор Ланде. Это выражение имеет вид

$$\chi_{\text{осц}} = \frac{1}{2^{3/2}\pi^2} \left(\frac{e^2}{c\hbar} \right) \frac{\varepsilon_0^{1/2}}{(mc^2)^{1/2}} F(H), \quad (8.14)$$

$$F(H) = \frac{\pi \varepsilon_0^{1/2}}{(\mu_B H)^{1/2}} \frac{kT}{\mu_B H} \sum_l (-1)^{l+1} \frac{\cos(\pi gl/2) \sin(2\pi l\alpha - \pi/4)}{l^{1/2} \text{sh}(\pi^2 kTl/\mu_B H)}$$

Величина $F(H)$, входящая в это выражение, изображена на фиг. 4.17 в зависимости от $\varepsilon_0/\mu_B H$ для $g = 2$ и $T = 1$ К. Энергия Ферми ε_0 выбрана такой, чтобы величина $r_s = (9\pi/4)^{1/3} \hbar/p_0 a_0$ была равна 4. Здесь r_s — безразмерный параметр, который будет обсуждаться в гл. 14; p_0 — граничный импульс Ферми и a_0 — боровский радиус. Как можно видеть из графика, амплитуда слабо затухает при увеличении $\varepsilon_0/\mu_B H$ [23].

§ 9†. Парастатистика

Обычно под квантовой статистикой подразумевается либо статистика Бозе, либо статистика Ферми. Однако можно рассмотреть и другую, до некоторой степени искусственную статистику, которая является гибридом статистик Бозе и Ферми. В рамках этой так называемой *парастатистики* в каждом энергетическом состоянии может находиться не более некоторого конечного числа, скажем p , частиц. При $p = 1$ имеем статистику Ферми — Дирака; если же $p \rightarrow \infty$, получим статистику Бозе — Эйнштейна.

Функцию распределения для частиц, подчиняющихся парастатистике, можно получить рассмотренным в гл. 3, § 1, методом Больцмана, точно так же как и в случаях статистик Бозе и Ферми. Пусть $n_i(r)$ есть вероятность того, что в i -м энергетическом состоянии находится r частиц. Поскольку в каждом состоянии может находиться не более p частиц, введем для i -го состояния постоянный весовой множитель

$$g_i = \sum_{r=0}^p n_i(r). \quad (9.1)$$

Полное число частиц в i -м состоянии равно

$$N_i = \sum_{r=0}^p r n_i(r). \quad (9.2)$$

Наиболее вероятную функцию распределения можно получить, находя максимум числа способов распределения частиц по всем возможным энергетическим состояниям при условиях постоянства полного числа частиц и полной энергии. Обозначая число таких способов через W , как и в гл. 3, § 1, находим

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i(0)! n_i(1)! \dots n_i(p)!}. \quad (9.3)$$

Здесь же выпишем дополнительные условия

$$N = \sum_i N_i, \quad U = \sum_i N_i \varepsilon_i. \quad (9.4)$$

Применяя метод лагранжевых множителей и формулу Стирлинга, приходим для «равновесной» функции распределения $f_P^0(x) = n_i/g_i$ к следующему выражению:

$$f_P^0(x) = \frac{1}{e^{\alpha+x}-1} - \frac{p+1}{e^{(p+1)(\alpha+x)}-1}, \quad (9.5)$$

где $x = \varepsilon_i/kT$ и $\alpha = -\mu/kT$. Процедура введения температуры и идентификация лагранжевого множителя α остаются такими же, как и раньше.

Функция распределения (9.5) для случая парастатистики удовлетворяет необходимым требованиям:

$$f_P^{(0)}(x) = \begin{cases} f_{BE}^{(0)}(x), & p \rightarrow \infty, \\ f_{FD}^{(0)}(x), & p = 1. \end{cases} \quad (9.6)$$

Она обладает также двумя интересными предельными свойствами:

1) $\alpha + x = 0$. В этом пределе функция $f_P^{(0)}$ не обращается в бесконечность, а оказывается конечной:

$$\lim_{\alpha+x \rightarrow 0} f_P^{(0)}(x) = \frac{1}{2} p. \quad (9.7)$$

Этот случай соответствует конденсации Бозе — Эйнштейна.

2) $T \rightarrow 0$. При этом имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_P^{(0)}(x) = \begin{cases} p, & \varepsilon < \varepsilon_0, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_0, \end{cases} \quad (9.8)$$

где величина

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{6n}{\pi p} \right)^{2/3} \left(\frac{\hbar^2}{8m} \right) \quad (9.9)$$

соответствует энергии Ферми.

Для внутренней энергии U и плотности числа частиц n имеем

$$U = \frac{3}{2} NkT \frac{G_{5/2}(\lambda)}{G_{3/2}(\lambda)}, \quad (9.10)$$

$$n = \left(\frac{2\pi mkT}{\hbar^2} \right)^{3/2} G_{3/2}(\lambda), \quad (9.11)$$

где $\lambda = e^{-\alpha}$ и

$$G_{3/2}(\lambda) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty x^{1/2} f_P^{(0)}(x) dx, \quad (9.12)$$

$$G_{5/2}(\lambda) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty x^{3/2} f_P^{(0)}(x) dx.$$

Связь между парастатистикой и спином аналогична такой связи в обычных статистиках. В зависимости от того, целым или

получелым является спин, будем иметь парабозоны или парафермионы. Парабозоны p -го порядка могут быть антисимметричными при перестановке не более чем p частиц. Аналогично парафермионы p -го порядка могут оказаться симметричными относительно перестановок не более чем p частиц.

Теория парастатистики еще только ждет своей подробной разработки. Тем не менее она привлекает внимание, поскольку существует предположение, что кварки, по-видимому, являются парафермионами третьего порядка [24, 25].

ЗАДАЧИ

1. Используя формулу для вероятности заполнения некоторого состояния в большом каноническом ансамбле, показать, что для электрона распределение вероятностей по энергетическим состояниям при температуре T имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{1 + 1/2 e^{\beta(E-\mu)}}.$$

Предполагается, что электростатическое взаимодействие двух электронов с противоположными спинами настолько велико, что состояние обычно занято самое большее одним электроном.

2. Рассмотреть температурную зависимость удельной теплоемкости одномерного электронного газа при очень низких температурах.

3. Энергия релятивистских частиц имеет вид

$$\varepsilon = c [p^2 + (mc)^2]^{1/2}.$$

Полагая $p = mc \operatorname{sh} \theta$, убедиться, что полное число частиц, внутренняя энергия и давление газа релятивистских фермионов (со спином $1/2$) соответственно равны

$$N = 8\pi \left(\frac{mc}{h}\right)^3 V \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^2 \theta \operatorname{ch} \theta d\theta}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \operatorname{ch} \theta) + 1},$$

$$U = 8\pi \left(\frac{mc}{h}\right)^3 mc^2 V \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^2 \theta \operatorname{ch}^2 \theta d\theta}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \operatorname{ch} \theta) + 1},$$

$$p = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mc}{h}\right)^3 mc^2 \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^4 \theta d\theta}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \operatorname{ch} \theta) + 1}.$$

4. Показать, что давление и внутренняя энергия полностью вырожденного релятивистского ферми-газа определяются выражениями

$$p = \frac{\pi c}{h^3} \left[p_0 \left(\frac{2}{3} p_0^2 - m^2 c^2 \right) (p_0^2 + m^2 c^2)^{1/2} + (mc)^4 \operatorname{Ar} \operatorname{sh} \frac{p_0}{mc} \right],$$

$$U = \frac{\pi c}{h^3} V \left[p_0 (2p_0^2 + m^2 c^2) (p_0^2 + m^2 c^2)^{1/2} - (mc)^4 \operatorname{Ar} \operatorname{sh} \frac{p_0}{mc} \right],$$

где $p_0 = \hbar k_0$ — граничный импульс Ферми.

5. Показать, что удельная теплоемкость, приходящаяся на один атом вырожденного ультрарелятивистского ферми-газа ($\varepsilon = cp$), приближенно

определяется формулой

$$c_V = k \frac{2\pi^{7/2} k T}{3^{1/2} h c n^{1/3}}.$$

6. Показать, что тангенс угла наклона кривой температурной зависимости удельной теплоемкости $c_V(T)$ идеального бозе-газа конечен в точке конденсации.

7. Вязкость He II при температурах выше 0,8 K обусловлена главным образом столкновениями фононов с ротонами. Пусть скорость фононов равна константе, их плотность пропорциональна T^4 , а плотность ротонів пропорциональна $T^{1/2} e^{-\Delta/kT}$. Показать, что фононная часть коэффициента вязкости определяется соотношением

$$\eta_p \sim \frac{T^{7/2} e^{\Delta/kT}}{\sigma(T)},$$

где $\sigma(T)$ — сечение рассеяния фононов на ротонах.

8. Предположим, что рассеяние фононов в предыдущей задаче можно считать подобным рассеянию длинных звуковых волн на твердых шариках или релеевскому рассеянию света на частичках пыли в воздухе. Какова при этом температурная зависимость сечения рассеяния?

9. Определить род фазового перехода в идеальном бозе-газе.

10. Пусть в объеме V при температуре 0 K имеется N свободных электронов, взаимодействующих с однородным магнитным полем H .

а) Определить числа электронов со спинами, параллельными и антипараллельными магнитному полю.

б) Определить магнитную восприимчивость. Энергия свободного электрона в магнитном поле имеет вид

$$\varepsilon_n = \frac{(n + 1/2) e \hbar}{mc} H + \frac{p_z^2}{2m}.$$

Для данных n и p_z число энергетических состояний равно

$$\frac{eH}{ch^2} V dp_z,$$

где V — полный объем и p_z — импульс в направлении магнитного поля.

11. Используя выражения, приведенные в тексте предыдущей задачи, получить статистическую сумму свободного электрона в магнитном поле.

12. Показать, что свободная энергия на единицу объема газа свободных фермионов равна

$$F_1 - n\mu = -2kT \sum_i \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}].$$

13. Преобразование Лапласа статистической суммы $Z(\beta)$ канонического ансамбля и обращение этого преобразования определяются формулами

$$\frac{Z(\beta)}{\beta^2} = \int_0^\infty \tilde{Z}(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon,$$

$$\tilde{Z}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{\gamma\varepsilon} \frac{Z(\gamma)}{\gamma^2} d\gamma.$$

Показать, что свободная энергия, выражение для которой дано в предыдущей задаче, связана с $\tilde{Z}(\varepsilon)$ следующим соотношением:

$$F_1 - n\mu = \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\varepsilon) \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \{-2kT \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/kT}]\} d\varepsilon = 2 \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\varepsilon) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

где $f^{(0)}$ — функция распределения Ферми.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Einstein A.*, Ann. Phys., 22, 180, 800 (1907).
2. *Debye P.*, Ann. Phys., 39, 789 (1912).
3. *Martin D. L.*, Phys. Rev., 141, 576 (1966); 170, 650 (1968).
4. *London F.*, Phys. Rev., 54, 947 (1938).
5. *Yarnell J. L., Bendt G. P., Bendt P. J., Kerr E. C.*, Phys. Rev., 113, 1379, 1386 (1959).
6. *Robinson J. E.*, Phys. Rev. Lett., 83, 678 (1951).
7. *Ландау Л. Д.*, Journ. Phys. USSR, 5, 71 (1941); ЖЭТФ, 11, 592 (1941).
8. *Ландау Л. Д.*, Journ. Phys. USSR, 11, 91 (1947).
9. *Пеуков В. П.*, ДАН СССР, 45, 365 (1946).
10. *Sommerfeld A.*, Zs. Phys., 47, 1 (1928).
11. *Anderson A. C., Reese W., Wheatley J. C.*, Phys. Rev., 130, 495 (1963).
12. *Mota A. C. et al.*, Phys. Rev., 177, 266 (1969).
13. *Doniach S., Engelsberg W.*, Phys. Rev. Lett., 17, 750 (1966).
14. *Isihara A., Kihara T.*, Theory of Gases, Tokyo, 1953.
15. *Becker E. W., Misenta R., Schmeissner F.*, Zs. Phys., 137, 126 (1954).
16. *Van Itterbeek A., Schapink F. W., van der Berg G. J., van Beeg H. J. M.*, Physica, 10, 465 (1943).
17. *Fokkens K. et al.*, Physica, 30, 2153 (1964).
18. *Луфшуй Н. М., Косевич А. М.*, ЖЭТФ, 29, 730 (1955).
19. *Onsager L.*, Phil. Mag., 43, 1006 (1952).
20. *Dingle R. B.*, Proc. Roy. Soc., A211, 500 (1952).
21. *Pippard A. B.*, Rep. 10th Solvey Congr., 1955, p. 123.
22. *Luttinger J. M.*, Phys. Rev., 121, 1251 (1961).
23. *Isihara A., Tsai J., Wadati M.*, Phys. Rev., 3A, 990 (1971).
24. *Greeberg O. W.*, Phys. Rev. Lett., 13, 598 (1964).
25. *Green H. S.*, Phys. Rev., 138, 270 (1953).
26. *Daunt J. G.*, в книге Progress in Low Temperature Physics, ed. C. J. Gorter, Amsterdam, 1957.
- 27*. *Боголюбов Н. Н.*, Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, № 1, 77 (1947).
- 28*. *Куммель Ч.*, Квантовая теория твердых тел., М., 1967.

КЛАССИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 5

РАЗЛОЖЕНИЕ ПО СВЯЗНЫМ ГРУППАМ

В 1927 г. Урселл в своей диссертации показал, как с помощью группового разложения статистической суммы неидеального газа можно осуществить микроскопический вывод уравнения Ван-дер-Ваальса. Затем, около 1937 г., Майер, Кан, Уленбек и другие значительно обобщили теорию Урселла и разработали основы теории так называемых разложений по связным группам. В настоящее время подобные групповые разложения широко используются при анализе задач многих тел в теории жидкостей и твердого тела.

В этой главе мы будем придерживаться исторического развития теории. Сначала будет выведено групповое разложение, а затем построено разложение по плотности для уравнения состояния неидеального газа. (Те читатели, которые хотели бы сразу приступить к рассмотрению разложений по плотности, могут начать чтение с § 5.)

В конце главы рассмотрены явление конденсации и некоторые применения теории групповых разложений.

§ 1. Второй вириальный коэффициент

Если гамильтониан имеет вид (3.3.1), то в статистической сумме классической системы (3.3.8) можно сначала выполнить интегрирование по импульсам. В результате получим

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N,$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp \left[-\frac{\Phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right] d\mathbf{r}^N, \quad (1.1)$$

$$d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Величина Q_N , определяемая межмолекулярными потенциалами, играет наиболее важную роль в теоретических исследованиях неидеальных газов; она называется *конфигурационным интегралом*.

Ниже мы попытаемся вычислить конфигурационный интеграл Q_N .

Прежде чем переходить к общей теории, сначала получим уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. В качестве $\Phi(\mathbf{r}^N)$ выберем парный потенциал

$$\Phi(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (1.2)$$

и определим функции f :

$$e^{-\phi(r_{ij})/kT} = 1 + f_{ij}. \quad (1.3)$$

Таким образом,

$$e^{-\Phi/kT} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}). \quad (1.4)$$

При увеличении расстояния между частицами или при возрастании температуры функции f достаточно быстро приближаются к нулю. Предполагая малость функций f , разложим уравнение (1.4) по степеням f :

$$e^{-\Phi/kT} = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \quad (1.5)$$

Поскольку функция f_{ij} зависит лишь от относительного положения i -й и j -й молекул, получаем

$$\int f_{ij} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = V^{N-2} \int f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = V^{N-1} \int f(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1.6)$$

Оценивая несколько высших членов с помощью произведения подобных интегралов, находим

$$Q_N = \frac{1}{N!} V^N \left(1 + \frac{N}{V} b_2 \right)^N, \quad (1.7)$$

где число сочетаний \bar{C}_N^s мы положили равным $N^s/s!$ и где

$$b_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1.8)$$

Здесь верхний предел интегрирования распространен до ∞ , поскольку функция $f(r)$ при больших значениях r очень быстро стремится к нулю. Величина $-b_2$ называется *вторым вириальным коэффициентом*.

Уравнение состояния, соответствующее конфигурационному интегралу (1.7), можно приближенно представить в виде

$$p = \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{b_2}{v} \right] \quad \left(v = \frac{V}{N} \right). \quad (1.9)$$

Чтобы с помощью этого уравнения рассчитать давление p , необходимо знать явный вид потенциала. Ниже вычисляются значения b_2 для некоторых простых потенциалов.

1. Жесткие сферические молекулы со слабым притяжением.

Зададимся следующей формой межмолекулярного потенциала:

$$\phi(r) = \begin{cases} -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^m & \text{при } r_0 \leq r < \infty, \\ \infty & \text{при } 0 \leq r < r_0. \end{cases} \quad (1.10)$$

В этом случае находим приближенно

$$b_2 = \frac{a}{kT} - b, \quad (1.11)$$

где

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 = 4v_0, \quad a = \frac{12}{m-3} \phi_0 v_0, \quad (1.12)$$

v_0 — молекулярный объем. Подставляя (1.11) (в (1.9)), замечаем, что наше приближенное уравнение состояния соответствует разложению уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (1.13)$$

по степеням $1/v$ до члена $1/v^2$. Формулы (1.12) позволяют определить значения параметров a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

2. Модель Леннарда-Джонса

Потенциал Леннарда-Джонса имеет вид

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (1.14)$$

где ϕ_0 соответствует минимальному значению ϕ при $r = r_0$.

Второй вириальный коэффициент получается путем вычисления интеграла [нетрудно убедиться, что эта формула совпадает с (1.8)]

$$b_2 = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} \frac{1}{kT} \frac{d\phi}{dr} e^{-\phi(r)/kT} r^3 dr. \quad (1.15)$$

Этот интеграл можно найти, разлагая подынтегральную экспоненту в ряд по степеням притягивающей части потенциала. В результате имеем

$$b_2 = \frac{2\pi}{3} r_0^3 I \left(\frac{\phi_0}{kT} \right), \quad (1.16)$$

где

$$I(x) = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{n!} \Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right) x^{(2n+1)/4}. \quad (1.17)$$

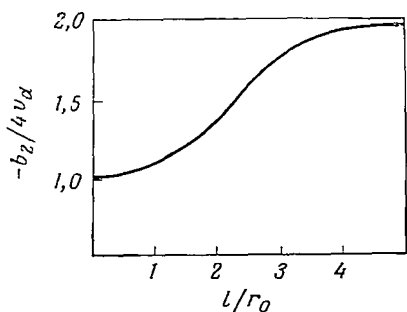
Температура, при которой b_2 обращается в нуль, называется *температурой Бойля*. Она равна

$$T_B = 3,44 \frac{\phi_0}{k}. \quad (1.18)$$

Из выражения (1.16) следует, что для всех газов с потенциалом Леннарда-Джонса отношение b_2/r_0^3 является универсальной функцией от ϕ_0/kT . Этот результат, представляющий собой пример *закона соответственных состояний* [1], подтверждается экспериментально. Вообще говоря, величина $-b_2$ становится отрицательной при низких температурах.

3[†]. Гантелеобразная молекула

В качестве упрощенной модели двухатомной молекулы рассмотрим жесткую гантель, состоящую из двух жестких сфер радиусом



Фиг. 5.1. Точные значения второго вириального коэффициента для жестких гантелеобразных молекул.

r_0 , центры которых находятся на расстоянии l друг от друга. Взаимодействие таких молекул зависит от их взаимной ориентации, поэтому b_2 можно получить, интегрируя функцию f по всем относительным расстояниям и углам между двумя гантелями. Второй вириальный коэффициент можно найти путем подсчета конфигураций, в которых две гантели соприкасаются друг с другом (в этом случае $f = -1$, во всех прочих $f = 0$).

Точное значение второго вириального коэффициента для жестких гантелей приведено на фиг. 5.1 [2]. По оси ординат отложена величина $-b_2/4v_d$, где v_d — объем гантели, а по оси абсцисс — отношение l/r_0 . Интересно отметить, что $-b_2$ в пределе малых l плавно переходит в значение второго вириального коэффициента для газа жестких сфер, а в пределе больших l стремится к удвоенному значению этого коэффициента. При этом отношение $-b_2/4v_d$ приближается к двум — числу сфер в гантеле.

4†. Жесткие выпуклые молекулы

Второй вириальный коэффициент для жестких выпуклых молекул был вычислен совершенно точно в общем виде [3]:

$$B = v_0 \left(1 + \frac{\rho s}{v_0} \right); \quad (1.19)$$

здесь v_0 и s — объем и площадь поверхности молекулы, ρ — ее средний радиус:

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \int \frac{R_1 + R_2}{2} d\omega, \quad (1.20)$$

R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны, $d\omega$ — элемент поверхности единичной сферы.

Вышеприведенная формула справедлива даже в том случае, когда молекула имеет пространственные углы. Математический аппарат, используемый при доказательстве, довольно сложен и поэтому не представлен в этой книге. Однако мы приведем общий метод расчета среднего радиуса таких молекул.

Для сравнения со сферическими молекулами удобно переписать выражение (1.19) следующим образом:

$$B = 4v_0 f, \quad f = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\rho s}{v_0} \right). \quad (1.21)$$

Для твердых сфер коэффициент f равен единице. Для несферических молекул, вообще говоря, f больше единицы. Для достаточно вытянутого цилиндра или эллипсоида вращения f возрастает с увеличением высоты цилиндра или главной оси эллипсоида.

Таблица 5.1

Величины, связанные со вторыми вириальными коэффициентами для газов жестких молекул

	Сфера (радиус 1)	Куб (ребро 1)	Правильный тетраэдр (ребро 1)	Правильный октаэдр (ребро 1)	Круговой цилиндр (высота l , радиус a)	Круглый диск (радиус 1)	Отрезок прямой (длина 1)
v_0	$4\pi/3$	1	$\sqrt{2}/12$	$\sqrt{2}/3$	$\pi a^2 l$	0	0
s	4π	6	$\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	$2\pi a(a+l)$	2π	0
ρ	1	$3/4$	$(3/2\pi) \arctg \sqrt{2}$	$(3/\pi) \arctg \sqrt{2}$	$(\pi a + l)/4$	$\pi/4$	$1/4$
f	1	1,375	1,926	1,330	$\frac{\pi a^2 + (\pi + 3)al + l^2}{8al}$	—	—

Строгое выражение для второго вириального коэффициента жестких эллипсоидальных молекул, обладающих вращательной симметрией, имеет вид

$$f = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{3}{4} \left(1 + \frac{1}{(1-\varepsilon^2)^{1/2}} \frac{\arcsin \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \right], \quad (1.22)$$

где ε — эксцентриситет.

В табл. 5.1 приведены значения коэффициента f и связанных с ним величин для газов жестких молекул.

5[†]. Квантовые газы

Второй вириальный коэффициент квантового газа имеет вид

$$B = -b_2, \quad (1.23)$$

где b_2 — второй групповой интеграл

$$b_2 = \frac{1}{2V} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \langle 1, 2 | e^{-\beta H_2} | 1, 2 \rangle \rangle - \langle \langle 1 | e^{-\beta H_1} | 1 \rangle \rangle \langle \langle 2 | e^{-\beta H_1} | 2 \rangle \rangle. \quad (1.24)$$

Здесь H_1 и H_2 — соответственно одночастичный и двухчастичный гамильтонианы, а угловые скобки обозначают матричный элемент, вычисленный с надлежащим образом симметризованными волновыми функциями.

В отсутствие взаимодействия для группового интеграла b_2 имеем

$$b_2^0 = \begin{cases} 0 & \text{(для классических частиц),} \\ 2^{-5/2} \lambda^3 & \text{(для бозонов),} \\ -2^{-5/2} \lambda^3 & \text{(для фермионов),} \end{cases} \quad (1.25)$$

где $\lambda = (h^2/2\pi m kT)^{1/2}$ — длина тепловой волны де Бройля. Наличие второго вириального коэффициента у идеального квантового газа соответствует уравнению состояния (4.3.17).

При наличии взаимодействия матричные элементы в (1.24) можно найти, представляя координаты двух частиц в виде координат центра масс и относительных координат. Интегрирование по первым приводит к появлению объемного множителя V , а по вторым — к множителю, зависящему от радиальных волновых функций. В результате получаем

$$b_2 - b_2^0 = 2^{3/2} \lambda^3 \left\{ \sum_l (2l+1) e^{\beta \varepsilon_l} + \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \times \right. \\ \left. \times \int_0^\infty dk \frac{\partial \delta_l(k)}{\partial k} \exp \left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{m} \right) \right\}, \quad (1.26)$$

где через $\delta_l(k)$ обозначены фазовые сдвиги. Для классических частиц суммирование производится по всем неотрицательным целым l , для бозонов — по всем четным целым l (включая нуль), а для фермионов — по положительным нечетным целым l . Результат (1.26) был впервые получен Бетом и Уленбеком [4].

6. Эффект Джоуля—Томсона

Второй вириальный коэффициент можно определить, измеряя давление газа. В другом методе используется так называемый эффект Джоуля—Томсона, состоящий в том, что при адиабатическом расширении газа его температура изменяется.

Изменение температуры газа при его адиабатическом расширении равно $(\partial T/\partial p)_H$, где

$$H = U + pV \quad (1.27)$$

— энтальпия. Беря полную производную от обеих частей этого равенства и используя уравнение (3.2.6), получаем

$$dH = T dS + V dp. \quad (1.28)$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}, \quad (1.29)$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Формула (1.29) является общей. В частном случае, когда уравнение состояния имеет вид

$$V = \frac{NkT}{p} + B(T),$$

из этой формулы находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{C_p} \frac{d(B/T)}{dT}; \quad (1.30)$$

последнее соотношение может быть использовано при определении второго вириального коэффициента.

§ 2. Групповое разложение

1. Метод канонического ансамбля ¹⁾

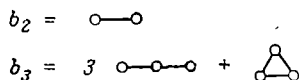
Рассмотрим более общий по сравнению с предыдущим параграфом вывод уравнения состояния. Имея в виду (1.1) и (1.5), опреде-

¹⁾ Подробнее см. [5, гл. 14].—Прим. ред.

лим так называемые *групповые интегралы* [5]:

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 = 1, \\
 b_2 &= \frac{1}{2!V} \int \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\
 b_3 &= \frac{1}{3!V} \int \int \int (f_{31}f_{21} + f_{32}f_{31} + f_{32}f_{21} + f_{21}f_{32}f_{31}) d\mathbf{r}^3, \\
 &\dots \\
 b_l &= \frac{1}{l!V} \int \int \dots \int \sum \prod f_{ij} d\mathbf{r}^l.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

В последний интеграл входит сумма произведений функций f для частиц, связанных друг с другом f -связями. Интегралы b_2, b_3, \dots могут быть изображены «связными графами» из 2, 3, ...



Фиг. 5.2. Графы, соответствующие групповым интегралам b_2 и b_3 .

молекул, как это сделано на фиг. 5.2, где точки и линии представляют соответственно молекулы и f -связи. Коэффициент b_l получается с помощью рассмотрения всех диаграмм из l молекул, в которых каждая молекула связана с другими по крайней мере одной линией.

Конфигурационный интеграл можно выразить через групповые интегралы b_l :

$$Q_N = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}, \tag{2.2}$$

где операции суммирования и перемножения производятся по всем целым l и m_l , удовлетворяющим условию

$$\sum_l l m_l = N. \tag{2.3}$$

При выводе выражения (2.2) использовалось то обстоятельство, что полное число способов разбиения N молекул [их неразличимость уже учтена множителем $1/N!$ в определении Q (1.1)] на совокупность m_l групп, каждая из которых состоит из l молекул (m_1 групп из 1 молекулы, m_2 групп из 2 молекул и т. д.), равно

$$\frac{N!}{\prod m_l! (l!)^{m_l}},$$

а вклад в Q_N от каждого разбиения имеет вид

$$\frac{1}{N!} \prod (l! V b_l)^{m_l}.$$

Перемножая эти выражения и суммируя по всем совокупностям значений m_l , совместимых с условием (2.3), получаем (2.2).

Конфигурационный интеграл, определенный соотношением (2.2) совместно с дополнительным условием (2.3), можно представить в виде интеграла в комплексной плоскости

$$Q_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \sum_{m_l} \prod_l \frac{(N v b_l z^l)^{m_l}}{m_l!} \frac{dz}{z^{N+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{NvG_0(z, T; N)}}{z^{N+1}} dz, \quad (2.4)$$

где

$$G_s(z, T; N) = \sum_{l=1}^N l^s b_l z^l \quad (2.5)$$

(путь интегрирования охватывает точку $z = 0$).

Если число N велико, этот интеграл можно вычислить методом перевала. Седловая точка отыскивается из условия равенства нулю производной по z от коэффициента при N в экспоненте подынтегрального выражения (2.4)¹⁾:

$$v \frac{dG_0}{dz} - \frac{1}{z} = 0, \quad (2.6)$$

т. е.

$$G_1(z, T; N) = \frac{1}{v} = n, \quad (2.7)$$

где n — плотность.

Уравнение (2.6) может иметь несколько корней z_i , $i = 1, 2, \dots$. В точке перевала вторая производная от показателя экспоненты в (2.4) должна быть положительной. Эта производная выражается формулой

$$v \frac{d^2 G_0}{dz^2} + \frac{1}{z^2} = v \sum l^2 b_l z^{l-2} = v z^{-2} G_2(z, T; N). \quad (2.8)$$

Предполагая, что существует одна седловая точка, дающая максимальный вклад в Q_N , приходим к соотношению

$$Q_N = \frac{\exp(NvG_0)}{2\pi i z^{N+1}} \oint \exp\left[\frac{NvG_2(\xi - z)^2}{2z^2}\right] d\xi = \frac{\exp(NvG_0)}{z^N (2\pi NvG_2)^{1/2}}, \quad (2.9)$$

в котором G_0 и G_2 вычислены в седловой точке.

¹⁾ Его следует записать в форме $(\exp\{N[vG_0 - \ln z]\})/z$. — Прим. перев.

Пренебрегая членами порядка $1/N$, получаем уравнение состояния

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{N} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial v} = kT \frac{\partial}{\partial v} (vG_0 - \ln z) = \\ &= kTG_0 + kTv \sum_{l=1}^N \frac{\partial b_l}{\partial v} z^l = kT \sum_{l=1}^N (vb_l)' z^l, \end{aligned} \quad (2.10)$$

где штрих обозначает производную по v . Это уравнение называется *групповым разложением* уравнения состояния. Давление в таком разложении определяется рядом, состоящим из связных диаграмм. В правой части уравнения (2.10) содержатся члены, возникающие за счет зависимости коэффициента b_l от v . Эта зависимость, однако, слаба (исключение представляет область конденсации), поэтому уравнение (2.10) можно приближенно записать в виде

$$p = kTG_0 = kT \sum_{l=1}^N b_l z^l. \quad (2.11)$$

После дифференцирования получаем

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{kT}{v^3} \frac{1}{G_2(z, T; N)}. \quad (2.12)$$

Поскольку в седловой точке $G_2 > 0$, то, как и должно быть, $\partial p / \partial v < 0$.

ЗАДАЧА

Показать, что если b_l зависит от v , то уравнение (2.12) следует заменить на

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{1}{v^3 G_2} \left[1 + \sum_l^N l (v^2 b_l)' z^l \right]^2 + \frac{1}{v} \sum_{l=1}^N z^l (v^2 b_l)'. \quad (2.13)$$

2. Метод большого канонического ансамбля¹⁾

Если зависимость групповых интегралов от объема можно пренебречь и ряд

$$G(z, T; \infty) = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (2.14)$$

сходится, то большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi = \Xi(T, V; z) = \sum_{M=0}^{\infty} Q_M z^M = \exp \left(V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right). \quad (2.15)$$

¹⁾ Подробнее см. книгу Хилла, гл. 5.— Прим. перев.

Далее, используя формулы (3.5.6) и (3.5.14), находим

$$N = \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \right]_{T, V} \rightarrow N = V \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l, \quad (2.16)$$

$$pV = kT \ln \Xi \rightarrow p = kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l. \quad (2.17)$$

Сравнение выражений (2.16) и (2.17) с первым и третьим из выражений (3.4.11) показывает, что z играет роль λ . Следовательно, z представляет собой активность (стр. 70). Исключая z из этих выражений, можно определить давление как функцию объема. Выражения (2.16) и (2.17), полученные с помощью большой статистической суммы, соответствуют выражениям (2.7) и (2.11), найденным с помощью статистической суммы канонического ансамбля.

Необходимо, однако, заметить, что использованный выше метод большого канонического ансамбля основан на предположении о независимости групповых интегралов b_l от объема и сходимости бесконечного группового ряда (2.14). К тому же, не касаясь вопроса о сходимости группового ряда, следует заметить, что невозможно поместить бесконечное число частиц в конечный сосуд. Например, если молекулы представляют собой жесткие сферы, то должно существовать максимальное число $N_{\text{макс}}$ молекул в сосуде. В этом случае большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi = \sum_{M=0}^{N_{\text{макс}}} Q_M z^M. \quad (2.18)$$

С другой стороны, $\ln \Xi$ представляет собой бесконечный ряд по степеням z и может быть выражен через новые коэффициенты b_l^+ , которые, вообще говоря, отличаются от b_l (за исключением случая $N_{\text{макс}} = \infty$):

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} b_l^+ z^l. \quad (2.19)$$

Для $l < N_{\text{макс}}$ коэффициенты b_l^+ определяются семиинвариантами Тилля:

$$\begin{aligned} V b_1^+ &= Q_1, \\ V b_2^+ &= Q_2 - \frac{1}{2} Q_1^2, \\ V b_3^+ &= Q_3 - Q_1 Q_2 + \frac{1}{3} Q_1^3, \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

В общем виде

$$Vb_l^\dagger = \sum_i (-1)^i \binom{\sum n_i - 1}{i} \prod_i \frac{Q_i^{n_i}}{n_i!}, \quad (2.21)$$

где первая операция суммирования и операция взятия произведения производятся по всевозможным совокупностям неотрицательных целых чисел, удовлетворяющих условию

$$\sum_i i n_i = l.$$

Обращая выражение (2.20), получаем формулу

$$Q_N = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(Vb_l^\dagger)^{m_l}}{m_l!}, \quad (2.22)$$

которая совпадает с (2.2). Поэтому для $l < N_{\text{макс}}$ имеем $b_l^\dagger = b_l$. Однако для $l > N_{\text{макс}}$ коэффициенты b_l уже не определяются теми же семиинвариантами [просто потому, что ряд (2.18) конечен] и для $M > N_{\text{макс}}$ конфигурационного интеграла не существует. Другими словами, предел $\lim_{l \rightarrow \infty} b_l^\dagger$ может существенно отличаться от b_l при больших l .

3. Условная интерпретация

Групповому разложению для давления и плотности можно дать относительно простую интерпретацию, рассматривая взаимное расположение молекул как функцию температуры и плотности. При высоких температурах и низких плотностях газы являются почти идеальными. По мере уменьшения температуры и возрастания плотности в газах будут образовываться группы из двух, трех, четырех и т. д. молекул, до тех пор пока не возникнет жидкая фаза, в которой все молекулы связаны друг с другом.

В равновесных газах или жидкостях можно рассматривать статистическое распределение групп молекул как функцию температуры и плотности. Молекулы в связной диаграмме, взаимодействуя между собой, создают образование, которое можно назвать «псевдомолекулой». Разумеется, ни одна из определенных таким образом псевдомолекул не является жесткой. При заданных температуре и плотности существует определенное статистическое распределение групп или псевдомолекул, и поэтому газ можно рассматривать как смесь таких псевдомолекул, которая в нашей условной интерпретации является идеальной, поскольку взаимодействие между псевдомолекулами отсутствует.

Предположим, что имеется m_l групп из l молекул. Очевидно, что $\sum l m_l = N$ [как и в (2.3)]. Согласно закону Генри для смесей

идеальных газов, уравнение состояния имеет вид

$$pV = kT \sum m_l. \quad (2.23)$$

Величина m_l пропорциональна вероятности найти группу из l молекул. В большом каноническом ансамбле относительная вероятность обнаружить систему из l частиц равна $z^l Q_l$. Однако конфигурационный интеграл Q_l не соответствует определенной конфигурации молекул (т. е. конкретному связанному графу), в то время как m_l отвечает конфигурации, в которой l частиц связаны. Поэтому m_l следует записать в форме, подобной $z^l Q_l$, но учитывающей связность:

$$m_l = V b_l z^l, \quad (2.24)$$

где объем V введен только для математического удобства. Отметим, что V не зависит от l и поэтому величина $V b_l$ играет роль вероятности найти группу, состоящую из l частиц. Уравнения (2.23) и (2.24) идентичны уравнениям (2.17) и (2.16), и, кроме того, выражение (2.24) согласовано с (2.3). Основываясь на формуле (2.23), можно принять такую интерпретацию, согласно которой группы ведут себя так, как будто они являются «молекулами».

Тем не менее эта интерпретация является условной, поскольку групповые интегралы b_l не обязательно положительны.

ЗАДАЧА

Показать, что формулу (2.24) можно получить путем максимизации по m_l членов ряда (2.2) для Q_N при ограничивающем условии (2.3).

§ 3. Вирialное разложение

Групповое разложение уравнения состояния было представлено в виде функции от активности z , которая должна быть определена из условия, что полное число частиц равно N . Решая уравнение (2.16) последовательными приближениями, можно найти z как функцию от v и затем получить из (2.17) давление как функцию от объема. Ниже описывается более изящный метод, причем в последующем изложении мы будем пренебрегать зависимостью групповых интегралов от объема.

Из формулы (2.7) видно, что при больших v активность z мала. Поскольку $b_1 = 1$, ясно, что в первом приближении $z = 1/v$. Поэтому предположим, что z имеет вид

$$z = w \exp \left(- \sum_{h=1}^{\infty} \beta_h w^h \right), \quad (3.1)$$

$$w = \frac{1}{v} = n.$$

Смысл коэффициентов β_k в этом выражении будет пояснен ниже, а пока, предположив, что z имеет вид (3.1), выясним следствия этого предположения.

Поскольку $w = n = \sum l b_l z^l$ и так как $l^2 b_l$ является коэффициентом при z^l в разложении zdw/dz , имеем

$$l^2 b_l = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^l} \frac{dw}{dz} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\exp\left(l \sum_k \beta_k w^k\right)}{w^l} dw. \quad (3.2)$$

Из этого выражения видно, что $l^2 b_l$ является коэффициентом при w^{l-1} в разложении $\exp\left(l \sum_k \beta_k w^k\right)$ по степеням w . Таким образом,

$$l^2 b_l = \sum_{m_k} \prod_k \frac{(l\beta_k)^{m_k}}{m_k!}, \quad (3.3)$$

где на сумму и на произведение наложено ограничение

$$\sum_k k m_k = l - 1. \quad (3.4)$$

Формула (3.3) задает b_l как функцию от β_k . Отметим, что эти два разложения, а именно Q_N по b_l и b_l по β_k , весьма похожи. Групповые интегралы b_l изображаются связными диаграммами. Как будет показано ниже, величины β_k соответствуют *неприводимым диаграммам* и называются *неприводимыми интегралами*. Из разложения (3.3) можно найти несколько первых коэффициентов β_l :

$$\begin{aligned} b_1 &= 1, & b_2 &= \frac{1}{2} \beta_1, & b_3 &= \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2, \\ b_4 &= \frac{2}{3} \beta_1^3 + \beta_1 \beta_2 + \frac{1}{4} \beta_3, \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

При более подробном исследовании этих формул мы увидим, что β_k действительно соответствуют таким интегралам, которые не сводятся к более простым.

Теперь можно представить p как функцию от v . Если сначала записать

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \int_0^z \frac{dz}{z} \sum_1^{\infty} l b_l z^l = \int_0^w \frac{dw}{w} \left(1 - \sum_k k \beta_k w^k\right) w = \\ &= w - \sum \frac{k}{k+1} \beta_k w^{k+1} \end{aligned} \quad (3.6)$$

и затем учесть равенство $w = 1/v$, то получим

$$\frac{pv}{kT} = 1 - \sum \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k}{v^k} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \left(v = \frac{V}{N}\right). \quad (3.7)$$

Величины $B = -\beta_1/2$, $C = -2\beta_2/3$, . . . называются соответственно вторым, третьим, . . . *вириальными коэффициентами*¹⁾.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что

а) теплоемкость при постоянном объеме определяется формулой

$$C_V = Nk \left[\frac{3}{2} + \sum \frac{1}{k+1} \left(\frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial \beta_k}{\partial T} \right) v^{-k} \right]; \quad (3.8)$$

б) третий вириальный коэффициент имеет вид

$$C = -\frac{1}{3} \int \int f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) dr_1 dr_2. \quad (3.9)$$

2. Используя преобразование Фурье

$$f_{ij}(r_{ij}) = (2\pi)^{-3} \int \tilde{f}(k) \exp(ik \cdot r_{ij}) dk, \quad (3.10)$$

записать интеграл в уравнении (3.9) в k -пространстве.

§ 4. Неприводимые интегралы

Групповые интегралы соответствуют связным графам. Некоторые члены в групповых интегралах могут быть сведены к более простым интегралам. Например, рассмотрим интеграл

$$J = \frac{1}{V} \int f_{12} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3. \quad (4.1)$$

Заметим, что от r_3 в нем зависит только функция f_{23} , относительно которой можно предположить, что она быстро убывает с увеличением r_{23} . Вместо интегрирования по r_3 проведем сначала интегрирование по r_{23} . Для функции f_{23} , соответствующей короткодействующим силам, за область интегрирования можно принять все пространство. Результат этого интегрирования не зависит от r_2 . Интегрирование функции f_{12} по r_2 приводит к такому же результату, не зависящему от r_1 . И, наконец, интеграл по r_1 равен V . Таким образом, весь интеграл приводится к виду

$$J = \frac{1}{V} \int f_{12} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3 = \left[\int f(r) dr \right]^2 = \beta_1^2. \quad (4.2)$$

С помощью аналогичных рассуждений групповые интегралы можно разбить так, как это было сделано в формуле (3.5). Величины β_s являются неприводимыми интегралами в том смысле,

¹⁾ Простой вывод формулы (3.7) и общих выражений коэффициентов β_k через b_l методом теории вычетов дан в работе [18] (см. приложение I).—
Прим. перев.

что их дальнейшее упрощение невозможно. В явной форме

$$\beta_1 = \frac{1}{4!V} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int f(r) dr, \quad (4.3)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \int f_{12} f_{23} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3,$$

$$\beta_3 = \frac{1}{3!V} \int (3f_{12} f_{14} f_{23} f_{34} + 6f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34} + \\ + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4, \\ \dots$$

Неприводимые интегралы, подобно групповым, можно изобразить графами. На фиг. 5.3 представлен интеграл β_3 . Числа перед каждой диаграммой означают числа одинаковых графов, получающихся перестановками. Это именно те числа, которые появились

$$\beta_3 = 3 \text{ (цикл)} + 6 \text{ (дерево)} + \text{ (полный граф)}$$

Фиг. 5.3. Неприводимый интеграл β_3 .

в формуле (4.3) для β_3 . Мы видим, что каждая молекула связана с прочими более чем одной связью. Такой тип связи характерен для неприводимых диаграмм.

Групповые интегралы b_l могут быть выражены через произведения степеней неприводимых интегралов. Это выражение можно искать в виде [6]

$$V! b_l = \sum K(n_1, n_2, \dots) \prod_k (k! \beta_k)^{n_k} V, \quad (4.4)$$

где на сумму и произведение наложено ограничение $\sum k n_k = l - 1$. Неизвестную функцию $K(n_1, n_2, \dots)$ найдем, рассматривая $k + 1$ групповых диаграмм, образованных l_1, l_2, \dots, l_{k+1} молекулами. Выберем из каждой диаграммы по одной молекуле и, связывая их между собой, образуем один неприводимый групповой интеграл β_k (фиг. 5.4). Полное число молекул равно

$$l = \sum_{m=1}^{k+1} l_m,$$

и существует

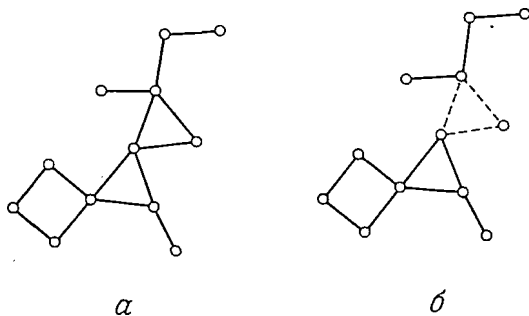
$$\frac{l!}{\prod_{m=1}^{k+1} l_m!}$$

способов разбиения всех молекул на $k + 1$ подобных групп. Поскольку можно выбрать любую молекулу из любой группы, пол-

ное число неприводимых интегралов в составной группе должно быть пропорционально

$$l! \prod_{m=1}^{h+1} \frac{l_m K(\dots, n_{hm}, \dots)}{l_m!},$$

где n_{hm} — число неприводимых интегралов β_h в m -й группе. Ясно, что $\sum_m n_{hm} = n_h$ является полным числом неприводимых интегралов в составной группе. В ней содержится $n_h + 1$ неприводимых интегралов β_h . Поскольку перестановка молекул внутри составной



Фиг. 5.4. Разбиение группового интеграла b_l .

группы не приводит к новой конфигурации, получаем рекуррентную формулу для определения K :

$$\begin{aligned} (n_h + 1)(k + 1)! K(n_1, \dots, n_{h+1}, \dots) &= \\ &= \sum l! \prod_{m=1}^{h+1} \frac{l_m K(\dots, n_{hm}, \dots)}{l_m!}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Нам, однако, не нужно пытаться решать это уравнение. Вместо этого воспользуемся производящей функцией

$$w = \sum_{l, n_k} \frac{K(n_1, n_2, \dots)}{(l-1)!} z^l \prod_k (k! \beta_k)^{n_k}, \quad (4.6)$$

$$\sum k n_k = l - 1,$$

и покажем, что получающаяся отсюда связь между w и z соответствует соотношению (3.1). Тогда соотношение (4.4) должно быть идентично соотношению (3.3) и K будет определено автоматически. Поэтому умножим левую и правую части соотношения

$$z^l \prod_k (k! \beta_k)^{n_k} = \prod_m z^{l_m} \prod_k (k! \beta_k)^{n_{km}}$$

на левую и правую части (4.5). Это дает

$$\frac{\partial w}{\partial \beta_k} = w^k \left(z \frac{\partial w}{\partial z} \right). \quad (4.7)$$

С другой стороны, для произвольного λ справедливо соотношение

$$w(z, \beta_k) = \lambda w \left(\frac{z}{\lambda}; \lambda^k \beta_k \right),$$

дифференцируя которое по λ и полагая затем $\lambda = 1$, находим

$$z \frac{dw}{dz} = w + \sum_k k \beta_k \frac{\partial w}{\partial \beta_k}. \quad (4.8)$$

Используя уравнения (4.7) и (4.8), можно показать, что (4.6) сводится к (3.1), в чем читатель может убедиться самостоятельно. Таким образом, величины β_k , введенные с помощью (3.1), действительно совпадают с неприводимыми интегралами (4.3).

Как мы видели, неприводимые интегралы играют важную роль в обращении группового разложения уравнения состояния при выводе вирпального разложения. Далее, обратим внимание на то, что в рассмотрении не учитывалась конечность объема. Это важно делать тогда, когда полный объем сравним с объемом молекул. Для относительно большого, но конечного объема V можно оценить интеграл J в (4.2) следующим образом:

$$J \approx \beta_1^2 \left(1 + \alpha \frac{v_0}{V} \right). \quad (4.9)$$

Здесь v_0 — объем молекулы, а α — коэффициент порядка единицы. Множитель в скобках представляет собой поправку, обусловленную конечностью объема V .

§ 5. Кумулянтное разложение ¹⁾

Рассмотрим такую функцию Z , которую можно разложить в ряд по степеням x :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_n}{n!} x^n, \quad \lambda_0 = 1. \quad (5.1)$$

Ее логарифм можно также разложить по степеням x :

$$\ln Z = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} x^n. \quad (5.2)$$

¹⁾ О кумулянтных разложениях подробнее см. [19]. — *Прим. перев.*

Коэффициенты μ_n известны под названием *семиинвариантов* Тилля, или *кумулянтов*, и определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \lambda_1, \\ \mu_2 &= \lambda_2 - \lambda_1^2, \\ \mu_3 &= \lambda_3 - 3\lambda_1\lambda_2 + 2\lambda_1^3, \\ \mu_4 &= \lambda_4 - 4\lambda_1\lambda_3 - 3\lambda_2^2 + 12\lambda_1^2\lambda_2 - 6\lambda_1^4, \\ &\dots\end{aligned}\tag{5.3}$$

или в общем виде:

$$\mu_j = \sum_{n_i} (-1)^{\sum n_i - 1} \left(\sum n_i - 1 \right)! \prod_i \left[\frac{(\lambda_{n_i}/i!)^{n_i}}{n_i!} \right],\tag{5.4}$$

где сумма и произведение берутся по всем наборам целых чисел, удовлетворяющим условию $\sum_i i n_i = j$.

В частности, если

$$Z = \int e^{-\beta\phi(r)} f(r) dr = \langle e^{-\beta\phi(r)} \rangle\tag{5.5}$$

и если

$$\int f(r) dr = 1,\tag{5.6}$$

то путем разложения $e^{-\beta\phi}$ в ряд и почленного интегрирования находим

$$\lambda_n = \langle (-\phi)^n \rangle.\tag{5.7}$$

Кумулянт μ_n представляет собой n -й момент, не содержащий произведений нескоррелированных моментов низшего порядка. Поэтому введем обозначение

$$\mu_n = \langle \lambda_n \rangle_c,\tag{5.8}$$

которое говорит о том, что μ_n представляет собой скоррелированную часть момента λ_n . Теперь можно записать

$$\ln Z = \langle e^{-\beta\phi} - 1 \rangle_c.\tag{5.9}$$

Правую часть этой формулы можно вычислить, разлагая $e^{-\beta\phi}$ в ряд и применяя операцию $\langle \dots \rangle_c$ к каждому члену.

Проведенное изложение легко обобщить на случай, когда Z является функцией от многих переменных. Рассмотрим конфигурационный интеграл

$$Q = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta\Phi} d\mathbf{r}^N.\tag{5.10}$$

Если ввести обозначение для операции усреднения

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Q} \int \dots d\mathbf{r}^N,\tag{5.11}$$

то Q можно записать в виде

$$Q = \frac{V^N}{N!} \langle e^{-\beta\Phi} \rangle. \quad (5.12)$$

Используя формулу Стирлинга, получаем

$$\begin{aligned} \ln Q &= N [\ln v + 1 + W], \\ NW &= \langle e^{-\beta\Phi} - 1 \rangle_c. \end{aligned} \quad (5.13)$$

В частности, если $\Phi = \sum \phi_{ij}$, то кумулянт второго порядка имеет вид

$$\langle \Phi^2 \rangle - \langle \Phi \rangle^2 = \sum \sum (\langle \phi_{ij} \phi_{kl} \rangle - \langle \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{kl} \rangle),$$

причем правая часть не обращается в нуль лишь в том случае, если $(i, j) = (k, l)$. Заметим, что

$$\text{а) } \langle \phi_{ij} \phi_{kl} \rangle = \langle \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{kl} \rangle,$$

$$\text{б) } \langle \phi_{ij} \phi_{ji} \rangle = \langle \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{ji} \rangle.$$

Первый случай соответствует несвязной паре графов, а второй — связному, но приводимому графу. В обоих случаях кумулянты обращаются в нуль. Обобщая это замечание, мы приходим к доказательству важного свойства кумулянтов.

ТЕОРЕМА О КУМУЛЯНТАХ. *Только неприводимые диаграммы дают вклад в $W = (1/N) \langle e^{-\beta\Phi} - 1 \rangle_c$.*

Так как функция W получена интегрированием по объему, она зависит от плотности $n = N/V$. Следовательно,

$$\frac{p}{kT} = n - n^2 \frac{\partial W}{\partial n}. \quad (5.14)$$

Рассмотрим структуру W , разлагая экспоненту в ряд. Для $\Phi = \sum_{i < j} \phi_{ij}$ первый член равен среднему $\langle -\beta\phi_{12} \rangle$, умноженному на число пар молекул. Вклады во второй член являются трехчастичными, и не обращаются в нуль из них лишь те, которые отвечают средним типа $\langle \phi_{12} \phi_{23} \phi_{31} \rangle$. Полное число таких средних равно C_N^3 . Итак,

$$C_N^2 \langle \phi_{12} \rangle = \frac{Nn}{2} \int \phi_{12} d\mathbf{r}, \quad (5.15)$$

$$C_N^3 \langle \phi_{12} \phi_{23} \phi_{31} \rangle = \int \frac{Nn^2}{3!} \int \phi_{12} \phi_{23} \phi_{31} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3,$$

где n — плотность числа частиц. В общем виде имеем

$$W = \sum \frac{n^k}{(k+1)!} \sum \int \prod_{h+1 \geq i > j \geq 1} \frac{(-\beta\phi_{ij})^{ij}}{v_{ij}!} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{h+1}, \quad (5.16)$$

где второе суммирование производится по всем графам с $k+1$ вершинами (частицами). В формулу (5.16) можно ввести f -функ-

ции Майера

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\beta\phi_{12})^{\nu}}{\nu!} = e^{-\beta\phi_{12}} - 1 = f_{12}; \quad (5.17)$$

это дает

$$W = \sum_k \frac{\beta_k}{k+1} n^k. \quad (5.18)$$

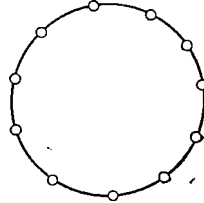
§ 6. Кольцевое приближение для классического электронного газа

Теперь получим для системы с кулоновским потенциалом

$$\phi(r) = \frac{e^2}{r} \quad (6.1)$$

уравнение состояния в *кольцевом приближении*. Пусть $s+1$

Фиг. 5.5. Кольцевая диаграмма.



электронов при взаимодействии образуют кольцо (фиг. 5.5). Тогда они дают вклад в W вида

$$\langle \phi_{12} \phi_{23} \dots \phi_{s1} \rangle_c = V^{-(s-1)} \int \phi_{12} \phi_{23} \dots \phi_{s1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_s.$$

Вычисления легко осуществить с помощью метода свертки. Фурье-образ потенциала (6.1) имеет вид

$$u(q) = \int \phi(r) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (6.2)$$

Этот результат может быть получен путем введения под интеграл обрезающего множителя $e^{-\varepsilon r}$; после интегрирования следует положить $\varepsilon = 0$. Используя найденный фурье-образ, а также равенство

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{q}), \quad (6.3)$$

получаем

$$\langle \phi_{12} \phi_{23} \dots \phi_{s1} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [u(q)]^s d\mathbf{q}. \quad (6.4)$$

Выражение (6.4) содержит расходимость. Несмотря на это, при вычислении физических величин мы получим сходящиеся

результаты. В самом деле, из соотношений (5.13) находим для W

$$W_{\text{кольца}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{(s-1)!}{s!} \left\{ n^{s-1} \int [-\beta u(q)]^s d\mathbf{q} \right\}, \quad (6.5)$$

где $(s-1)!/2(s!)$ — весовой множитель для кольца из s членов. Меняя местами суммирование и интегрирование, получаем

$$W_{\text{кольца}} = \frac{1}{4\pi^2 n} \int \left[\frac{\kappa^2}{q^2} - \ln \left(1 + \frac{\kappa^2}{q^2} \right) \right] q^2 dq, \quad (6.6)$$

где

$$\kappa = (4\pi\beta n e^2)^{1/2} \quad (6.7)$$

— постоянная экранирования Дебая — Хюккеля.

Подставляя (6.6) в (5.14) и переходя к пределу малых κ , получаем уравнение состояния

$$\frac{p}{kT} = n \left(1 - \frac{\pi^{1/2}}{3} e^3 \beta^{3/2} n^{1/2} \right), \quad (6.8)$$

второй член в правой части которого представляет поправку к уравнению состояния идеального газа. Она определяется отношением кулоновской энергии, вычисленной для среднего межчастичного расстояния, к тепловой энергии.

При вычислении парной функции распределения в цепном приближении приходится сталкиваться с интегралами вида

$$P_n(r_{1, n+2}) = \int \dots \int f_{12} f_{23} \dots f_{n+1, n+2} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{n+1}. \quad (6.9)$$

И в этом случае интегрирование можно выполнить с помощью метода свертки. Действительно, используя преобразование Фурье

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \tilde{f}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (6.10)$$

находим

$$P_n(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [\tilde{f}(\mathbf{k})]^{n+1} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (r = r_{1, n+2}). \quad (6.11)$$

Читатель может попытаться самостоятельно вывести для системы с кулоновскими силами формулу для функции распределения типа формулы Дебая — Хюккеля:

$$\rho_2 = n^2 \left(1 - \varepsilon \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} \right) \quad (\varepsilon = \beta e^2 \kappa). \quad (6.12)$$

§ 7. Теория конденсации

Теория конденсации является одной из важнейших нерешенных проблем в статистической механике. В 1938 г. Майер [5] пытался интерпретировать конденсацию как точку неаналитичности функ-

ции, представленной рядом $\sum z^l b_l$, при возрастании z от нулевого значения. Как видно из соотношения (2.7) между z и n , возрастание z означает также увеличение n . Это соотношение, по крайней мере для малых z и n , взаимно однозначно.

Теория Майера не доказывает существование точки конденсации. Аналогичные теории были выдвинуты Борном и Фуксом, Каном и Уленбеком и другими авторами. Однако никто из них фактически не «доказал» существование конденсации. В 1952 г. Янг и Ли предложили совершенно иную теорию. Хотя теория Янга и Ли также не доказывает существования конденсации, мы изложим вкратце именно ее [8]¹⁾.

Рассмотрим конечную систему частиц — твердых сфер. Поскольку объем системы конечен, в ней может находиться лишь конечное число частиц. Следовательно, ряд для большой статистической суммы Ξ должен обрываться на максимально допустимом числе частиц M . Поэтому для Ξ получаем степенной ряд

$$\Xi(T, v; z) = \sum_{N=0}^M z^N Q_N, \quad (7.1)$$

в котором Q_N — конфигурационный интеграл N -частичной системы. Поскольку Q_N — положительная величина, Ξ может обращаться в нуль только при комплексных значениях $z = z_h$. Так как $Q_0 = 1$, можно записать

$$\Xi(T, V; z) = \prod_{h=1}^M \left(1 - \frac{z}{z_h}\right). \quad (7.2)$$

Из выражения (7.1) видно, что Ξ монотонно возрастает с ростом z , то же самое, очевидно, происходит и с $\ln \Xi$. Здесь z в сущности представляет собой плотность, а $\ln \Xi$ — давление. Таким образом, пока объем конечен, конденсации не будет. Поэтому мы рассмотрим такую ситуацию, когда некоторые из комплексных нулей в пределе $V \rightarrow \infty$ будут приближаться к положительной действительной полуоси.

Для той части положительной действительной полуоси, на которой у функции Ξ нет нулей, можно доказать, что $\lim_{V \rightarrow \infty} \ln \Xi$ существует и является непрерывной аналитической функцией. Производная этой функции, т. е. плотность, также аналитична в той же области.

В этой области мы можем использовать разложение

$$\ln \left(1 - \frac{z}{z_h}\right) = - \left[\frac{z}{z_h} + \frac{1}{2} \left(\frac{z}{z_h}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{z}{z_h}\right)^3 + \dots \right] \quad (7.3)$$

¹⁾ См. изложение теории Янга и Ли в [20].— Прим. ред.

и получить

$$\frac{p}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \sum b_j(V, T) z^j, \quad (7.4)$$

где

$$b_j(V, T) = -\frac{1}{Vj} \sum_{k=1}^M \left[\frac{1}{z_k(V, T)} \right]^j, \quad j \geq 1 \quad (7.5)$$

Формула (7.4) представляет собой групповое разложение для давления.

Можно ожидать, что нули функции Ξ на положительной оси появятся только в *термодинамическом пределе*

$$V \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = n \quad (n - \text{конечная величина}).$$

Объединяя вклады в $\ln \Xi$ комплексно сопряженных нулей $z_k = r_k e^{i\theta_k}$ и $z_k^* = r_k e^{-i\theta_k}$ функции Ξ , получаем

$$\begin{aligned} \ln \left(1 - \frac{z}{z_k} \right) + \ln \left(1 - \frac{z}{z_k^*} \right) &= 2 \ln \frac{[z^2 - 2zr_k (\cos \theta_k) + r_k^2]^{1/2}}{r_k} = \\ &= -V (\phi_k(z) - \phi_k(0)), \end{aligned} \quad (7.6)$$

где введена новая функция $\phi_k(z)$. Уравнение состояния имеет вид

$$-2p\beta = -2 \left(\frac{1}{V} \ln \Xi \right) = \sum_{k=1}^M [\phi_k(z) - \phi_k(0)]. \quad (7.7)$$

Представим себе, что $\phi_k(z)$ — электростатический потенциал. Соответствующее электростатическое поле $E_k(z)$ равно $-\partial \phi_k / \partial z$. Оно связано с плотностью уравнением

$$\frac{2n}{z} = \frac{2}{z} \left[\frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \right] = \sum_k E_k(z). \quad (7.8)$$

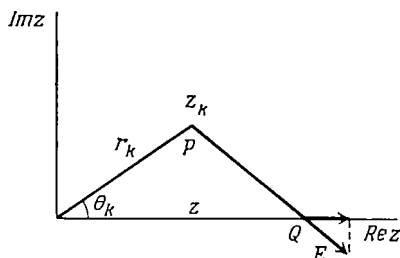
Связь между (7.7) и (7.8) обусловлена лишь свойствами большой статистической суммы. Она представляет также интерес, если вспомнить, что электростатический потенциал на расстоянии r от линии, заряженной с плотностью σ , равен

$$\phi_k(z) = -2\sigma \ln r. \quad (7.9)$$

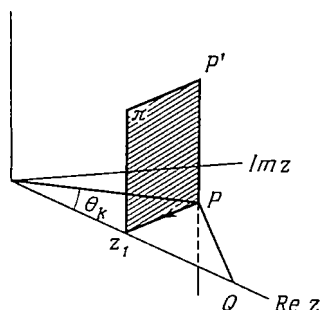
Если нуль z_1 функции Ξ приближается к действительной оси, то, поскольку эта функция действительна, комплексно сопряженный нуль z_1^* также приближается к той же точке. При изменении температуры нули функции Ξ двигаются некоторым образом в комплексной плоскости. Максимальная температура T_c , выше которой невозможно появление нулей на действительной оси,

должна представлять собой критическую температуру. При $T \rightarrow T_c$ два действительных нуля, z_1 и z_2 , один из которых соответствует фазовому переходу газ — жидкость, а другой — жидкость — твердое тело, должны сближаться между собой.

На фиг. 5.6 и 5.7 линия $P'P$ перпендикулярна плоскости z и пересекает ее в точке P . Представим себе, что $P'P$ — заряженная линия и что оси x и y соответствуют действительной и мнимой



Фиг. 5.6. Электростатическая аналогия большой статистической суммы.



Фиг. 5.7. Непрерывное распределение заряда на плоскости (нули функции Ξ приближаются к действительной оси).

осям рассматриваемой комплексной плоскости. Точка P имеет полярные координаты (r_k, θ_k) . Потенциал в точке Q с координатами $(z, 0)$, обусловленный заряженной линией, имеет вид

$$\phi_k = -2\sigma \ln [z^2 - 2zr_k (\cos \theta_k) + r_k^2]^{1/2}. \quad (7.10)$$

При $\sigma = 1/V$, как мы видим, это выражение совпадает с (7.6). Таким путем можно получить электростатическую аналогию проблемы конденсации.

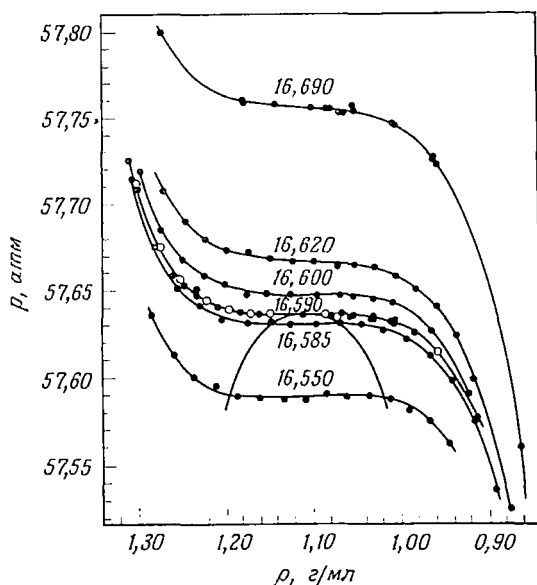
Если в пределе $V \rightarrow \infty$ нули функции Ξ приближаются к положительной действительной полуоси в точке z_1 , то мы получаем, как показано на фиг. 5.7, непрерывное распределение заряда на двумерной плоскости. Согласно электростатике, потенциал (т. е. p/kT) непрерывен при переходе через заряженную плоскость, тогда как электрическое поле испытывает скачок:

$$E(z_{1+}) - E(z_{1-}) = 4\pi\sigma(z_1). \quad (7.11)$$

Другими словами, мы имеем фазовый переход первого рода, каковым является конденсация газа в жидкость.

На фиг. 5.8 представлены изотермы ксенона вблизи критической температуры, полученные Хэбгудом и Шнейдером [9]. Как

будет показано в гл. 9, кривая сосуществования газ — жидкость, изображенная сплошной линией, описывается простым степенным



Фиг. 5.8. Изотермы ксенона вблизи критической температуры. (По Хэбгуду и Шнейдеру [9].)

Числа на кривых соответствуют температуре в градусах Цельсия.

законом. Из рассмотрения этой кривой видно, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{T_c} = 0.$$

§ 8. Поляризующиеся газы

Вычислим электрическую восприимчивость и диэлектрическую проницаемость поляризующегося газа в однородном внешнем поле. Для простоты предположим, что молекулы являются сферическими и не имеют постоянных собственных дипольных моментов, а обладают лишь наведенными дипольными моментами.

Для нахождения диэлектрической проницаемости необходимо вычислить средний дипольный момент единицы объема. Этот момент, представляющий собой поляризацию P , связан

с макроскопическим полем \mathbf{E} соотношением

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (8.1)$$

Макроскопическое поле есть среднее поле, которое действует на молекулы и вследствие поляризационного эффекта отличается от поля, приложенного извне. Если считать молекулы небольшими диэлектрическими сферами, то

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E} + \frac{4}{3} \pi \mathbf{P}, \quad (8.2)$$

т. е.

$$\mathbf{E}_0 = \frac{1}{3} (\varepsilon + 2) \mathbf{E},$$

где \mathbf{E}_0 — внешнее поле. Таким образом, объединяя (8.1) и (8.2), получаем

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{P}{E_0}. \quad (8.3)$$

Поскольку \mathbf{P} — средний дипольный момент единицы объема, правую часть этого соотношения можно вычислить, используя методы статистической механики.

Полное поле, действующее на i -ю молекулу, складывается из внешнего поля \mathbf{E}_0 и поля, созданного диполями остальных молекул. Это поле имеет вид $-\sum \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k$, где \mathbf{T}_{ik} — тензор диполь-дипольного взаимодействия:

$$\mathbf{T}_{ik} = -\nabla \nabla \left(\frac{1}{r_{ik}} \right) = \frac{1}{r_{ik}^3} \left(\mathbf{1} - \frac{3\mathbf{r}_{ik}\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}^2} \right). \quad (8.4)$$

Мы предполагаем, что дипольный момент i -й молекулы пропорционален полному полю:

$$\mathbf{p}_i = \alpha \left(\mathbf{E}_0 - \sum_k \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k \right). \quad (8.5)$$

Коэффициент пропорциональности α представляет собой поляризуемость. Всего имеется N уравнений типа (8.5), где N — число молекул. Формальное решение этих уравнений имеет вид

$$\mathbf{p} = (\mathbf{1} + \alpha \mathbf{T})^{-1} \cdot \alpha \mathbf{E}_0, \quad (8.6)$$

где \mathbf{p} — вектор с компонентами \mathbf{p}_i , а \mathbf{T} — тензор с элементами \mathbf{T}_{ik} , причем его диагональные элементы равны нулю. Индексы i и k пробегает значения от 1 до N .

В отсутствие внешнего поля энергия взаимодействия имеет вид (1.2). Для поляризации молекул (т. е. создания «заряда») необходимо затратить энергию

$$V_{\text{зар}} = \sum_i \int_0^{\mathbf{p}_i} \left(\mathbf{E}_0 - \sum_k \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k \right) \cdot d\mathbf{p}_i = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2\alpha}. \quad (8.7)$$

Наведенные таким образом диполи взаимодействуют с внешним полем; энергия этого взаимодействия зависит от их ориентации:

$$V_0 = - \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_0. \quad (8.8)$$

Наконец, диполи взаимодействуют между собой с энергией

$$V_{\text{дип}} = \frac{1}{2} \alpha \sum \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k. \quad (8.9)$$

Складывая эти энергии, получаем полный гамильтониан взаимодействия в следующей форме:

$$H = H_1 + H_2, \quad (8.10)$$

$$H_1 = \sum_{i < j} \phi_{ij}, \quad H_2 = -\frac{1}{2} \alpha E_0^2 (1 + \alpha T)_{zz}^{-1}.$$

Здесь второй член, H_2 , представляет энергию, связанную с внешним полем, которое мы считаем направленным по оси z .

Поскольку поляризуемость очень мала, разложим H_2 по степеням α :

$$H_2 = -\frac{1}{2} \alpha E_0^2 [1 - \alpha T + (\alpha T)^2 - \dots]_{zz}. \quad (8.11)$$

В этом разложении l -й член содержит произведение l матриц в N -мерном пространстве, и мы берем zz -элементы матрицы в квадратных скобках.

Каждый элемент матрицы T отвечает дипольному взаимодействию двух молекул. Ясно, что элементы матрицы T^l представляют такие взаимодействия, которые можно изобразить диаграммами с l связями. Число частиц в этих диаграммах может изменяться от 2 до N — полного числа частиц в системе. Ряд для H_2 соответствует разложению по числу связей. Каждый член этого ряда можно разбить на сумму членов согласно числу частиц в каждом из них. Следовательно, можно переписать ряд для H_2 таким образом, что сначала будет осуществляться суммирование по всем связям в группе молекул заданного размера (т. е. состоящих из заданного числа молекул), а затем — по всем размерам групп.

Такое изменение порядка суммирования приводит к появлению тензора эффективного дипольного взаимодействия F_{ij} для двух частиц, F_{ijk} — для трех частиц и т. д. Используя эти величины, можно переписать H_2 следующим образом:

$$\beta H_2 = -x (1 + \sum F_{ij} + \sum \sum F_{ijk} + \dots)_{zz}, \quad (8.12)$$

где $\beta = 1/kT$, а x — безразмерная величина;

$$x = \frac{1}{2} \beta \alpha E_0^2. \quad (8.13)$$

Для выполнения интегрирования в конфигурационном интеграле (1.1) введем двухчастичные, трехчастичные и высшие f -функции майеровского типа:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta\phi_{ij} + x(\mathbf{F}_{ij})_{zz}] &= 1 + f_{ij}, \\ \exp[x(\mathbf{F}_{ijk})_{zz}] &= 1 + f_{ijk}. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Трехчастичные и высшие f -функции в противоположность двухчастичным функциям f_{ij} зависят лишь от взаимодействия наведенных диполей и характеризуют поляризационные эффекты.

Разлагая в подынтегральном выражении конфигурационного интеграла Q_N произведение f -функций аналогично тому, как это делалось в теории Майера, и строя большую статистическую сумму Ξ , получаем [10]

$$\ln \Xi = V \sum b_s e^{s\alpha} z^s. \quad (8.15)$$

Эта формула означает, что $\ln \Xi$ является суммой связанных диаграмм, соответствующих коэффициентам b_s .

Для сферических молекул в однородном поле направление вектора поляризации \mathbf{P} совпадает с направлением \mathbf{E}_0 . Поскольку член H_2 [см. (8.10)] равен $\sum \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{p}_i / 2$, можно вычислить средние дипольные моменты путем дифференцирования соотношения (8.15) по параметру x при постоянном z . В пределе исчезающе малого поля приходим к следующему результату:

$$\frac{P}{E_0} = \frac{\alpha}{V} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial x} \right]_{x=0} = n\alpha + \alpha \sum_{s=2} \left(\frac{\partial b_s}{\partial x} \right)_{x=0} z^s, \quad (8.16)$$

где n — плотность (в том же пределе):

$$n = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} = \sum b_s s z^s. \quad (8.17)$$

Величину z следует найти из (8.17) и подставить в (8.16).

Используя (8.16), получаем, что левую часть соотношения (8.3) можно представить в виде

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \dot{\alpha} n [1 + S(n, T)], \quad (8.18)$$

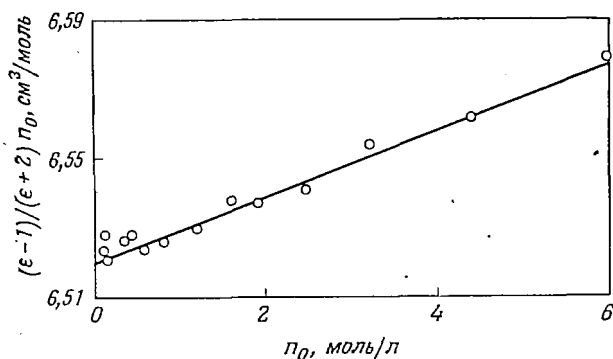
где S — функция от плотности и температуры. В частности, если плотность мала, справедлива следующая приближенная формула для S :

$$S = n \left[\frac{1}{2} \int e^{-\beta\phi} (F_{12})_{zz} d\mathbf{r}_{12} \right], \quad (8.19)$$

где

$$(F_{12})_{zz} = \left(-\frac{2\alpha T_{12}}{1 + \alpha T_{12}} \right)_{zz} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^{n+1}}{r^{3(n+1)}} \left[1 - \frac{z^2}{r^2} + (-2)^{n+1} \frac{z^2}{r^2} \right] \quad (8.20)$$

— тензор эффективного дипольного взаимодействия двух частиц. Функция S получается статистическим усреднением этого тензора.



Фиг. 5.9. Отклонения от формулы Клаузюса — Моссотти. (По Джонстону и др. [11].)

Для $S = 0$ соотношение (8.18) сводится к формуле Клаузюса — Моссотти. Функция S определяет поправку к формуле Клаузюса — Моссотти. Если плотность мала, из (8.18) и (8.19) следует,

Таблица 5.2

Значения постоянных A и B
функции Клаузюса — Моссотти *

Газ	T, K	$A, \text{см}^3/\text{моль}$	$B, \text{см}^6/\text{моль}^2$
He	296	0,522	-0,5
	242	4,138	0,6
Ar	296	4,145	1,6
	306	4,140	1,0
	242	4,389	4,2
	296	4,381	2,0
N ₂	306	4,384	1,8
	344	4,382	0,0
	344	4,380	1,5
	242	6,518	9,0
CH ₄	315	6,543	7,3

* Отметим, что для He значение постоянной A составляет примерно $1/10$ от ее значения для прочих газов и что постоянная B отрицательна.

что график зависимости от n величины

$$\frac{3(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2) 4\pi n \alpha_1^3}$$

представляет собой прямую линию. Воспользовавшись молярной плотностью n_0 , получим

$$\frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 2) n_0} = A + B n_0. \quad (8.21)$$

На фиг. 5.9 представлены экспериментальные данные для метана, полученные Джонстоном и др. [11]. По оси ординат отложена величина, стоявшая в левой части в (8.21). Подобное отклонение от формулы Клаузиуса — Моссотти наблюдалось и в некоторых других газах, включая инертные газы. Эти результаты представлены в табл. 5.2.

ЗАДАЧА

Вычислить диэлектрическую проницаемость для идеального газа из молекул, обладающих собственным постоянным дипольным моментом μ . Диполь-дипольным взаимодействием пренебречь.

§ 9. Неравенства для свободной энергии

Использованное в гл. 2 в связи с H -теоремой неравенство Гиббса (2.5.3) можно применить для оценки верхней и нижней границ конфигурационной части свободной энергии, которая связана с конфигурационным интегралом [12]. Для произвольных функций распределения $f(x)$ и $g(x)$ с одинаковой нормировкой неравенство Гиббса имеет вид

$$\int f(x) \ln f(x) dx \geq \int f(x) \ln g(x) dx. \quad (9.1)$$

Рассмотрим систему, гамильтониан и свободная энергия которой разбиваются на части, так что

$$H = H_0 + H_1, \quad F = F_0 + F_1,$$

и определим две функции распределения

$$f(x) = e^{\beta(F_0 - H_0(x))}, \quad g(x) = e^{\beta(F - H(x))}, \quad (9.2)$$

где x — переменная в фазовом пространстве, которая может соответствовать многим переменным и даже быть дискретной. Обе функции распределения нормированы на единицу. Фактически свободные энергии F_0 и F_1 выбраны так, что

$$\int f(x) dx = \int g(x) dx = 1. \quad (9.3)$$

Таким образом,

$$e^{-\beta F_1} = \frac{\int e^{-\beta(H_0+H_1)} dx}{\int e^{-\beta H_0} dx} = \langle e^{-\beta H_1} \rangle_0. \quad (9.4)$$

Величина F_1 , определенная выражением (9.4), может быть выражена через семинварианты Тилля

$$-\beta F_1 = \sum C_s \beta^s, \quad (9.5)$$

где

$$C_1 = \langle -H_1 \rangle_0,$$

$$C_2 = \frac{1}{2} (\langle H_1^2 \rangle_0 - \langle H_1 \rangle_0^2),$$

$$C_3 = \frac{1}{3!} \{ \langle -H_1^3 \rangle_0 - 3 \langle -H_1 \rangle_0 \langle H_1^2 \rangle_0 - 2 \langle H_1 \rangle_0^3 \} \text{ и т. д.}$$

Здесь

$$\langle H_1^s \rangle_0 = \frac{\int e^{-\beta H_0} H_1^s dx}{\int e^{-\beta H_0} dx}. \quad (9.6)$$

Неравенство Гиббса (9.1) дает

$$F_0 - \langle H_0 \rangle \geq \int (F - H) e^{\beta(F_0 - H_0)} dx, \quad (9.7)$$

или

$$\langle H_1 \rangle_0 \geq F_1. \quad (9.8)$$

Если записать это неравенство через семинварианты, то оно принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{2} (\langle H_1^2 \rangle_0 - \langle H_1 \rangle_0^2) &\geq \frac{\beta^2}{3!} \{ \langle H_1^3 \rangle_0 - 3 \langle H_1 \rangle_0 \langle H_1^2 \rangle_0 + 2 \langle H_1 \rangle_0^3 \} - \\ &- \frac{\beta^3}{4!} \{ \langle H_1^4 \rangle_0 - 4 \langle H_1 \rangle_0 \langle H_1^3 \rangle_0 - 3 \langle H_1^2 \rangle_0^2 + \\ &+ 12 \langle H_1 \rangle_0^2 \langle H_1^2 \rangle_0 - 6 \langle H_1 \rangle_0^4 \} + \dots \end{aligned} \quad (9.9)$$

Мы знаем, что неравенство Гиббса справедливо для любых функций распределения с одинаковой нормировкой. Поэтому его можно использовать и в том случае, если f и g поменять местами:

$$f = e^{\beta(F-H)}, \quad g = e^{\beta(F_0-H_0)}. \quad (9.10)$$

Теперь имеем

$$F_1 \geq \langle H_1 \rangle, \quad (9.11)$$

где

$$\langle H_1 \rangle = \frac{\int H_1 e^{-\beta H} dx}{\int e^{-\beta H} dx}. \quad (9.12)$$

Если H_0 и H_1 не имеют общих переменных (как, например, в случае кинетической и потенциальной энергий), последнее выражение

сводится к

$$\langle H_1 \rangle = \int H_1 e^{\beta(F_1 - H_1)} dx. \quad (9.13)$$

Используя (9.8) и (9.14), получаем [12]

$$\langle H_1 \rangle_0 \geq F_1 \geq \langle H_1 \rangle. \quad (9.14)$$

Наше рассмотрение можно непосредственно распространить и на квантовые системы. Для этой цели введем термодинамический потенциал Ω ¹⁾

$$e^{-\beta\Omega} = \text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (9.15)$$

и нормированную функцию распределения

$$f = e^{\beta(\Omega - H + \mu N)}. \quad (9.16)$$

Потенциал Ω формально разобьем на две части:

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1. \quad (9.17)$$

Позже будет показано, что Ω можно получить с помощью формулы

$$e^{-\beta\Omega} = \text{Sp } [e^{-\beta(H_0 - \mu N)} U(\beta)], \quad (9.18)$$

поэтому

$$e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} = \langle U(\beta) \rangle_0 =$$

$$= 1 + \sum \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle P [H_1(x_1) \dots H_1(x_n)] dx_1 \dots dx_n \rangle_0. \quad (9.19)$$

Здесь P — оператор хронологического упорядочения. Используя представление вторичного квантования (см. гл. 14 и 15) и записывая гамильтониан в виде

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum \varepsilon_r a_r^+ a_r, \\ H_1 &= \frac{1}{2V} \sum_{\substack{rs \\ r's'}} (rs | \phi | r's') a_r^+ a_s^+ a_s a_{r'}, \end{aligned} \quad (9.20)$$

находим

$$\begin{aligned} e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! (2V)^n} \sum_{i=1}^n \prod (r_i s_i | \phi | r'_i s'_i) \times \\ &\times \int_0^\beta \langle P [a_{r_1}^+(x_1) a_{s_1}^+(x_1) a_{s'_1}(x_1) a_{r'_1}(x_1) \dots] \rangle \prod dx_i. \end{aligned} \quad (9.21)$$

¹⁾ См. примечание на стр. 69. — *Прим. ред.*

Вводя средние

$$\langle H_1 \rangle_0 = \frac{\text{Sp } H_1 e^{-\beta(H_0 - \mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(H_0 - \mu N)}}, \quad (9.22)$$

$$\langle H_1 \rangle = \frac{\text{Sp } H_1 e^{-\beta(H - \mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N)}},$$

приходим к неравенству

$$\langle H_1 \rangle_0 \geq \Omega_1 \geq \langle H_1 \rangle. \quad (9.23)$$

В частности, если

$$\langle H_1 \rangle_0 = 0, \quad (9.24)$$

то

$$\Omega_D \geq \Omega, \quad (9.25)$$

где через Ω_D обозначен термодинамический потенциал, рассчитанный для диагонального гамильтониана. Этот результат известен как *неравенство Пайерлса* [13, 14]¹⁾.

ЗАДАЧИ

1. Применить неравенство

$$\int f(x) \ln f(x) dx \geq \int f(x) \ln g(x) dx$$

к функции

$$g(x) = \prod_i \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\lambda x_i^2)$$

и показать, что энтропия

$$S = -k \int f(x) \ln f(x) dx,$$

рассматриваемая как функция λ , максимальна, если

$$2\pi(x_i^2) = 1,$$

т. е. если справедлив закон равномерного распределения по степеням свободы.

2. Показать, что неприводимый ряд для неидеального газа удовлетворяет неравенству

$$\sum \frac{1}{k+1} \left(\frac{\beta_k}{\beta} \right) v^{-k} \leq \sum_k \frac{1}{k+1} \left(\frac{\partial \beta_k}{\partial \beta} \right) v^{-k},$$

где v — удельный объем.

§ 10[†]. Групповые разложения для бинарных смесей

Рассмотрим бинарную смесь, используя индекс 1 для обозначения растворителя, а индекс 2 — для обозначения растворенного газа. Большая статистическая сумма смеси имеет вид [15—17]

$$\Xi(T, V; z_1, z_2) = \sum_{N_1, N_2} Q_{N_1, N_2} z_1^{N_1} z_2^{N_2}, \quad (10.1)$$

¹⁾ Вариационные принципы для свободной энергии, в частности Н. Н. Боголюбова, см. в [21, § 20].— *Прим. ред.*

а статистическая сумма одного растворителя

$$\Xi_0(T, V; z_1, 0) = \sum_{N_1} Q_{N_1, 0} z_1^{N_1}. \quad (10.2)$$

Здесь

$$Q_{N_1, N_2} = \frac{1}{N_1! N_2!} \int e^{-\beta \Phi(N_1, N_2)} d\{N_1 + N_2\} \quad (10.3)$$

и $\{N\}$ обозначает координаты N частиц. Осмотическое давление π определяется как

$$\pi = kT \frac{\partial [\ln(\Xi/\Xi_0)]}{\partial V}. \quad (10.4)$$

Из (10.1) и (10.2) ясно, что отношение Ξ/Ξ_0 можно представить в форме разложения

$$\frac{\Xi}{\Xi_0} = \sum_{N_2} \frac{z_2^{*N_2}}{N_2!} \int e^{-\beta W(N_2)} d\{N_2\}, \quad (10.5)$$

$$= \sum_{N_2} \frac{z_2^{*N_2}}{N_2!} \int F\{N_2\} d\{N_2\}, \quad (10.6)$$

где $z_2^* = z_2/z_2^0$, а величина z_2^0/kTv_1 есть постоянная, входящая в закон Генри. Функция $F\{N_2\}$ представляет собой функцию распределения растворенных частиц в присутствии растворителя. Подставляя (10.6) в (10.4), в пределе бесконечного разбавления находим

$$\frac{\pi}{kT} = \sum b_l z_2^l, \quad (10.7)$$

где

$$b_l = \frac{1}{V l!} \int g_l\{l\} d\{l\} \quad (10.8)$$

и корреляционные функции $g_l\{l\}$ определяются из формулы

$$F_N\{N\} = \sum_{m_l} \prod_l g_l^{m_l}\{l\}, \quad (10.9)$$

в которой суммирование произведений производится по всем целым m_l , удовлетворяющим условию $N = \sum l m_l$. В частности,

$$g_2\{2\} = F\{2\} - F\{1\} F\{1\}, \quad (10.10)$$

$$g_3\{3\} = F\{3\} - \sum F\{1\} F\{2\} + 2F\{1\} F\{1\} F\{1\},$$

.....

Дифференцируя уравнение (10.7) по $c_2 = \langle N_2 \rangle / V$, находим

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T, v, z_1} = \sum_l l b_l z_2^l \left[\frac{\partial \ln z_2}{\partial c_2} \right]_{T, v, z_1}. \quad (10.11)$$

Вспомня, что величина $[\partial \langle N_2 \rangle / \partial \ln z_2]_{T, v}$ определяет флуктуацию $\langle N_2^2 \rangle - \langle N_2 \rangle^2$, получаем

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T, v, z_1} = \frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N_2^2 \rangle - \langle N_2 \rangle^2}. \quad (10.12)$$

С другой стороны, из условия нормировки функции $F\{N\}$ имеем

$$\int [F\{2\} - F\{1\}F\{1\}] d\{2\} = \langle N_2(N_2 - 1) \rangle - \langle N_2 \rangle^2. \quad (10.13)$$

Таким образом, приходим к соотношению

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T, v, z_1} = \frac{1}{1 + c_2 G_{22}}, \quad (10.14)$$

где

$$G_{22} = \frac{V}{\langle N_2 \rangle^2} \int [F\{2\} - F\{1\}F\{1\}] d\{2\}. \quad (10.15)$$

Функции распределения можно использовать для расчета других термодинамических величин. Например, можно показать, что химический потенциал растворителя при низкой молярной концентрации $x_2 = \langle N_2 \rangle / (\langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle)$ равен

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{kT} = \ln x_1 + f_2 x_2^2 + \dots, \quad (10.16)$$

где

$$f_2 = \frac{G_{11}^0 + G_{22}^0 - 2G_{12}^0}{2v_1^0}. \quad (10.17)$$

В этой формуле G_{ij} определены по аналогии с (10.15). Верхний индекс нуль обозначает предельное значение при исчезающе малой концентрации, величина \bar{v}_1^0 — парциальный объем растворителя. Первый член в правой части (10.16) отвечает *идеальному* (хаотическому) смешиванию. Второй член обусловлен взаимодействием и появляется в теории *регулярных смесей*.

Для полимерных смесей более удобны разложения по объемной концентрации

$$\phi = \frac{\bar{v}_2^0 c_2}{\bar{v}_1^0 c_1 + \bar{v}_2^0 c_2} \left[c_i = \frac{\langle N_i \rangle}{V} \right]. \quad (10.18)$$

Например, выражение, соответствующее в этом случае (10.16), имеет вид

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{kT} = -\frac{\phi}{N} + \frac{\phi^2}{N} \left(\frac{1}{2N^2} - 1 + \frac{1}{2} \frac{G_{22}^0}{N\bar{v}_1^0} \right) + O(\phi^3), \quad (10.19)$$

где $N = \bar{v}_2^0 / \bar{v}_1^0$.

Подобное выражение для химического потенциала было получено на основе решеточной модели. Характерной чертой выражения (10.19) является наличие величины N — отношения парциального молярного объема растворенного газа к парциальному молярному объему растворителя. Взаимодействие ϕ^2 было впервые экспериментально обнаружено Ван-Лааром.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что для двухкомпонентной системы, состоящей из N_1 молекул одного сорта и N_2 молекул другого сорта, уравнение состояния приближенно имеет вид

$$\frac{pV}{(N_1 + N_2)kT} = 1 + \frac{1}{V} (x_1^2 b_{11} + 2x_1 x_2 b_{12} + x_2^2 b_{22}),$$

где $x_i = N_i / (N_1 + N_2)$ и b_{ij} — вторые вириальные коэффициенты для пар молекул i и j .

2. Вычислить второй вириальный коэффициент для системы с межмолекулярным взаимодействием в виде прямоугольной потенциальной ямы

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < a, \\ -\phi_0, & a \leq r \leq b, \\ 0, & r > b. \end{cases}$$

3. Показать, что второй и третий вириальные коэффициенты для газа жестких сфер равны:

а) в двумерной системе

$$B = \frac{\pi}{2} a^2, \quad C = B^2 \left(\frac{4}{3} - \frac{\sqrt{3}}{\pi} \right);$$

б) в трехмерной системе

$$B = \frac{2}{3} \pi a^3, \quad C = \frac{5}{8} B^2.$$

4. Используя преобразование Фурье для суммирования ряда

$$\phi_{\text{эфф}} = \phi(r_{12}) - \beta n \int \phi_{13} \phi_{32} dr_3 + (\beta n)^2 \int \phi_{13} \phi_{34} \phi_{42} dr_3 dr_4 - \dots,$$

вывести формулу

$$\phi_{\text{эфф}} = \frac{e^2}{r} e^{-\kappa r}$$

для $\phi = e^2/r$.

5. Решить уравнение Пуассона — Больцмана

$$\Delta \phi = -4\pi e^2 [\delta(r) - n_0 e^{-\phi_{\text{эфф}}/kT}],$$

разлагая эффективный потенциал $\phi_{\text{эфф}}$ следующим образом:

$$\phi_{\text{эфф}} = \phi_0 + n\phi_1 + n^2\phi_2.$$

6. Получить следующую форму неравенства Коши — Шварца:

$$\ln \text{Sp} (e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}) \leq \frac{1}{2} \ln (\text{Sp} e^{-2\beta H_0}) + \frac{1}{2} \ln (\text{Sp} e^{-2\beta H_1}).$$

7†. Исследовать неравенство

$$\text{Sp} e^{-\beta(H_0+H_1)} \leq \text{Sp} (e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}),$$

в котором H_0 и H_1 — операторы.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ursell H. D.*, Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 685 (1927).
Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 5, 67 (1937).
Salpeter E. E., Ann. Phys., 5, 183 (1958).
Green M. S., Journ. Math. Phys., 1, 391 (1960).
DeDominicis C., Journ. Math. Phys., 3, 983 (1962); 4, 255 (1963).
 The Equilibrium Theory of Classical Fluids, eds. H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, New York, 1964.
Hill T. L., Statistical Mechanics, New York, 1956. (Имеется перевод: Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Guggenheim E. A.*, Journ. Chem. Phys., 13, 253 (1945).
2. *Isihara A.*, Journ. Chem. Phys., 19, 397 (1951).
3. *Isihara A.*, *Hayashida T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 6, 40, 46 (1951).
4. *Beth E.*, *Uhlenbeck G. E.*, Physica, 4, 915 (1937).
5. *Mayer J. E.*, *Mayer M. G.*, Statistical Mechanics, New York, 1940. (Имеется перевод: Дж. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
6. *Husimi K.*, Journ. Chem. Phys., 18, 682 (1950).
7. *Mayer J. H.*, *Montroll E. W.*, Journ. Chem. Phys., 9, 626 (1941).
8. *Yang C. N.*, *Lee T. D.*, Phys. Rev., 87, 404, 410 (1952).
9. *Habgood H. W.*, *Schneider W. G.*, Can. Journ. Chem., 32, 98 (1954).
10. *Isihara A.*, Journ. Chem. Phys., 38, 2437 (1963); Physica, 30, 265 (1964).
11. *Johnston D. R.*, *Oudeman G. J.*, *Cole R. H.*, Journ. Chem. Phys., 33, 1310 (1960).
12. *Isihara A.*, Journ. Phys. A (Proc. Phys. Soc.) Ser. 2, 1, 539 (1968).
13. *Girardeau M. D.*, Journ. Chem. Phys., 41, 2945 (1964).
14. *Griffith R. B.*, Journ. Math. Phys., 5, 1215 (1964).
15. *McMillan W. G.*, *Mayer J. E.*, Journ. Chem. Phys., 13, 276 (1945).
16. *Kirkwood J. G.*, *Buff F. P.*, Journ. Chem. Phys., 19, 774 (1951).
17. *Isihara A.*, *Guth E.*, Adv. Polymer. Sci., 5, 233 (1967).
- 18*. *Зубарев Д. Н.*, ДАН СССР, 118, 903 (1958).
- 19*. *Kubo R.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, 1100 (1962).
- 20*. *Уленбек Дж.*, *Форд Дж.*, Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.
- 21*. *Тябликов С. В.*, Методы квантовой теории магнетизма, М., 1965.

ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В зависимости от характера рассматриваемых задач в статистической механике используются различные виды функций распределения. В этой главе нас будут преимущественно интересовать пространственные функции распределения классических систем. Эти функции распределения вводятся для описания как равновесных, так и неравновесных явлений.

Замечательные успехи в теории функций распределения классических систем были достигнуты около 1946 г. благодаря работам Боголюбова [4], Борна и Грина, Кирквуда [1], Ивона и других исследователей [2, 3, 5—7]. Следуя этим авторам, рассмотрим сначала тот случай, когда функции распределения зависят от времени. Затем, используя парную функцию распределения, дадим трактовку явлений рассеяния в жидкостях и газах. Далее будут изложены методы вычисления парной функции распределения для равновесных жидкостей. Квантовым функциям распределения посвящена гл. 11.

§ 1. Приведенное уравнение Лиувилля и уравнение Больцмана

Для газа (или жидкости), состоящего из N молекул, помещенных в объем V , введем величину $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$, представляющую вероятность найти динамические переменные молекул в области $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ вблизи значений координат $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ и импульсов $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$. Полная функция распределения $f^{(N)}$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (2.1.7). Предполагается, что система описывается гамильтонианом (3.3.1). Таким образом,

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f^{(N)} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \mathbf{F}_i f^{(N)} \right) = 0, \quad (1.1)$$

где \mathbf{F}_i — сила, действующая на i -ю частицу.

Определим приведенные функции распределения $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)$ соотношением

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) = \frac{1}{(N-l)!} \int f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \quad (1.2)$$

и приведенные l -частичные функции распределения в координатном пространстве соотношением

$$\rho_l(\mathbf{r}^l; t) = \int f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) d\mathbf{p}^l. \quad (1.3)$$

В частности, $f^{(0)} = 1$, а ρ_1 является плотностью числа частиц. Нормировка функций распределения выбрана следующим образом:

$$\int f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = N!,$$

$$\int f^{(l)} d\mathbf{r}^l d\mathbf{p}^l = N(N-1) \dots (N-l+1). \quad (1.4)$$

Такую нормировку можно понять, если вспомнить, что функция распределения $f^{(l)}$ не содержит никакой информации о том, какие именно l частиц из данных N она описывает. Поэтому если проинтегрировать $f^{(l)}$ по всему l -частичному фазовому пространству, то должна получиться величина $N(N-1) \dots (N-l+1)$, представляющая собой число способов выбора l частиц из N неразличимых частиц. Из соотношений (1.4) следует, что

$$\int f^{(l+1)} d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} = (N-l) f^{(l)}. \quad (1.5)$$

При интегрировании функций $f^{(l)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$ и $f^{(l)}(\mathbf{r} - [1/m] \mathbf{p} dt, \mathbf{p}; t - dt)$ по пространству импульсов получается одна и та же функция ρ_l . Пользуясь этим свойством, можно вывести уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \sum_{i=1}^l \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot (\rho_l \mathbf{u}_i^{(l)}) = 0, \quad (1.6)$$

где $\partial/\partial \mathbf{r}_i = \text{grad}$, а $\mathbf{u}_i^{(l)}$ — средняя скорость:

$$\mathbf{u}_i^{(l)} = \frac{1}{\rho_l} \int f^{(l)} \frac{\mathbf{p}_i}{m} d\mathbf{p}^l. \quad (1.7)$$

Дифференциальное уравнение для $f^{(l)}$ можно вывести, принимая во внимание ускорение молекул, вызванное их взаимодействием. Предполагая, что межмолекулярный потенциал зависит лишь от относительных расстояний, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(l)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^l \frac{\partial f^{(l)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial f^{(l)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \\ = \int \int \sum_{i=1}^l \frac{\partial \phi_{i, l+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial f^{(l+1)}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Это уравнение получено путем интегрирования по координатам и импульсам $N-l$ частиц уравнения Лиувилля для $f^{(N)}$. Левая

часть (1.8) определяет изменение $f^{(l)}$ в фазовом пространстве l молекул. Правая часть описывает изменение $f^{(l)}$, обусловленное взаимодействием l частиц с остальными частицами всей системы, и называется *столкновительным членом*. Наличие этого члена показывает, что $f^{(l)}$ в отличие от $f^{(N)}$ не удовлетворяет уравнению, подобному уравнению Лиувилля.

В соответствии с уравнением (1.8) в правую часть дифференциального уравнения для $f^{(1)}$ входит $f^{(2)}$, в свою очередь уравнение для $f^{(2)}$ зависит от $f^{(3)}$ и т. д. Таким образом, мы имеем цепочку уравнений, которая после работ Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда и Ивона получила название цепочки (или иерархии) уравнений ББГКИ. Функцию $f^{(1)}$ можно определить лишь в том случае, если цепочка будет где-то оборвана.

Рассмотрим с этой целью разреженный газ, в котором можно пренебречь взаимодействиями с третьей частицей в дифференциальном уравнении для $f^{(2)}$. Вводя относительную координату $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ и предполагая, что $f^{(2)}$ не зависит от времени явно ¹⁾, из уравнения (1.8) получим

$$\left(\frac{\mathbf{p}_2}{m} - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \right) \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_1} \right). \quad (1.9)$$

Эту приближенную формулу можно подставить в правую часть уравнения (1.8) для $f^{(1)}$. Тогда получим

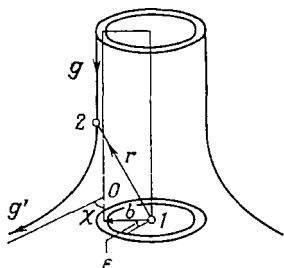
$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{p}_1} = \\ = \iint \left[-\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_2} + \left(\frac{\mathbf{p}_2}{m} - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \right) \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}} \right] d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где в левую часть добавлен член, соответствующий внешней силе \mathbf{F} . Если воспользоваться теоремой Гаусса, то первый член в правой части обращается в нуль, а второй член может быть преобразован следующим образом.

Поскольку потенциал является функцией абсолютных величин относительных расстояний, двухчастичное столкновение происходит в плоскости. Обращаясь к фиг. 6.1, рассмотрим столкновение, при котором молекула 2 налетает на молекулу 1 с относительной скоростью $\mathbf{g} = (\mathbf{p}_2/m) - (\mathbf{p}_1/m)$, изменяет направление движения после столкновения на угол χ и приобретает относительную скорость \mathbf{g}' . Обозначим абсолютную величину \mathbf{g} через $|\mathbf{g}| = g$. Точка O на фиг. 6.1 является точкой максимального сближения. Обозначим через \mathbf{b} вектор, проведенный перпендикулярно асим-

¹⁾ В более строгой формулировке это предположение означает, что $f^{(2)}$ зависит от времени через $f^{(1)}$. Подробности можно найти в работах [4, 28]. — *Прим. перев.* (См. также приложения II и III. — *Прим. ред.*)

потоке из точки, в которой находится частица 1¹⁾. Интегрирование по переменным молекулы 2, содержащееся в правой части (1.10), можно сначала осуществить вдоль траектории частицы 2, а затем по всем значениям \mathbf{b} . Объемный интеграл от градиента функции $f^{(2)}$ можно преобразовать в поверхностный, поскольку \mathbf{g} — вектор,



Фиг. 6.1. Двухчастичное столкновение.

касательный к траектории. Таким образом, второй интеграл в правой части (1.10) преобразуется к виду

$$\int \int [f^{(2)}(+)-f^{(2)}(-)] g db dp_2,$$

где знаки плюс и минус отвечают соответственно переменным после ($\mathbf{r} \cdot \mathbf{g} > 0$) и до ($\mathbf{r} \cdot \mathbf{g} < 0$) столкновения. Для больших относительных расстояний заменим $f^{(2)}$ произведением функций $f^{(1)}$ ²⁾. Тогда получим уравнение

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial r} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial p_1} = \int \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) g db dp_2, \quad (1.11)$$

в котором штрихи у функций означают, что их аргументы берутся после столкновения, и в котором функция $f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t)$ для $i = 1, 2$ записана как $f_i^{(1)}$. Хотя первоначально уравнение Больцмана было выведено для функции распределения по скоростям, (1.11) также можно назвать уравнением Больцмана. Изложенный вывод уравнения Больцмана является нестрогим. Поэтому были разработаны более строгие теории этого уравнения³⁾. Как и в гл. 1, условие детального баланса

$$f_1' f_2' = f_1 f_2 \quad (1.12)$$

приводит к равновесному распределению.

Важно подчеркнуть, что в вышеприведенном выводе уравнения Больцмана интегрирование вдоль траектории осуществля-

¹⁾ Абсолютная величина вектора \mathbf{b} называется прицельным расстоянием.— *Прим. перев.*

²⁾ Это предположение соответствует известной гипотезе Больцмана о молекулярном хаосе.— *Прим. перев.*

³⁾ См. [4. 28].— *Прим. ред.*

лось в специально выбранном направлении таким образом, что функции f'_1 и f'_2 соответствовали значениям переменных после столкновения. Таким выбором интегрирования мы ввели *направление времени* и тем самым необратимость ¹⁾. Другие введенные упрощения, такие, как малая плотность и отсутствие тройных столкновений, не приводят сами по себе к необратимости.

§ 2. Тензор напряжений неравновесного газа или жидкости

Среднее значение некоторой функции $G(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ может быть выражено через функцию $f^{(N)}$:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N!} \int f^{(N)} G \, d\mathbf{r}^N \, d\mathbf{p}^N. \quad (2.1)$$

Вообще говоря, среднее в левой части зависит от времени. Его изменение во времени описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle G \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{N!} \int \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t_i} G \, d\mathbf{r}^N \, d\mathbf{p}^N = \\ &= -\frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int G \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f^{(N)} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \mathbf{F}_i f^{(N)} \right) d\mathbf{r}^N \, d\mathbf{p}^N. \end{aligned}$$

С помощью теоремы Гаусса это уравнение можно привести к виду

$$\frac{\partial \langle G \rangle}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} G + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} G \right\rangle. \quad (2.2)$$

Например, если в качестве G выбрать $\rho = \sum_i m \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$, то приходим к уравнению непрерывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{u} &= 0, \\ \rho \mathbf{u} &= \left\langle \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Такое же уравнение непрерывности получается из (1.6) для $l = 1$.

Во многих случаях значительно удобнее вместо $f^{(N)}$ использовать приведенные функции распределения. В этом и следующем параграфах будет показано, что уравнение (1.8) чрезвычайно полезно для нахождения различных выражений для средних значений физических величин, связанных с $f^{(l)}$.

Исходя из уравнения (1.8), выведем макроскопическое уравнение движения жидкости или газа. Для $l = 1$ имеем

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\mathbf{p}_1}{m} = \int \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_1} \, d\mathbf{r}_2 \, d\mathbf{p}_2. \quad (2.4)$$

¹⁾ Другой выбор направления времени привел бы к неверному знаку перед интегралом столкновений [26].— *Прим. перев.*

Умножая (2.4) на вектор $\mathbf{p}_1/m = \mathbf{v}_1$, интегрируя по \mathbf{p}_1 и используя теорему Гаусса, находим

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \int f^{(1)} \mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1 d\mathbf{p}_1 = -\frac{1}{m} \int \rho_2 \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_2 \quad (\phi \equiv \phi_{12}). \quad (2.5)$$

Аналогично этому умноженное на \mathbf{u} уравнение (1.6) для $l = 1$ [или уравнение (2.3)] дает

$$\mathbf{u} \frac{\partial n}{\partial t} - n\mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \mathbf{u} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot (n\mathbf{u}\mathbf{u}) = 0. \quad (2.6)$$

Введем относительную координату $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ и координату центра масс $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ и разложим $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в ряд

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1 + (\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)) = \\ &= \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + (\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь можно пренебречь высшими членами, поскольку ρ_2 медленно изменяется при изменении \mathbf{r}_1 . Первый член $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ в уравнении (2.7) не дает вклада в интеграл в правой части (2.5). Используя второй член и вычитая (2.6) из (2.5), получаем следующее макроскопическое уравнение движения:

$$m\mathbf{u} \frac{d}{dt} \mathbf{u} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \quad (2.8)$$

где

$$-\boldsymbol{\sigma} = m \int f^{(1)} (\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1 - \mathbf{u}\mathbf{u}) d\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r} \rho_2 \phi'(r) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

— тензор напряжений. Позже мы введем аналогичное уравнение для равновесных систем.

Чтобы продвинуться дальше, необходимо уметь определить $f^{(1)}$ и ρ_2 для неравновесных систем. Однако уравнение (1.8) в том виде, в котором оно записано, бесполезно для этой цели; его необходимо замкнуть, выразив правую часть через $f^{(1)}$. Уравнение Больцмана (1.11) замкнуто, но основано на нескольких допущениях. В следующем параграфе мы получим другое уравнение, которое, как выяснится, лучше, чем уравнение Больцмана, описывает плотные газы или жидкости.

§ 3. Коэффициент вязкости жидкостей и газов

Изучим уравнение для $f^{(1)}$. Правую часть (2.4) можно записать в виде

$$\begin{aligned} - \int \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \cdot \int \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_1} f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 = \\ &= m \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \cdot \langle \mathbf{X} \rangle f^{(1)}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где $m \langle X \rangle$ — средняя сила межмолекулярного взаимодействия, действующая на произвольную частицу системы.

Если в жидкости движется броуновская частица, то ее движение описывается известным уравнением Ланжевена

$$\dot{\mathbf{p}} = -\zeta \left(\frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u} \right) + m\mathbf{K}, \quad (3.2)$$

где ζ — коэффициент трения, а $m\mathbf{K}$ — специально введенная случайная тепловая сила. Для сферической частицы радиусом a , движущейся в жидкости с вязкостью η , в соответствии с законом Стокса $\zeta = 6\pi\eta a$.

Будем считать, что средняя сила $\langle X \rangle$ уравновешивается силой в правой части (3.2), и поэтому [8]

$$m \langle X \rangle f^{(1)} = -\zeta (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f^{(1)} + m\mathbf{K}f^{(1)}, \quad (3.3)$$

где $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. Случайная сила $m\mathbf{K}$ введена таким образом, что фазовая точка входит и выходит из интервала $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$. Фактически такой процесс вызывает своего рода диффузию в импульсном пространстве. Поэтому заменим $\mathbf{K}f^{(1)}$ величиной $-D\partial f^{(1)}/\partial \mathbf{p}$, где D — эффективный коэффициент диффузии. Его можно найти из условия равенства нулю обеих частей (3.3) в состоянии равновесия. Так как равновесная функция распределения имеет вид $\exp[-(\mathbf{p} - m\mathbf{u})^2/2mkT]$, то $D = kT\zeta/m$ и

$$m \langle X \rangle f^{(1)} = -\zeta \left[(\mathbf{v} - \mathbf{u}) f^{(1)} + kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f^{(1)} \right]. \quad (3.4)$$

Это обобщенное уравнение баланса сил.

Теперь, используя (3.4), получаем замкнутое уравнение для определения $f^{(1)}$:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)} = \zeta \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left[(\mathbf{v} - \mathbf{u}) f^{(1)} + kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f^{(1)} \right]. \quad (3.5)$$

Кирквуд [8] вывел уравнение (3.4) более строго и получил уравнение с микроскопическим выражением для коэффициента трения.

Уравнение, подобное (3.5), можно вывести и для $f^{(2)}$:

$$\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{i=1}^2 \zeta \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \left[(\mathbf{v}_i - \mathbf{u}) f^{(2)} + kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} f^{(2)} \right]. \quad (3.6)$$

Вскоре мы воспользуемся этим уравнением.

Умножая обе части (3.5) на тензор $(\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u})$, интегрируя по импульсному пространству и используя теорему Грина, получаем формулу, связывающую кинетическую часть тензора напряжений (2.9) с коэффициентом трения ζ . Сохраняя в ней члены до

первого порядка по градиенту скорости, имеем

$$m \int f^{(1)} (\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1 - \mathbf{u} \mathbf{u}) d\mathbf{p}_1 = nkT \mathbf{1} - \frac{nmkT}{\zeta} \left[\dot{\mathbf{s}} - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right) \mathbf{1} \right], \quad (3.7)$$

где $\mathbf{1}$ — единичный тензор, $\dot{\mathbf{s}}$ — симметризованный тензор скорости деформации. Его компоненты имеют вид

$$\dot{s}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad i, j = x, y, z. \quad (3.8)$$

С другой стороны, в вязких жидкостях и газах тензор напряжений σ может быть выражен через коэффициенты сдвиговой вязкости η и объемной вязкости κ :

$$\sigma = - \left[p + \left(\frac{2\eta}{3} - \kappa \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right] \mathbf{1} + 2\eta \dot{\mathbf{s}}, \quad (3.9)$$

здесь p — равновесное давление и $\mathbf{1}$ — единичный тензор.

Сравнивая члены в правой части (3.7) с соответствующими членами в уравнении (3.9), получаем следующий вклад импульсной части в коэффициент вязкости:

$$\eta_0 = \frac{nmkT}{2\zeta}. \quad (3.10)$$

Для вычисления вклада η_1 межмолекулярных сил в коэффициент вязкости разложим парную корреляционную функцию (радиальную функцию распределения) $g(\mathbf{r})$ с точностью до первого порядка по скоростям деформации и изменения объема:

$$g(\mathbf{r}) = g_0^{(2)}(r) \left\{ \left[1 + \frac{\zeta}{2kT} \left(\frac{\mathbf{r}_{12} \cdot \dot{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{12}^2} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{u} \right) \right] \Psi_2(r_{12}) + \frac{\zeta}{6kT} (\operatorname{div} \mathbf{u}) \Psi_1(r_{12}) \right\},$$

$$g(r) = \frac{\rho_2(r)}{n^2}, \quad (3.11)$$

где $g_0^{(2)}$ — равновесная радиальная функция распределения, Ψ_i — пока неизвестные функции. Отметим, что правая часть линейна относительно $\dot{\mathbf{s}}$ и $\operatorname{div} \mathbf{u}$ и не зависит от выбора координатной системы.

Пользуясь уравнениями (3.11) и (3.6), можно получить дифференциальные уравнения для нахождения неизвестных функ-

ций Ψ_i :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 g_0^{(2)} \frac{d\Psi_2}{dr} \right) - 6g_0^{(2)} \Psi_2 &= r^3 \frac{dg_0^{(2)}}{dr}, \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 g_0^{(2)} \frac{d\Psi_1}{dr} \right) &= r^3 \frac{dg_0^{(2)}}{dr} - 3r^2 \frac{dg_0^{(2)}}{d \ln n}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Решения этих уравнений должны удовлетворять граничному условию обращения в нуль на бесконечности дополнительного относительного потока и требованию нормального поведения парной функции распределения. Кинетические коэффициенты, обусловленные взаимодействием, можно получить с помощью функций Ψ_i :

$$\begin{aligned} \eta &\approx \eta_1 = \frac{\pi \xi n^2}{15kT} \int r^3 \frac{d\phi}{dr} \Psi_2(r) g_0^{(2)}(r) dr, \\ \kappa &= \frac{\pi \xi n^2}{9kT} \int r^3 \frac{d\phi}{dr} \Psi_1(r) g_0^{(2)}(r) dr, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где κ — объемная вязкость.

Полный коэффициент сдвиговой вязкости равен

$$\eta = \eta_0 + \eta_1. \quad (3.14)$$

Изложенные результаты принадлежат Кирквуду, Баффу и Грину [8]. Эти авторы, используя приближенное выражение для $g_0^{(2)}$, вычислили сдвиговую вязкость аргона в точке кипения и получили для нее значение $0,73 \cdot 10^{-3}$ П, которое по порядку величины совпадает с экспериментальным значением $2,39 \cdot 10^{-3}$ П. Аналогично можно вычислить коэффициент теплопроводности ¹⁾.

§ 4. Плазма

До сих пор мы рассматривали только незаряженные частицы. Если система состоит из заряженных частиц в электромагнитном поле и находится в кубическом объеме V , то полный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = K + \Phi + H_f. \quad (4.1)$$

Здесь K — кинетическая энергия, Φ — кулоновское взаимодействие и H_f — гамильтониан электромагнитных полей. Поскольку граничными условиями допускается существование лишь стоячих волн, электромагнитным полям соответствует бесконечный набор

¹⁾ Изложенная здесь кинетическая теория жидкости основана на уравнении Ланжевена (3.2) и уравнении Фоккера — Плана (3.5), которые хорошо описывают движение тяжелой примеси в жидкости, но не дают удовлетворительного описания молекулярного движения самой жидкости. В настоящее время для вычисления кинетических коэффициентов жидкостей предпочитают использовать кинетическое уравнение Райса — Олнетта, представляющее собой суперпозицию уравнений Больцмана и Фоккера — Плана. Подробнее этот вопрос рассмотрен в книге [27, гл. 6]. — *Прим. ред.*

гармонических осцилляторов. Имеем

$$\begin{aligned}
 K &= \sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i \right)^2, \\
 \Phi &= \sum_{i < j} \phi(r_{ij}), \\
 H_f &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda}^2), \\
 \omega_{\lambda}^2 &= c^2 k_{\lambda}^2, \quad \mathbf{k}_{\lambda} = \frac{2\pi}{V^{1/3}} \mathbf{n}, \\
 \mathbf{n} &= (n_1, n_2, n_3) \quad (\text{целые числа}).
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

В выражении для кинетической энергии \mathbf{A}_i представляет собой вектор-потенциал, действующий на i -ю частицу с массой m_i .

Функция распределения всей системы удовлетворяет уравнению Лиувилля. Функция распределения одной заряженной частицы получается путем интегрирования полной функции распределения по переменным всех полей и остальных частиц. Интереснее рассматривать результирующую одночастичную функцию в пространстве скоростей, а не импульсов. Чтобы осуществить преобразование от последнего к первому, следует использовать соотношение между импульсом \mathbf{p}_i и скоростью \mathbf{v}_i

$$m_i \mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i, \tag{4.3}$$

где вектор-потенциал \mathbf{A}_i складывается, вообще говоря, из двух членов, один из которых описывает внешнее поле, а другой — внутренние электромагнитные поля:

$$\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_i^e + \sum_{\lambda} q_{\lambda}(t) \mathbf{A}_{\lambda}(\mathbf{r}_i). \tag{4.4}$$

Используя (4.3) и (4.4), получаем дифференциальное уравнение для одночастичной функции распределения $f^{(1)}$:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{v}} = \frac{1}{m} f^{(1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle, \tag{4.5}$$

где \mathbf{F} — сила Лоренца:

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \tag{4.6}$$

и

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Здесь \mathbf{E} и \mathbf{H} — электрическое и магнитное поля, а средняя сила $\langle -\partial \phi / \partial \mathbf{r} \rangle$, определяемая как

$$\left\langle \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle = \frac{1}{f^{(1)}} \int \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} f^{(2)} d\mathbf{v}_2 d\mathbf{r}_2, \tag{4.7}$$

может не зависеть от \mathbf{v} . В этом случае уравнение (4.5) можно упростить:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{v}} = 0, \quad (4.8)$$

Это уравнение справедливо в тех случаях, когда парную функцию распределения $f^{(2)}$ можно представить в виде произведения функции от скоростей и от координат по отдельности или когда она является произведением одночастичных функций ¹⁾.

§ 5. Вириальное уравнение состояния

Будем исходить из равновесной функции распределения $f^{(N)}$, определяемой соотношением

$$Z_N f^{(N)} = e^{-\beta H}, \quad (5.1)$$

где Z_N — статистическая сумма N -частичной системы. Если гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}), \quad (5.2)$$

то в (5.1) можно выполнить интегрирование по импульсам и получить

$$Q_N \rho_N^{(N)} = e^{-\beta \Phi}, \quad (5.3)$$

где Q_N — конфигурационный интеграл (5.1.1). Дальнейшее интегрирование $\rho_N^{(N)}$ по координатному пространству дает приведенные l -частичные функции распределения

$$\rho_l^{(N)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q_N (N-l)!} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \prod_{i=l+1}^N d\mathbf{r}_i. \quad (5.4)$$

В частности, парная функция распределения равна

$$\rho_2^{(N)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q_N (N-2)!} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \prod_{i=3}^N d\mathbf{r}_i. \quad (5.5)$$

Используя эти функции распределения, мы можем вычислить средние значения любых функций, определенных в фазовом пространстве. Если усреднению подвергается функция от координат, вместо $f^{(N)}$ можно использовать $\rho^{(N)}$. В частности, если усредняемая функция зависит лишь от координат небольшого числа молекул, можно пользоваться выражением (5.4). Различие между $f_2^{(N)}$

¹⁾ Уравнение (4.8) носит название уравнения Власова с самосогласованным полем. Оно справедливо на малых временах для описания бесстолкновительных режимов.— *Прим. перев.*

и $\rho^{(N)}$ аналогично различно между статистической суммой и конфигурационным интегралом.

В гл. 2 были приведены формулы статистической механики для энтропии и свободной и внутренней энергий. Внутреннюю энергию (3.2.4) можно представить в виде

$$\frac{U}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2nkT} \int \phi(r) \rho_2(r) 4\pi r^2 dr, \quad (5.6)$$

где полная потенциальная энергия является суммой парных потенциалов, как и в формуле (5.2).

Путем дифференцирования по объему из этого выражения можно получить уравнение состояния. Другой способ состоит в использовании формулы $p = kT \partial (\ln Q_N) / \partial V$ и выражений (5.3) и (5.5). При выполнении дифференцирования по объему введем безразмерные переменные x_i , которые выбраны так, что координаты частиц r_i связаны с объемом соотношением $r_i = x_i V^{1/3}$. Тогда получаем

$$pV = NkT - \frac{V}{6} \int \rho_2(r) r \frac{\partial \phi}{\partial r} 4\pi r^2 dr. \quad (5.7)$$

Это уравнение называется *вириальным уравнением состояния* вследствие того, что его можно вывести из теоремы Клаузиуса о вириале. Индекс N у парной функции распределения, обозначающий канонический ансамбль, в уравнениях (5.6) и (5.7) опущен. Фактически эти уравнения, справедливые для парной функции распределения $\rho_2(r)$, можно получить с помощью большого канонического ансамбля. По определению

$$\int \rho_2(r) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2} z^N \frac{z^N}{(N-2)!} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \prod_{i=3}^N dr_i, \quad (5.8)$$

где $\Xi = \sum_N z^N Q_N$ — большая статистическая сумма. Парная функция распределения нормирована следующим образом:

$$\int \rho_2(r) dr = N(N-1). \quad (5.9)$$

Гамильтониан вида (5.2) можно записать в форме

$$H = H_0 + \xi H_1, \quad (5.10)$$

где ξ — параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия. Если парную функцию распределения, отвечающую такому гамильтониану, обозначить через $\rho_2(r, \xi)$, то можно показать, что давление p определяется уравнением

$$p - p_0 = -\frac{1}{2} \int_0^1 d\xi \int \phi(r) \rho_2(r, \xi) dr, \quad (5.11)$$

в котором через p_0 обозначено давление, соответствующее гамильтониану H_0 .

Вследствие этих соотношений парная функция распределения играет чрезвычайно важную роль в теории жидкостей и газов. Уравнение (5.11) можно также использовать при вычислении давления для квантовомеханических систем.

Формулы, подобные (5.6) и (5.8), можно вывести и для поверхностных величин. Например, внутренняя энергия единицы поверхности приближенно имеет вид

$$u = -\frac{1}{2} \pi \int_0^{\infty} r^3 \phi(r) \rho_2(r) dr. \quad (5.12)$$

Поверхностное натяжение γ равно

$$\gamma = \frac{1}{8} \pi \int_0^{\infty} r^4 \phi'(r) \rho_2(r) dr, \quad (5.13)$$

где через $\phi'(r)$ обозначена производная от $\phi(r)$.

§ 6. Определение структуры жидкости или газа

Структуру жидкостей или газов определяют по рассеянию рентгеновских лучей. Как известно, в структурном отношении жидкости ближе к кристаллам, чем к газам. В особенности это справедливо вблизи точки плавления. Поскольку картина рассеяния рентгеновских лучей определяется интерференцией, парная функция распределения играет важную роль при расчете интенсивности рассеянных лучей.

Формула Томсона для рассеяния от одного электрона с зарядом e и массой m

$$I_e = I_0 \frac{1}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (6.1)$$

определяет интенсивность на расстоянии R волны, рассеянной под углом θ , если падающая волна имеет интенсивность I_0 . Рассеяние рентгеновских лучей жидкостью определяется интерференцией волн, рассеянных внутриатомными и межатомными электронами. Первый эффект может быть выражен через так называемый атомный структурный фактор f , который протабулирован для многих атомов. Второй эффект зависит от парной функции распределения. Сочетание двух этих эффектов приводит к следующему выражению для интенсивности рассеянной волны:

$$I = N I_0 f^2 (1 + i(s)), \quad (6.2)$$

где N — полное число частиц, а функция $i(s)$ определяется соотношением

$$i(s) = \frac{1}{n} \int [\rho_2(r) - n^2] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr. \quad (6.3)$$

Здесь через n обозначена плотность числа частиц и

$$s = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda},$$

где λ — длина волны. Удобно ввести радиальную функцию распределения $g(r)$, определяемую следующим образом:

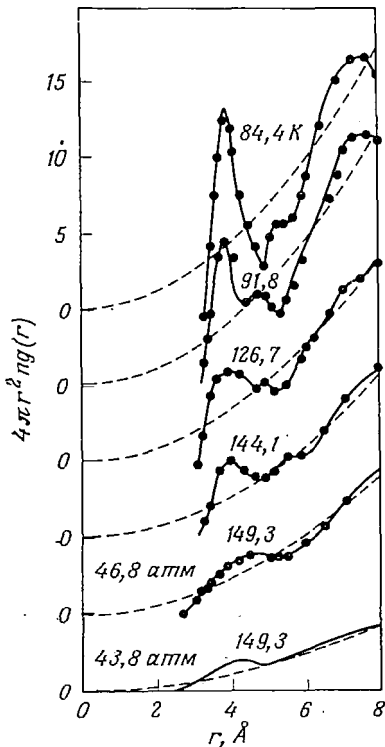
$$\rho_2 = n^2 g(r). \quad (6.4)$$

Тогда соотношение (6.3) примет вид

$$i(s) = n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr. \quad (6.5)$$

Объединяя (6.2) и (6.5), можно выразить интенсивность рассеянной волны через радиальную функцию распределения. Фактически структура жидкости определяется через интенсивность рассеянной волны с помощью обратного преобразования Фурье:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{nr} \int_0^{\infty} si(s) \sin sr ds. \quad (6.6)$$



Фиг. 6.2. Радиальные функции распределения для аргона, полученные Гигричем [9, 10].

На фиг. 6.2 показана зависимость функции $4\pi r^2 n g(r)$ от r для аргона при различных температурах [9, 10]. Величина $4\pi r^2 n g(r)$ представляет собой число частиц в сферической оболочке, имеющей единичную толщину и радиус r . Видно, что первый максимум становится выше при низких температурах. Аппроксимируя его гауссовой функцией, можно рассчитать число «ближайших соседей». При температуре 84,4 К это число лежит между 10,2

и 10,9. Такой результат означает, что структура жидкого аргона занимает промежуточное положение между гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками [9]¹⁾.

§ 7. Критическая опалесценция

В качестве другого примера использования парной функции распределения рассмотрим *критическую опалесценцию*. Обычно свет слабо рассеивается на газе, однако вблизи критической точки рассеяние становится значительным из-за больших флуктуаций плотности. Связь между флуктуациями и интенсивностью рассеянного света была впервые выяснена Орнштейном и Цернике [14].

Рассмотрим внутри газа или жидкости небольшой объем V_1 , содержащий N_1 молекул. Можно выразить N_1 через функцию $\Delta(\mathbf{r})$, равную единице, когда \mathbf{r} лежит в V_1 , и нулю, когда \mathbf{r} находится вне V_1 . Поскольку любая из N молекул может попасть в объем V_1 , имеем

$$N_1 = \sum_{i=1}^N \Delta(\mathbf{r}_i), \quad \Delta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \text{ в } V_1, \\ 0 & \mathbf{r} \text{ вне } V_1. \end{cases} \quad (7.1)$$

Усредняя, получаем

$$\langle N_1 \rangle = nV_1 \quad (7.2)$$

и

$$\langle N_1^2 \rangle = \int_{V_1} \rho_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int_{V_1} \int_{V_1} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7.3)$$

Флуктуация числа молекул выражается формулой

$$\frac{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2}{\langle N_1 \rangle} = 1 + 4\pi n^{-1} \int_{V_1} [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr. \quad (7.4)$$

В соответствии с формулой (6.3) для рассеяния рентгеновских лучей правая часть (7.4) равна $1 + i(0) = I(0)$, т. е. пропорциональна интенсивности света, рассеянного на нулевой угол:

$$I(0) = 1 + 4\pi n^{-1} \int_0^\infty [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr. \quad (7.5)$$

Флуктуацию (7.4) можно связать с определенной термодинамической величиной. Чтобы установить эту связь, продифференцируем химический потенциал μ по $\langle N \rangle$. Для простоты в тех случаях, когда это не будет приводить к путанице, будем писать вместо $\langle N \rangle$ просто N . Будем исходить из формулы

$$N d\mu = -S dT + V dp \quad (7.6)$$

¹⁾ Сведения о радиальной функции распределения вблизи тройной точки см. в статье [10].

и продифференцируем ее по N при постоянной температуре; это дает

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T, V} = \frac{kT}{N} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N}\right]_{T, V}. \quad (7.7)$$

Продифференцировав еще раз, получим

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2}\right)_{T, V} = -\frac{kT}{N^2} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N}\right]_{T, V} + \frac{kT}{N} \left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial N^2}\right]_{T, V}. \quad (7.8)$$

Таким образом, объединяя (7.8) и (7.7), имеем

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial N^2}\right]_{T, V} = \frac{N}{kT} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2}\right)_{T, V} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V}. \quad (7.9)$$

С другой стороны, с помощью замены переменных, по которым производится дифференцирование, можно убедиться, что левая часть соотношения (7.9) равна следующему выражению:

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial N^2}\right]_{T, V} = \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\ln \lambda)^2}\right]_{T, V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V}^2 + \frac{N}{kT} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2}\right)_{T, V}. \quad (7.10)$$

Приравняв правые части (7.9) и (7.10), получаем

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\ln \lambda)^2}\right]_{T, V} = kT \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V}\right]^{-1}. \quad (7.11)$$

Приведем термодинамическое равенство

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, p} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, N} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T, V} = \\ &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, N} \frac{(\partial V / \partial N)_{T, p}}{(\partial V / \partial p)_{N, T}}, \end{aligned} \quad (7.12)$$

использование которого в (7.11) дает

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = -\frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (7.13)$$

Левая часть совпадает с флуктуацией, определенной формулой (7.4). Другими словами, мы имеем

$$-\frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 1 + 4\pi n^{-1} \int_0^\infty [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr. \quad (7.14)$$

Объединим (7.14) с формулой (7.5) для интенсивности рассеянного света; это дает

$$I(0) = -\frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (7.15)$$

Величина — $V^{-1} (\partial V / \partial p)_T$ является *изотермической сжимаемостью*. Обозначая ее через κ , получаем

$$\kappa = \frac{1}{nkT} \left\{ 1 + 4\pi n^{-1} \int_0^{\infty} [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr \right\}, \quad (7.16)$$

$$= (nkT)^{-1} I(0). \quad (7.17)$$

Следовательно, интенсивность света, рассеянного на нулевой угол, связана с сжимаемостью. Последняя обращается в бесконечность в критической точке, что соответствует критической опалесценции.

Для описания рассеяния света, обусловленного флуктуациями плотности в жидкости или газе, удобно представить плотность частиц в точке \mathbf{r} в виде

$$n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (7.18)$$

где введена δ -функция Дирака и угловые скобки обозначают статистическое усреднение. Эта δ -функция «захватывает» частицы, когда они попадают к точку \mathbf{r} . Выражение (7.18) аналогично формуле (7.1).

Подобно этому, парную функцию распределения можно записать в виде

$$\rho_2(r) = V^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (7.19)$$

где через \mathbf{r} теперь обозначен вектор относительного расстояния между частицами. Проверкой нормировки читатель может убедиться в справедливости формул (7.18) и (7.19).

Корреляционная функция плотности — плотность используется в теории рассеяния нейтронов. Она определяется как $\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle$. Из (7.19) находим

$$\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle = n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (7.20)$$

§ 8. Разложения для функций распределения

В гл. 5 мы ввели групповое разложение большой статистической суммы, основываясь на котором смогли представить различные термодинамические функции в виде групповых рядов, а также в виде рядов по плотности. Поскольку термодинамические функции могут быть выражены через функции распределения, следует ожидать, что можно построить групповые разложения и для функций распределения. В этом параграфе мы изложим общую теорию групповых разложений [11] и затем рассмотрим разложения по плотности для классических систем [12, 13].

1. Групповое разложение

Введем функцию $W(\mathbf{r}^N)$

$$W(\mathbf{r}^N) = e^{-\Phi/kT} \quad (8.1)$$

и определим U -функции:

$$W(\mathbf{r}^h) = U_h(\mathbf{r}^h),$$

$$W(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) = U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) + U_h(\mathbf{r}^h) U_1(\mathbf{r}_k), \quad (8.2)$$

$$W(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k \mathbf{r}_l) = U_{h+2}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k \mathbf{r}_l) + \sum U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) U_1(\mathbf{r}_l) + U_h(\mathbf{r}^h) U_1(\mathbf{r}_k) U_1(\mathbf{r}_l),$$

где через \mathbf{r}^h обозначена совокупность координат h частиц и через \mathbf{r}_k — координаты k -й частицы. Можно также выразить U -функции через W -функции:

$$U_h(\mathbf{r}^h) = W_h(\mathbf{r}^h),$$

$$U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) = W_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) - W_h(\mathbf{r}^h) W_1(\mathbf{r}_k). \quad (8.3)$$

Из (8.1) следует соотношение

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}^N) = & U_h(\mathbf{r}^h) W_{N-h}(\mathbf{r}_{h+1} \dots \mathbf{r}_N) + \sum_h U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) W_{N-h-1} + \\ & + \sum_h \sum_l U_{h+2}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k \mathbf{r}_l) W_{N-h-2} + \dots \end{aligned} \quad (8.4)$$

Определяя обобщенные «групповые интегралы»

$$b_i^{(h)}(\mathbf{r}^h) = \frac{1}{h!} \int U(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_{h+1} \dots \mathbf{r}_{h+l-1}) d\mathbf{r}_{h+1} \dots d\mathbf{r}_{h+l-1}, \quad (8.5)$$

находим

$$\rho_h(\mathbf{r}^h) = \sum_{l=1} l b_l^{(h)} \frac{Q_{N-h-l+1}}{Q_N}. \quad (8.6)$$

Для больших N отношение Q_{N-1}/Q_N не зависит от N и равно активности z . Таким образом, приходим к групповому разложению

$$\rho_h(\mathbf{r}^h) = z^{h-1} \sum \bar{l} b_l^{(h)}(\mathbf{r}^h) z^l. \quad (8.7)$$

В частности, при $h = 1$ (8.7) сводится к

$$n^{(1)} = n = \sum l b_l z^l, \quad (8.8)$$

а при $h = 2$

$$\rho_2(\mathbf{r}_{12}) = \sum l b_l^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) z^{l+1}. \quad (8.9)$$

В этой формуле два первых коэффициента b_l имеют вид

$$b_1^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

$$2! b_2^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = \int [W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) W_-(\mathbf{r}_3)] d\mathbf{r}_3. \quad (8.10)$$

2. Разложение по плотности

Разложим $g(r) = \rho_2(r)/n^2$ в ряд по плотности

$$g(r) = e^{-\beta\phi} \left[1 + \sum_{s=1} g_s(r) n^s \right] \quad (8.11)$$

и попытаемся доказать, что [12]

$$g_s(r) = \frac{1}{s!} \int \dots \int \sum_2 \prod f_{ij} dr_3 \dots dr_{s+2}, \quad (8.12)$$

где f_{ij} — функции Майера. Сумма и произведение под интегралом не содержат f_{12} . Выражение (8.12) для g_s характеризуется тем, что после добавления f_{12} и выполнения интегрирования по r_1 и r_2 оно дает неприводимый интеграл для $s+2$ частиц.

Чтобы убедиться в справедливости формулы (8.12), покажем, что ее подстановка в (5.7) приводит к вириальному разложению (5.3.7). Поэтому начнем с формулы

$$p = nkT_i \left[1 + \frac{1}{6} \int r f'(r) \sum_{s=0}^{\infty} g_s(r) n^{s+1} 4\pi r^2 dr \right], \quad (8.13)$$

где сумма включает член, соответствующий $g_0 = 1$. Определим величину

$$I = \int \dots \int_{(s)} r f'(r) \sum_2 \prod f_{ij} dr_3 \dots dr_{s+2} dr_2. \quad (8.14)$$

Вводя безразмерную переменную $x = r/L$, ($L^3 = V$) и выполняя в интеграле по L интегрирование по частям, преобразуем (8.14) к виду

$$LI = \frac{2L^{3s+4}}{(s+1)(s+2)} \int \dots \int_{(s+1)} \sum_1 \prod f(r_{ij}) dx_2 \dots dx_{s+2} - \\ - \frac{(3s+4)2}{(s+1)(s+2)} \int_0^L \int \dots \int_{(s+1)} \sum_1 \prod f(r_{ij}) L^{3s+3} dx_2 \dots dx_{s+2} dL. \quad (8.15)$$

Здесь через \sum_1 обозначена сумма произведений, подобная суммам, содержащимся в неприводимых групповых интегралах для $s+1$ частиц. Множитель $2/[(s+1)(s+2)]$ возник вследствие того, что сумма \sum_2 , содержащаяся в выражении (8.12) для $g_s(r)$, симметрична по s частицам, в то время как сумма \sum_1 симметрична по $s+2$ частицам. Можно считать, что I и произведение функций f в этой формуле не зависят от L .

Легко видеть, что подынтегральное выражение последнего интеграла не зависит от L . Таким образом, после интегрирования получаем

$$I = -\frac{3(s+1)2}{(s+1)(s+2)} \int \dots \int \sum_{(s+1)} \prod_1 f(r_{ij}) dx_2 \dots dx_{s+2}. \quad (8.16)$$

Подставляя эту формулу в (8.13), находим

$$\begin{aligned} p &= nkT \left[1 - \sum \frac{n^{s+1}}{(s+2)s!} \int \dots \int \sum_1 \prod f(r_{ij}) dx_2 \dots dx_{s+2} \right] = \\ &= nkT \left(1 - \sum \frac{s}{s+1} n^s \beta_s \right), \end{aligned} \quad (8.17)$$

совпадающее с уравнением (5.3.7).

§ 9[†]. Разложение по числу узловых точек

Выражение (8.14) можно переписать в форме

$$g(r) = e^{-\beta\phi+S}, \quad (9.1)$$

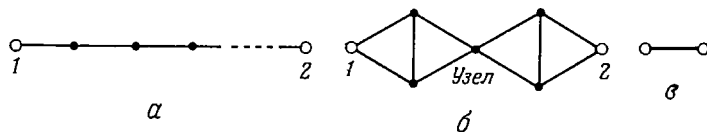
где

$$e^S = \sum_{s=0}^{\infty} g_s(r) n^s. \quad (9.2)$$

Заметим, что сумма включает член $s = 0$, причем $g_0 = 1$. Функция $g_s(r)$ представлена неприводимыми диаграммами, которые содержат пару частиц в точках r_1 и r_2 . Будем обозначать эти две частицы цифрами 1 и 2 и изображать их светлыми кружками. Те частицы, по координатам которых производится интегрирование, будут изображаться темными кружками. Поскольку рассматриваются лишь неприводимые диаграммы, не будет темных вершин, содержащих единственную связь: все темные вершины содержат по крайней мере две связи. Наиболее общий вид диаграмм, обладающих систематической структурой, можно построить поэтапно следующим образом:

а) *Образование диаграмм «основной последовательности»*

Термин «основная последовательность» означает, что мы рассматриваем либо последовательность соединений простых f -свя-

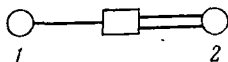


Фиг. 6.3. Диаграммы «основной последовательности».

зей (фиг. 6.3, а), либо последовательность соединений более сложных графов (фиг. 6.3, б). В последнем случае точки соединения называются *узловыми точками*.

б) Образование обобщенных цепей

Диаграмма основной последовательности изображается единственной линией, называемой эффективной связью. Обобщенная цепь может быть образована последовательностью соединений эффективных связей и будет изображаться жирной линией



Фиг. 6.4. Диаграмма с тремя эффективными связями.

(фиг. 6.3, в). Узловые точки как связующие элементы будут изображаться в подобной обобщенной цепи прямоугольниками (фиг. 6.4). Краевые вершины 1 и 2 показаны светлыми кружками.

в) Параллельные соединения эффективными связями

Две краевые вершины могут быть соединены большим числом эффективных связей.

Разъясним перечисленные этапы. Эффективная связь представляет собой все те диаграммы, которые можно привести к цепи, если отвлечься от их внутренней структуры. Например, к этой категории принадлежат диаграммы на фиг. 6.3, а и б. Узел — это такая точка, через которую необходимо пройти всякий раз при переходе от 1 к 2 в данной диаграмме для $g_s(r)$.

Мы сразу же видим, что число независимых эффективных связей между 1 и 2 может быть любым. Поэтому разобьем $g_s(r)$ в правой части (9.2) следующим образом:

$$g_s(r) n^s = \sum_{m_l} \prod_l \frac{[\beta_l(r) n^l]^{m_l}}{m_l!}, \quad (9.3)$$

$$\sum l m_l = s.$$

Это разбиение аналогично разбиениям в формулах (5.2.2) и (5.3.3). Таким образом, получаем

$$S = \sum \beta_l(r) n^l, \quad (9.4)$$

где в правой части теперь содержится суммирование по неприводимым диаграммам с произвольным числом узлов.

Выражение для S можно упростить с помощью топологического анализа цепей. В общем случае все диаграммы, дающие вклад в S (9.4), можно разбить на две группы, к одной из которых принадлежат диаграммы с узлами, а к другой — без узлов. Если обозначить вклад от диаграмм с узлами через N , а от диаграмм без

узлов — через E , то

$$S = N + E. \quad (9.5)$$

Рассмотрим диаграммы с произвольным числом узлов и пусть точка 3 — ближайший узел к точке 1. Между 3 и 2 может проходить некоторое число эффективных линий взаимодействия (фиг. 6.4), которые все вместе соответствуют функции $G(r_{32}) = g(r_{32}) - 1$. Здесь член -1 необходим для компенсации первого члена (который равен 1) разложения $g(r_{32})$.

Между 3 и 2 существует по крайней мере одна (эффективная или реальная) линия взаимодействия. Введем функцию X , равную $G - N$, т. е.

$$G = X + N. \quad (9.6)$$

Объединяя (9.1) и (9.6), получаем

$$\begin{aligned} X &= G - N = e^{-\beta\phi} e^S - 1 - N, \\ G &= e^{-\beta\phi + S} - 1. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Поскольку $nG(r_{32})d\mathbf{r}_3$ представляет вероятность найти частицу 3 в элементе объема $d\mathbf{r}_3$ на расстоянии r_{32} от частицы 2, получаем интегральное уравнение

$$N(r_{12}) = n \int X(r_{13}) G(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (9.8)$$

Таким образом, имеем

$$G(r_{12}) = X(r_{12}) + n \int X(r_{13}) G(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (9.9)$$

Это уравнение, являющееся точным, будем называть уравнением *Орнштейна — Цернике*¹⁾ [14].

К сожалению, интегральное уравнение (9.9) не замкнуто: для его решения необходимо знать $X(r)$. Для этого были предложены различные приближения. Мы рассмотрим некоторые из них в следующем параграфе.

§ 10[†]. Гиперцепное приближение и приближение Перкуса — Йевица

Последние результаты, касающиеся интегрального уравнения для парной корреляционной функции, в той или иной мере основаны на теориях, развитых Майером [7], Борном и Грином [5], Кирквудом [1] и другими авторами [2—6]. Поэтому представля-

¹⁾ Обычно это уравнение вводится как определение прямой корреляционной функции, обозначенной здесь через $X(r_{12})$ (см., например, [27, гл. 2]).— *Прим. ред.*

ется естественным начать с этих классических теорий. Однако для экономии места рассмотрим сначала два типичных приближения, а потом изложим классическую теорию Борна — Грина.

1[†]. Гиперцепное приближение

Это приближение иногда называют *конволюционным приближением*¹⁾ [15—19]. Оно равнозначно замене $N(r)$ на $S(r)$:

$$N(r) \rightarrow S(r). \quad (10.1)$$

Тогда

$$X(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \beta\phi(r), \quad (10.2)$$

и (9.8) принимает вид

$$\begin{aligned} \ln g(r_{12}) + \beta\phi(r_{12}) = \\ = n \int [g(r_{13}) - 1 - \ln g(r_{13}) - \beta\phi(r_{13})] [g(r_{32}) - 1] dr_3. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Как видно из (9.5), в *гиперцепном приближении* предполагается, что

$$E = 0. \quad (10.4)$$

Разлагая $g(r)$ по связным групповым диаграммам, можно детально выяснить структуру этого приближения. Его название фактически связано с подобным рассмотрением. С помощью методов численного анализа было установлено, что гиперцепное приближение приводит к довольно хорошим результатам при низкой температуре и средней плотности для потенциалов с притяжением.

2[†]. Приближение Перкуса — Йевики

В этом приближении N заменяется следующим образом [20]:

$$N(r) \rightarrow e^{S(r)} - 1. \quad (10.5)$$

Таким образом, $X(r)$ [см. (9.7)] приобретает вид

$$X(r) = (e^{-\beta\phi(r)} - 1) e^{S(r)} = g(r) (1 - e^{\beta\phi(r)}), \quad (10.6)$$

а интегральное уравнение (9.8) заменяется на

$$N(r_{12}) = n \int [G(r_{13}) - N(r_{13})] G(r_{32}) dr_3. \quad (10.7)$$

Для $g(r) = G(r) + 1$ имеем уравнение

$$g(r_{12}) e^{\beta\phi(r_{12})} = 1 + n \int (1 - e^{\beta\phi(r_{13})}) g(r_{13}) [g(r_{32}) - 1] dr_3. \quad (10.8)$$

Как видно из (9.5), приближение Перкуса — Йевики равнозначно тому, что мы считаем величину $E(r)$ не равной нулю, а записываем ее в виде

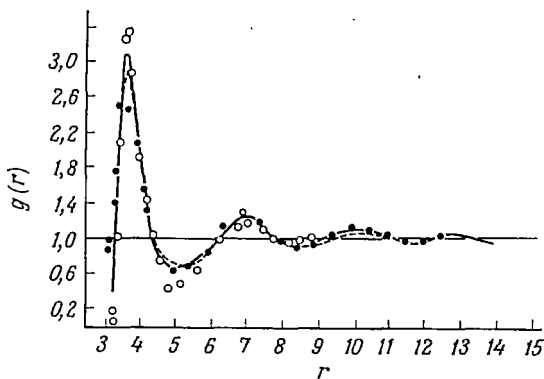
$$E(r) = - \left[\frac{S^2(r)}{2!} + \frac{S^3(r)}{3!} + \dots \right]. \quad (10.9)$$

¹⁾ В отечественной литературе иногда используется довольно громоздкое название «приближение сверхпереплетающихся цепочек». — *Прим. ред.*

Тем не менее нельзя утверждать, что приближение Перкуса — Йевики всегда лучше гиперцепного приближения. Вообще говоря, оно дает хорошие результаты для потенциалов жестких сфер.

На языке диаграмм оба приближения корректно учитывают диаграмму первого порядка по плотности. Во втором порядке в гиперцепном приближении теряется один граф, а в приближении Перкуса — Йевики — два графа.

На фиг. 6.5 показана радиальная функция распределения для аргона при 84,4 К, найденная Хэншоу [22] методом рассеяния



Фиг. 6.5. Радиальная функция распределения для аргона.

Черными кружками изображены данные, полученные из экспериментов по рассеянию нейтронов при 84 К; светлыми кружками — данные экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей при 84,4 К; $n = 2,113 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$. Сплошной линией изображено приближение Перкуса — Йевики, пунктирной — гиперцепное приближение, рассчитанные Каном [24, 25].

нейтронов и Эйзенштейном и Гингричем [23] методом рассеяния рентгеновских лучей. Сплошная и пунктирная кривые вычислены Каном [24, 25] на основе приближения Перкуса — Йевики и гиперцепного приближения соответственно. Здесь различие между двумя приближениями мало, однако оно может стать большим, если вычислить термодинамические функции [24, 25]. Например, если экспериментальное значение p/nkT равно 0,004, то приближение Перкуса — Йевики дает значение 0,45, в то время как гиперцепное приближение — значение 1,12. При вычислении потенциальная функция была выбрана в виде

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right],$$

где $\varepsilon/k = 119,76 \text{ К}$, $a = 3,405 \text{ \AA}$. Теоретические кривые очень сильно зависят от выбора потенциальных функций. Кроме того, результаты зависят от температуры. При $T = 149,3 \text{ К}$ теория Перкуса — Йевики приводит к значению 0,465 для p/nkT , а гиперцепное приближение — к значению 0,468, в то время как экспериментальное значение равно 0,433.

§ 11[†]. Теория Борна — Грина

Гиперцепное приближение и приближение Перкуса — Йевика связаны с уравнениями, которые известны под названием интегральных уравнений Борна — Грина и Кирквуда. Например, если мы возьмем градиент от (10.3), то получим

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} [\ln g(r_{12}) + \beta \phi(r_{12})] = -n\beta \int \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{g(r_{12}) g(r_{13}) g(r_{32})}{g(r_{12})} d\mathbf{r}_3 + \Delta(r),$$

где

$$\Delta(r) = n \int \left[\frac{\partial g(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \ln g(r_{13}) - \beta \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} \right] [g(r_{32}) - 1] d\mathbf{r}_3 + \beta n \int \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} g(r_{13}) g(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (11.1)$$

Интегральные уравнения, подобные полученному выше, были выведены Борном и Грином, Кирквудом и другими авторами [ср. (11.4)]. Функция $\Delta(r)$ определяет отличие гиперцепного приближения от уравнений Борна — Грина и Кирквуда. Уравнение Перкуса — Йевика (10.8) также может быть приведено к подобному виду.

Попытаемся теперь вывести интегральное уравнение Борна — Грина, пользуясь аналитическим методом вместо графического, использованного в предыдущем параграфе. Все эти интегральные уравнения можно вывести несколькими различными способами, взаимосвязь которых представляют определенный интерес. Мы, однако, опустим детальное рассмотрение.

Дифференцируя (5.5), получаем, что радиальная функция распределения $g(r) = \rho_2(r)/n^2$ удовлетворяет уравнению

$$-kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \ln g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\int \dots \int (\partial \Phi / \partial \mathbf{r}_2) e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N} = {}^{12} \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_2} \right\rangle. \quad (11.2)$$

Символ ${}^{12} \langle \dots \rangle$ в правой части обозначает, что среднее берется при постоянных \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Введем следующее представление функции $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-\beta w(r)}, \quad (11.3)$$

$$r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|,$$

где $w(r)$ называется *потенциалом средней силы*. Как видно из (8.11), в первом приближении потенциал $w(r)$ равен потенциалу $\phi(r)$.

Используя потенциал $\Phi = \sum \phi_{ij}$, запишем правую часть (11.2) в виде

$$\begin{aligned} -kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \ln g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \\ &= \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} + \int \frac{\rho_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\partial \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_3. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Это выражение совпадает с тем, которое мы ожидаем получить из (1.8) для состояния равновесия. Используя в качестве $f^{(i)}$ функцию ρ_i , умноженную на максвелловское распределение, и интегрируя уравнение (1.8) по импульсам, получаем

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial r_i} + \sum_{j \neq i} \left[\frac{\rho_j}{kT} \frac{\partial \phi_{i,j}}{\partial r_i} \right] + \frac{1}{kT} \int \frac{\rho_{l+1}}{kT} \frac{\partial \phi_{i,l+1}}{\partial r_i} d\mathbf{r}_{i,l+1} = 0. \quad (11.5)$$

Чтобы получить интегральное уравнение в замкнутой форме, предположим, что

$$n^3 \rho_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \rho_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1). \quad (11.6)$$

Это предположение было впервые введено Кирквудом и называется *суперпозиционным приближением*.

Борн и Грин, используя суперпозиционное приближение в уравнении (11.4), вывели следующее интегральное уравнение:

$$\begin{aligned} \ln g(r) = & -\beta \phi(r) + \frac{\beta \pi n}{r} \int_0^\infty ds \times \\ & \times \int_{-s}^s \phi'(s) (s^2 - t^2) (t+r) [g(|r+t|) - 1] g(s) dt. \end{aligned} \quad (11.7)$$

Здесь $t = r_{13}$ и $s = r_{23}$. Это нелинейное интегральное уравнение. Разлагая $g(r)$, как и в (8.14), в степенной ряд, можно показать, что это уравнение является точным до третьего вириального коэффициента включительно.

Чтобы исследовать интегральное уравнение аналитически, допустим, что функцию $g(r)$ можно представить в виде

$$g(r) = e^{-\beta \phi(r) + h(r)}. \quad (11.8)$$

Линеаризуя интегральное уравнение по $h(r)$, находим

$$r h(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^2 s [\beta(s)]^2 \sin sr}{\lambda - \varepsilon \beta(s)} ds, \quad (11.9)$$

где

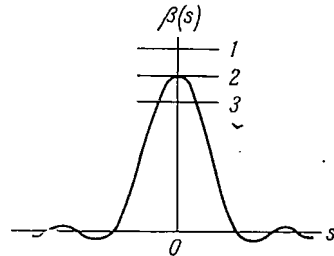
$$\begin{aligned} \lambda^{-1} &= (2\pi)^{3/2} n, \\ \varepsilon - 1 &= \frac{\int_0^\infty r^2 h(r) f(r) dr}{\int_0^\infty r^2 f(r) dr}, \\ f(r) &= e^{-\beta \phi(r)} - 1, \\ s \beta(s) &= (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} r f(r) \sin rs dr. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Было установлено, что в случае молекул в виде жестких сфер уравнение (11.9) справедливо с точностью до третьего вириального коэффициента. Уравнение (5.1.12) дает для второго вириального коэффициента значение $B = 4v_0$, где v_0 — объем молекулы. Третий вириальный коэффициент C равен $0,4 B^2$. Четвертый вириальный коэффициент D , вычисленный с помощью (11.9), оказался равным $0,3958 B^3$, в то время как его точное значение равно $0,2869 B^3$.

Интересно рассмотреть поведение решения уравнения (11.9) при различных температурах. При высоких температурах величина $\beta(s)$ мала. Поскольку величина λ^{-1} пропорциональна плотности

Фиг. 6.6. График $\beta(s)$ как функции от s .

Прямые линии 1—3 соответствуют различным значениям параметра λ/ε .



частиц, знаменатель не обращается в нуль при низких плотностях. При понижении температуры и возрастании плотности существует температура, при которой

$$\lambda = \varepsilon \beta(s). \quad (11.11)$$

На фиг. 6.6 показана функция $\beta(s)$ в зависимости от s . Прямая линия 2 отделяет область, в которой уравнение (11.11) имеет действительные решения: ниже этой линии имеются по крайней мере два действительных корня. Следовательно, при переходе через линию 2 вниз можно ожидать существование разрыва непрерывности у $\rho_2(r)$. Этот разрыв может быть связан с конденсацией.

Для обсуждения конденсации удобно рассматривать s как комплексную переменную (см. гл. 5, § 7). Тогда, согласно теореме Коши, интеграл в уравнении (11.9) определяется вычетами в точках, являющихся корнями уравнения (11.11). Когда на действительной оси появляются два корня, происходит конденсация¹⁾.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотреть N -частичную систему с потенциалом

$$\Phi(r^N) = \xi \sum_{i=2}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}),$$

¹⁾ Теория Борна — Грина слишком груба, чтобы описывать явление конденсации (см. [27, гл. 2] и цитированную там литературу). — Прим. ред.

где ξ — параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия и изменяющийся от 0 до 1. Дифференцируя уравнение, определяющее $g(r)$, показать, что

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \ln g(r_{12}, \xi) = -\beta \phi(r_{12}) g(r_{12}, \xi) - \\ - n\beta \int \left[\frac{g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{g(r_{12}, \xi)} - 1 \right] \phi(r_{13}) g(r_{12}, \xi) dr_3,$$

где $g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ — корреляционная функция для третьей функции распределения, r_{ij} — расстояние между i -й и j -й молекулами.

2. Предполагая справедливым для тройной корреляционной функции суперпозиционное приближение, вывести из полученного выше уравнения путем интегрирования по ξ уравнение Кирквуда — Боггса:

$$\ln g(r_{12}, \xi) = -\xi \beta \phi(r_{12}) - \\ - n\beta \int_0^\xi \int \phi(r_{13}) g(r_{13}, \xi) [g(r_{23}) - 1] 4\pi r_{13}^2 dr_{13} d\xi.$$

3. Показать, что уравнение Борна — Грина может быть записано с использованием параметра взаимодействия в виде

$$\frac{\partial}{\partial r_{12}} \ln g(r_{12}, \xi) = -\beta \xi \frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial r_{12}} - n\beta \xi \int_0^\xi \int \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial r_{13}} g(r_{13}, \xi) g(r_{23}) \times \\ \times 4\pi r_{13}^2 dr_{13}.$$

4. Сравнить уравнение Кирквуда — Боггса (задача 2) с уравнением Борна — Грина путем дифференцирования первого из них.

5. Показать, что удельная теплоемкость при постоянном объеме имеет вид

$$C_v = \frac{3Nk}{2} + \frac{Nn}{2} \int_0^\infty \phi(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} 4\pi r^2 dr.$$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

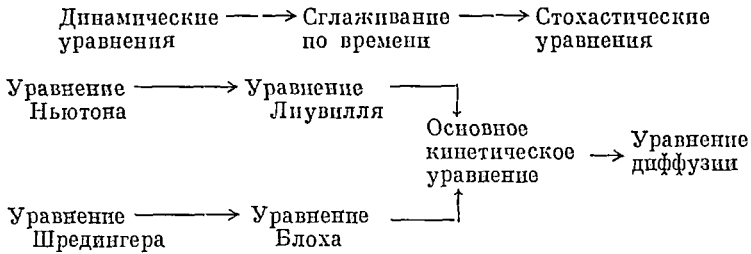
1. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946); 15, 72 (1947).
2. Zwanzig R. W., Kirkwood J. G., Stripp K., Oppenheim I., Journ. Chem. Phys., 21, 2050 (1953).
3. Kirkwood J. G., Ross J., Journ. Chem. Phys., 22, 1094 (1954).
4. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946.
5. Green H. S., The Molecular Theory of Fluids, Amsterdam, 1952.
6. Cole G. H. A., An Introduction to the Statistical Theory of Classical Dense Fluids, London, 1967.
7. Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 15, 187 (1947).
8. Kirkwood J. G., Buff F. P., Green M. S., Journ. Chem. Phys., 17, 988 (1949).
9. Gingrich N. S., Rev. Mod. Phys., 15, 90 (1943).
10. Gingrich N. S., Thompson C. W., Journ. Chem. Phys., 36, 2398 (1962).
11. De Boer J., Rep. Progr. Phys., 12, 305 (1948).
12. Rushbrooke G. S., Scoins H. I., Proc. Roy. Soc., A216, 203 (1953).
13. Ishihara A., Phys. Rev., 178, 412 (1969).

14. *Ornstein L. S., Zernike F.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 17, 793 (1914).
15. *Meeron E.*, Journ. Math. Phys., 1, 192 (1960).
16. *Morita T.*, Progr. Theor. Phys., 23, 829 (1960); 41, 239 (1969).
17. *Bowers D. L., Salpeter E. E.*, Phys. Rev., 119, 1180 (1960).
18. *Isihara A.*, Phys. Rev., 178, 412 (1969).
19. *Van Leeuwen J. M. J., Groeneveld J., de Boer J.*, Physica, 25, 792 (1959).
20. *Percus J. K., Yevick G. J.*, Phys. Rev., 110, 1 (1958).
21. The Equilibrium Theory of Classical Fluids, ed. H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, New York, 1964.
22. *Henslow D. G.*, Phys. Rev., 105, 976 (1957).
23. *Eisenstein A., Gingrich N. S.*, Phys. Rev. 62, 261 (1942).
24. *Khan A. A.*, Phys. Rev., 134, A367 (1964).
25. *Broyles A. A. et. al.*, Journ. Chem. Phys., 37, 2462 (1962).
- 26*. *Cohen E. G. D., Berlin T. H.*, Physica, 26, 717 (1960).
- 27*. Физика простых жидкостей. Статистическая теория, изд-во «Мир», 1972.
- 28*. *Зубарев Д. Н., Новиков М. Ю.*, ТМФ, 13, 406 (1972).

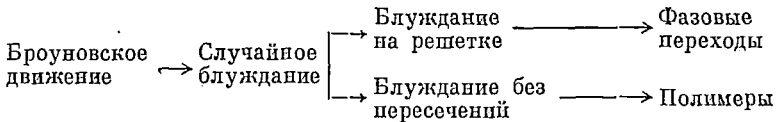
БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Теория броуновского движения важна не только в статистической механике, но и для многих других областей теоретической физики. Как мы покажем позже, в том случае, когда гамильтониан не содержит взаимодействия, уравнения Шредингера и Блоха имеют такую же математическую структуру, как и уравнение диффузии броуновской частицы. Если же включено взаимодействие, решения этих уравнений можно найти методом теории возмущений, исходя из решения «уравнения диффузии». Уравнения Лиувилля и Дирака можно исследовать аналогичным путем. Типичный пример представляет собой диаграммный метод Фейнмана.

Основная проблема статистической механики необратимых процессов состоит в получении необратимости из обратимых законов динамики. В этом отношении теория броуновского движения играет исключительную роль. В общем виде процесс перехода от динамических уравнений к стохастическим схематически можно представить следующим образом:



Если говорить о равновесной статистической механике, то существуют интересные и важные связи между теорией броуновского движения и следующими, казалось бы, совершенно различными проблемами:



Увлекательная история создания теории броуновского движения кратко рассматривается в следующем параграфе. Затем мы изучим

метод Маркова для процессов случайного блуждания. После рассмотрения случайных блужданий по решетке будут получены коэффициент вязкости Эйнштейна и коэффициент трения Стокса. Далее будет дано феноменологическое описание, основанное на классическом уравнении Ланжевена; это поможет нам найти некоторые соотношения, связывающие стохастические величины. За феноменологическим описанием следует изложение молекулярной теории и обсуждение уравнения Фоккера — Планка. В заключение рассматривается задача о блуждании без пересечений — привлекающая внимание проблема, которая до настоящего времени остается нерешенной.

Короче говоря, мы будем изучать броуновское движение в соответствии с обеими схемами.

§ 1. Случайные блуждания и броуновское движение

В 1828 г. Роберт Броун¹⁾ опубликовал работу по исследованию быстрого нерегулярного движения частиц пылицы, взвешенных в воде. Позже он сделал дополнительные аналогичные наблюдения. Он, однако, не являлся первооткрывателем явления броуновского движения. До Бруна это явление наблюдалось несколькими исследователями. В частности, согласно самому Броуну, около 1819 г. Байвотер пришел к заключению, что «не только органические вещества, но даже и неорганические состоят из оживленных или раздраженных частиц».

Открытие броуновского движения привело многих ученых к убеждению, что частицы являются живыми. И хотя сам Броун не считал частицы живыми, тем не менее он полагал, что источник движения находится в «самих активных молекулах», а не в окружающей их среде. Броун заново открыл движение в том отношении, что он четко установил наличие явления как в органических, так и в неорганических веществах. Это открытие возбудило широкий интерес.

В 1863 г. Винер рассмотрел броуновское движение с позиций молекулярно-кинетической теории. Вскоре после этого Гюи подтвердил молекулярно-кинетическую точку зрения тщательными экспериментами.

1905 год имел большое значение для физики: в этом году Эйнштейн опубликовал свою теорию броуновского движения [1] и специальную теорию относительности. Если говорить о теории диффузии, то Эйнштейн, во-первых, дал вывод уравнения диффузии, а во-вторых, вывел соотношение, которое сейчас мы называем

¹⁾ Более точная русская транскрипция его фамилии (Brown) была бы Браун, но мы, следуя установившейся традиции, пишем Броун.—
Прим. ред.

его изменением и которое связывает коэффициент диффузии с температурой. Позже Смолуховским, Лапжевеном, Орнштейном, Уленбеком и другими были разработаны теории, имеющие более динамический характер.

Теория броуновского движения тесно связана с процессом случайных блужданий. Поэтому, прежде чем говорить об уравнении диффузии, рассмотрим сначала процесс случайного блуждания и найдем вероятность того, что (броуновская) частица будет находиться в точке \mathbf{r} после N смещений \mathbf{r}_i :

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (1.1)$$

Введем вероятность $\tau_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i$ того, что i -е смещение лежит между \mathbf{r}_i и $\mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i$. Если каждое смещение не зависит от прочих, то вероятность того, что броуновская частица после N смещений находится в точке \mathbf{r} , равна

$$W_N(\mathbf{r}) = \int \dots \int \delta\left(\sum_i \mathbf{r}_i - \mathbf{r}\right) \prod_{i=1}^N \tau_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (1.2)$$

где δ — дельта-функция Дирака. Таким образом, вводя функцию

$$A_N(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \tau_j(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j, \quad (1.3)$$

получаем $W_N(\mathbf{r})$ в форме

$$W_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) A_N(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (1.4)$$

Если все направления смещений равновероятны, то можно положить

$$\tau_j = \frac{1}{2\pi b_j} \delta(r_j^2 - b_j^2). \quad (1.5)$$

Тогда

$$A_N(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^N \frac{1}{2\pi b_j} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \delta(r_j^2 - b_j^2) d\mathbf{r}_j = \prod_{j=1}^N \frac{\sin qb_j}{qb_j}. \quad (1.6)$$

Таким образом,

$$W_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^{\infty} dq q \sin qr \sum_j \left(\frac{\sin qb_j}{qb_j} \right). \quad (1.7)$$

В частности, если все b_j равны b и если $N \gg 1$, то

$$A_N(\mathbf{q}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin qb}{qb} \right)^N = \lim \left(1 - \frac{1}{6} q^2 b^2 + \dots \right)^N = \\ = \exp \left(-\frac{Nq^2 b^2}{6} \right). \quad (1.8)$$

Подставляя (1.8) в (1.7), получаем, что $W_N(\mathbf{r}) \rightarrow W(\mathbf{r})$, где

$$W(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2/3\pi Nb^2)^{3/2}} \exp \left(-\frac{3r^2}{2Nb^2} \right). \quad (1.9)$$

Вышеизложенный метод разработан Марковым. Отметим, что он применим не только к вектору смещения, но и к любому, другому вектору, имеющему вид (1.1). Отметим также, что

$$\langle r^2 \rangle = Nb^2. \quad (1.10)$$

Этот результат играет важную роль в теории упругости резины.

В пределе $N \rightarrow \infty$ можно ввести непрерывную переменную времени t соотношением $N = nt$, где n — частота смещений. Введя определение

$$D = \frac{1}{6} nb^2, \quad (1.11)$$

можно переписать (1.9) следующим образом:

$$W(\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp \left(-\frac{r^2}{4Dt} \right). \quad (1.12)$$

Пусть Δt — промежуток времени, достаточно большой для того, чтобы броуновская частица подверглась большому числу смещений, но достаточно малый для того, чтобы полное среднеквадратичное приращение $\langle (\Delta r)^2 \rangle$ оставалось небольшим. Тогда функция распределения вероятности $W(\mathbf{r}, t + \Delta t)$ в момент времени $t + \Delta t$ связана с ее значением в момент времени t соотношением

$$W(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} W(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}, t) K(\Delta \mathbf{r}, \Delta t) d(\Delta \mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Разлагая W в обеих частях этого уравнения в ряд Тейлора по приращениям аргументов, приходим к уравнению диффузии¹⁾

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \nabla^2 W. \quad (1.14)$$

¹⁾ В формуле (1.13) $K(\Delta \mathbf{r}, \Delta t)$ — вероятность перехода на расстояние $\Delta \mathbf{r}$ за время Δt . При выводе уравнения (1.14) использованы равенства

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(\Delta \mathbf{r}, \Delta t) \frac{(\Delta \mathbf{r})^j}{j!} d(\Delta \mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & j=0 \\ 0, & j=1 \\ D\Delta t, & j=2. \end{cases}$$

— Прим. ред.

Решение этого уравнения, соответствующее начальному условию $\mathbf{r} = 0$ при $t = 0$, как раз и определяется формулой (1.12).

Заметим также, что соотношение (1.12) представляет собой результат преобразования Фурье соотношения (1.8). Переписывая (1.8), находим

$$\tilde{W}(\mathbf{q}) = \exp(-q^2 D t). \quad (1.15)$$

Важно знать преобразование Фурье по времени функции (1.15). Заменяя в (1.15) t на $|t|$, получаем

$$S(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{W}(\mathbf{q}) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2}. \quad (1.16)$$

$S(q, \omega)$ как функция ω имеет лоренцеву форму с полушириной Dq^2 . Поэтому, получив $S(q, \omega)$ для ряда значений q^2 , можно определить коэффициент диффузии D . Точное определение этого коэффициента может быть проделано в интервале малых (q, ω) , однако эксперименты по рассеянию нейтронов на жидкостях обычно соответствуют слишком большим значениям (q, ω) , для которых невозможно определить D точно. Измерения рассеяния света также не подходят для этой цели, поскольку свет рассеивается когерентно.

В связи с этим напомним, что результат (1.12) справедлив для больших значений (\mathbf{r}, t) . При малых (\mathbf{r}, t) мы должны исследовать диффузионный процесс подробнее. Можно считать, что в жидкостях частица в течение какого-то промежутка времени покоится в каждой точке, пока не произойдет следующий диффузионный скачок. Отношение времени, в течение которого длится каждая «остановка», к времени «перескока» является характеристикой жидкого состояния.

§ 2[†]. Случайные блуждания на решетках

Найдем вероятность $P_N(\mathbf{R})$ того, что точка, совершающая случайные блуждания на решетке с единичными векторами \mathbf{a}_i , будет после $N = N_1 + N_2 + N_3$ шагов иметь координату

$$\mathbf{R} = N_1 \mathbf{a}_1 + N_2 \mathbf{a}_2 + N_3 \mathbf{a}_3.$$

Предполагается, что решетка периодична с периодом L , поэтому граничное условие не вводится. Эта вероятность удовлетворяет рекуррентной формуле

$$P_{N+1}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} W(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_N(\mathbf{R}'), \quad (2.1)$$

где $W(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — вероятность перехода из точки \mathbf{R}' в \mathbf{R} . Введем производящую функцию [2]

$$\Phi(\mathbf{R}, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N P_N(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

и заметим, что

$$\Phi(\mathbf{R}, z) - z \sum_{\mathbf{R}'} W(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \Phi(\mathbf{R}', z) = \delta_{\mathbf{R}, 0}. \quad (2.3)$$

Эта формула выражает тот факт, что точка начинает блуждание из начала координат:

$$P_0(\mathbf{R}) = \delta_{\mathbf{R}, 0} = \begin{cases} 1, & \mathbf{R} = 0, \\ 0, & \mathbf{R} \neq 0. \end{cases} \quad (2.4)$$

Здесь δ — дельта-функция Кронекера.

Уравнение (2.3) можно решить методом преобразования Фурье. Умножая обе части на $\exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}/L)$ и суммируя по \mathbf{R} , находим

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z) - z\lambda(\mathbf{K}) \tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z) = 1, \quad (2.5)$$

где

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z) = \sum_{\mathbf{R}} \exp\left[\frac{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}{L}\right] \Phi(\mathbf{R}, z), \quad (2.6)$$

$$\lambda(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{R}} W(\mathbf{R}) \exp\left[\frac{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}{L}\right]. \quad (2.7)$$

Путем обратного преобразования Фурье функции $\tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z)$ приходим к выражению

$$\Phi(\mathbf{R}, z) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{K}} \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}/L)}{1 - z\lambda(\mathbf{K})}, \quad (2.8)$$

которое в пределе $L \rightarrow \infty$ переходит в

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \Phi(\mathbf{R}, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int \frac{\exp(-i\theta \cdot \mathbf{R})}{1 - z\lambda(\theta)} d\theta. \quad (2.9)$$

Вероятность $P_N(\mathbf{R})$ дается формулой ¹⁾

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int [\lambda(\theta)]^N \exp(-i\theta \cdot \mathbf{R}) d\theta. \quad (2.10)$$

Вероятность перехода $W(\mathbf{R})$ для единичного смещения определяется структурой решетки. Для простой кубической решетки имеем

$$W(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{1}{6}, & \mathbf{R} = (0, 0, \pm 1), (0, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, 0), \\ 0, & \text{для прочих значений } \mathbf{R}. \end{cases} \quad (2.11)$$

¹⁾ Это выражение получено для P_N как для коэффициентов разложения (2.2) функции (2.9) по степеням z . — Прим. ред.

Следовательно, находим

$$\begin{aligned} \lambda(\theta) &= \frac{1}{6} (e^{i\theta_1} + e^{-i\theta_1} + e^{i\theta_2} + e^{-i\theta_2} + e^{i\theta_3} + e^{-i\theta_3}) = \\ &= \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Таким образом,

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left[\frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3) \right]^N \times \\ \times \exp(-i\theta \cdot \mathbf{R}) d\theta \quad (2.13)$$

и

$$\Phi(\mathbf{R}, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(-i\theta \cdot \mathbf{R})}{1 - 1/3z (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3)} d\theta. \quad (2.14)$$

В частности, при $\mathbf{R} = 0$

$$\Phi(0, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3}{1 - 1/3z (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3)}, \quad (2.15)$$

$$\Phi(0, 1) \approx 1,5164. \quad (2.16)$$

С другой стороны, при $R \rightarrow \infty$ основные вклады в интегралы по $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ дает окрестность нуля. Таким образом, при $R \rightarrow \infty$ мы разлагаем $\cos \theta$ и получаем

$$\Phi(R, z) \sim \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-i\theta \cdot \mathbf{R}) d\theta}{1 - z + 1/6z (\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2)}, \quad (2.17)$$

$$= \frac{3}{2\pi z R} \exp \left\{ -3^{1/2} R \left[\frac{2(1-z)}{z} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.18)$$

где $R = |\mathbf{R}|$. Из (2.13) имеем также

$$P_N(\mathbf{R}) \rightarrow \left(\frac{3}{2\pi N} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3}{2} \frac{R^2}{N} \right). \quad (2.19)$$

§ 3[†]. Стоксовское трение и вязкость Эйнштейна

Если в растворе находятся коллоидные частицы, то вязкость возрастает с ростом их концентрации. При бесконечно малой концентрации приращение коэффициента вязкости по отношению к вязкости чистого растворителя можно рассматривать как характеристику коллоидных частиц. Обычно это приращение выражается величиной, называемой *характеристической вязкостью*:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta]. \quad (3.1)$$

Здесь η — вязкость раствора, η_0 — вязкость чистого растворителя и c — весовая концентрация.

В 1906 г. Эйнштейн опубликовал важную работу (см. [13]), в которой он связал $[\eta]$ с размером сферической коллоидной частицы. Чтобы вычислить характеристическую вязкость, рассмотрим сферу радиусом a , помещенную в начало координат в ламинарный поток \mathbf{v}^0 , который можно разбить на две части:

$$\mathbf{v}^0 = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}',$$

$$\mathbf{v}_1 = \begin{cases} -\frac{qy}{2}, \\ \frac{qx}{2}, \\ 0, \end{cases} \quad \mathbf{v}' = \begin{cases} \frac{qy}{2}, \\ \frac{qx}{2}, \\ 0. \end{cases} \quad (3.2)$$

Здесь \mathbf{v}_1 соответствует вращению жидкости (или газа), а \mathbf{v}' представляет сдвиговой поток, который приводит к эффектам, связанным с вязкостью. Поток жидкости на поверхности сферы считается равным нулю. Постоянная q равна градиенту скорости.

Сферическая частица в начале координат, следуя движению жидкости, будет вращаться с угловой скоростью $q/2$. Такого движения, однако, недостаточно для создания однородного поля скоростей, и поэтому появляется локальное возмущение потока. Этот эффект подобен воздействию некоторой силы в начале координат, вызывающей возмущение потока.

Согласно Озеену, приложенная в начале координат сила \mathbf{F} вызывает возмущение потока \mathbf{v} , причем если $F_y = F_z = 0$, то возмущение в точке \mathbf{r} равно

$$\mathbf{v} = \begin{cases} v_x = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \left(\frac{1}{r} + \frac{x^2}{r^3} \right), \\ v_y = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \frac{xy}{r^3}, \\ v_z = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \frac{xz}{r^3}. \end{cases} \quad (3.3)$$

Формула Озеена (3.3) приводит к следующему среднему значению возмущенного потока на поверхности сферы с центром в начале координат:

$$\langle v_x \rangle = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{a} \langle \cos^2 \theta \rangle \right) = \frac{F_x}{6\pi\eta_0 a}, \quad (3.4)$$

где a — радиус сферы.

С помощью (3.4) получаем действующую на жидкость силу Стокса

$$F_x = 6\pi\eta_0 a(v). \quad (3.5)$$

Следовательно, если сфера движется со скоростью $\langle v \rangle$, то она испытывает сопротивление — $6\pi\eta_0 a \langle v \rangle$. Этот результат был впервые установлен Стоксом в 1850 г.

Теперь выведем формулу Эйнштейна для вязкости раствора в предположении, что молекулы растворенного вещества имеют сферическую форму [3] ¹⁾. Чтобы воспроизвести возмущение потока, обусловленное наличием сферы в начале координат, необходимо вместо одной силы рассматривать пару сил.

Таким образом, введем положительную силу в точке $(x = 0, y = -\varepsilon, z = 0)$ и отрицательную силу в точке $(x = 0, y = +\varepsilon, z = 0)$. Первая сила вызывает поток

$$v_I = \begin{cases} v_{Ix} = A \left(-\frac{y}{r^3} - \frac{3x^2y}{r^5} \right), \\ v_{Iy} = A \left(\frac{x}{r^3} - \frac{3xy^2}{r^5} \right), \\ v_{Iz} = -A \frac{3xyz}{r^5}, \end{cases} \quad (3.6a)$$

а вторая — поток

$$v_{II} = \begin{cases} v_{IIx} = A \left(\frac{y}{r^3} - \frac{3x^2y}{r^5} \right), \\ v_{IIy} = A \left(-\frac{x}{r^3} - \frac{3xy^2}{r^5} \right), \\ v_{IIz} = -A \frac{3xyz}{r^5}. \end{cases} \quad (3.6b)$$

Здесь A — некоторая постоянная, связанная с величиной сил. Дополнительно к этим полям скоростей введем третье поле, которое определяется потенциалом

$$\Phi = B \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{1}{r} \right). \quad (3.7)$$

Это дает

$$v_{III} = \begin{cases} v_{IIIx} = B \left(\frac{3y}{r^5} - \frac{15}{r^7} x^2 y \right), \\ v_{IIIy} = B \left(\frac{3x}{r^5} - \frac{15}{r^7} x y^2 \right), \\ v_{IIIz} = -B \frac{15xyz}{r^7}. \end{cases} \quad (3.8)$$

Когда все поля складываются, получаем, что при

$$B = -\frac{2}{5} A a^2, \quad (3.9)$$

¹⁾ Более простой вывод этой формулы содержится в [15]. — *Прим. перев.*

где a — радиус сферы, возмущение на поверхности сферы имеет вид

$$\mathbf{v}' = \begin{cases} v'_x = -\frac{6}{5} \frac{Ay}{a^3}, \\ v'_y = -\frac{6}{5} \frac{Ax}{a^3}, \\ v'_z = 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

Сравнивая (3.10) с (3.2), нетрудно видеть, что если A определяется соотношением

$$-\frac{6}{5} \frac{A}{a^3} = \frac{1}{2} q. \quad (3.11)$$

то суммарное возмущение \mathbf{v}' сводится к возмущению от сферы. Из (3.11) имеем

$$A = -\frac{5}{12} qa^3. \quad (3.12)$$

Скорость \mathbf{v}' была получена таким образом, что результат точно соответствует первоначальному потоку жидкости на поверхности сферы. На больших расстояниях от сферы ее влияние на поток пренебрежимо мало.

Мы видим, что третий поток \mathbf{v}_{III} мал на больших расстояниях. Поэтому, складывая поля скоростей \mathbf{v}_I и \mathbf{v}_{II} , получаем для возмущения \mathbf{v}' :

$$\mathbf{v}' = \begin{cases} v'_x = \left(\frac{5}{2} qa^3\right) \frac{x^2y}{r^5}, \\ v'_y = \left(\frac{5}{2} qa^3\right) \frac{xy^2}{r^5}, \\ v'_z = \left(\frac{5}{2} qa^3\right) \frac{xyz}{r^5}. \end{cases} \quad (3.13)$$

Первоначальный поток растворителя обусловлен силой, равной $\eta_0 q$ на единицу поверхности и имеющей противоположное направление в двух параллельных плоскостях, перпендикулярных оси x . Здесь η_0 — вязкость чистого растворителя. Связанная с этим движением диссипация энергии за единицу времени в единичном объеме равна $\eta_0 q^2$. С другой стороны, диссипация энергии, обусловленная наличием малых сфер с плотностью числа частиц n , может быть получена суммированием потерь за счет каждой сферы

$$2 \int_{x=-h}^{x=h} \int \left(\frac{5}{2} qa^3\right) n \frac{xy^2}{r^5} (\eta_0 q) dx dy = \left(\frac{5}{2} n\eta_0 q^2\right) \left(\frac{4\pi a^3}{3}\right). \quad (3.14)$$

Здесь точки $x = h$ и $x = -h$ определяют положения параллельных плоскостей.

Приравнивая правую часть (3.14) выражению $(\eta - \eta_0)q^2$, приходим к следующей формуле для характеристической вязкости:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5n}{2} \left(\frac{4\pi a^3}{3} \right). \quad (3.15)$$

Это соотношение называется *формулой Эйнштейна для вязкости*.

§ 4. Уравнение Ланжевена

Можно считать, что на броуновскую частицу воздействует флуктуирующая сила, приложенная со стороны окружающей среды, а также стохастическое сопротивление, пропорциональное скорости частицы. Для описания движения в этой ситуации было введено *уравнение Ланжевена*

$$\dot{\mathbf{v}} = -\gamma \mathbf{v} + \mathbf{X}(t), \quad (4.1)$$

где γ — коэффициент трения для единичной массы. Для сферической частицы радиусом a значение γ определяется законом Стокса:

$$|\gamma| = \frac{6\pi\eta a}{m} = \frac{\zeta}{m}, \quad (4.2)$$

где m — масса броуновской частицы, а η — вязкость жидкости, в которой она движется. Член $m\mathbf{X}(t)$ представляет флуктуирующую силу, которая считается не зависящей от скорости \mathbf{v} и, кроме того, удовлетворяет условию, что ее среднее значение по времени равно нулю:

$$\langle \mathbf{X}(t) \rangle = 0. \quad (4.3)$$

Формальное решение уравнения Ланжевена имеет вид

$$\mathbf{v}(t) - \mathbf{v}(0) e^{-\gamma t} = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma x} \mathbf{X}(x) dx. \quad (4.4)$$

Интеграл в правой части можно переписать следующим образом:

$$\sum_j e^{\gamma j \Delta t} \int_{j \Delta t}^{(j+1) \Delta t} \mathbf{X}(x) dx = \sum_j e^{\gamma j \Delta t} \bar{\mathbf{X}} \Delta t.$$

Поэтому, следуя изложенному в § 1 методу, можно найти распределение скорости $\mathbf{v}(t)$ вблизи $\mathbf{v}(0) e^{-\gamma t}$. Можно предполагать, что при $\gamma t \gg 1$ распределение по скоростям приближается к максвелловскому распределению. Это требование приводит нас к заключению, что распределение вероятности величины $\bar{\mathbf{X}} \Delta t$

является гауссовым ¹⁾:

$$\tau(\bar{X}\Delta t) = (4\pi q\Delta t)^{-3/2} \exp\left(-\frac{|\bar{X}\Delta t|^2}{4q\Delta t}\right), \quad (4.5)$$

где $q = \gamma kT/m$.

Аналогично можно найти распределение векторов смещений. Интегрируя (4.4), получаем

$$\mathbf{r}(t) - \gamma^{-1}\mathbf{v}(0)(1 - e^{-\gamma t}) = \int_0^t dy e^{-\gamma y} \int_0^y dx e^{\gamma x} \mathbf{X}(x), \quad (4.6)$$

где использовано условие $\mathbf{r}(0) = 0$. Интегрируя (4.6) по частям, находим

$$\mathbf{r}(t) - \gamma^{-1}\mathbf{v}(0)(1 - e^{-\gamma t}) = -\gamma^{-1}e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma x} \mathbf{X}(x) dx + \gamma^{-1} \int_0^t \mathbf{X}(x) dx. \quad (4.7)$$

Для удобства определим функцию:

$$\psi(x) = \gamma^{-1}(1 - e^{\gamma(x-t)}). \quad (4.8)$$

Тогда соотношение (4.7) примет вид

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(0)\psi(0) = \int_0^t \psi(x) \mathbf{X}(x) dx. \quad (4.9)$$

Временной интервал $(0, t)$ может быть разбит на большое число подынтервалов.

Заметим, что член в левой части (4.9) представляет собой результат процесса случайного блуждания:

$$\sum_j \psi(j\Delta t) \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \mathbf{X}(x) dx = \sum_j \psi(j\Delta t) \bar{X}\Delta t.$$

Укажем на формальное сходство соотношений (4.9) и (4.4). Благодаря этому можно ожидать, что если из распределения (4.5) вытекает (при $\gamma t \ll 1$) распределение по скоростям вида

$$W(\mathbf{v}, t; \mathbf{v}(0)) = \left(\frac{m}{2\pi kT(1 - e^{-2\gamma t})}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m|\mathbf{v} - \mathbf{v}(0)e^{-\gamma t}|^2}{2kT(1 - e^{-2\gamma t})}\right\},$$

то аналогичный вид будет иметь и распределение по координатам:

$$W(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\left[4\pi q \int_0^t \psi^2(x) dx\right]^{3/2}} \exp\left\{-\frac{[\mathbf{r} - \mathbf{v}(0)\psi(0)]^2}{4q \int_0^t \psi^2(x) dx}\right\}, \quad (4.10)$$

¹⁾ Подробное доказательство этого утверждения приводится в гл. II монографии Чандрасекара.— Прим. ред.

где

$$\int_0^t \psi^2(x) dx = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t (1 - e^{\gamma(x-t)})^2 dx = \\ = \frac{1}{2\gamma^3} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \quad (4.11)$$

Для интервалов времени $t \gg \gamma^{-1}$ из (4.10) и (4.11) имеем

$$W(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (\gamma t \gg 1),$$

где величину

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{q}{t} \int_0^t \psi^2(x) dx = \frac{kT}{m\gamma} = \frac{kT}{\xi} \quad (4.12)$$

можно интерпретировать как «коэффициент диффузии» рассматриваемого процесса. Из уравнения (4.1) следует, что для первоначально покоящейся частицы $1/m\gamma$ является отношением скорости на конце единичного интервала времени к действующей силе; эта величина называется *подвижностью*. Таким образом, получаем формулу

$$D = kT \times \text{Подвижность}, \quad (4.13)$$

которая известна под названием *соотношения Эйнштейна*. Это определение согласуется с соотношением (1.11), поскольку при $t \rightarrow \infty$ из соотношения

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\langle v^2(0) \rangle}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{3kT}{m\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}) \quad (4.14)$$

получаем

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{m\gamma} t, \quad (4.15)$$

т. е. величина $\langle r^2 \rangle$ пропорциональна времени t . Этот результат имеет ту же самую природу, что и результат (1.11), полученный при рассмотрении процесса случайных блужданий. Таким образом, если воспользоваться для D выражением (4.12), то выражение для $W(\mathbf{r}, t)$ сводится к выражению (1.12) для $W(\mathbf{r})$.

С другой стороны, для небольших промежутков времени имеем

$$\langle r^2 \rangle = \langle v^2(0) \rangle t^2. \quad (4.16)$$

Этот результат просто совпадает с тем, который можно ожидать, исходя из динамического рассмотрения.

Мы вывели функцию распределения вероятности обнаружить броуновскую частицу в точке \mathbf{r} . Ясно, что мы могли бы получить и закон распределения скоростей, поскольку (4.4) имеет такую же структуру, как и (4.9).

Уравнение Ланжевена в присутствии внешней силы имеет вид

$$\frac{dv}{dt} + \gamma v = X(t) + F(t). \quad (4.17)$$

Если ввести определение

$$\langle r(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t') F(t') dt', \quad (4.18)$$

то функция $\chi(t, t')$ будет удовлетворять уравнению для функции Грина

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} + \gamma\dot{\chi} = \delta(t - t'). \quad (4.19)$$

В частности, если χ зависит только от $t - t'$ и имеет фурье-образ

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') e^{i\omega(t - t')} d(t - t'), \quad (4.20)$$

то для $\tilde{\chi}(\omega)$ находим

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{-1}{\omega^2 + \gamma i \omega}, \quad \omega \neq 0. \quad (4.21)$$

Функция $\tilde{\chi}(\omega)$ называется *функцией отклика* или *функцией реакции*. Используя (4.21), получаем из (4.20)

$$\chi(t - t') = \frac{(-1)}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t - t')}}{\omega^2 + \gamma i \omega}, \quad (4.22)$$

где мы ввели контурный интеграл по верхней половине комплексной ω -плоскости.

Функция отклика $\tilde{\chi}(\omega)$ может быть комплексной. Ее действительная и мнимая части, $\tilde{\chi}'$ и $\tilde{\chi}''$, связаны соотношениями Крамера — Кронига

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}'(\omega) &= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega' - \omega}, \\ \tilde{\chi}''(\omega) &= -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}'(\omega')}{\omega' - \omega}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

где P означает интеграл в смысле главного значения. Эти соотношения можно доказать, представляя $\tilde{\chi}(\omega)$ в виде интеграла Коши и используя равенство

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \mp i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \pm \pi i \delta(x). \quad (4.24)$$

§ 5. Коэффициент трения броуновской частицы

Описание броуновского движения с помощью уравнения Ланжевена является простым и поучительным. Однако, поскольку оно носит феноменологический характер, неоднократно предпринимались попытки создания молекулярной теории [4—6]. Эта проблема довольно сложна, так что мы дадим здесь несколько упрощенное изложение теории.

Рассмотрим систему, состоящую из N идентичных «полевых» частиц и броуновской частицы. Полную функцию распределения обозначим через $f^{(N+1)}(t) = f^{(N+1)}(\{N\}, (1); t)$, где символ $\{N\}$ соответствует совокупности координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ и импульсов $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ полевых частиц, а символ $(1) = (\mathbf{R}, \mathbf{P})$ используется для обозначения броуновской частицы. Функция распределения нормирована таким образом, что

$$\int f^{(N+1)} d\{N\} = N! \quad (5.1)$$

Поскольку считается, что броуновская частица отличается от полевых, введем две приведенные функции распределения:

$$\begin{aligned} f^{(1+1)}(\{1\}, (1); t) &= \frac{1}{(N-1)!} \int f^{(N+1)} d\{N-1\}, \\ f_B((1)) &= \frac{1}{N} \int f^{(1+1)} d\{1\}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Здесь $f^{(1+1)}$ — парная функция распределения для полевой и броуновской частиц, f_B — функция распределения броуновской частицы.

Полная функция распределения удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial t} - i(L + L_B) f^{(N+1)} = 0, \quad (5.3)$$

где операторы

$$\begin{aligned} -iL &= \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} + m\mathbf{X}_j \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right), \\ -iL_B &= \frac{\mathbf{P}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + M\mathbf{X} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \end{aligned} \quad (5.4)$$

называются операторами Лиувилля. Мнимая единица i введена в эти определения для того, чтобы сделать операторы самосопряженными. Силы $m\mathbf{X}_i$ и $M\mathbf{X}$, действующие на i -ю полевую и броу-

новскую частицы, задаются потенциалами взаимодействий:

$$m\mathbf{X}_i = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (5.5)$$

$$M\mathbf{X} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \sum_i \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}).$$

Формальное решение уравнения Лиувилля следующим образом выражается через операторы Лиувилля (подробнее см. гл. 13, § 1):

$$f^{(N+1)}(t) = \int_0^t e^{i(t-s)L} (iL_B) f^{(N+1)}(s) ds. \quad (5.6)$$

Это соотношение можно проверить путем дифференцирования по времени ¹⁾.

Попытаемся теперь вывести необратимое во времени уравнение для броуновской частицы. Дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция $f_B(t)$, получается путем интегрирования уравнения Лиувилля (5.3) по переменным всех полевых частиц. В результате получаем одно из уравнений цепочки ББГКИ [см. (6.1.8)] для $l = 1$. В используемых здесь обозначениях оно имеет вид

$$\frac{\partial f_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \cdot \frac{\partial f_B}{\partial \mathbf{R}} = \int \frac{\partial \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{\partial f^{(1+1)}}{\partial \mathbf{P}} d\{1\}. \quad (5.7)$$

Как уже говорилось ранее, такое приведенное уравнение Лиувилля не описывает необратимости. Это все еще динамическое уравнение. Чтобы ввести необратимость, необходимо сделать дальнейшие теоретические предположения.

Прежде всего предположим, что полевые частицы образуют термостат. Это означает, что все они, несмотря на присутствие броуновской частицы, остаются в одном и том же состоянии, поскольку их отклик на броуновскую частицу является очень быстрым, а их число очень велико. Для наглядности можно представить, что броуновская частица медленно движется «в сплошной среде» полевых частиц, испытывая при этом сопротивление. Наша цель состоит в том, чтобы вывести молекулярное выражение для сопротивления [4—7].

Тот факт, что броуновская частица движется медленно, отражается на величине оператора iL_B . При тепловом движении следует ожидать, что $\mathbf{P} \sim (MkT)^{1/2}$. Таким образом, оператор iL_B должен быть порядка $M^{-1/2}$ в противоположность оператору $iL \sim m^{-1/2}$,

¹⁾ К правой части соотношения (5.6) нужно добавить значение функции $f^{(N+1)}(t)$ при $t = 0$. — Прим. ред.

причем масса M рассматриваемой броуновской частицы значительно больше массы полевых частиц. По этой причине можно решить интегральное уравнение (5.6) по теории возмущений.

Первое приближение для $f^{(N+1)}$ можно записать в форме произведения

$$f^{(N+1)}(s) = f_0^{(N/1)} f_B(s), \quad (5.8)$$

где условная вероятность для N полевых частиц при наличии броуновской частицы заменяется равновесным распределением:

$$f_0^{(N/1)} = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \Phi_{ij} + \sum_i \Phi(r_i - R) \right] \right\}. \quad (5.9)$$

Здесь Z_N — статистическая сумма:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \Phi_{ij} + \sum_i \Phi(r_i - R) \right] \right\} d\{N\}. \quad (5.10)$$

Функция, появляющаяся в подынтегральном выражении (5.6), вычисляется следующим образом:

$$(-iL_B) f^{(N+1)} = \left(\frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{X}}{kT} f_B + \frac{\mathbf{P}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} f_B + M \mathbf{X} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} f_B \right) f_0^{(N/1)}. \quad (5.11)$$

Сила $M\mathbf{X}$, действующая на броуновскую частицу, является флуктуирующей, что выражается равенством

$$\int \mathbf{X} f_0^{(N/1)} d\{N\} = 0. \quad (5.12)$$

В силу этого равенства второй член в правой части соотношения (5.11) не дает вклада в (5.7). С другой стороны, первый и третий члены, пропорциональные \mathbf{X} , могут дать неисчезающие вклады ¹⁾.

Будем искать источник возникновения необратимости в этих вкладах; предположим, что оператор $e^{-i(t-s)L}$ в (5.6) действует только на флуктуирующую силу $M\mathbf{X}$. Это согласуется со сделанным ранее предположением о медленном движении броуновской частицы. Таким образом, введем новое обозначение:

$$e^{i(t-s)L} \mathbf{X} = \mathbf{X}(t-s). \quad (5.13)$$

В силу этих рассуждений правая часть уравнения (5.7) принимает вид

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \cdot \int \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \cdot \mathbf{X}(t-s) \left(\frac{\mathbf{P}}{kT} + M \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) f^{(1+1)}(s) d\{1\} ds.$$

Определим среднее по времени от некоторой физической величины соотношением

¹⁾ Дальнейший вывод основан на нестрогих рассуждениях. Более строгий вывод уравнения Фоккера — Планка дается в приложении IV. — *Прим. перев.*

$$\bar{G}\bar{f}_B(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau G(t+u) f_B(t+u) du, \quad (5.14)$$

где

$$\bar{f}_B(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f_B(t+u) du \quad (5.15)$$

— сглаженная по времени функция распределения. Тогда, осуществляя операцию сглаживания по времени в уравнении (5.7), имеем

$$\frac{\partial \bar{f}_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \bar{f}_B = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot \left(\mathbf{P} + MkT \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \bar{f}_B, \quad (5.16)$$

где

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{M}{kT\tau} \int_0^\tau \int_0^{t+u} \langle \mathbf{X}\mathbf{X}(t+u-s) \rangle ds du. \quad (5.17)$$

Тензор $\boldsymbol{\gamma}$ определяется корреляцией во времени случайных сил, действующих на броуновскую частицу. Можно ожидать, что корреляция очень быстро исчезает с возрастанием времени и $\boldsymbol{\gamma}$ приближается к постоянному значению по прошествии определенного промежутка времени τ . Уравнение (5.16) называется *уравнением Фоккера — Планка*. Формальные свойства этого уравнения будут рассмотрены в § 8, а пока мы только заметим, что путем интегрирования по \mathbf{P} уравнение Фоккера — Планка сводится к уравнению Ланжевена. Итак, мы достигли поставленной цели и получили молекулярное выражение для коэффициента трения (для единичной массы).

В выражении (5.17) $\langle \dots \rangle$ обозначает среднее по ансамблю, определяемому функцией $f_0^{(N/1)}$. Поскольку эта функция распределения, сила \mathbf{X} и оператор L не содержат импульса \mathbf{P} броуновской частицы, $\boldsymbol{\gamma}$ не зависит от \mathbf{P} . Более того, при достаточно больших τ коэффициент $\boldsymbol{\gamma}$ должен быть постоянным, не зависящим от t и τ . Поэтому можно вычислить $\boldsymbol{\gamma}$, заменяя двойной интеграл по времени однократным интегралом по бесконечному промежутку времени. Используя новую переменную t вместо $t+u-s$, коэффициент трения броуновской частицы (для единичной массы) в изотропной среде можно выразить в виде

$$\boldsymbol{\gamma} = 1\boldsymbol{\gamma},$$

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{M}{3kT} \int_0^\infty \langle \mathbf{X} \cdot \mathbf{X}(t) \rangle dt, \quad (5.18)$$

где 1 — единичный тензор. Полный коэффициент трения

$$\zeta = M\gamma \quad (5.19)$$

определяется временным усреднением среднего по ансамблю от корреляции флуктуирующей силы MX , действующей на броуновскую частицу.

§ 6. Автокорреляционная функция

В предыдущем параграфе мы показали, что коэффициент трения определяется средним по ансамблю от корреляции флуктуирующей силы. Вообще говоря, подобные корреляционные функции играют важную роль в неравновесной статистической механике. Поэтому изучим свойства автокорреляционной функции.

Автокорреляционная функция случайной переменной $X(t)$ определяется следующим образом:

$$G(s) = \langle X(t) X(t+s) \rangle, \quad (6.1)$$

где скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают среднее по равновесному ансамблю. Под случайной переменной мы подразумеваем такую переменную, для которой $\langle X \rangle = 0$. Таким образом, автокорреляционная функция при $s = 0$ дает дисперсию $\langle X^2 \rangle$. Разумеется, автокорреляционная функция действительна для действительных значений X . Даже если X — комплексная величина, функция $G(s)$ все еще может быть действительной, если отсутствует корреляция между действительной и мнимой частями X .

Отметим, что, поскольку автокорреляционная функция определена как среднее по равновесному ансамблю, она не зависит от t . Таким образом, заменяя в (6.1) t на $t - s$, получаем свойство симметрии

$$G(s) = G(-s). \quad (6.2)$$

Автокорреляционная функция $G(s)$ имеет максимум при $s = 0$. Это вытекает из неравенства

$$\begin{aligned} \langle [X(t) \pm X(t+s)]^2 \rangle &= \langle X^2(t) \rangle + \langle X^2(t+s) \rangle \pm \\ &\pm 2\langle X(t) X(t+s) \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

или

$$G(0) \geq G(s). \quad (6.3)$$

Поскольку X — случайная переменная, можно предполагать, что при больших значениях s корреляция между $X(t)$ и $X(t+s)$ отсутствует. Поэтому $G(s)$ обращается в нуль при больших s :

$$\lim_{s \rightarrow \infty} G(s) = 0. \quad (6.4)$$

Если применить эргодическую теорему к произведению $X(t)X(t+s)$, то можно заменить среднее по ансамблю, фигурирующее в определении автокорреляционной функции, средним по времени:

$$G_{\tau}^{\prime}(s) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} X(t) X(t+s) dt. \quad (6.5)$$

Имея в виду случайный характер X , а также свойство (6.4), введем фурье-образы

$$\begin{aligned} X(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{X}(\omega) e^{i\omega t} d\omega; \\ G(s) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}(\omega) e^{-i\omega s} d\omega. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Из (6.5) имеем

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{1}{\tau} \tilde{X}(\omega) \tilde{X}(-\omega). \quad (6.7)$$

Таким образом,

$$\tilde{G}(\omega) = \tilde{G}(-\omega), \quad (6.8)$$

и вторая из формул (6.6) принимает вид

$$G(s) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} 2\tilde{G}(\omega) \cos \omega s d\omega. \quad (6.9)$$

Функция

$$D(\omega) = 2\tilde{G}(\omega) \quad (6.10)$$

называется *спектральной плотностью* автокорреляционной функции. Таким образом, формула (6.9) устанавливает, что автокорреляционная функция является косинус-образом Фурье своей спектральной плотности. Этот результат носит название *теоремы Вилера — Хинчина*.

Формулы (6.9) и (6.10) совместно с (6.5) дают

$$G(0) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} X^2(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} D(\omega) d\omega. \quad (6.11)$$

Кроме того, интегрируя (6.9) по s , получаем

$$\int_0^{\infty} G(s) ds = \int_0^{\infty} \langle X(t) X(t+s) \rangle ds = \frac{1}{4} \lim_{\omega \rightarrow +0} D(\omega). \quad (6.12)$$

Основываясь на этом общем рассмотрении автокорреляционной функции, изучим теперь частный случай уравнения Ланжевена для одномерного броуновского движения. Используя соотношение (4.4), получаем

$$\langle v^2 \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(x+y)} \langle X(x) X(y) \rangle dx dy. \quad (6.13)$$

В правой части этого соотношения появилась автокорреляционная функция. Как и в общем случае, мы предполагаем, что корреляционная функция зависит только от разности времен. Поэтому удобно ввести новые переменные интегрирования

$$u = x + y, \quad s = x - y \quad (6.14)$$

и сначала выполнить интегрирование по u при заданном s . Поскольку $x = s + y$, а минимальное значение y равно нулю, нижний предел для u есть s . Максимальное значение y равно $(\max x) - s = t - s$, и поэтому верхним пределом при интегрировании по u при заданном s является $2t - s$. Поэтому можно преобразовать двойной интеграл следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(x+y)} G(x-y) dx dy &= \frac{1}{2} 2 \int_0^t G(s) ds \int_s^{2t-s} e^{\gamma u} du = \\ &= \frac{1}{\gamma} \int_0^t ds G(s) (e^{\gamma(2t-s)} - e^{\gamma s}). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Рассмотрим соотношение (6.13) в пределе $t \rightarrow \infty$. Благодаря присутствию в двойном интеграле экспоненциального множителя не исчезающий вклад дает лишь первый член в правой части (6.15). Привлекая формулу (6.9), получаем

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{\gamma} \int_0^\infty d\omega \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty ds D(\omega) (\cos \omega s) e^{-\gamma s} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{D(\omega)}{\omega^2 + \gamma^2}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

В соответствии с законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы левая часть этого соотношения равна kT/m , т. е.

$$\frac{kT}{m} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{D(\omega)}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (6.17)$$

В вышеприведенных рассуждениях не был конкретизирован вид спектральной плотности. В тех случаях, когда временная корреляция между $X(t)$ и $X(t+s)$ существует лишь в течение очень короткого промежутка времени, автокорреляционная функция $G(s)$ ведет себя подобно δ -функции и поэтому ее спектр можно считать белым:

$$D(\omega) = D(+0) = D. \quad (6.18)$$

Здесь D — постоянная и $+0$ обозначает, что $\omega \rightarrow 0$ со стороны положительных значений ω . Интегрируя (6.17) и используя соотношение (6.12), получаем

$$\gamma = \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} \langle X(t) X(t+s) \rangle ds. \quad (6.19)$$

Это одномерный вариант формулы (5.18).

§ 7. Рассеяние нейтронов

В экспериментах по рассеянию на веществах, находящихся в конденсированном состоянии, эффективность зондирующего излучения зависит от его энергии и импульса. Максимальной эффективности следует ожидать, если эти величины имеют надлежащие порядки. Электронные и электромагнитные пучки обычно имеют энергии порядка 10 кэВ, в то время как нейтронные пучки перекрывают диапазон 1—100 МэВ. Длина волны излучения должна быть сравнима с межатомными расстояниями, в связи с чем напомним, что для жидкостей или твердых тел величина 2λ , деленная на расстояние между атомами, имеет порядок нескольких обратных ангстрем.

При рассмотрении эффективности зондирующего излучения следует принимать во внимание квантовомеханическое соотношение между энергией и импульсом:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Из-за существования этого соотношения, вообще говоря, невозможно одновременно выбрать надлежащие порядки величин для ω и k . Однако для нейтронов это соотношение приводит к длине волны порядка атомных размеров и к энергиям порядка тепловых энергий. По этой причине эксперименты по рассеянию нейтронов приобрели важное значение для исследования конденсированных состояний вещества. С другой стороны, электронные пучки должны иметь довольно высокие энергии для того, чтобы можно было воспользоваться борновским приближением, но в этом случае длина волны становится довольно малой. В подобной ситуации эффективно лишь рассеяние на малые углы. Рентгеновские

лучи и мессбауэровское γ -излучение используются, вообще говоря, только для пространственного (т. е. импульсного) анализа.

Рассеяние электромагнитных волн определяется пространственной корреляцией рассеивающих частиц. Рассеяние нейтронов, однако, зависит не только от пространственной, но и от временной корреляции рассеивающих частиц.

Пространственно-временная корреляционная функция, введенная в 1954 г. Ван Ховом [8], согласно определению дает вероятность найти частицу в момент времени t в точке \mathbf{r} , если в момент $t = 0$ частица находилась в начале координат. Поскольку для N -частичной системы оператор плотности в \mathbf{r} , t -представлении выражается через δ -функции Дирака

$$n_t(\mathbf{r}) := \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)),$$

то эту вероятность можно представить в виде

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle, \quad (7.1)$$

где

$$\mathbf{r}_j(t) = e^{iHt/\hbar} \mathbf{r}_j e^{-iHt/\hbar} \quad (7.2)$$

— оператор координаты j -й частицы в представлении Гейзенберга, H — гамильтониан всей системы (за исключением нейтронов) и скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают статистическое усреднение по равновесному ансамблю.

В классических системах векторы $\mathbf{r}_j(t)$ и $\mathbf{r}_i(0)$ являются коммутирующими величинами. Для квантовых систем это утверждение несправедливо при $t \neq 0$, поэтому функция $G(\mathbf{r}, t)$ становится комплексной. Представим ее в виде

$$G(\mathbf{r}, t) = G_0(\mathbf{r}, t) + iG_1(\mathbf{r}, t), \quad (7.3)$$

где G_0 и G_1 — действительные величины. Можно показать, что G_0 является четной, а G_1 — нечетной функцией своих аргументов. При $t = 0$ функция G_1 обращается в нуль и поэтому в соответствии с формулой (6.7.19)

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, 0) = G_0(\mathbf{r}, 0) &= \delta(\mathbf{r}) + N^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \\ &= \delta(\mathbf{r}) + n^{-1} \rho_2(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (7.4)$$

где $\rho_2(\mathbf{r})$ является парной функцией распределения в том случае, если это выражение соответствует классическим системам. Для однородных жидкостей и газов функция $G(\mathbf{r}, t)$ при больших \mathbf{r} и t дает плотность числа частиц.

Функция $G(\mathbf{r}, t)$ связана с дифференциальным сечением рассеяния нейтронов соотношением

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{k}{k_0} S(q, \omega), \quad (7.5)$$

где

$$S(q, \omega) = \int \{ \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \} [G(\mathbf{r}, t) - n] d\mathbf{r} dt. \quad (7.6)$$

Формула (7.5) описывает рассеяние нейтронов, при котором волновой вектор изменяется от \mathbf{k}_0 до $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}$ и передается энергия $\hbar\omega$, где

$$\omega = \frac{\hbar(k_0^2 - k^2)}{2m}. \quad (7.7)$$

Постоянная b в формуле (7.5) связана с полной площадью мишени:

$$b^2 = \frac{a^2 N}{2\pi}. \quad (7.8)$$

Мы рассматриваем рассеяние, не зависящее от спина, когда все центры рассеяния характеризуются одинаковой длиной рассеяния a . При рассеянии медленных нейтронов изменение энергии имеет такой же порядок, как и энергия падающих нейтронов, однако борновское приближение остается применимым, как и в случае рассеяния рентгеновских лучей. Обычно ядро-мишень описывается псевдопотенциалом

$$\phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{4\pi a \hbar^2}{m} \right) \delta(\mathbf{r}). \quad (7.9)$$

Рассеяние электромагнитных волн описывается формулой, фактически совпадающей с (7.5), если выполняются следующие предположения:

- а) электроны, вызывающие рассеяние, тесно связаны с ядром;
- б) в процессе рассеяния не происходит изменения электронных состояний;
- в) передача энергии мала.

Согласно Ландау и Лифшицу [9], при рассеянии света в пределе малых волновых чисел коэффициент b следующим образом связан с зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью ϵ :

$$b = \frac{2}{3} \frac{k_0^2}{4\pi} \left[\frac{\partial \epsilon(\omega_0)}{\partial n} \right]_T.$$

Здесь ω_0 — частота и k_0 — волновое число падающего света. Эта формула отвечает случаю, когда падающий и рассеянный свет поляризован так, что электрический вектор перпендикулярен плоскости $(\mathbf{k}_0, \mathbf{k})$.

Функция G , определенная выражением (7.1), связана с корреляционной функцией плотности — плотность:

$$n_0 G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = \langle n_t(\mathbf{r}) n_{t'}(\mathbf{r}') \rangle, \quad (7.10)$$

где n_0 — равновесная плотность. Выделяя в этом соотношении действительную и мнимую части, запишем

$$n_0 G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = \frac{1}{2} \langle n_t(\mathbf{r}) n_{t'}(\mathbf{r}') + n_{t'}(\mathbf{r}') n_t(\mathbf{r}) \rangle; \quad (7.11)$$

$$in_0 G_1(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = \frac{1}{2} \langle n_t(\mathbf{r}) n_{t'}(\mathbf{r}') - n_{t'}(\mathbf{r}') n_t(\mathbf{r}) \rangle. \quad (7.12)$$

Можно показать, что функция G_1 связана с локальным возмущением плотности, вызванным нейтронами. Вычисляя плотность всей системы (т. е. нейтронов и мишеней) в момент времени t в точке \mathbf{r} с точностью до первого порядка по длине рассеяния a , приходим к соотношению

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 - \left(\frac{4\pi a \hbar^2}{m} \right) \left(\frac{2n_0}{\hbar} \right) \int_{-\infty}^t dt' G_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{t'}, t - t'). \quad (7.13)$$

Мы не будем приводить доказательство этого результата. Однако формулу (7.13) можно понять на основе проведенного в гл. 13 общего рассмотрения линейного отклика системы на внешние возмущения.

В тепловом равновесии число частиц, покидающих некоторую энергетическую область и число частиц, входящих в нее, должно быть одинаково. Привлекая принцип детального баланса, можно вывести другое важное соотношение между G_0 и G_1 . С этой целью заметим, что процесс $\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}$ и обратный ему процесс $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_0$ могут быть уравновешены следующим образом [10]:

$$\frac{\sigma(\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k})}{k^2} \cdot \frac{k_0^3}{\sigma(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_0)} = e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (7.14)$$

Если воспользоваться функцией $S(q, \omega)$, то последнее соотношение дает

$$S(q, -\omega) = S(q, \omega) e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (7.15)$$

Таким образом,

$$\frac{S(q, \omega) - S(q, -\omega)}{2} = \text{th} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \frac{S(q, \omega) + S(q, -\omega)}{2}. \quad (7.16)$$

Из (7.6) вытекает соотношение

$$G_1(\mathbf{r}, t) = -\text{th} \left(\frac{\hbar}{2kT} \frac{\partial}{\partial t} \right) G_0(\mathbf{r}, t), \quad (7.17)$$

которое в классическом пределе имеет вид

$$\frac{2kT}{\hbar} G_1(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} G_0(\mathbf{r}, t). \quad (7.18)$$

§ 8. Уравнение Фоккера — Планка

Функция распределения вероятности $f_2(x_2, t_2; x_1, t_1)$ двух групп переменных (x_1, t_1) и (x_2, t_2) связана с одночастичной функцией распределения $f_1(x_1, t_1)$ соотношением

$$f_2(x_2, t_2; x_1, t_1) = K(x_2, t_2; x_1, t_1) f_1(x_1, t_1), \quad (8.1)$$

где K — условная вероятность группы (x_2, t_2) при заданных (x_1, t_1) . Так как функции f_2 и f_1 положительны, величина K также положительна. Кроме того, если

$$f_1(x_2, t_2) = \int f_2(x_2, t_2; x_1, t_1) dx_1, \quad (8.2)$$

то справедливы следующие соотношения:

$$\int K(x_2, t_2; x_1, t_1) dx_2 = 1, \quad (8.3)$$

$$\int K(x_2, t_2; x_1, t_1) f_1(x_1, t_1) dx_1 = f_1(x_2, t_2). \quad (8.4)$$

Если условная вероятность (вероятность перехода) K из (x_1, t_1) в (x_2, t_2) зависит только от этих двух точек, процесс называется *марковским*. Если вероятность перехода зависит от процессов, предшествующих (x_1, t_1) , то процесс является немарковским. Последовательность событий x_1, x_2, \dots , построенная с помощью K , образует *марковскую цепь*. Рассматривая последовательность процессов $(x_1, t_1) \rightarrow (x_2, t_2) \rightarrow (x_3, t_3)$, нетрудно убедиться, что вероятность перехода удовлетворяет *уравнению Чепмена — Колмогорова*

$$K(x_3, t_3; x_1, t_1) = \int K(x_3, t_3; x_2, t_2) K(x_2, t_2; x_1, t_1) dx_2, \quad (8.5)$$

т. е. вероятность перехода $K(x_3, t_3; x_1, t_1)$ получается рассмотрением всех переходов через промежуточные точки x_2 .

В соотношениях (8.4) и (8.5) нет необходимости производить интегрирование по t , так как функции распределения f_1 и f_2 нормированы в x -пространстве. Отметим, что символ x может соответствовать многим переменным, которые задаются в один и тот же момент времени t . Таким образом, $x = x(t)$, и вероятность перехода K можно считать зависящей от разности времен $t_2 - t_1$.

Если частица перемещается в фазовом пространстве из точки $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p} - \Delta\mathbf{p})$, в которой она находилась в момент времени t , в точку $x + \Delta x = (\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, \mathbf{p})$, в которую она попадает к моменту времени $t + \Delta t$, то соотношение (8.4) для $f = f_1$ принимает вид

$$f(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, \mathbf{p}; t + \Delta t) = \int K(t + \Delta t; t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \Delta\mathbf{p}; t) d(\Delta\mathbf{r}) d(\Delta\mathbf{p}), \quad (8.6)$$

где опущена часть аргументов у K . При малых Δt применима ньютоновская механика. Поэтому $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{p}\Delta t/m$ и мы можем положить

$$K(t + \Delta t; t) = W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p}) \delta\left(\Delta \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}\Delta t}{m}\right), \quad (8.7)$$

где $W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p})$ — вероятность перехода из точки \mathbf{p} в точку $\mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$.

Подставляя (8.7) в (8.6) и разлагая обе части в ряд по $\Delta \mathbf{r}$, $\Delta \mathbf{p}$ и Δt , получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f\right) \Delta t + O(\Delta t^2) = -\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \langle \Delta \mathbf{p} \rangle f + \\ + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} : \langle \Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{p} \rangle f + \dots \end{aligned} \quad (8.8)$$

Таким образом, мы приходим к уравнению Фоккера — Планка в фазовом пространстве:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = -\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \frac{\langle \Delta \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} f + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} : \frac{\langle \Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} f + \dots \quad (8.9)$$

Дифференциальное уравнение такого типа может быть решено при подходящем граничном условии с помощью характеристических дифференциальных уравнений, описывающих движение частицы. Как и в случае уравнения Ланжевена, можно считать, что движение частицы в фазовом пространстве представляет процесс случайного блуждания. В таком случае можно предположить, что

$$\Delta \mathbf{p} = -\gamma \mathbf{p} \Delta t + m \mathbf{X} \Delta t, \quad (8.10)$$

где $m \mathbf{X}$ — флуктуирующая сила, а также что вероятность перехода $W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p})$ имеет такой же вид, как и $\tau(\bar{\mathbf{X}}(\Delta t))$ в формуле (4.5):

$$W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p}) = \frac{1}{(4\pi m^2 q \Delta t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\Delta \mathbf{p} + \gamma \mathbf{p} \Delta t|^2}{4m^2 q \Delta t}\right]. \quad (8.11)$$

Тогда после усреднения получаем

$$\langle \Delta \mathbf{p} \rangle = -\gamma \mathbf{p} \Delta t, \quad \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = 2m^2 q \Delta t \delta_{ij}. \quad (8.12)$$

Следовательно, в изотропном случае уравнение (8.9) превращается в уравнение Фоккера — Планка в его стандартной форме:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = \gamma \nabla_{\mathbf{p}} \cdot (f \mathbf{p}) + q m^2 \nabla_{\mathbf{p}}^2 f. \quad (8.13)$$

Решение уравнения этого типа, сводящееся в равновесном случае к максвелловскому распределению, легко получить с помощью характеристических уравнений, описывающих движение частицы. Это решение подобно решению уравнения Ланжевена в координатном пространстве.

Уравнение Фоккера — Планка отображает необратимость поведения системы. Два члена в правой части представляют изменения, обусловленные трением и диффузией в пространстве импульсов соответственно. Это означает, что кинетические коэффициенты можно получить, рассматривая диффузию в пространстве импульсов [11].

§ 9[†]. Задача о блуждании без пересечений

Теория случайных блужданий была успешно применена к полимерам и к некоторым другим задачам. Однако взаимодействия, существующие в молекулах реального полимера, вызывают фазовые переходы и другие важные эффекты. Даже если принять простую модель «жемчужного ожерелья», в которой полимерная цепь состоит из твердых сфер с постоянной длиной связи, то мы встретимся с задачей о блуждании без пересечений. В этой задаче частица, совершающая случайное блуждание, движется таким образом, что не пересекает собственный след. Поэтому следует ожидать, что она уходит дальше, чем при обычных случайных блужданиях. В соответствии с этим полимерная цепь будет увеличиваться. Рассчитаем это увеличение, выразив его через среднеквадратичное расстояние от одного до другого конца молекулы в виде гибкой цепи, состоящей из N элементов.

С этой целью введем статистическую сумму $Z(r)$ цепи с заданным расстоянием r от одного до другого конца:

$$Z(r) = \int \prod_{i=1}^N dr_i \prod_{i=1}^{N-1} \delta(|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| - b) \delta(|\mathbf{r}_1|) (4\pi b^2)^{-N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) e^{-\beta\Phi}, \quad (9.1)$$

где $\Phi = \sum_i \phi_{ij}$ — полный внутримолекулярный потенциал, b — длина связи и \mathbf{r} — заданный вектор, соединяющий два конца цепи, один из которых фиксирован в начале координат. В (9.1) δ -функции Дирака обеспечивают постоянство расстояния между соседними единицами цепи; через \mathbf{r}_i обозначена координата i -й единицы.

Больцмановский множитель в подынтегральном выражении можно разложить в ряд с использованием f -функции Майера $f(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1$. Вводя параметр упорядочения ϵ , указывающий число f -функций, статистическую сумму (9.1) можно представить в форме

$$Z(r, \epsilon) = \sum_l \frac{\epsilon^l G_l(r)}{l!}. \quad (9.2)$$

Удобно ввести преобразование

$$\tilde{Z}(\lambda, \varepsilon) = \int (\exp - \lambda r^2) Z(r, \varepsilon) dr. \quad (9.3)$$

Тогда из (9.2) получаем [12]

$$\tilde{Z}(\lambda, \varepsilon) = \sum_l \frac{\varepsilon^l g_l}{l!}, \quad g_l = \int G_l(r) (\exp - \lambda r^2) dr. \quad (9.4)$$

Как было показано в гл. 5, § 5, логарифм \tilde{Z} может быть разложен в ряд по степеням ε с семиинвариантами Гилия в качестве коэффициентов:

$$\ln \tilde{Z} = \sum_l \frac{\varepsilon^l b_l(\lambda)}{l!}, \quad (9.5)$$

$$b_0 = \ln g_0,$$

$$b_1 = \frac{g_1}{g_0},$$

$$b_2 = \frac{g_2}{g_0} - \left(\frac{g_1}{g_0}\right)^2, \quad (9.6)$$

$$b_3 = \frac{g_3}{g_0} - \frac{3g_1g_2}{g_0^2} + 2\left(\frac{g_1}{g_0}\right)^3.$$

.....

Формальное дифференцирование интегрального преобразования (9.3) приводит к следующему групповому разложению среднеквадратичного расстояния $\langle r^2 \rangle$ от одного конца цепи до другого:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_l \frac{1}{l!} \left[\frac{\partial b_l(\lambda)}{\partial (-\lambda)} \right]_{\lambda=0}. \quad (9.7)$$

Итак, $\langle r^2 \rangle$ можно получить тем же путем, как и давление неидеального газа.

Чтобы продвинуться дальше, удобно ввести векторы связей:

$$\begin{aligned} \mathbf{s}_i &= \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, N, \\ \mathbf{s}_1 &= \mathbf{r}_1 = 0. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Статистическая сумма $Z(r)$ принимает вид

$$\begin{aligned} Z(r) &= \int \prod_{i=2}^N ds_i \delta(|s_i| - b) (4\pi b^2)^{-N} \delta\left(\mathbf{r} - \sum_{i=2}^N \mathbf{s}_i\right) \times \\ &\times \prod_{l < m} [1 + f(\mathbf{s}_{l+1} + \dots + \mathbf{s}_m)]. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Первый коэффициент в разложении (9.2) можно привести к виду

$$G_1(r) = \sum_{l < m} \int \prod_{i=2}^N ds_i \delta(|s_i| - b) (4\pi b^2)^{-N} \times \\ \times \delta\left(\mathbf{r} - \left(\sum_2^l s_i + \sum_{l+1}^m s_i + \sum_{m+1}^N s_i\right)\right) f\left(\sum_{l+1}^m s_i\right). \quad (9.10)$$

Удобно ввести новые переменные:

$$\mathbf{x} = \sum_2^l s_i, \quad \mathbf{y} = \sum_{l+1}^m s_i, \quad \mathbf{z} = \sum_{m+1}^N s_i. \quad (9.11)$$

Тогда приходим к соотношению

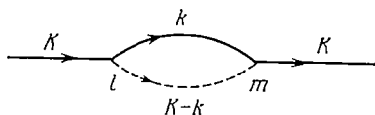
$$G_l(r) = \sum_{l < m} \int G_{l-1}^0(\mathbf{x}) G_{m-l}^0(\mathbf{y}) G_{N-m}^0(\mathbf{z}) f(\mathbf{y}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{x} - \mathbf{y} - \mathbf{z}) d\mathbf{x} d\mathbf{y} d\mathbf{z}, \quad (9.12)$$

в котором

$$G_l^0(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(\mathbf{K})]^l \exp i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x} d\mathbf{K}, \quad (9.13)$$

$$S(\mathbf{K}) = \frac{\sin \mathbf{K}b}{\mathbf{K}b}. \quad (9.14)$$

Смысл соотношения (9.12) очевиден. Оно всего лишь устанавливает, что $G_l(r)$ является суммой однопетлевых диаграмм, подобных показанной на фиг. 7.1. Жирная линия соответствует связи,



Фиг. 7.1. Изображение корреляции первого порядка в импульсном пространстве.

Импульс, соответствующий линии цепи, сохраняется в вершинах l и m , в которых начинается и кончается линия взаимодействия.

а пунктирная — функции $f(\mathbf{y})$. Отметим, что эта диаграмма представляет подынтегральное выражение соотношения (9.12) в импульсном пространстве. Используя (9.13) и выполняя интегрирование в координатном пространстве, получаем

$$G_l(r) = \sum_{l < m} \frac{1}{(2\pi)^6} \int (\exp i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) [S(\mathbf{K})]^{N-1} \left[\frac{S(k)}{S(K)}\right]^{m-l} \times \\ \times \tilde{f}(\mathbf{K} - \mathbf{k}) d\mathbf{K} d\mathbf{k}, \quad (9.15)$$

где $\tilde{f}(k)$ — фурье-образ f -функции Майера.

В выражении (9.15) фигурируют лишь два импульса, K и k , что представляет собой результат «закона сохранения импульса», показанного на фиг. 7.1. Показатель степени $N - 1$ в (9.15) соответствует полному числу звеньев, а показатель $(m - l)$ при $[S(k)/S(K)]$ отвечает числу петель. Все коэффициенты высших порядков также могут быть представлены подобными собственнo-энергетическими диаграммами, а при построении их подынтегральных выражений справедливы аналогичные простые правила. Когда конфигурация цепи задана, ее вклад в $Z(r)$ легко выписать.

Для больших r основной вклад в интеграл (9.13) дает, в особенности при больших l , область малых K . Таким образом, разлагая $S(K)$, получаем асимптотическое выражение

$$G_l^0(x) = \left(\frac{3}{2\pi b^2 l}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2b^2 l}\right). \quad (9.16)$$

Из (9.7) находим первое приближение для $\langle r^2 \rangle$ для длинной цепи:

$$\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle^0 + \frac{1}{2} N^2 \{ \langle r^2 f(r) \rangle^0 - \langle r^2 \rangle^0 \langle f(r) \rangle^0 \}, \quad (9.17)$$

где $\langle \dots \rangle^0$ обозначает среднее, вычисленное с функцией распределения $G_N^0(r)$.

Чтобы получить результат в более явной форме, необходимо конкретизировать вид потенциальной функции $\phi(r)$. Нетрудно показать, что для модели «жемчужного ожерелья»

$$\tilde{f}(k) = -\frac{4\pi}{k^3} (\sin ak - ak \cos ak), \quad (9.18)$$

где a — диаметр жесткой сферы. Поскольку функция $\tilde{f}(k)$ мала всюду, за исключением области малых значений k , можно аппроксимировать ее выражением $-4\pi a^3/3$. Тогда для длинной цепи получаем

$$\langle r^2 \rangle = Nb^2 + \frac{8}{(6\pi)^{1/2}} \frac{a^3}{b} N^{3/2}, \quad (9.19)$$

где первый член есть результат случайного блуждания, а второй представляет в первом порядке эффект блуждания без пересечений. Как мы и ожидали, этот член положителен, так что в среднем размер цепи увеличивается.

Аналогично можно вычислить члены высших порядков. Вычисления, однако, становятся все более сложными. В действительности вопрос о вычислении $\langle r^2 \rangle$ во всех порядках пока еще остается открытым.

ЗАДАЧИ

1. Уравнение диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \nabla^2 W$$

можно решить, привлекая функцию Грина $K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$, удовлетворяющую уравнению

$$\frac{\partial K}{\partial t_2} - D \nabla_2^2 K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \delta(t_2 - t_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1),$$

где ∇_2 действует на координаты с индексом 2. Предполагая, что броуновская частица при $t = 0$ находилась в точке $\mathbf{r} = 0$, доказать, что

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \frac{\theta(t_2 - t_1)}{[4\pi D(t_2 - t_1)]^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2}{4D(t_2 - t_1)}\right],$$

где

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases}$$

2. Показать, что в задаче 1

$$K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1) = \int K(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_3, t_3) K(\mathbf{r}_3, t_3; \mathbf{r}_1, t_1) d\mathbf{r}_3.$$

3. Найти в интегральной форме вероятность того, что броуновская частица пройдет через n интервалов, ограничивающих ее траекторию так, что

$$a_j \leq \mathbf{r}_j \leq \mathbf{b}_j, \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

где a_j и b_j — заданные постоянные векторы¹⁾.

4. Произвольный функционал $F[\mathbf{r}(t)]$ от траектории броуновской частицы можно рассматривать как предел функции от $n + 1$ точек $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$, где $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}[j(t - t_0)/n]$ и $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}(0)$. Записать выражение для среднего значения этого функционала, взятого по траекториям броуновской частицы, начавшей движение из точки \mathbf{r}_0 при $t = 0$ ¹⁾.

5. Диффузия броуновской частицы в поле силы $\Phi(\mathbf{r})$ может быть описана дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \left[\nabla^2 W - \frac{\gamma}{kTD} \Phi(\mathbf{r}) W \right].$$

Найти функцию Грина для дифференциального уравнения такого типа.

6. Используя результаты процесса случайного блуждания, выраженные формулами (4.11) и (4.15) ($\langle r^2 \rangle = 6Dt$) и замечая, что вектор смещения \mathbf{r} связан со скоростью соотношением

$$\mathbf{r}(t) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt',$$

выразить коэффициент диффузии D через корреляционную функцию скоростей. Предположить, что корреляция скоростей зависит только от разности времен и столь быстро обращается в нуль, что интегрирование по этой разности можно распространить до бесконечности.

¹⁾ Решение этих задач приводит к построению меры Винера и интеграла по траекториям, с теорией которых читатель может познакомиться, прочитав обзор [14].— *Прим. перев.*

7. Для заряженных частиц формулу (4.12) можно переписать в виде

$$D = \frac{kT}{e} \frac{e}{m\gamma} = \frac{kT}{e} \mu,$$

где μ — подвижность в единичном электрическом поле. Используя это соотношение, называемое *формулой Нернста*, выразить подвижность через автокорреляционную функцию скоростей. Кроме того, выразить $e\mu$ через $j = ev$ и дать интерпретацию результата.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Chandrasekhar S.*, Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). (Имеется перевод: *С. Чандрасекар*, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., 1947).
Lax M., Rev. Mod. Phys., 32, 25 (1960).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Einstein A.*, Ann. Phys., 17, 549 (1905).
2. *Montroll E. W.*, Comm. Pure Appl. Math., 5, 415 (1952).
3. *Isihara A.*, Adv. Polymer Sci., 5, 531 (1968).
4. *Lebowitz J. L.*, *Rubin R. J.*, Phys. Rev., 131, 2381 (1963).
5. *Resibois P.*, *Davis H. T.*, Physica, 30, 1077 (1964).
6. *Mazur P.*, *Oppenheim I.*, Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., 26, 35 (1969).
7. *Green M. S.*, Journ. Chem. Phys., 19, 1036 (1951); 20, 1281 (1952); 22, 398 (1954).
8. *Van Hove L.*, Phys. Rev., 95, 249 (1954); Physica, 24, 404 (1958).
9. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Электродинамика сплошных сред, М., 1959, гл. 14.
10. *Schöfield P.*, Phys. Rev. Lett., 4, 249 (1960).
11. *Toda M.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 440 (1954).
12. *Isihara A.*, Adv. Polymer Sci., 7, 449 (1971).
- 13*. Брауновское движение, сб. статей А. Эйнштейна и М. Смолуховского, М.—Л., 1936.
- 14*. *Гельфанд И. М.*, *Яглом А. М.*, УМН, 11, 77 (1956).
- 15*. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Механика сплошных сред, М., 1953, § 22.

СТАТИСТИКА РЕШЕТКИ

Статистическая теория ферромагнетизма, начало которой положил Изинг в своей диссертации [1], стала теперь основной частью теории фазовых переходов. В модели Изинга рассматривается решетка, состоящая из спинов, причем каждый спин принимает одно из двух значений, $+1/2$ и $-1/2$, и взаимодействует только со своими ближайшими соседями. Преимуществом этой модели является ее простота, чем и определяется широкая область применимости модели и удобство ее математического исследования.

Изинг рассматривал только одномерную решетку из спинов и поэтому не обнаружил спонтанной намагниченности, характерной для ферромагнетика. Первое исследование ферромагнитных свойств двумерной решетки Изинга было выполнено Пайерлсом [2] в 1936 г., а в 1941 г. Крамерс и Ванье [3] развили теорию решетки Изинга, введя понятие дуальной решетки. Допустив, что точка фазового перехода существует, они точно определили температуру перехода. В 1944 г. Онсагер сделал следующий шаг в изучении статистической механики фазовых переходов, строго решив двумерную проблему Изинга и доказав существование фазового перехода. Это было выдающееся событие, так как до Онсагера оставалось неизвестным, может ли строгая теория объяснить фазовый переход.

Важная роль статистической теории решетки Изинга объясняется тем, что она находит применение при рассмотрении самых разнообразных магнитных и немагнитных систем. Сюда входят ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, бинарные смеси, решеточная модель жидкости, адсорбция на поверхности, «плавление» ДНК и т. д. Поэтому статистика решетки Изинга занимает видное место среди других вопросов статистической механики.

Тем не менее нужно упомянуть, что еще до того, как был обнаружен фазовый переход в решетке Изинга, Гейзенберг [4] в 1928 г. предложил другую модель ферромагнетика. В МОДЕЛИ ГЕЙЗЕНБЕРГА в каждом узле решетки сосредоточен полный магнитный момент атома, который может быть представлен трехмерным оператором спина S . Взаимодействие между атомами — ближайшими соседями — выражается гамильтонианом

$$H = - \sum_{(ij)} JS_i \cdot S_j.$$

Такая модель ферромагнетика более реалистична, чем модель Изинга. Однако обменный интеграл J отрицателен для обычных межатомных расстояний (он положителен для электронов на внутриатомных расстояниях). С другой стороны, для объяснения явления ферромагнетизма в рамках модели Гейзенберга необходима положительность обменной энергии. Модель Изинга также основана на допущении положительности J .

Сложность гамильтониана Гейзенберга затрудняет его изучение в статистической теории. Хотя высоко- и низкотемпературные случаи рассматривались аналитически, строгое исследование модели Гейзенберга трудно осуществить даже в одномерном случае.

Одновременно с развитием теории спиновой решетки разрабатывалась статистическая теория спектра колебаний кристаллической решетки и теория дефектов в решетке (Монтролл [5] и другие [6—8])¹⁾. Эти теории в первую очередь учитывают только взаимодействие ближайших соседей. Преимущество такого упрощения, т. е. статистики ближайших соседей, состоит в возможности точного рассмотрения. В отличие от этих теорий классическая вейссовская теория ферромагнетизма рассматривает самосогласованное и дальнедействующее поле.

В этой главе мы примем модель с взаимодействием ближайших соседей; N будет означать полное число спинов или атомов.

§ 1. Одномерная решетка

Пусть σ_i означает спин i -го узла одномерного кристалла; тогда статистическая сумма имеет вид

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_i e^{K\sigma_i\sigma_{i+1}}, \quad (1.1)$$

где произведение берется по всем спиновым парам i

$$K = \frac{J}{2kT}.$$

Здесь J — постоянная, которая определяется обменной энергией при заданных межатомных расстояниях в кристалле. Суммирование в (1.1) выполняется по всем возможным значениям σ , т. е. ± 1 . Множитель $1/2$ введен в K для того, чтобы спин σ принимал значения ± 1 .

Введем матрицу P с элементами $P(\sigma, \sigma') = \exp(K\sigma\sigma')$. Так как спин σ равен 1 либо -1 , получаем

$$P(\sigma, \sigma') = e^{K\sigma\sigma'} = \operatorname{ch} K + \sigma\sigma' \operatorname{sh} K. \quad (1.2)$$

¹⁾ Эти вопросы также исследовались в 40-е годы И. М. Лифшицем (см. библиографию в [22]), работы которого остались в то время неизвестными группе Монтролла. — Прим. перев.

Последнее равенство является тождеством. Используя это тождество, можно разложить произведение в (1.1) по степеням σ . Вид разложения упрощается благодаря тому, что

$$\sigma_i^2 = 1, \quad \sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i = 0. \quad (1.3)$$

Так, члены с нечетными степенями σ обращаются в нуль и остаются только члены с четными степенями. Например, даст вклад множитель $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_3 \dots \sigma_3 \sigma_1$. При суммировании по значениям спинов в (1.1) такой множитель в силу первого соотношения всегда дает вклад, равный 2^N . В результате получаем

$$Z = (2 \operatorname{ch} K)^N + (2 \operatorname{sh} K)^N. \quad (1.4)$$

Отметим, что при больших N существен только первый член.

К этому же результату можно прийти и матричным методом. Рассмотрим задачу на собственные значения

$$\sum_{\sigma'} P(\sigma, \sigma') a(\sigma') = \lambda a(\sigma), \quad (1.5)$$

или в явной форме

$$\begin{bmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(1) \\ a(-1) \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a(1) \\ a(-1) \end{bmatrix}. \quad (1.6)$$

Из секулярного уравнения имеем

$$\lambda = e^K \pm e^{-K} = \begin{cases} 2 \operatorname{ch} K \\ 2 \operatorname{sh} K \end{cases}; \quad (1.7)$$

в результате приходим к выражению (1.4). В частности, для больших N имеем

$$Z = \lambda_{\max}^N. \quad (1.8)$$

Вышеизложенный метод применим и при наличии магнитного поля. Нужно только ввести матрицу

$$Q = \begin{bmatrix} e^C & 0 \\ 0 & e^{-C} \end{bmatrix}, \quad C = \frac{H}{kT}, \quad (1.9)$$

и рассмотреть задачу на собственные значения для матрицы QP . Тогда для максимального собственного значения λ_{\max} получим

$$\lambda_{\max} = e^K \operatorname{ch} C + (e^{2K} \operatorname{sh}^2 C + e^{-2K})^{1/2}. \quad (1.10)$$

Таким образом, намагниченность дается выражением

$$I = \frac{\operatorname{sh} C}{(\operatorname{sh}^2 C + e^{-4K})^{1/2}}. \quad (1.11)$$

Приведенные результаты показывают, что статистическая сумма одномерной решетки Изинга не имеет сингулярности и не приводит к фазовому переходу.

Тем не менее, введя дальнедействующее экспоненциальное взаимодействие, Кац, Хеммер и Уленбек [9] получили фазовый переход в одномерном газе. Было показано также, что модель одномерной решетки Изинга полезна для интерпретации экспериментальных кривых «фазового перехода» в цепочке полимеров, как будет рассмотрено в следующем параграфе.

Пример. Уравнение Тонкса

Конфигурационную статистическую сумму Q одномерного газа твердых сфер можно записать в виде

$$Q = \int_{(2N-1)a/2}^{L-(a/2)} dx_N \dots \int_{3a/2}^{x_3-a} dx_2 \int_{a/2}^{x_2-a} dx_1, \quad (1.12)$$

где a — диаметр твердой сферы. Выполняя замену переменных $y_j = x_j - (1/2)(2j - 1)a$, получаем

$$Q = \frac{1}{N!} (L - Na)^N \quad (N \gg 1) \quad (1.13)$$

и находим для давления

$$p = \frac{kT}{l-a}, \quad (1.14)$$

где $l = L/N$ — объем, приходящийся на одну частицу.

§ 2[†]. Переход спираль — клубок в полипептидах и «плавление» ДНК

Некоторые синтетические полипептиды¹⁾ и белки имеют структуру α -спирали в упорядоченном состоянии и структуру хаотического клубка в разупорядоченном состоянии. Наиболее известный синтетический полипептид поли- γ -бензил- L -глутамат имеет форму спирали в двуххлористом этилене и разупорядочен в дихлоруксусной кислоте. У белков и нуклеиновых кислот при высоких температурах устойчивы именно хаотические клубки. У поли- L -глутаминовой кислоты в водном растворе диэтиленового эфира при малых рН и низких температурах устойчива структура спирали.

Молекулы ДНК принимают форму двойной спирали, когда связаны основания четырех различных типов. Они могут «плавиться», если связи между четырьмя основаниями разрываются. Если представить эти молекулы одномерной моделью Изинга [10], то можно считать, что связанные и несвязанные состояния ДНК соответствуют состояниям со спинами, направленными вверх

¹⁾ Полипептиды — соединения из остатков аминокислот. Они входят в состав белков и встречаются также в свободном виде. — *Прим. пере.*

и вниз, хотя в такой простой модели и невозможно выделить четыре различных основания.

В случае полипептидных цепочек за возникновение упорядоченного состояния ответственно взаимодействие атомов Н из N—H амидной группы с кислородом в четвертом по порядку амидном радикале. Рассмотрим, однако, переход спираль — клубок с помощью более простой одномерной цепочки с взаимодействием ближайших соседей. Так как вполне возможно, что явление носит кооперативный характер, т. е. образование одной связи вызывает образование других связей, мы построим модельную статистическую сумму по следующим правилам:

1) Всякий несвязанный сегмент (—) дает множитель 1.

2) Всякий связанный сегмент (+), следующий за связанным сегментом, дает множитель s .

3) Всякий связанный сегмент (+), следующий за несвязанным сегментом (—), вносит множитель s^* .

Здесь s и s^* — параметры, соответствующие больцмановским множителям. Кооперативный характер явления отражен в условии $s \neq s^*$.

Так как имеются четыре комбинации из соседних сегментов, введем матрицу

$$P = \begin{bmatrix} 1 & s^* \\ 1 & s \end{bmatrix}. \quad (2.1)$$

Если первый сегмент не связан, статистическая сумма для N амидных сегментов равна

$$Z(s^*, s) = (1, 0) P^{N-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Пусть λ_0 и λ_1 — собственные значения матрицы P и λ_0 — наибольшее собственное значение; тогда

$$Z(s^*, s) \sim \lambda_0^{N-1}. \quad (2.3)$$

Величина λ_0 быстро меняется в окрестности $s \sim 1$. В самом деле, при $(1-s)^2 \gg 4s^*$ имеем $\lambda_0 = 1 + (s^*/s)^{1/2}$ для $s = 1$ и

$$\begin{aligned} \lambda_0 &\sim 1 + \frac{2s^*}{1-s}, & s < 1, \\ \lambda_0 &\sim s + \frac{2s^*}{1-s}, & s > 1. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Таким образом, среднее число спиральных сегментов, равное

$$\langle n \rangle = \frac{\partial (\ln Z)}{\partial (\ln s)} = \frac{Ns}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial s}, \quad (2.5)$$

резко меняется вблизи $s = 1$. Можно считать, что условию $s = 1$ соответствует переход спираль — клубок, или «плавление» ДНК.

§ 3. Принцип дуальности

Статистическая сумма для двумерной изотропной решетки равна

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \prod_{(ij)} e^{K\sigma_i \sigma_j}, \quad (3.1)$$

где (ij) означает пару спинов ближайших соседей. Для вычисления правой части удобно воспользоваться тождеством (1.2), которое можно переписать в виде

$$e^{K\sigma\sigma'} = (\operatorname{ch} K) (1 + \sigma\sigma' \operatorname{th} K). \quad (3.2)$$

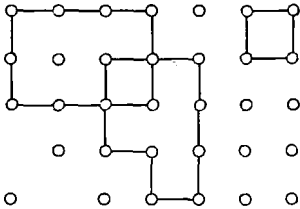
Пусть S и z — соответственно полное число спиновых пар и координатное число. Тогда $S = zN/2$. Введем обозначение

$$x = \operatorname{th} K$$

и разложим Z в ряд по степеням x следующим образом [41]:

$$\begin{aligned} Z &= (\operatorname{ch} K)^S \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \prod_{(ij)} (1 + x\sigma_i \sigma_j) = \\ &= (\operatorname{ch} K)^S \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} [1 + x \sum_{(ij)} (\sigma_i \sigma_j) + \\ &\quad + x^2 \sum_{(ij)} \sum_{(kl)} (\sigma_i \sigma_j) (\sigma_k \sigma_l) + \dots]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Правую часть можно проиллюстрировать диаграммами на фиг. 8.1,



Фиг. 8.1. Замкнутые многоугольники в решетке Изинга.

которые связывают взаимодействующие спиновые пары. Суммирование по спиновым переменным подчиняется правилу (1.3):

$$\sum_{\pm 1} \sigma_i = 0, \quad \sum_{\pm 1} \sigma_i^2 = 2. \quad (3.4)$$

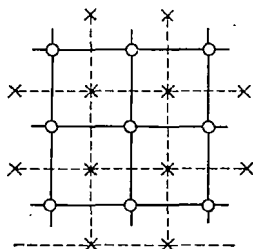
Следовательно, только члены с четными степенями σ дают неисчезающий вклад в Z или, на языке диаграмм, только замкнутые многоугольники дают вклад в статистическую сумму. Замкнутые многоугольники, содержащие m линий взаимодействия, вносят в статистическую сумму вклад $2^N x^m$ независимо от их формы. Следовательно, изинговскую статистику можно связать с вероятностью снова вернуться в исходную точку в результате случайных

блужданий по решетке. Если Ω_n есть число замкнутых многоугольников с n (единичными) сторонами, статистическая сумма принимает вид [11]

$$Z = 2^N (\operatorname{ch} K)^S \left(1 + \sum_n \Omega_n x^n \right). \quad (3.5)$$

Эту же статистическую сумму можно получить другим способом. Вместо того чтобы рассчитывать Z с помощью замкнутых

Фиг. 8.2. Случай, когда квадратная решетка (сплошные линии) и дуальная решетка (штриховые линии) одинаковы (самодуальность).



многоугольников, воспользуемся числом r пар с противоположно направленными спинами. Пусть S — полное число спиновых пар. Тогда

$$\sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j = (S - r) (1) + r (-1) = S - 2r. \quad (3.6)$$

Статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = 2e^{SK} \left(1 + \sum_r \omega_r e^{-2Kr} \right), \quad (3.7)$$

где ω_r — число решеточных конфигураций, содержащих r пар противоположно направленных спинов, и суммирование производится по всем возможным r . Множитель 2 учитывает тот факт, что в каждой паре противоположно направленных спинов направление обоих спинов может быть заменено на обратное.

Введем теперь понятие *дуальной решетки* [3]. Построим для двумерной решетки ее дуальную решетку, проводя линии так, чтобы они пересекали посередине линии, соединяющие ближайшие решеточные узлы (фиг. 8.2). Если новая решетка, построенная таким образом, не отличается от первоначальной, мы говорим, что решетка *дуальна самой себе*.

Рассмотрим некоторый замкнутый многоугольник, возникающий при вычислении статистической суммы (3.5). Припишем знак плюс спином, расположенным в узлах решетки внутри многоугольника, и знак минус — спином вне его, а затем свяжем получившиеся таким образом пары с противоположно направленными спинами. Тогда каждую (единичную) сторону замкнутого многоугольника пересекает одна и только одна связь противоположно

направленных спинов. Эти связи принадлежат *дуальной* решетке, в то время как сам многоугольник взят в *первоначальной* решетке. Отсюда мы делаем вывод, что статистическую сумму можно вычислить либо на основе (3.5), рассматривая замкнутые многоугольники в первоначальной решетке, либо на основе (3.7), рассматривая пары с противоположно направленными спинами в дуальной решетке.

Эти два метода должны быть эквивалентны. Однако при высоких температурах невелико число замкнутых многоугольников, тогда как при низких температурах редко встречаются пары с противоположно направленными спинами (для случая ферромагнетиков). Поэтому названные методы могут отличаться в практическом отношении. Если существует только одна критическая точка, различие этих методов исчезает.

Для установления взаимно однозначного соответствия между статистическими суммами, вычисленными двумя описанными методами, рассмотрим квадратную решетку. Такая решетка дуальна самой себе, и рассмотреть ее нетрудно. Попробуем преобразовать выражение (3.5) в (3.7) или наоборот. Для этого определим K^* как функцию от K соотношением

$$\text{th } K^* = e^{-2K} \quad (3.8)$$

(напомним, что в выражении (3.5) $x = \text{th } K$).

Подставляя (3.8) в (3.7), находим

$$Ze^{-SK} = 2 \left(1 + \sum_r \omega_r e^{-2Kr} \right) = 2 \left[1 + \sum_r \Omega_r (\text{th } K^*)^r \right], \quad (3.9)$$

где введено обозначение $\Omega_r = \omega_r$ и ряд в правой части имеет тот же вид, что и ряд в (3.5). Теперь можно установить формальную связь между Z как функцией K и Z^* как функцией K^* , где Z^* — это статистическая сумма (3.5). Сравнивая (3.9) и (3.5), находим

$$Ze^{-SK} = \frac{Z^*(K^*)}{2^{N^*-1} (\text{ch } K^*)^S}, \quad (3.10)$$

где Z следует рассматривать как функцию K в соответствии с первым равенством (3.9).

Функция $K^* = K^*(K)$, определенная уравнением (3.8), удовлетворяет равенству

$$\text{sh } 2K \text{ sh } 2K^* = 1, \quad (3.11)$$

откуда вытекают следующие соотношения соответствия:

$$\text{Большие } K \rightleftharpoons \text{Малые } K^*, \quad (3.12)$$

$$\text{Низкотемпер. } Z \rightleftharpoons \text{Высокотемпер. } Z^*.$$

Кроме того, для функции $K^*(K)$ справедливы равенства

$$\text{ch } 2K \text{ th } 2K^* = \text{ch } 2K^* \text{ th } 2K = 1. \quad (3.13)$$

Используя их, можно привести соотношение (3.10) к более симметричному виду:

$$\frac{Z(T)}{2^{N/2} (\operatorname{ch} 2K)^{S/2}} = \frac{Z^*(T^*)}{2^{N^*/2} (\operatorname{ch} 2K^*)^{S/2}}, \quad (3.14)$$

где T^* — температура, соответствующая $K^* = J/2kT^*$, и

$$N + N^* = S + 2, \quad S^* = S.$$

Из симметрии соотношения (3.14), являющейся результатом самодуальности квадратной решетки, и из соотношений соответствия (3.11), (3.12) следует, что сингулярность, если она существует, определяется равенством

$$\operatorname{sh} 2K_c^* = 1. \quad (3.15)$$

Индекс c означает критическое значение. Отсюда находим

$$e^{-2K_c} = \sqrt{2} - 1. \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) точно определяет критическую температуру прямоугольной решетки. Из него вытекает

$$K_c \sim 0,4407, \quad (3.17)$$

где $K_c = J/2kT_c$. Таким образом, если обменный интеграл J известен, T_c определяется без введения какого-либо подгоночного параметра.

Следует напомнить, однако, что предложенная теория не доказывает существования критической точки. Она только определяет T_c , если критическая точка существует. В следующем параграфе излагаются основы точной теории для двумерной прямоугольной решетки.

§ 4¹. Строгая теория двумерной прямоугольной решетки

В теории Онсагера [12], основанной на глубокой физической интуиции, использовалась довольно абстрактная математика. С тех пор было предпринято несколько попыток упростить ее. Мы наметим основные моменты одного из последних подходов к этой проблеме ¹).

1. Связи с вводами

Рассмотрим квадратную решетку на поверхности тора, исключив тем самым граничные эффекты. Пусть $N = M \times M$ есть полное число узлов в решетке. Согласно соотношению (3.5),

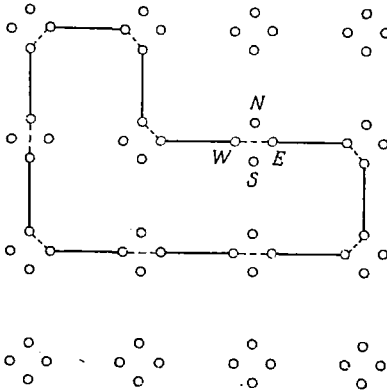
¹) Более подробное изложение можно найти в [39] или в книге Грина и Херста (см. список основной литературы). Иной метод решения, базирующийся на работе Кауфмана [7], изложен в книге Хуанга [40]. Наиболее простой подход к этой задаче, принадлежащий Н. В. Вдовиченко [42], рассмотрен в учебнике Ландау и Лифшица [43].— *Прим. перев.*

статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = 2^N (\operatorname{ch} K)^{2N} \left(1 + \sum_n \Omega_n x^n\right), \quad (4.1)$$

где $x = \operatorname{th} K$ и Ω_n — число замкнутых многоугольников с n (единичными) сторонами. Здесь использовано равенство $S = 2N$.

Каждый узел решетки может не иметь связей вообще, иметь их две или четыре. Случай трех связей несуществен, так как нечетные степени x не дают вклада в Z . Эти связи ориентированы



Фиг. 8.3. Многоугольник в решетке с вводами.

Каждый узел решетки содержит четыре ввода. Штриховая линия соединяет те два ввода из четырех, в которых кончатся внешние связи.

в четырех направлениях, которые можно обозначить E , N , W и S в соответствии со сторонами света. Сопоставим узлу $j = 1, \dots, N$ четыре ввода E_j , N_j , W_j и S_j . Замкнутые многоугольники, входящие в выражение (4.1), строятся теперь так, что каждая связь кончается в ближайших друг к другу вводах соседних узлов (фиг. 8.3). Например, ввод E_j может быть связан с W_{j+1} , N_j — с S_j . Здесь J — ближайший к узлу j в северном (N) направлении узел. В результате мы получаем многоугольники типа изображенного сплошными линиями на фиг. 8.3. Штриховые линии в каждой вершине замыкают многоугольник; их значение мы объясним позже.

Нумеровать вводы следует в таком порядке: E_j , N_j , W_j и S_j , используя обозначения $4j - 3$, $4j - 2$, $4j - 1$ и $4j$. Поставим в соответствие взаимодействиям, соединяющим вводы, следующие множители:

1) для связей

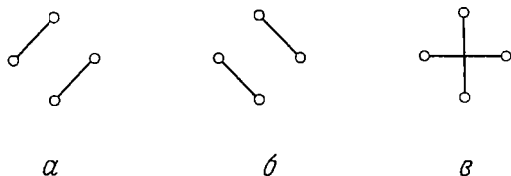
$$a(E_j, W_{j+1}) = a(N_j, S_j) = -x, \quad x = \operatorname{th} K, \quad (4.2)$$

2) для замыкания вводов

$$a(E_j, N_j) = a(W_j, S_j) = 1, \quad a(N_j, W_j) = a(E_j, S_j) = 1, \\ a(E_j, W_j) = a(N_j, S_j) = -1. \quad (4.3)$$

Термин «замыкание вводов» означает соединение вводов, принадлежащих одному узлу решетки. Четыре ввода могут быть замкнуты двумя связями тремя различными способами, как показано на фиг. 8.4. Способ *в* соответствует последнему из соотношений (4.3). Будем называть этот способ *пересечением*.

Описанное построение системы вводов позволяет перейти от статистики, основанной на подсчете замкнутых многоугольников, к статистике взаимодействий вводов. На первый взгляд



Фиг. 8.4. Три способа замыкания вводов.

последняя кажется более сложной из-за трех дополнительных операций замыкания вводов. Однако благодаря знаку минус, приписанному взаимодействию с пересечением, задача в значительной степени упрощается. Действительно, разложение (4.1) сводится к

$$Z = 2^N (\text{ch } K)^{2N} \left[1 + \sum_n \sum_c (-1)^c g(c, n) x^n \right], \quad (4.4)$$

а далее к некоторому определителю. Здесь $g(c, n)$ — число различных конфигураций для n связей с c пересечениями. Чтобы связать это выражение с определителем, необходимо сделать следующий шаг.

2. Пфаффово представление

Используя в качестве элементов множители a , определенные соотношениями (4.2), (4.3), можно построить следующую алгебраическую форму:

E_1	N_1	W_1	S_1	E_2	N_2	W_2	S_2	E_3	N_3	W_3	S_3
E_1	1	-1	1	0	0	- x	0				
N_1		1	-1	0	0	0	0	нули			
W_1			1	0	0	0	0				
S_1				0	0	0	0				
E_2				1	-1	1	0	0	- x	0	0
N_2					1	-1	0	0	0	0	0
W_2						1	0	0	0	0	0
S_2							0	0	0	0	0

Форма такого типа известна в математике как *пфаффиан*. По определению, величина пфаффиана равна сумме произведений элементов a_{ij} следующего вида:

$$\{A\} = \sum (-1)^P a_{i_1 i_2} a_{j_2 j_3} \dots a_{i_m}. \quad (4.5)$$

Здесь $\{A\}$ означает величину пфаффиана, P — число перестановок и m — порядок пфаффиана. В случае квадратной решетки с $M \times M$ элементами имеем $m = 4M^2 = 4N$. Каждый элемент a_{ij} располагается в соответствии с правилом $i < j \leq m$. При таком условии мы получим правую часть уравнения (4.5), если будем переставлять целые числа $1, 2, \dots, m$, приписывая знак минус нечетной перестановке и знак плюс — четной. Таким образом, каждое произведение содержит $m/2$ множителей, в которых все индексы различны.

Пфаффиан связан с определителем антисимметричной матрицы с элементами следующего вида:

$$a_{rr} = 0, \quad a_{ij} = -a_{ji}. \quad (4.6)$$

Именно, можно показать, что

$$\{A\}^2 = |A|, \quad (4.7)$$

где справа стоит $\det |a_{rs}|$.

Опустим доказательство этого равенства и убедимся в его справедливости для двух частных случаев. Для $m = 2$ имеем

$$|A| = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} = (a_{12})^2.$$

Если $m = 4$, находим

$$\begin{aligned} |A| &= \sum (-1)^P a_{i_1 i_2} a_{j_2 j_3} a_{r_3 r_4} a_{t_4 t_1} = \\ &= (a_{12} a_{34} - a_{13} a_{24} + a_{14} a_{23})^2. \end{aligned}$$

Определитель антисимметричной матрицы нечетного порядка обращается в нуль. В нашем случае m не может быть нечетным, так как полное число вводов четно.

В пфаффовом представлении статистическая сумма (4.4) равна

$$Z = 2^N (\text{ch } K)^{2N} \{A\}. \quad (4.8)$$

Ниже мы наметим путь доказательства соотношения (4.8).

Каждый узел решетки либо обладает, либо не обладает связями. Если узел не имеет связей, его четыре ввода *замкнуты* в соответствии с (4.3). Отметим, что в разложении пфаффиана четная перестановка вводов в произведении

$$a(E_j, N_j) a(W_j, S_j)$$

дает

$$a(N_j, W_j) a(E_j, S_j).$$

Оба произведения входят в разложение с одинаковым знаком. С другой стороны, произведение

$$a(E_j, W_j) a(N_j, S_j)$$

возникает в результате нечетной перестановки. Так как все эти произведения равны единице согласно (4.3), последнее выражение с пересечением компенсирует избыточный весовой множитель первых двух взаимодействий, вместе взятых. Поэтому всякий решеточный узел без связей правильно учитывается в разложении пфаффиана с помощью операции замыкания вводов, изображенной на фиг. 8.4.

Некоторый узел решетки может оказаться вершиной замкнутого многоугольника. На фиг. 8.3 мы изобразили такой многоугольник сплошными линиями. Он незамкнут, так как внутренние связи между его вводами еще не проведены, но его всегда можно замкнуть, добавив соединения между вводами, показанные на фиг. 8.3 штриховыми линиями. В результате получаем новый многоугольник, у которого все углы «срезаны» такими линиями.

Добавляя внутренние соединения между вводами, мы следуем правилу

$$E_j < N_j < W_j < S_j;$$

иными словами, ввод E_j может быть соединен с N_j , W_j или S_j ; ввод N_j можно соединить с W_j или S_j , тогда как W_j может иметь связь с S_j . Поэтому индексы у всякого произведения элементов a , соответствующих штриховым линиям нового многоугольника, должны составлять последовательность, которую с помощью четных перестановок можно превратить в возрастающую. Кроме того, число пересечений всегда четно. Таким образом, мы приходим к выводу, что вклад такого произведения в пфаффиан равен единице.

Произведение элементов a , соответствующих всем соединениям сплошными и штриховыми линиями в новом многоугольнике, образует некоторое кольцо, в котором каждый ввод появляется дважды; один раз в соединении штриховой линией и один раз в соединении сплошной линией. Таким образом, ту часть произведения, которая соответствует только сплошным линиям, можно получить перестановками индексов у штриховых линий. Как можно показать, эти перестановки четные. Кроме того, в многоугольнике из сплошных линий соединенному, направленному от N к S (от E к W), всегда соответствует другое соединение, направленное от S к N (от W к E). Отсюда следует, что вклад в пфаффиан от произведения связей a , отвечающих сплошным линиям, равен x^n , где n — число связей. Этот результат соответствует тому, что многоугольник в квадратной решетке имеет четное число сторон и каждая сторона (связь) вносит в пфаффиан вклад, равный $-x$.

Наконец, произведение элементов a , отвечающее операции замыкания вводов в каждом узле (с помощью штриховых линий), дает в пфаффиан вклад, равный единице. Так как каждый член в разложении пфаффиана исчерпывает все возможные соединения вводов (т. е. взаимодействия спинов), мы приходим к статистической сумме (4.8).

3. Диагонализация

Антисимметричную матрицу A , соответствующую пфаффиану, который выписан на стр. 229, можно диагонализировать. Эта $4M \times 4M$ -матрица имеет $4M$ -мерные собственные векторы. Компоненты собственных векторов, принадлежащих собственному значению $\lambda^{(\alpha)}$, можно представить в виде

$$\psi^{(\alpha)}(E_i), \psi^{(\alpha)}(N_i), \psi^{(\alpha)}(W_i), \psi^{(\alpha)}(S_i), \quad i=1, 2, \dots, N.$$

Задача на собственные значения записывается следующим образом:

$$\sum_i [a(Q_j, E_i) \psi^{(\alpha)}(E_i) + a(Q_j, N_i) \psi^{(\alpha)}(N_i) + a(Q_j, W_i) \psi^{(\alpha)}(W_i) + a(Q_j, S_i) \psi^{(\alpha)}(S_i)] = \lambda^{(\alpha)} \psi^{(\alpha)}(Q_j), \quad (4.9)$$

где Q означает E, N, W или S . Учитывая формулу A , уравнение (4.9) можно переписать следующим образом:

$$U\psi_r^{(\alpha)} - X\psi_{r+1}^{(\alpha)} + X'\psi_{r-1}^{(\alpha)} - Y\psi_{r+4N}^{(\alpha)} + Y'\psi_{r-4N}^{(\alpha)} = \lambda^{(\alpha)}\psi_r^{(\alpha)}, \quad r=1, 2, \dots, N. \quad (4.10)$$

Здесь $\psi^{(\alpha)}$ — четырехмерная функция, и

$$U = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$Y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

штрих означает операцию транспонирования для матриц X и Y . Векторы $\psi_r^{(\alpha)}$ имеют четыре компоненты, для отрицательных r функция $\psi_r^{(\alpha)}$ принимает значение $-\psi_{N+r}^{(\alpha)}$:

$$\psi_r^{(\alpha)} = -\psi_{N+r}^{(\alpha)}. \quad (4.11)$$

Из этого свойства следует соотношение пропорциональности

$$\psi_r^{(\alpha)} \sim e^{r(2k-1)\pi i/N}. \quad (4.12)$$

Уравнение на собственные значения (4.10) приведено к простому виду. Собственные состояния нумеруются целым числом k , пробегающим ряд от 1 до N . Если собственные значения найдены, то можно использовать соотношения

$$|\mathbf{A}| = \prod_{k=1}^N \lambda_k, \quad \ln |\mathbf{A}| = \sum_{k=1}^N \ln \lambda_k. \quad (4.13)$$

С учетом вида экспоненциальной функции (4.12) введем числа

$$k = (j-1)M + l,$$

где $1 \leq j \leq M$ и $1 \leq l \leq M$. Тогда

$$\frac{2k-1}{N} = \frac{2(j-1)}{M} + \frac{2l-1}{M^2}.$$

В пределе $M \rightarrow \infty$ можно ввести непрерывные переменные

$$\phi = \frac{(2l-1)\pi i}{M^2}, \quad \theta = \frac{2(j-1)\pi i}{M} + \frac{\phi}{M}, \quad (4.14)$$

такие, что

$$\sum_k \rightarrow \frac{M}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{M}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi.$$

4. Строгое решение

Используя описанные выше преобразования, приходим к результату, впервые полученному Онсагером. Соотношение (4.13) для двумерной квадратной решетки Изинга принимает вид

$$\ln |\mathbf{A}| = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [(1+x^2)^2 - 2x(\cos \theta)(1-x^2) - 2x(\cos \phi)(1-x^2)] d\theta d\phi, \quad (4.15)$$

где $x = \text{th } K$, как и раньше. Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln Z &= \ln(2 \text{ch } 2K) + \\ &+ \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \ln(1 - \kappa \cos \theta \cos \phi) d\theta d\phi, \end{aligned} \quad (4.16)$$

где

$$\kappa = \frac{2 \text{sh } 2K}{\text{ch}^2 2K}. \quad (4.17)$$

Внутренняя энергия равна

$$U = -\frac{N}{2} J \operatorname{cth} 2K \left[1 \pm \frac{2}{\pi} (1 - \kappa^2)^{1/2} J(\kappa) \right], \quad (4.18)$$

где $+$ ($-$) соответствует температурам выше (ниже) T_c и где

$$J(\kappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{(1 - \kappa^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}. \quad (4.19)$$

Эти результаты показывают, что при температуре, определяемой равенством (3.14), действительно существует фазовый переход. В окрестности T_c

$$J(\kappa) \sim \ln |T - T_c|, \quad T < T_c. \quad (4.20)$$

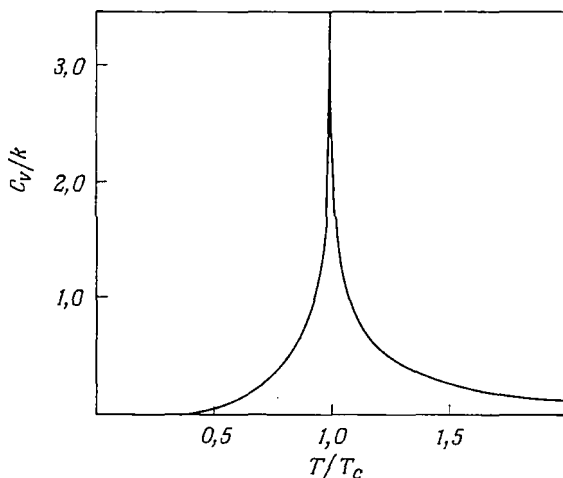
Следовательно, энергия конечна:

$$U \sim -(T - T_c) \ln |T - T_c|, \quad (4.21)$$

а теплоемкость логарифмически расходится:

$$C_V \sim \ln |T - T_c|. \quad (4.22)$$

Эта логарифмическая особенность согласуется с последними экспериментальными данными для аргона и других систем в критической точке.



Фиг. 8.5. Кривая удельной теплоемкости решетки Изинга, следующая из точного решения Онсагера (двумерная изотропная квадратная решетка).

Спонтанная намагниченность описывается выражением

$$M = \left[1 - \left(\operatorname{sh} \frac{2J_1}{kT} \operatorname{sh} \frac{2J_2}{kT} \right)^{-2} \right]^{1/8}, \quad (4.23)$$

если рассматривается случай $J_1 \neq J_2$, т. е. если решетка анизотропна по отношению к взаимодействиям спинов. Этот результат был приведен Онсагером на конференции в Корнелльском университете (1948 г.), а детальное доказательство было дано Янгом [13] в 1952 г. Вблизи T_c спонтанная намагниченность меняется по закону

$$M \sim (T_c - T)^{1/3} \quad (T \leq T_c). \quad (4.24)$$

Кроме того, численными и другими методами было показано, что восприимчивость χ для решетки Изинга вблизи T_c меняется следующим образом [ср. (5.11)]:

$$\chi \sim (T - T_c)^{-7/4} \quad (T > T_c). \quad (4.25)$$

На фиг. 8.5 приведен результат Онсагера для удельной теплоемкости при постоянном объеме. (Другие случаи см. в работах, перечисленных в списке основной литературы.) Подобные кривые для этой величины были получены Онсагером для изотропных и анизотропных постоянных J обменного взаимодействия. В последнем случае, т. е. когда для двух направлений в прямоугольной решетке обменные интегралы различны, кривая теплоемкости обнаруживает асимметрию ниже и выше T_c .

§ 5. Спиновые корреляционные функции

Спиновые корреляционные функции важны уже потому, что переход порядок — беспорядок проявляется в них более явно, чем в статистической сумме. Как и в случае жидкости, имеется много корреляционных функций, но наиболее важной как в равновесных, так и в неравновесных задачах является спиновая парная корреляционная функция.

Спиновая переменная σ с равной вероятностью принимает значения 1 и -1 , так как конфигурационная энергия системы представляет собой квадратичную функцию от σ . Однако если известно, что j -й узел решетки имеет спин σ_j , то вероятность обнаружить в k -м узле спин σ_k уже не равна $1/2$. Дело просто в том, что между спинами существует корреляция, которая характеризуется величиной $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$, отличной от $\langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$. Для изотропной решетки среднее $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ должно быть функцией расстояния $|i - j|$. Приведем определение [14, 15]:

$$\langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = \frac{(\text{ch } K)^{2N}}{Z} \sum_{\sigma} \sigma_1 \sigma_{1+r} \prod_{(ij)} (1 + x \sigma_i \sigma_j). \quad (5.1)$$

Спиновая корреляционная функция вычислялась в работах [14, 15]. Перепишем правую часть выражения (5.1), используя

тождества типа

$$\sigma_\alpha \sigma_i (1 + x \sigma_\alpha \sigma_i) = x (1 + x^{-1} \sigma_\alpha \sigma_i), \quad (5.2)$$

где использовано равенство $\sigma_i^2 = 1$. Тогда получаем

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle &= \frac{(\text{ch } K)^{2N}}{Z x^{-r}} \sum \prod_{(1k)} (1 + x^{-1} \sigma_1 \sigma_k) \times \\ &\times \prod_{(1+r l)} (1 + x^{-1} \sigma_{1+r} \sigma_l) \prod'_{(ij)} (1 + x \sigma_i \sigma_j). \end{aligned} \quad (5.3)$$

В последнее произведение входят все спиновые пары ближайших соседей, не включенные в первые два произведения, в которых фигурируют пары с двумя выделенными спинами.

Поэтому корреляционная функция рассчитывается таким же методом, как и статистическая сумма, с одним отличием: ближайшим соседям двух спинов σ_1 , σ_{1+r} следует приписывать множитель x^{-1} вместо обычного множителя x .

Из рассмотрения, проведенного в предыдущем параграфе, сразу же следует, что

$$|A| x^{-2r} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle^2 = |A + \Delta|, \quad (5.4)$$

где $|A|$ — определитель антисимметричной матрицы (a_{rs}) , который задан уравнением (4.7), и $|A + \Delta|$ — новый определитель, отвечающий вышеуказанной замене x на x^{-1} , причем Δ описывает изменение, связанное с этой заменой. Из (5.4) вытекает соотношение

$$\langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle^2 = x^{2r} |1 + A^{-1} \Delta|, \quad (5.5)$$

где 1 — единичная матрица порядка $4N$ и A^{-1} — матрица, обратная $A = (a_{rs})$.

Теперь вычисление корреляционной функции сводится к вычислению обратной матрицы. В том случае, когда собственные значения λ_k и собственные функции ψ_k исходной матрицы A известны, элементы обратной матрицы легко находятся:

$$(A^{-1})_{rs} = \sum_k \frac{1}{\lambda_k} \psi_k^*(r) \psi_k(s). \quad (5.6)$$

Используя эту формулу, можно с помощью (5.5) вычислить корреляционную функцию. К сожалению, вычисления оказываются довольно сложными, за исключением некоторых частных случаев. Укажем только, что спонтанная намагниченность M связана с корреляционной функцией равенством

$$M^2 = \lim_{r \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \sigma_{r+1} \rangle. \quad (5.7)$$

Было найдено, что для больших r ($\varepsilon r \gg 1$)

$$\langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = \begin{cases} (2\varepsilon \operatorname{ch} 2K)^{1/4} \frac{e^{-2\varepsilon r}}{8\pi\varepsilon^2 r^2} & (T \lesssim T_c), \\ (2\varepsilon \operatorname{ch} 2K)^{1/4} \frac{e^{-\varepsilon r}}{(2\pi\varepsilon r)^{1/2}} & (T \gtrsim T_c), \end{cases} \quad (5.8)$$

где

$$\varepsilon = \frac{2|K^* - K|}{\operatorname{sh} 2K} \quad (5.9)$$

и K^* определяется соотношением (3.8), т. е. $\operatorname{th} K^* = e^{-2K}$.

В силу равенства $\operatorname{sh} 2K_c^* = \operatorname{sh} 2K_c = 1$ величина ε пропорциональна $T_c - T$. Результат (5.8) справедлив для $\varepsilon r \gg 1$. Таким образом, при $T \rightarrow T_c$, т. е. при $\varepsilon \rightarrow 0$, корреляции распространяются на все большие расстояния. Действительно, при $T \rightarrow T_c$ мы должны перейти к пределу $r \rightarrow \infty$. В таком случае, согласно (5.7),

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = M^2. \quad (5.10)$$

В непосредственной окрестности T_c при $\varepsilon r \rightarrow 0$ корреляция спиновой пары, расположенной вдоль диагонали решетки, ведет себя как $r^{-1/4}$.

Такой результат для малых εr означает, что $\chi \sim \varepsilon^{-7/4}$, поскольку восприимчивость при нулевом поле равна

$$\chi_0 = \beta \sigma^2 \sum_{(ij)} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \sim 2\pi \int \frac{e^{-2\varepsilon r} r dr}{r^{1/4}} \sim \varepsilon^{-7/4}. \quad (5.11)$$

Здесь суммирование по спиновым парам во втором выражении заменено интегрированием. Было показано также, что в критической точке

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = 0, \quad (5.12)$$

как это и должно быть.

Из дальнейшего будет видно, что зависящие от времени корреляционные функции определяют кинетические коэффициенты. Например, динамическая восприимчивость равна

$$\chi(\omega) = \beta \int_0^\infty \langle M(0) M(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (5.13)$$

где $M(0)$ — намагниченность в момент $t = 0$ для равновесной системы и $M(t)$ — намагниченность в более поздний момент.

Можно попытаться вычислить $\chi(\omega)$, предполагая, что временная зависимость функции вероятности для спинов описывается основным кинетическим уравнением.

§ 6. Решеточный газ

Положительные и отрицательные значения спинов в решетке Изинга можно рассматривать как условные обозначения для вакансий и атома газа в узле. В результате получаем решеточную модель газа, свойства которой можно изучить на основе статистики решетки Изинга.

Формальная аналогия между решеточным газом и ферромагнетиком была показана Ли и Янгом [16]. Введем обозначение $[\uparrow]$ для числа положительных спинов (числа вакансий). Полное число узлов в решетке обозначим через

$$N = [\uparrow] + [\downarrow]. \quad (6.1)$$

Полная энергия ферромагнетика Изинга есть ¹⁾

$$E_I = H([\downarrow] - [\uparrow]) + [\uparrow\downarrow] \epsilon, \quad (6.2)$$

поэтому свободная энергия f на один спин определяется равенством

$$e^{-Nf/kT} = \sum e^{-E_I/kT}, \quad (6.3)$$

где суммирование выполняется по всем конфигурациям спинов. Из выражения для свободной энергии находим намагниченность на один узел решетки:

$$I = -\frac{\partial f}{\partial H} = N^{-1} \langle ([\uparrow] - [\downarrow]) \rangle. \quad (6.4)$$

В случае решеточного газа величина

$$v = \frac{N}{\langle [\downarrow] \rangle} \quad (6.5)$$

¹⁾ Здесь через $[\uparrow\downarrow]$ обозначено число пар ближайших соседей с противоположно направленными спинами, энергия взаимодействия каждой пары считается равной ϵ . При этом, как и в [16], рассматривается частный случай модели Изинга, в которой учитывается лишь взаимодействие противоположно направленных спинов. В более общем случае [40, 41] формула (6.2) заменяется на

$$E_I = H([\downarrow] - [\uparrow]) - ([\uparrow\uparrow] + [\downarrow\downarrow] - [\uparrow\downarrow])\epsilon,$$

где $[\uparrow\uparrow]$ и $[\downarrow\downarrow]$ — число пар с параллельно направленными спинами, $[\uparrow\downarrow] + [\downarrow\uparrow] - [\uparrow\uparrow] - [\downarrow\downarrow] = \frac{1}{2} \sum \sigma_i \sigma_j$. — Прим. ред.

соответствует удельному объему. Из (6.4) следует соотношение

$$v = \frac{2}{1-I}. \quad (6.6)$$

Энергию решеточного газа в приближении взаимодействия ближайших соседей можно записать в форме

$$E_g = -[\downarrow\downarrow] \phi. \quad (6.7)$$

Таким образом, большая статистическая сумма имеет вид

$$e^{pV/kT} = \sum e^{[\downarrow\downarrow]\phi/kT} z^{[1]}. \quad (6.8)$$

Попытаемся связать выражения (6.3) и (6.8). Для этого перепишем энергию ферромагнетика следующим образом:

$$-E_I = NH - 2H[\downarrow] - [\uparrow\uparrow] \varepsilon. \quad (6.9)$$

В прямоугольной двумерной решетке каждый спин имеет четыре ближайших соседа и поэтому

$$2[\downarrow\downarrow] + [\uparrow\uparrow] = 4[\downarrow]. \quad (6.10)$$

Перепишывая выражение (6.9) через $[\downarrow\downarrow]$ и используя (6.3), получаем

$$e^{-N(I+H)/kT} = \sum e^{2\varepsilon[\downarrow\downarrow]/kT} z^{[1]}, \quad (6.11)$$

где суммирование проводится по всем направленным вниз спином и где

$$z = e^{(-2H-4\varepsilon)/kT}. \quad (6.12)$$

Выражения (6.11) и (6.8) совпадают, если установить следующие соотношения соответствия:

$$\phi = 2\varepsilon, \quad p = -f - H. \quad (6.13)$$

Поэтому результаты, получающиеся для изинговского ферромагнетика, можно преобразовать в результаты для решеточного газа. Нужные соотношения приведены в табл. 8.1. Из (6.4), (6.6) и (6.13) находим

$$dp = -df - dH = I dH - dH = -\frac{2}{v} dH. \quad (6.14)$$

Таким образом,

$$H = -\frac{1}{2} \int v dp. \quad (6.15)$$

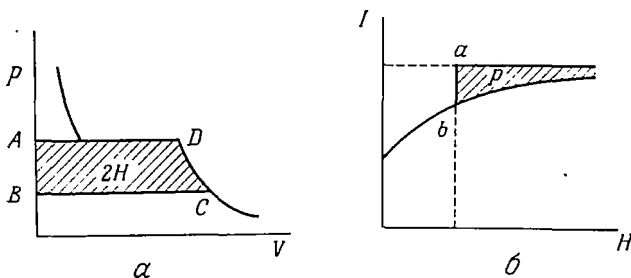
Это соотношение показывает, каким образом p — v -кривые для решеточного газа связаны с кривыми намагничивания.

Таблица 8.1

Соответствие между решеточным газом и изинговским ферромагнетиком

Ферромагнетик Изинга	Решеточный газ
Полное число спинов [↓] $2/(1-I)$ $-f-H$	Объем Число атомов v p

Фиг. 8.6 поясняет соответствие этих двух систем. Интересно отметить, что кривая $p - v$ похожа на кривую $I - H$, если поменять местами абсциссу и ординату. Магнитное поле соответствует



Фиг. 8.6. Сопоставление изотермы газа (а) и кривой намагничивания (б).

половине заштрихованной площади $ABCD$ на фиг. 8.6, а. С другой стороны, давление p решеточного газа соответствует всей заштрихованной площади на фиг. 8.6, б для магнетика, а длина отрезка ab равна удвоенной плотности. Для $T > T_c$ намагниченность I равна нулю при $H = 0$, а соответствующее давление решеточного газа определяется при $v = 2$. Для $T < T_c$ спонтанная намагниченность в решетке Изинга при $H = 0$ отвечает объему в точке конденсации решеточного газа.

Объединяя результаты этого раздела с точным решением Онсагера, можно получить следующее уравнение состояния решеточного газа [16]:

$$\frac{p}{kT} = \ln(1+x^2) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln \frac{1}{2} [1 + (1 - x^2 \sin^2 \phi)^{1/2}] d\phi, \quad (6.16)$$

$$v_g^{-1} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{(1+x^2)(1-6x^2+x^4)^{1/2}}{(1-x^2)^2} \right]^{1/4}, \quad (6.17)$$

где

$$\kappa = 4x(1-x^2)(1+x^2)^{-2} \tag{6.18}$$

и $x = \exp(-\varepsilon/kT)$. В области равновесия удельные объемы газообразной и жидкой фаз удовлетворяют равенству

$$v_g^{-1} + v_l^{-1} = 1. \tag{6.19}$$

В отличие от этого в эксперименте наблюдается *линейная связь*

$$v_g^{-1} + v_l^{-1} = 2 \left[1 + \frac{a(T_c - T)}{T_c} \right] v_c^{-1}, \tag{6.20}$$

где a — некоторая постоянная и индексом c отмечено критическое значение.

При высоких температурах давление можно представить следующим рядом:

$$\frac{p}{kT} = \sum_l b_l z^l, \tag{6.21}$$

$$b_1 = 1, \quad b_2 = 2x^{-2} - \frac{5}{2}, \quad b_3 = 6x^{-4} - 16x^{-2} + \frac{31}{3} \dots,$$

где активность z определяется выражением (6.12) при $H = 0$:

$$z = e^{-4\varepsilon/kT}. \tag{6.22}$$

Соотношение (6.21) есть разложение по малым z . Для больших z существует разложение по z^{-1}

$$\frac{p}{kT} = \ln \frac{z}{x^4} + \frac{x^8}{z} + \frac{1}{z^2} \left(2x^{14} - \frac{5}{2} x^{16} \right) + \dots \tag{6.23}$$

При выводе этого разложения используется симметрия $I - H$ -кривой. Подобное «групповое» разложение можно построить и для плотности.

§ 7. Распределение нулей большой статистической суммы

В соотношении (6.12), связывающем активность решеточного газа с магнитным полем, множитель 4 при ε/kT определяется числом ближайших соседей. Для простой кубической решетки этот множитель должен быть равен 6. В общем случае формулу для активности можно записать в виде

$$z = e^{(-2H - q\varepsilon)/kT}, \tag{7.1}$$

где q зависит от структуры решетки.

Отнесенная к одной частице свободная энергия решеточного газа определяется соотношением (6.11). Перенося энергию, связанную с магнитным полем, в правую часть, находим

$$e^{-Nf/kT} = \Xi e^{NH/kT}, \tag{7.2}$$

где большая статистическая сумма Ξ задается рядом (6.11). Так как полное число спинов ограничено и больцмановский множитель положителен, большая статистическая сумма есть полином по степеням z с положительными коэффициентами. Таким образом, можно написать

$$\Xi = \sum_0^N Z_{[\downarrow]} z_1^{[\downarrow]} = \prod_k (z_1 - e^{i\theta_k}), \quad (7.3)$$

где $z_1 = e^{-2H/kT}$ и $Z_{[\downarrow]}$ представляет статистическую сумму решетки Изинга для нулевого магнитного поля и заданного числа $[\downarrow]$ спинов, направленных вниз. Очевидно, при $H = 0$

$$Z_{[\downarrow]} = Z_{[\uparrow]} = Z_{N-[\downarrow]}. \quad (7.4)$$

Так как $Z_{[\downarrow]} > 0$, нули функции Ξ должны быть комплексными. Некоторые действительные нули могут появиться только в пределе $N \rightarrow \infty$. Если появляется такой нуль, мы предполагаем наличие фазового перехода.

Используя математическую теорему, принадлежащую Винтеру, Ли и Янг показали, что если взаимодействие ϕ между атомами решеточного газа имеет вид

$$\phi \begin{cases} = \infty, & \text{когда два атома находятся в одной точке,} \\ \leq 0 & \text{в остальных случаях,} \end{cases}$$

то все нули полинома Ξ лежат на единичной окружности около начала координат в комплексной плоскости z_1 . В этой теореме не используется предположение о дальности взаимодействия и о размерах и структуре решетки. Она применима к взаимодействию спинов в ферромагнетике в общем случае, а не только к взаимодействию ближайших соседей [16].

Единичная окружность пересекает действительную положительную ось только в одной точке, поэтому решеточный газ может испытать только один фазовый переход. Из (7.2) и (7.3) находим в пределе $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} -\frac{f}{kT} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N = \frac{H}{kT} + \int_0^{2\pi} g(\theta; z_1) \ln(z_1 - e^{i\theta}) d\theta = \\ &= \frac{H}{kT} + \int_0^{\pi} g(\theta; z_1) \ln(z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1) d\theta, \end{aligned} \quad (7.5)$$

где $g(\theta)$ представляет функцию распределения нулей большой статистической суммы Ξ . Последнее выражение получится, если объединить вклады от комплексно сопряженных нулей. Функция

распределения $g(\theta; z_1)$ нормирована следующим образом:

$$\int_0^{\pi} g(\theta; z_1) d\theta = \frac{1}{2}, \quad (7.6)$$

где мы учли, что $g(\theta) = g(-\theta)$ и θ меняется в интервале от 0 до 2π .

Так как $z_1 = \exp(-2H/kT)$, свободную энергию на один спин (7.5) можно записать в виде

$$-\frac{f}{kT} = \int_0^{\pi} g(\theta; z_1) \ln 2 (\operatorname{ch} h - \cos \theta) d\theta, \quad (7.7)$$

где $h = 2H/kT$.

Из уравнения (7.5) получаем намагниченность на один спин ¹⁾:

$$I = 1 - 4z_1 \int_0^{\pi} g(\theta; z_1) \frac{z_1 - \cos \theta}{z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1} d\theta. \quad (7.8)$$

С другой стороны, для решеточного газа из табл. 8.1 и из (7.8) следует

$$\frac{p}{kT} = \int_0^{\pi} g(\theta; z_1) \ln (z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1) d\theta \quad (7.9)$$

и

$$n = 2z_1 \int_0^{\pi} g(\theta; z_1) \frac{z_1 - \cos \theta}{z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1} d\theta. \quad (7.10)$$

Вычислим приближенно интегралы (7.7) и (7.8) вблизи критической точки для случая малых θ и h . Разлагая функции $\operatorname{ch} h$ и $\cos \theta$, получаем

$$-\frac{f}{kT} \approx \int_0^{\pi} g(\theta; z_1) \ln (\theta^2 + h^2) d\theta \quad (7.11)$$

и

$$I \sim 4h \int_0^{\pi} \frac{g(\theta; z_1)}{\theta^2 + h^2} d\theta. \quad (7.12)$$

В пределе $h \rightarrow 0$

$$I_0 \sim 2\pi g(0; z_1). \quad (7.13)$$

¹⁾ На самом деле функция $g(\theta)$ зависит параметрически от kT , а не от z_1 (см. ниже нули θ_j для одномерного случая) [16]. Именно поэтому в (7.8) отсутствует член $\partial g(\theta)/\partial H$. — Прим. перев.

Отметим, что намагниченность I_0 должна быть равна нулю для $T > T_c$.

Из (7.12) получаем следующую формулу для восприимчивости при нулевом значении магнитного поля:

$$\chi_0^+ \sim \frac{8}{kT} \int_0^\pi \frac{g(\theta; z_1)}{\theta^2} d\theta \quad (T > T_c) \quad (7.14)$$

и для $T < T_c$

$$\chi_0^- = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{I(H) - I_0}{H} \sim \frac{8}{kT} \int_0^\pi \frac{g(\theta; z_1) - g(0; z_1)}{\theta^2} d\theta \quad (T < T_c). \quad (7.15)$$

Теплоемкость определяется выражением

$$C \sim \frac{d^2}{dT^2} \int_0^\pi g(\theta; z_1) \ln \theta d\theta. \quad (7.16)$$

Для дальнейших вычислений требуется знать точный вид функции $g(\theta; z_1)$. Однако вычисление $g(\theta; z_1)$ эквивалентно решению проблемы Изинга. Для одномерного случая при наличии магнитного поля задача была решена точно. Нули функции Ξ определяются уравнением

$$\cos \theta_j = -x^2 + (1 - x^2) \cos \frac{\pi(2j-1)}{N},$$

где $x = \exp(-\varepsilon/kT)$ и j — все целые числа, удовлетворяющие условию $j \leq (N+1)/2$. При $N \rightarrow \infty$ нули оказываются распределенными по дуге окружности единичного радиуса, лежащей слева от точек

$$z_1 = (1 - 2x^2) \pm i2x(1 - x^2)^{1/2}. \quad (7.17)$$

Для всех значений $x > 0$ нули не переходят на действительную положительную ось, следовательно, критическая точка отсутствует. Функция распределения имеет вид

$$g(\theta; x) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\theta/2)}{[\sin^2(\theta/2) - x^2]^{1/2}}, & \cos \theta < 1 - 2x^2, \\ 0, & \cos \theta > 1 - 2x^2. \end{cases} \quad (7.18)$$

Для случая трех измерений некоторые указания на возможную форму функции $g(\theta; x)$ могут дать соотношения между критическими показателями, которые будут обсуждаться в следующей главе. Как показывают эксперименты, если восприимчивость и намагниченность меняются согласно законам

$$\chi_0^+ \sim \tau^{-\nu}, \quad M \sim |\tau|^\beta \quad (7.19)$$

при $\tau = (T - T_c)/T_c \rightarrow 0$, то функция распределения может иметь вид [17, 19, 20]

$$g(\theta; x) = \tau^\beta \phi \left(\frac{\theta}{\tau^{\beta+\gamma}} \right), \quad (7.20)$$

где ϕ — некоторая новая функция от $\theta/\tau^{\beta+\gamma}$. При желании читатель может рассмотреть следствия такого выбора g .

§ 8. Спектр частот

Для объяснения кривых теплоемкости твердого тела Дебай ввел функцию распределения частот, соответствующую континуальной модели. Предполагается, что эта модель должна давать хорошее приближение при низких температурах, когда основной вклад вносят длинноволновые колебания. Дебаевская функция распределения частот нормирована таким образом, чтобы учесть полное число степеней свободы, поэтому предполагается также, что она дает хорошее приближение при высоких температурах, где справедлив закон равномерного распределения.

В промежуточной области температур $T \sim \vartheta_D$ модель Дебая уже не дает столь хороших результатов. Это видно хотя бы из того, что характеристическая температура ϑ_D оказывается зависящей от температуры. Здесь нужна более точная теория колебаний решетки. Первая теория, отвечающая этому требованию, была предложена Борном и фон Карманом в 1913 г. (см. [24]).

Теория Борна — фон Кармана появилась всего год спустя после теории Дебая. С тех пор она очень широко использовалась, а в 50-е годы была усовершенствована рядом исследователей.

В результате этих исследований был установлен неожиданный факт — а именно существование некоторых особенностей функции распределения частот $g(\omega)$. В 1953 г. Ван Хов [21] показал, что они обусловлены периодичностью решетки, а не межатомными силами.

В гармоническом приближении вектор смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ для точки $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$ в простой кубической решетке удовлетворяет уравнению движения

$$m\ddot{\mathbf{u}} = \gamma_1 \Delta_x \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \gamma_2 \Delta_y \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \gamma_3 \Delta_z \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (8.1)$$

где r_1, r_2 и r_3 — целые числа, γ — силовые постоянные и где

$$\begin{aligned} \Delta_x \mathbf{u}(\mathbf{r}) = & \mathbf{u}(r_1 + 1, r_2, r_3) - 2\mathbf{u}(r_1, r_2, r_3) + \\ & + \mathbf{u}(r_1 - 1, r_2, r_3) \end{aligned} \quad (8.2)$$

и т. д. Примем периодические граничные условия, чтобы исключить поверхностные эффекты, и положим

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) \sim \exp \left[i \left(\frac{2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{N} - \omega t \right) \right], \quad (8.3)$$

где N — порядковый номер последнего атома и $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ — целые числа, пробегающие значения от 1 до N . Подставляя (8.3) в уравнение (8.1), находим дисперсионное соотношение

$$\omega^2 = 2 \sum_{j=1}^3 \frac{\gamma_j (1 - \cos \theta_j)}{m}, \quad (8.4)$$

где

$$\theta_j = \frac{2\pi k_j}{N}. \quad (8.5)$$

Произведение $g(\omega) d\omega$ определяет долю возможных колебаний с угловыми частотами, лежащими в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$. Функция $g(\omega)$ нормирована на единицу, т. е. дает единицу при интегрировании от нуля до максимальной возможной частоты. Максимальная частота колебаний, описываемых дисперсионным соотношением (8.4), определяется следующим образом:

$$\omega_M^2 = \frac{4(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)}{m} \quad (8.6)$$

Так как дисперсионное соотношение (8.4) записано через ω^2 , удобно вычислить величину $G(\omega^2) d\omega^2$, определяющую долю квадратов угловых частот, лежащих в интервале $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$. Нетрудно видеть, что эта функция следующим образом связана с $g(\omega)$:

$$g(\omega) = 2\omega G(\omega^2). \quad (8.7)$$

Функция $G(\omega^2)$ дается выражением

$$\begin{aligned} G(\omega^2) &= \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})) = \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})]x} dx = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \tilde{G}(x) e^{-i\omega^2 x} dx, \end{aligned} \quad (8.8)$$

где

$$\tilde{G}(x) = \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\omega^2(\mathbf{k})x}. \quad (8.9)$$

Для вычисления фурье-образа $\tilde{G}(x)$ подставим (8.4) в (8.9). Кроме того, заменим суммирование по \mathbf{k} интегрированием:

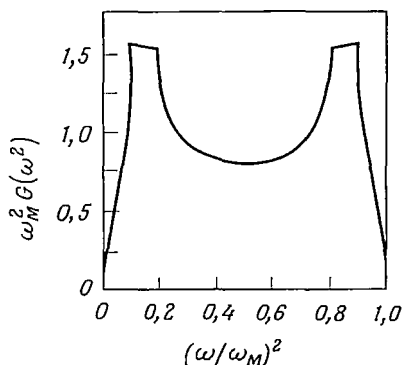
$$\begin{aligned} \tilde{G}(x) &= \prod_{j=1}^3 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \exp[2i\gamma_j x (1 - \cos \theta_j)/m] d\theta_j = \\ &= \prod_{j=1}^3 \exp(2i\gamma_j x/m) J_0\left(\frac{2i\gamma_j x}{m}\right). \end{aligned} \quad (8.10)$$

Таким образом,

$$G(\omega^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega^2 x} \prod_{j=1}^3 \left[e^{2i\gamma_j x/m} J_0 \left(\frac{2i\gamma_j x}{m} \right) \right] dx. \quad (8.11)$$

Выполнить интегрирование аналитически довольно сложно. Результаты численного расчета Монролла и др. [22, 24] показаны на фиг. 8.7. Для одно- и двумерных систем можно получить строгие аналитические выражения.

Формула (8.11) основана на приближении взаимодействия ближайших соседей. Однако оказалось, что для удовлетворительного описания данных эксперимента необходимо учитывать

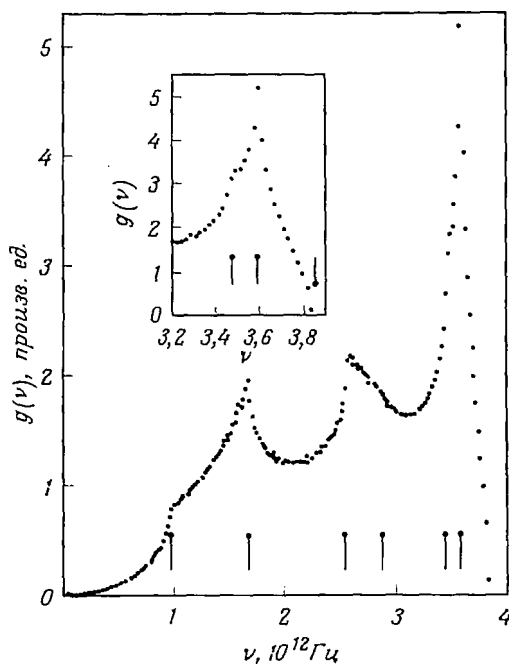


Фиг. 8.7. Спектр частот трехмерной простой кубической решетки.

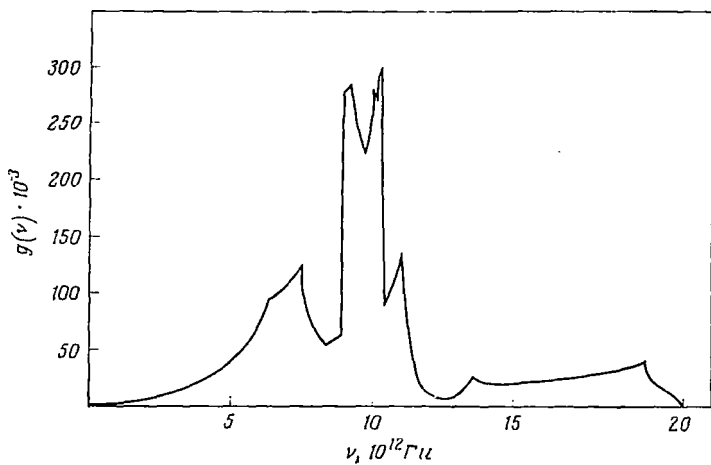
взаимодействия более удаленных соседей. В свинце и многих других веществах нельзя также пренебрегать электрон-фононным взаимодействием.

Были определены функции распределения частот для натрия, хлора, алюминия и других веществ. На фиг. 8.8 представлена такая функция для натрия, измеренная методом рассеяния нейтронов [25]. Местоположения особенностей указаны маленькими черточками, кроме того, детали пика функции распределения показаны отдельно. Натрий плавится при 370 К и обнаруживает некоторые ангармонические эффекты в своем поведении уже при 200 К. Имеются и другие факторы, затрудняющие эксперимент, и все же приведенный спектр частот позволяет построить очень хорошую кривую удельной теплоемкости.

Кристаллический фтористый литий и гидрид лития обладают простой гранецентрированной кубической решеткой типа NaCl и в последние годы привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов. Межатомные силы в этих веществах включают отталкивание на коротких расстояниях для соседних ионов, связанное с перекрытием электронных оболочек, кулоновские силы и электростатические силы, возникающие из-за возмущений электронных



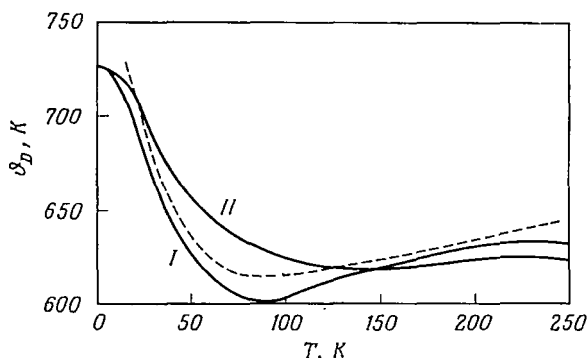
Фиг. 8.8. Функция распределения частот для натрия. (По Диксону и др. [25].)



Фиг. 8.9. Функция распределения частот для LiF. (По Доллингу и др. [26].)

конфигураций под действием фононов. Поэтому, чтобы не вводить большого числа подгруппочных параметров, желательно использовать упрощенное описание сил.

На фиг. 8.9 показано распределение частот нормальных мод в монокристалле LiF, полученное из данных Доллинга и др. [26] по рассеянию нейтронов. Эти авторы использовали [27, 28] дипольное приближение с семью параметрами, учитывающее короткодействующие силы между ближайшими и следующими за ближайшими



Фиг. 8.10. Характеристическая температура Дебая для LiF в зависимости от температуры.

соседями $F^- - F^-$, а также переменный заряд ионов и поляризуемость ионов F^- . Силы взаимодействия ионов Li^+ и их поляризуемость положены равными нулю, поскольку эти силы малы и электронные оболочки заполнены.

Площадь, ограниченная кривой на фиг. 8.9, нормирована на единицу. Отметим некоторые особенности этого графика. На его основе нетрудно вычислить в гармоническом приближении теплоемкость и температуру Дебая. На фиг. 8.10 приведена найденная таким способом кривая температурной зависимости температуры Дебая. Сплошные линии I и II рассчитаны по теплоемкости и энтропии соответственно. Пунктирная линия изображает температуру Дебая, найденную из экспериментальных данных по теплоемкости. Несмотря на пренебрежение агармоническими эффектами, согласие результатов хорошее, за исключением температур ниже 25 К.

С помощью функции распределения частот можно найти все термодинамические функции кристалла. Имеем, например, [23]:

$$F = 3NkT \int_0^{\omega_M} \left[\ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] g(\omega) d\omega, \quad (8.12)$$

$$U = \frac{3N\hbar}{2} \int_0^{\omega_M} \omega \left(\operatorname{ch} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) g(\omega) d\omega, \quad (8.13)$$

$$C_V = 3Nk \int_0^{\omega_M} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) g(\omega) d\omega. \quad (8.14)$$

ЗАДАЧИ

1. Показать, что для одномерной решетки

$$G(\omega^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega^2 t} e^{2i\gamma t/m} J_0 \left(\frac{2i\gamma t}{m} \right) dt = \\ = \begin{cases} [\pi\omega(\omega_M^2 - \omega^2)^{1/2}]^{-1}, & \omega^2 < \omega_M^2, \\ 0, & \omega^2 > \omega_M^2, \end{cases} \quad (8.15)$$

где $\omega_M^2 = 4\gamma/m$.

2. Показать, что сумму по нормальным модам типа $\sum_j \Phi(\omega_j)$ можно выразить через контурный интеграл

$$\langle \Phi \rangle = \sum_j \Phi(\omega_j) = \frac{1}{2\pi i} \oint \Phi(\omega) \frac{d}{d\omega} \left[\ln \prod_j (\omega^2 - \omega_j^2) \right] d\omega. \quad (8.16)$$

Таким образом, если

$$D(\omega) = \prod_j (\omega^2 - \omega_j^2),$$

то влияние дефектов решетки на $\langle \Phi \rangle$ можно определить по формуле

$$\Delta \langle \Phi \rangle = \frac{1}{2\pi i} \oint \Phi(\omega) \frac{d \{ \ln [D(\omega)/D_0(\omega)] \}}{d\omega} d\omega, \quad (8.17)$$

где $D_0(\omega)$ представляет $D(\omega)$ для случая идеальной решетки. С учетом этого замечания написать выражения для изменения ΔU внутренней энергии, обусловленного дефектами.

§ 9[†]. Функции Грина для решетки

Рассмотрим одномерное кольцо из N атомов. Если j -й узел решетки содержит дефект, например примесь или вакансию, то уравнения движения в направлении x имеют вид

$$m\ddot{x}_j - \gamma(x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}) = D_j x_j, \quad j = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}, \quad (9.1)$$

$$x_{N+j} = x_j, \quad (9.2)$$

где x_j представляет смещение j -го атома из положения равновесия в направлении x и оператор D_j характеризует дефекты решетки.

Условие $D_j = 0$ соответствует идеальному кристаллу. Решение уравнения (9.1) можно представить как линейную комбинацию

нормальных мод:

$$x_j = A_k e^{i(t\omega_k + j\phi_k)}, \quad \phi_k = \frac{2\pi k}{N}, \quad (9.3)$$

где ω_k — частота нормальной моды

$$\omega_k = 2 \left(\frac{\gamma}{m} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{\phi_k}{2} \right) = \omega_M \sin \left(\frac{\phi_k}{2} \right) \quad (9.4)$$

и $\omega_M = (4\gamma/m)^{1/2}$ — максимальная частота. Используя (9.3), уравнение (9.1) можно переписать в виде

$$Lx_j = m\omega^2 x_j + \gamma (x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}) = -D_j x_j, \quad (9.5)$$

где L — оператор, определенный первым равенством. Он удовлетворяет соотношению

$$Lg(j) = \begin{cases} 1, & j=0, \\ 0, & j \neq 0, \end{cases} \quad (9.6)$$

где g — функция Грина оператора L . Отсюда следует, что решение уравнения (9.5) имеет вид

$$x_j = - \sum_l g(j-l) D_l x_l, \quad (9.7)$$

поскольку

$$Lx_j = - \sum_l Lg(j-l) D_l x_l = -D_j x_j. \quad (9.8)$$

Функцию Грина $g(j)$ можно найти, записав в явном виде левую часть уравнения (9.6) и выполняя суммирование

$$\tilde{g}(\theta) = \sum_j g(j) e^{i\theta j} = \frac{1}{m\omega^2 + 2\gamma(\cos\theta - 1)}, \quad (9.9)$$

$$\begin{aligned} g(j) &= \operatorname{Re} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \tilde{g}(\theta) e^{-i\theta j} d\theta = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{\cos\theta j}{m\omega^2 + 2\gamma(\cos\theta - 1)} d\theta = \\ &= \frac{(-1)^j}{\gamma} \frac{e^{-|j|z}}{2 \operatorname{sh} z} \quad (\omega > \omega_M), \end{aligned} \quad (9.10)$$

где $\operatorname{ch}(z/2) = \omega/\omega_M$ и Re означает действительную часть.

Нетрудно обобщить вышеизложенное на трехмерный случай. Для простой кубической решетки получим

$$g(r) = \frac{1}{\pi^3} \int \frac{\cos r_1\theta_1 \cos r_2\theta_2 \cos r_3\theta_3}{m\omega^2 + 2 \sum_{j=1}^3 \gamma_j (\cos\theta_j - 1)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3. \quad (9.11)$$

Функция $g(r)$ в этом уравнении есть функция Грина для простой кубической решетки. Для других типов решетки получаются подобные выражения. При больших значениях (r_1, r_2, r_3) в слу-

чае $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$ функция g стремится к

$$g(r) \sim \frac{\exp[-2 \cdot 3^{1/2} (\omega/\omega_M) r]}{(-4\pi\gamma) r}, \quad \omega > \omega_M = \left(\frac{12\gamma}{m}\right)^{1/2}, \quad (9.12)$$

где r_j — целые числа и

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2. \quad (9.13)$$

Из уравнения (9.7) видно, что функция Грина определяет решения уравнений движения. Из этих решений можно найти влияние дефектов решетки и других факторов [22—24].

§ 10[†]. Сферическая модель

В так называемой сферической модели условие $\sigma_j^2 = 1$ для каждого спина заменяется более слабым:

$$\sum_j \sigma_j^2 = N. \quad (10.4)$$

Это условие сохраняет правильное среднее значение $\langle \sigma_j^2 \rangle = 1$ и не допускает больших (порядка N) флуктуаций σ_j^2 относительно этого среднего значения.

Такую модель, введенную Берлином и Кацем [29], можно рассматривать как предельный случай непрерывного изменения спина. Она позволяет получить лишь некоторое приближение к решению задачи Изинга, но обладает тем преимуществом, что поддается математическому исследованию. Во всяком случае, при высоких температурах она дает результаты, сходные с результатами для решетки Изинга. Кроме того, математические методы, используемые для сферической модели, можно применить к некоторым другим системам, например к растворам электролитов.

Сферическая модель не дает фазового перехода для двумерных решеток. Однако она обеспечивает переход в трехмерном случае.

Условие (10.4) можно записать через δ -функцию Дирака. Тогда статистическая сумма, нормированная на единицу, запишется в виде (штрих означает, как обычно, $i \neq j$)

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\Omega} \int \dots \int \exp \left[K \sum'_{(ij)} \sigma_i \sigma_j \right] \delta \left(N - \sum_j \sigma_j^2 \right) \prod_j d\sigma_j = \\ &= \frac{1}{2\pi i \Omega} \int d\xi e^{N\xi} \int d\sigma_1 \dots d\sigma_N \exp \left(-\xi \sum_j \sigma_j^2 + K \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j \right), \end{aligned} \quad (10.2)$$

где $K = J/2kT$ и Ω — нормировочная постоянная:

$$\Omega = \int \dots \int d\sigma_1 \dots d\sigma_N = \frac{2\pi^{N/2} N^{(N/2)-1}}{\Gamma(N/2)}. \quad (10.3)$$

Интеграл типа (10.2) легко вычислить, используя формулу

$$\int \dots \int \exp \left(- \sum_{i, j=1}^N a_{ij} \sigma_i \sigma_j \right) \prod d\sigma_i = \pi^{N/2} (\det |a_{jk}|)^{-1/2}. \quad (10.4)$$

Оказывается, что

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln 2K - \frac{1}{2} f(z_s) + Kz_s, \quad (10.5)$$

где $z_s = z(K)$ — решение уравнения

$$4K = f'(z) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int \frac{d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3}{z - \cos \omega_1 - \cos \omega_2 - \cos \omega_3} \quad (10.6)$$

для простой кубической решетки и $f(z)$ есть интеграл от функции $f'(z)$.

Уравнение (10.6) имеет действительное решение при условии

$$T \geq T_c = 3,9568 \frac{J}{K}. \quad (10.7)$$

В точке T_c у термодинамических функций появляются особенности; например, удельная теплоемкость $(k/2)(1 + 2K^2 dz_s/dK)$ непрерывно увеличивается с уменьшением температуры вплоть до точки $T = T_c$, в которой она внезапно становится константой, равной $k/2$, и далее не меняется при $T < T_c$. Спонтанная намагниченность пропорциональна $[1 - (T/T_c)]^{1/2}$ при $T < T_c$, как в классической теории. Спиновая корреляционная функция равна нулю выше критической точки и меняется как $1 - (T/T_c)$ ниже T_c .

Сферическая модель полезна тем, что все эти термодинамические свойства вычисляются аналитически. Кроме того, ее можно применить к более сложным системам. Например, если в простой кубической решетке имеются дефекты, распределенные с достаточно малой концентрацией c , температура Кюри изменится на величину [30]

$$\Delta T_c = 0,2308c (K'^2 - K^2) \frac{kT_c^2}{JK^2}. \quad (10.8)$$

Таким образом, температура Кюри линейно зависит от концентрации дефектов. Здесь через K' обозначена константа взаимодействия дефектов.

§ 11[†]. Модель Гейзенберга

При изучении статистической механики ферромагнетизма на основе модели Гейзенберга применяются два подхода. В случае низких температур используется разложение в ряд по степеням T (решения описывают спиновые волны) [31], а при высоких температурах — разложение по $1/T$ [32]. Так как эти подходы приме-

нимы только при температурах, далеких от критической, Браут (см. список основной литературы), Хорвиц и Келлен и другие авторы [32—34] попытались подойти к критической области с помощью групповых разложений, а также другими методами.

Гамильтониан модели Гейзенберга имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} JS_i \cdot S_j - H \sum_j S_{jz}, \quad (11.1)$$

где S_j — оператор полного спина j -го узла решетки, а S_{jz} — его компонента в направлении магнитного поля H . Первое суммирование проводится по парам спинов ближайших соседей, второй член описывает действие внешнего магнитного поля. Поскольку гамильтониан (11.1) описывает ферромагнетик при 0 К, спины должны быть направлены вверх. Действительно, можно доказать, что у такого гамильтониана существует основное состояние, в котором все спины максимально упорядочены, например, вдоль оси z . Тем не менее в случае одного и двух измерений изотропная модель Гейзенберга не обнаруживает спонтанной намагниченности. Чтобы получить спонтанную намагниченность, надо перейти к трехмерному случаю [35].

1. Магноны (теория спиновых волн)

Представим себе малое возмущение основного состояния ферромагнетика, вызванное неправильной ориентацией одного из спинов. Возмущенное состояние не может быть собственным состоянием гамильтониана \mathcal{H} , так как отклонение спина могло бы произойти и в любой другой точке решетки. Иными словами, отклонения спинов движутся в решетке.

Для отклонения спинов необходимы затраты энергии. Индивидуальные возбуждения требуют большой затраты энергии и оказываются невыгодными, но гейзенберговский гамильтониан допускает возбуждение гораздо более «выгодных» коллективных мод, называемых *спиновыми волнами*.

Квантованные спиновые волны называются *магнонами*. В отличие от фононов, энергия которых пропорциональна их импульсу, энергию магнонов в низшем приближении можно представить формулой

$$\hbar\omega_q \sim 2SJq^2a^2,$$

где S — максимальная величина спина в каждом узле, q — волновое число и a — постоянная решетки. В силу зависимости типа q^2 мы можем выразить энергию магнона через эффективную массу m^* :

$$\hbar\omega_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}. \quad (11.2)$$

Спиновые волны удовлетворяют принципу суперпозиции, а магнаны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Найдем среднее число магнонов:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{N} \sum_q \langle n_q \rangle = \frac{V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{4\pi q^2 dq}{\exp(2SJ a^2 q^2/kT) - 1} = \\ &= \frac{N}{4\pi^2} \left(\frac{kT}{2SJ} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (11.3)$$

где мы использовали соотношение $Na^3 = V$. Внутренняя энергия равна

$$\begin{aligned} U &= \sum_q \hbar\omega_q \langle n_q \rangle = N \frac{(kT)^{5/2}}{4\pi^2} \left(\frac{1}{2SJ} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \\ &= \frac{3N (kT)^{5/2} \zeta(5/2)}{2 (8\pi SJ)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Таким образом, удельная теплоемкость пропорциональна $T^{3/2}$ [36]:

$$C_V = 0,113Nk \left(\frac{kT}{2SJ} \right)^{3/2} = aT^{3/2}. \quad (11.5)$$

2. Связь с решеточным бозе-газом

Гамильтониан (11.1) описывает изотропное взаимодействие спинов. Если имеется анизотропия, первый член следует заменить следующим:

$$\mathcal{H} = - \sum_{(ij)} J [S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy} + (\Delta) S_{iz}S_{jz}], \quad (11.6)$$

где $\Delta = 1$ соответствует изотропному ферромагнетику и $\Delta = -1$ — антиферромагнетику. Кроме того, можно показать, что анизотропная модель Гейзенберга связана с решеточной моделью для бозе-газа. В частности, энергия основного состояния и термодинамические свойства системы, описываемой гамильтонианом (11.6), переходят в соответствующие величины для бозе-газа, рассматриваемого на основе решеточной модели.

В решеточной модели принимают, что кинетическая энергия квантового газа выражается второй разностью вместо обычного оператора $(-\hbar^2/2m) \nabla^2$. Энергия взаимодействия между ближайшими соседями равна $-\Delta$. Если $\Delta < 0$, атомы отталкиваются, если $\Delta > 0$, они притягиваются. Кроме того, добавляют твердые сердцевинки, которые не дают двум атомам оказаться в одной и той же точке решетки.

Соотношения, устанавливающие соответствие между решеточным бозе-газом и гейзенберговским ферромагнетиком, приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Соответствие между решеточным квантовым газом
и гейзенберговским ферромагнетиком *

Решеточный бозе-газ	Гейзенберговский ферромагнетик
Удельный объем/размер ячейки, v/v_0	Число спинов
Плотность числа частиц, n	$\langle S_z \rangle + 1/2$
Химический потенциал, μ	$H + (z/2)(J - J')$
pv_0	$-f + (H/2) - (zJ'/8)$

* Здесь v_0 — размер ячейки, f — свободная энергия на узел решетки и z — число ближайших соседних узлов.

Мацубара и Мацуда [37] изучили эти соотношения соответствия с помощью теории молекулярного поля. Более строгий анализ был проведен для одномерного случая. Например, изучалось наименьшее собственное значение гамильтониана при заданной намагниченности [38].

Как и в случае модели Изинга, многие авторы пытались найти временные корреляционные функции. Детали поведения этих функций очень важны для понимания динамических свойств гейзенберговского магнетика вблизи критической точки. Эта задача, конечно, чрезвычайно сложна, но долгоживущие спиновые корреляции определяются малыми частотами, т. е. почти статическим взаимодействием. Эти предельные свойства и характер особенностей в эмпирических законах вблизи T_c служат определяющим критерием при поисках правильной формы корреляционных функций.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Green H. S., Hurst C. A.*, Order-Disorder Phenomena, New York, 1964.
Kasteleyn P. W., в книге Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. E.G.D. Cohen, Vol. II, New York, 1968.
Domb C., в книге Magnetism, eds. G.T. Rado and H. Suhl, Vol. 2A, New York, 1965.
Brout R., в книге Magnetism, eds. G. T. Rado and H. Suhl, Vol. 2A, New York, 1965.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Ising E.*, Zs. Phys., 31, 253 (1925).
2. *Peierls R.*, Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 447 (1936).
3. *Kramers H. A., Wannier G. H.*, Phys. Rev., 60, 252 (1941).

4. Heisenberg W., Zs. Phys., 49, 619 (1928).
5. Montroll E. W., Am. Math. Monthly, 61, 46 (1954); Proc. Third Berkeley Symp. Math. Stat., 1955, p. 209.
6. Newell G. F., Montroll E. W., Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953).
7. Kaufman B., Phys. Rev., 76, 1232 (1940).
8. Schultz T. D., Mattis D., Lieb E., Rev. Mod. Phys., 36, 856 (1964).
9. Кас М., Hemmer P. L., Uhlenbeck G., Journ. Math. Phys., 4, 216 (1963). (Имеется перевод в книге: М. Кац, Вероятность и смежные вопросы в физике, изд-во «Мир», 1965.)
10. Zimm B., Doty P., Iso K., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 45, 160A (1959).
11. Кас М., Ward J. C., Phys. Rev., 88, 1332 (1952).
12. Onsager L., Phys. Rev., 65, 117 (1944).
13. Yang C. N., Phys. Rev., 85, 808 (1952).
14. Montroll E. W., Potts R. B., Ward J. C., Journ. Math. Phys., 4, 308 (1963).
15. Kadanoff L. P., Nuovo Cimento, 44, 276 (1966).
16. Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., 87, 410 (1952).
17. Abe R., Progr. Theor. Phys., 38, 72 (1967).
18. Suzuki M., Progr. Theor. Phys., 38, 1224 (1967).
19. Паташинский А. З., Покровский В. А., ЖЭТФ, 50, 439 (1966).
20. Widom B., Journ. Chem. Phys., 43, 3898 (1965).
21. Van Hove L., Phys. Rev., 89, 1189 (1953).
22. Montroll E. W., Potts R. B., Phys. Rev., 100, 525 (1955).
23. Yamahuzi K., Tanaka T., Progr. Theor. Phys., 20, 327 (1958).
24. Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, New York, 1963. (Имеется перевод: А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, изд-во «Мир», 1965.)
25. Dixon A. E., Woods A. D. B., Brockhouse B. N., Proc. Phys. Soc., 81, 973 (1963).
26. Dolling G. et al., Phys. Rev., 168, 970 (1968).
27. Verble J. L., Warren J. L., Yarnell J. L., Phys. Rev., 168, 980 (1968).
28. Brockhouse B. N. et al., Phys. Rev., 128, 1099 (1962).
29. Berlin T. H., Кас М., Phys. Rev., 86, 821 (1952).
30. Isihara A., Phys. Rev., 108, 619 (1957).
31. Dyson F. J., Phys. Rev., 102, 1217, 1230 (1956). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», № 2, ИЛ, 1958.)
32. Opechowski W., Physica, 6, 1112 (1938).
33. Brown H. A., Luttinger J. M., Phys. Rev., 100, 685 (1955).
34. Horwitz G., Callen H. B., Phys. Rev., 124, 1757 (1961).
35. Mermin N. D., Wagner H., Phys. Rev. Lett., 17, 1133 (1966). (Имеется перевод в книге: Д. Маттис, Теория магнетизма, изд-во «Мир», 1967.)
36. Shinozaki S. S., Phys. Rev., 122, 388 (1961).
37. Matsubara T., Matsuda H., Progr. Theor. Phys., 16, 569 (1956).
38. Yang C. N., Yang C. P., Phys. Rev., 150, 327 (1956).
- 39*. Hurst C. A., Green H. S., Journ. Chem. Phys., 33, 1059 (1960).
- 40*. Хуанг К., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966, гл. 17.
- 41*. Фишер М., Природа критического состояния, изд-во «Мир», 1968.
- 42*. Вдовиченко Н. В., ЖЭТФ, 47, 715 (1964).
- 43*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1964, § 141.

ЯВЛЕНИЯ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Сжижение газа при температурах выше критической невозможно. При этих температурах ближний порядок в жидкости перестает существовать и различие между свойствами жидкости и ее пара исчезает. Подобные критические явления наблюдаются во многих других системах: например, магнит теряет свои ферромагнитные свойства в точке Кюри, жидкий гелий теряет свойство сверхтекучести в λ -точке.

Если определенное характерное свойство системы полностью исчезает при некоторой температуре, то говорят о фазовом переходе второго рода. Если же превращение захватывает одну область образца за другой, то переход называют переходом первого рода ¹⁾.

Было замечено, что различные фазовые переходы второго рода имеют много общих черт. Статистические свойства разных веществ вблизи критической точки подчиняются поразительно простым законам, однако статистическая теория критических явлений до сих пор не разработана. Именно поэтому настоящая глава особенно важна.

§ 1. Критическая точка жидкости или газа

Существование критической точки впервые обнаружили Эндрью в 1869 г. при исследовании CO_2 . Несколькими годами позже Ван-дер-Ваальс предложил свое знаменитое уравнение состояния

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (1.1)$$

Критические параметры находятся из условий

$$\frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0, \quad T = T_c. \quad (1.2)$$

Используя эти два условия, получаем из (1.1):

$$v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad kT_c = \frac{8a}{27b}. \quad (1.3)$$

¹⁾ О классификации фазовых переходов см. учебник Кубо [29, стр. 205]. — Прим. ред.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса сыграло исторически важную роль в развитии теории конденсации. Большой интерес вызывало то обстоятельство, что одно уравнение может описывать и жидкую, и газообразную фазы. Однако, согласно уравнению (1.1), в изотерме имеется неустойчивый участок. Кроме того, рассчитывая свойства CO_2 на основе уравнения (1.1) с разумными значениями констант a и b , мы получаем, что давление в некоторой области становится отрицательным. Таким образом, это уравнение состояния становится способным описывать явление конденсации только совместно с *максвелловским* правилом равных площадей. Согласно этому правилу, неустойчивая часть изотермы Ван-дер-Ваальса заменяется горизонтальной прямой, которая проводится так, чтобы выполнялось условие равенства площадей, ограниченных изотермой и этой прямой.

Важная особенность уравнения Ван-дер-Ваальса состоит в том, что с помощью критических значений (1.3) его можно привести к виду

$$p^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{v^{*2}}, \quad (1.4)$$

$$p^* = \frac{p}{p_c}, \quad v^* = \frac{v}{v_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c}.$$

Правая часть уравнения (1.4) является универсальной функцией; таким образом, из уравнения Ван-дер-Ваальса следует *закон соответственных состояний*. Этим законом руководствовался Каммерлинг Оннес, осуществляя сжижение гелия.

Можно показать, что закон соответственных состояний справедлив для систем с одинаковой потенциальной функцией

$$\phi(r) = \phi_0 g\left(\frac{r}{r_0}\right), \quad (1.5)$$

где ϕ_0 и r_0 — постоянные, характеризующие данную систему. Потенциал Леннарда-Джонса имеет форму (1.5). В таком случае конфигурационный интеграл можно записать в приведенной форме:

$$Q(n^*, T^*) = Q\left(nr_0^3; \frac{kT}{\phi_0}\right). \quad (1.6)$$

Справа стоит универсальная функция, где n — плотность числа частиц.

Закон соответственных состояний выполняется особенно хорошо для равновесия газ — жидкость. Действительно, для плотности жидкой (знак плюс) и газообразной (знак минус) фаз Гугенгейм [1] получил эмпирическую формулу

$$\rho^* = 1 + \frac{3}{4}(1 - T^*) \pm \frac{7}{4}(1 - T^*)^{1/3}, \quad (1.7)$$

где $\rho^* = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность. Первые два члена в правой части этого выражения соответствуют линейному закону изменения средней плотности. Последний член дает закон одной трети для разности плотностей. С другой стороны, из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что

$$v_g^* - v_l^* = 4(1 - T^*)^{1/2}, \quad (1.8)$$

т. е. закон одной второй.

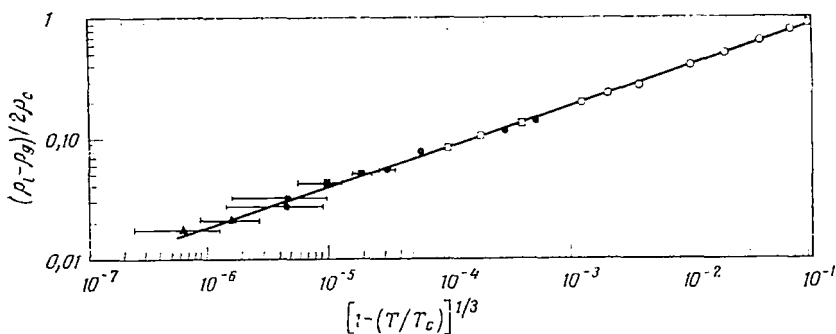
В табл. 9.1 приведены фактические значения T_c и ρ_c некоторых газов, подчиняющихся уравнению (1.7).

Таблица 9.1

Критические константы

	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂	O ₂	CO	CH ₄
T_c , К	44,8	150,7	209,4	289,8	126,0	154,3	133,0	190,3
ρ_c , атм	26,9	48,0	54,1	57,6	33,5	49,7	34,5	45,7

На фиг. 9.1 представлено изменение плотности $(\rho_l - \rho_g)/2\rho_c$ в зависимости от $[1 - (T/T_c)]^{1/3}$. Степенной закон выполняется



Фиг. 9.1. Закон одной трети для кривой сосуществования фаз CO₂. (По Геллеру [2].)

очень хорошо. С другой стороны, при использовании соотношения

$$\rho_l - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta \quad (1.9)$$

с подгоночным параметром β для ксенона было получено значение

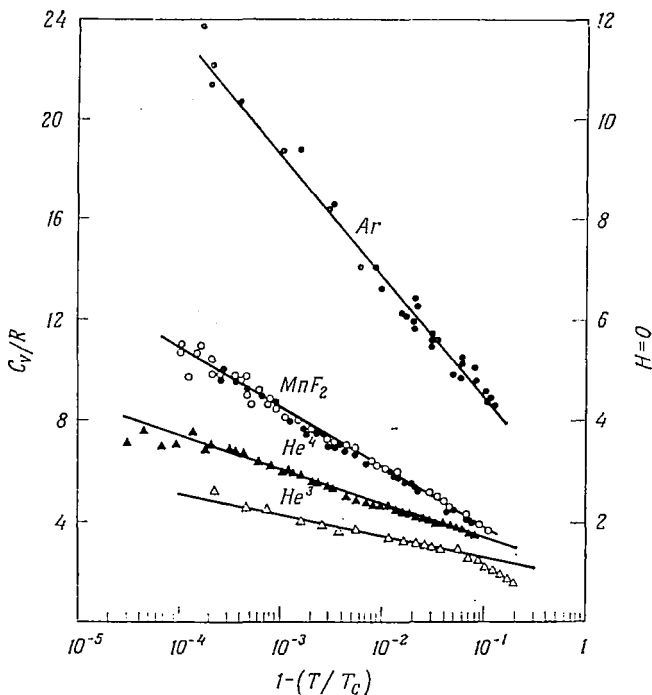
$$\beta = 0,345 \pm 0,015.$$

По аналогии с (1.9) можно ввести соотношение, связывающее давление и плотность:

$$|p - p_c| \sim |\rho - \rho_c|^\delta. \quad (1.10)$$

Показатель δ приблизительно равен 4,3.

Измерение удельной теплоемкости вблизи критической точки — довольно сложное дело. Согласно последним данным [4], удельная



Фиг. 9.2. Удельная теплоемкость при постоянном объеме для Ar, He⁴, He³ (левая шкала) и для антиферромагнетика MnF₂ (правая шкала). (По Геллеру [2].)

теплоемкость при постоянном объеме для Ar и O₂, по-видимому, расходится в T_c по логарифмическому закону

$$c_v = -B^\pm \ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| + c^\pm, \quad (1.11)$$

где B^+ и B^- — величины одного порядка и $c^- - c^+ \sim 10k$, причем знаки \pm отвечают областям выше и ниже T_c . Такая же логарифмическая зависимость была обнаружена для λ -перехода в жидком гелии и некоторых переходов в ферромагнетиках. Логарифмический закон согласуется с онсагеровским точным решением для двумерной решетки Изинга. На фиг. 9.2 приведены данные по

удельной теплоемкости для Ar, He⁴, He³ и MnF₂ [2]. Интересно, что у различных веществ обнаруживается одинаковая логарифмическая зависимость.

§ 2. Соотношения между критическими показателями

Изотермическая сжимаемость κ_T определяется следующим образом:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.1)$$

При температуре, равной критической, κ_T расходится. Принимая степенной закон, поведение κ_T можно описать формулой

$$\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad \gamma \approx 1,1. \quad (2.2)$$

Степенной закон для сжимаемости (2.2) можно понять, рассматривая разложение в ряд Тейлора [5]. Разложим в ряд Тейлора отклонение давления от его критического значения:

$$\Delta p = a\Delta n + b\Delta T + c(\Delta n)^2 + d(\Delta n\Delta T) + e(\Delta T)^2 + f(\Delta n)^3 + \dots, \quad (2.3)$$

здесь n — плотность и Δ означает отклонение от критического значения. Так как $(\partial p/\partial V)_T = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ при $T = T_c$, получаем $a = c = 0$. Членом $(\Delta T)^2$, гораздо меньшим, чем ΔT , можно пренебречь. Член $(\Delta n)^3$ необходимо учесть, так как Δn и ΔT — независимые переменные. В итоге для давления вблизи критической точки получаем разложение

$$\Delta p = b\Delta T + d(\Delta n\Delta T) + f(\Delta n)^3 + \dots \quad (2.4)$$

В частности, отсюда следует, что при температуре, равной критической,

$$\Delta p \sim (\Delta n)^3, \quad (2.5)$$

кроме того,

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta n}{\Delta p} \right)_T \sim (\Delta T)^{-1}. \quad (2.6)$$

Выражения (2.5) и (2.6) согласуются с приведенными выше экспериментальными законами. На основе подобных соображений можно вывести соотношение

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}, \quad (2.7)$$

точно выполняющееся для газа Ван-дер-Ваальса, для которого $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$. Однако экспериментальные величины слегка отличаются от предсказываемых теорией:

$$\delta \approx 4,3, \quad \gamma = 1,1, \quad \beta = 0,33 \dots \quad (2.8)$$

Иногда для удельной теплоемкости используют степенной закон

$$c_V \sim |T_c - T|^{-\alpha}.$$

Значения α могут различаться для областей выше и ниже T_c . При $T < T_c$ показатели α , β и γ можно связать соотношением [5—8]

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2.$$

ЗАДАЧА

Используя термодинамическое неравенство $\Delta F + p\Delta V > 0$, показать, что $(\partial^3 p / \partial V^3)_T < 0$, и затем рассмотреть знак коэффициента d в (2.4). Здесь F — свободная энергия.

§ 3. Фазовые переходы в магнетиках

1. Ферромагнетизм

Впервые фазовый переход в твердом теле наблюдал Гопкинсон. Позднее, в 1895 г., Пьер Кюри подтвердил существование критической точки и экспериментальным путем определил температурную зависимость восприимчивости. С тех пор для критической температуры магнитных и диэлектрических веществ используют название «точка Кюри».

В отсутствие магнитного поля спонтанная намагниченность $M_0(T)$ вблизи ферромагнитной точки Кюри удовлетворяет эмпирическому соотношению ¹⁾

$$M_0(T) \sim (T_c - T)^\beta, \quad \beta = 0,33 \pm 0,03, \quad T \rightarrow T_c -, \quad H = 0. \quad (3.1)$$

С другой стороны, различные теории дают

$$\begin{aligned} \beta &= 1/2 && \text{(теория Вейсса),} \\ \beta &= 1/8 && \text{(теория двумерной решетки Изинга),} \\ \beta &= 0,312 && \text{(теория трехмерной решетки Изинга).} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для никеля и гадолиния критическая изотерма, т. е. зависимость намагниченности M от поля H , следует закону

$$|M| \sim |H|^{1/\delta}, \quad (3.3)$$

где

$$\delta = 4,1 \pm 0,1, \quad T = T_c +, \quad H \rightarrow 0.$$

Соотношение (3.3) — аналог соотношения (1.10).

¹⁾ Обозначения $T \rightarrow T_c -$ и $T \rightarrow T_c +$ означают, что $T \rightarrow T_c$ соответственно снизу и сверху. — *Прим. ред.*

Магнитным аналогом изотермической сжимаемости жидкости или газа является изотермическая восприимчивость χ :

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1,33 \pm 0,03, \quad T \rightarrow T_c +, \quad H = 0. \quad (3.4)$$

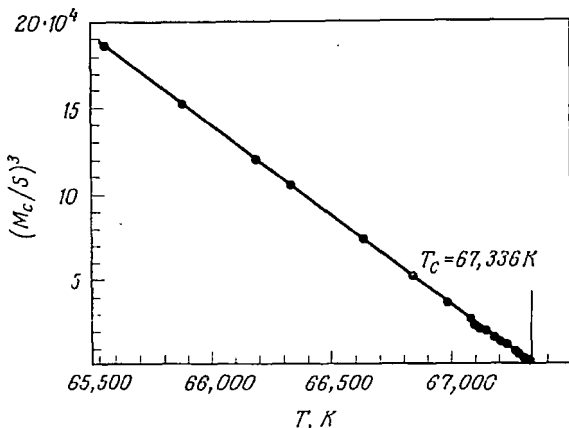
Удельную теплоемкость при постоянном магнитном поле можно представить в виде

$$c_H \sim (T - T_c)^{-\alpha}, \quad 0 \leq \alpha < 0,16, \quad T \rightarrow T_c +, \quad H = 0 \quad (3.5)$$

или логарифмической функцией, как в (1.11).

2. Антиферромагнетизм

Антиферромагнетизм возникает в том случае, когда антипараллельные спиновые конфигурации энергетически выгоднее, чем



Фиг. 9.3. Степенной закон для намагниченности MnF_2 (температурная зависимость куба частоты ядерного магнитного резонанса при нулевом поле). (По Геллеру и Бенедеку [9].)

параллельные (ситуация, обратная по сравнению с существующей в ферромагнетике). Переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное характеризуется изломом на кривой зависимости восприимчивости от температуры. Точка перехода называется *температурой Нееля* и является критической точкой для этого случая.

Были выполнены очень точные измерения намагниченности антиферромагнетика MnF_2 (фиг. 9.3). Температура Нееля для этого вещества $T_c = 67,336 K$. Для антиферромагнетика величиной, соответствующей намагниченности ферромагнетика, является намагниченность подрешетки. В нулевом магнитном поле намаг-

ниченность подрешетки $M'_0(T)$ удовлетворяет соотношению

$$M'_0(T) \sim (T_c - T)^\beta, \quad \beta = 0,333 \pm 0,003. \quad (3.6)$$

Это соотношение справедливо в интервале температур $7 \cdot 10^{-5} < \Delta T/T_c < 0,1$. Ближайшая к T_c точка, в которой проводились измерения, отстоит от T_c приблизительно на $3 \cdot 10^{-3}$ К (фиг. 9.3).

Менее точно была измерена удельная теплоемкость MnF_2 . По-видимому, имеет место следующее соотношение:

$$C \sim (T - T_c)^{-\alpha}, \quad 0 \leq \alpha \leq 0,16, \quad T \rightarrow T_c-. \quad (3.7)$$

Согласно тщательным измерениям Скеллио и Фридберга [10] на $CoCl \cdot 6H_2O$, для этого вещества

$$C_p(T)^\pm \sim R \left(\ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| \pm \Delta_\pm \right), \quad H = 0, \quad (3.8)$$

где плюс и минус относятся соответственно к областям выше и ниже критической точки и Δ — некоторая постоянная. Однако в непосредственной окрестности T_c такая логарифмическая зависимость несправедлива. Вероятная причина этого — деформации кристалла и одновременное существование парамагнитной и антиферромагнитной фаз.

§ 4. Бинарные смеси

1. Смеси двух газов

В некоторых бинарных газовых смесях при определенных температурах происходит разделение фаз. Эти температуры значительно больше критических температур чистых компонентов. Можно ожидать разделения фаз в случае сложных молекул, однако оно наблюдалось также в системах He — Xe [11]. Это особенно интересное явление, так как химическая структура молекул, составляющих систему, очень проста. Критическая температура является функцией концентрации и давления, а геометрическое место критических точек, т. е. кривая зависимости p_c от T_c , представляет собой прямую линию.

2. Жидкие растворы

Разделение фаз в жидких смесях может происходить при температурах, лежащих выше или ниже (нижней или верхней) критической температуры. У некоторых жидких смесей имеются как верхняя, так и нижняя критические температуры, а в области между ними происходит разделение фаз. В отличие от случая конденсации газ — жидкость в разделении фаз в жидких растворах давление играет второстепенную роль, поэтому эксперимен-

тально изучать критические явления в таких растворах несколько проще, чем в газах.

По этой причине было выполнено довольно много экспериментов по разделению фаз в жидких растворах. Для смеси CCl_4 и $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$ фазовый переход происходит согласно закону одной трети:

$$(x_1 - x_2) \sim (T_c - T)^{0,33}, \quad (4.1)$$

где x — молярная доля и индексы 1 и 2 соответствуют двум фазам.

3. Твердые растворы

Многие бинарные сплавы испытывают фазовый переход порядок — беспорядок. Одним из хорошо известных примеров является переход в β -латуни (CuZn). На кривой температурной зависимости теплоемкости этой системы имеется λ -аномалия, обусловленная переходом атомов из упорядоченного расположения в разупорядоченное. Подобные аномалии были обнаружены в Cu_3Au , FeNi , FeCo и Ni_3Mn . Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов показывают, что ниже T_c в решетке появляется сверхструктура.

В табл. 9.2 приведены некоторые типичные закономерности. Данные в верхней половине таблицы соответствуют переходам

Таблица 9.2

Показатели степени в различных степенных законах

	$\rho_l - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta$	$\chi \sim (T_c - T)^{-\gamma}$	$p - p_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta$
Ar	0,45±0,07	—	4,2 (+0,6, -0,3)
Xe	0,35±0,015	1,3 (+0,1, -0,2)	—
He ⁴	0,352±0,015	—	—
He ³	0,45±0,05	—	3,5±0,1
H ₂	0,375±0,015	—	—
CO ₂	0,34±0,015	1,35±0,15	5±1
	$M_0 \sim (T_c - T)^\beta$	$\chi \sim (T_c - T)^{-\gamma}$	$H \sim M^\delta$
Fe	0,33±0,015	1,333±0,015	4,22±0,1
Co	—	1,21±0,04	—
Ni	0,365±0,02	1,35±0,02	—
CrO ₂	—	1,62±0,02	5,75±0,05
MnF ₂	0,335±0,005	—	—

газ — жидкость, данные в нижней половине — переходам в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. Отметим, что показатели степени в каждой колонке не обязательно совпадают.

§ 5. Раствор квантовых жидкостей

Очень интересной системой является жидкая смесь He^3 и He^4 , представляющая ферми-жидкость, температура вырождения которой зависит от концентрации He^3 . Изменяя концентрацию одного из компонентов, например He^3 , можно изучать изменение характера поведения системы от присущего классическому газу к присущему квантовой жидкости¹⁾. Кроме того, поскольку эффективное взаимодействие квазичастиц He^3 (притяжение) считается слабым, становится возможным теоретическое исследование. Такой раствор может быть использован в эксперименте для получения очень низких температур, так как энергия смешивания положительна, т. е. при этом поглощается тепло (*охлаждение с помощью He^3*).

Хотя атомы He^3 и He^4 похожи, жидкий He^3 имеет больший удельный объем и меньшую внутреннюю энергию, чем жидкий He^4 , а их смеси совсем не являются идеальными растворами. Действительно, ниже 0,87 К такая система распадается на две фазы [12] — более тяжелую фазу с высоким содержанием He^4 и более легкую с высоким содержанием He^3 . Разделение фаз наблюдалось визуально, а также путем измерений скорости звука, плотности, удельной теплоемкости, методами ЯМР и рассеяния медленных нейтронов.

В расщепившейся на фазы смеси He^3 и He^4 химические потенциалы каждого изотопа в верхней (u) и нижней (l) фазах должны быть равны:

$$\begin{aligned}\mu_3(x_u, T) &= \mu_3(x_l, T), \\ \mu_4(x_u, T) &= \mu_4(x_l, T),\end{aligned}\tag{5.1}$$

где x — молярная концентрация He^3 , т. е. $x = N_3/(N_3 + N_4)$, здесь N_3 и N_4 представляют полные числа атомов He^3 и He^4 соответственно. При очень низких температурах числа x_l и $1 - x_u$ становятся малыми, так что атомы He^3 в нижней фазе можно рассматривать как примесь с очень низкой концентрацией.

Таким образом, в первом приближении взаимодействием между частицами He^3 можно пренебречь. Однако, поскольку в своем тепловом движении они должны сталкиваться с атомами He^4 , уместно ввести эффективную массу m_3^* . Энергию растворен-

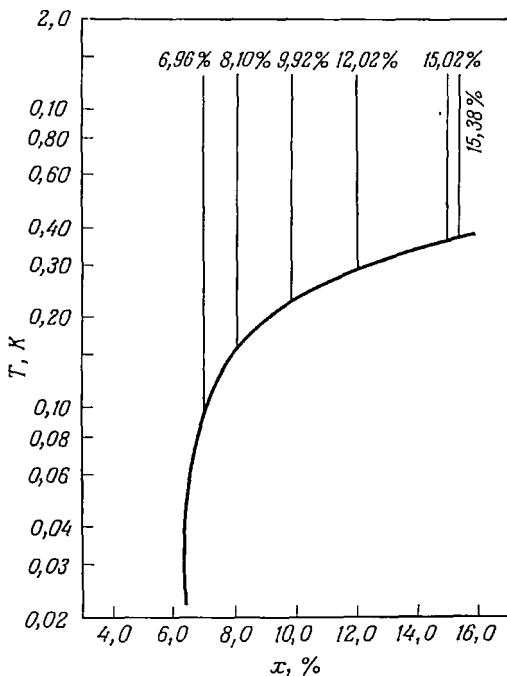
¹⁾ При этом подчиняющиеся статистике Ферми атомы He^3 вместе с созданными ими локальными возмущениями в жидком He^4 образуют квазичастицы. — *Прим. ред.*

ного He^3 можно записать в виде

$$\epsilon_3 = -\epsilon_3^0 + \frac{p^2}{2m_3^*}, \quad (5.2)$$

где $-\epsilon_3^0$ есть энергия связи. Из кривой удельной теплоемкости смеси, похожей на такую же кривую для идеального ферми-газа, было найдено: $m_3^* = 2,88m_3$, где m_3 — масса атома He^3 .

Основы квазичастичной теории для раствора He^3 в сверхтекучем He^4 были заложены Ландау и Померанчуком [13] в 1948 г.,



Фиг. 9.4. Кривая растворимости He^3 в He^4 . (По Эдвардсу и др. [17].)

затем ее усовершенствовали Эмери [14] и Бардин, Бейм и Пайнс [15]. В последней теории (ББИ) взаимодействие атомов He^3 учитывается посредством введения эффективного взаимодействия. Важным параметром в теории ББИ является число $\alpha_0 = \alpha(x=0, T=0)$, которое определяется выражением для молярного объема раствора концентрации x :

$$v(x, T) = [1 + \alpha(x, T)] v_4(T), \quad (5.3)$$

где v_4 — молярный объем чистого He^4 . Используя соотношение

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial p}\right)_{x, T} = v + (1-x) \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p, T} \quad (5.4)$$

и равенство $\mu_3 = -N_0\varepsilon_0$, справедливое для 0 К и $x = 0$, находим

$$1 + \alpha_0 = -\frac{N_0}{v_4} \frac{d\varepsilon_0}{dp}. \quad (5.5)$$

Правая часть соотношения (5.3) сложным образом зависит от x . Однако x и α можно определить методом последовательных приближений, используя α_0 в качестве нулевого приближения. Эдвардс и др. [17] построили таким способом кривую растворимости, т. е. концентрации He^3 в нижней фазе в области существования двух фаз (см. также [18]). Их данные приведены на фиг. 9.4. Ниже 0,15 К они описываются эмпирическим выражением

$$x_l = x_0 (1 + 10,8T^2), \quad (5.6)$$

где x_0 — растворимость при 0 К, равная $(6,40 \pm 0,07)\%$.

Верхняя фаза почти полностью состоит из He^3 и x_u — концентрация He^4 — описывается эмпирическим выражением

$$1 - x_u = 1,13T^{3/2}e^{-0,71/T}, \quad T < 0,4 \text{ К}. \quad (5.7)$$

§ 6. Теория переходов порядок — беспорядок

Фазовые переходы из упорядоченного состояния в разупорядоченное в сплавах и магнетиках наблюдались в течение многих лет и изучались различными приближенными методами.

Впервые теоретическое рассмотрение *превращений порядок — беспорядок* было проведено Брэггом и Вильямсом в 1934 г. После этого был разработан ряд более тонких теорий, в которых точнее учитывается локальная конфигурация атомов ¹⁾. Мы, однако, ограничимся рассмотрением классического приближения Брэгга—Вильямса вследствие его простоты.

Фазовые переходы, обусловленные взаимодействием частиц или спинов, часто называют *кооперативными явлениями*.

1. Решеточный газ

Решеточный газ представляет собой теоретическую модель реального газа. В этой модели молекулы могут располагаться только в узлах решетки. Рассмотрим N молекул в решетке из $N + N'$ узлов. Предположим, что взаимодействуют друг с другом только молекулы, расположенные в соседних узлах решетки, и пусть ϕ означает потенциал взаимодействия.

Если молекулы распределены случайным образом, число пар соседних молекул равно $zN^2/2$ ($N + N'$), где z — координационное число решетки, определяющее количество ближайших соседних

¹⁾ См., например, книгу Хуанга [26].— *Прим. перев.*

узлов. Можно считать, что конфигурационная энергия решеточного газа пропорциональна этому числу. Такое приближение, основанное на представлении о случайном перемешивании, было предложено Брэггом и Вильямсом; в последующих теориях оно уточнялось введением параметра, описывающего *ближний порядок* системы атомов. В *приближении Брэгга — Вильямса* учитывается только *дальний порядок* в системе.

Статистическая сумма решеточного газа дается выражением

$$Z = \frac{(N + N')!}{N! N'!} \exp \left(\frac{z}{2} \frac{N^2}{N + N'} \frac{\phi}{kT} \right), \quad (6.1)$$

здесь $\beta = 1/kT$, а комбинаторный множитель соответствует случайному перемешиванию. Из (6.1) получаем свободную энергию F и энтропию S :

$$F = -\phi \frac{z}{2} \frac{N^2}{N + N'} + kT \left(N \ln \frac{N}{N + N'} + N' \ln \frac{N'}{N + N'} \right), \quad (6.2)$$

$$S = -k \left(N \ln \frac{N}{N + N'} + N' \ln \frac{N'}{N + N'} \right).$$

Первый член в выражении для свободной энергии представляет собой внутреннюю энергию. Второй член возникает за счет комбинаторного множителя в статистической сумме и называется свободной энергией перемешивания. Его можно найти, применяя формулу Стирлинга. Наконец, S — энтропия перемешивания.

Чтобы найти давление, введем объем v_0 ячейки решетки согласно формуле

$$V = (N + N') v_0. \quad (6.3)$$

Давление p , соответствующее изменению объема

$$dV = v_0 dN',$$

описывается выражением

$$-p = \frac{1}{v_0} \left(\frac{z\phi}{2} \frac{V_0^2}{V^2} - kT \ln \frac{V}{V - V_0} \right), \quad (6.4)$$

где $V_0 = Nv_0$ — объем при $T = 0$ К (когда нет пустых ячеек).

Критические постоянные определяются следующим образом:

$$kT_c = \frac{z\phi}{4}, \quad V_c = 2V_0. \quad (6.5)$$

В этом простом рассмотрении постоянная Каммерлинг Оннеса равна

$$K = \frac{NkT_c}{p_c V_c} = 2,6. \quad (6.6)$$

Эта величина не очень отличается от экспериментального значения 3,3 для аргона.

2. Ферромагнетизм

Пусть в предыдущем изложении N' представляет число спинов, направленных вверх, а N — число спинов, направленных вниз. Пусть ϵz означает энергию пары антипараллельных спинов, расположенных в ближайших соседних узлах. Всего имеется $zNN'/(N + N')$ таких пар. Свободная энергия равна

$$F = \epsilon z \frac{NN'}{N+N'} + H(N - N') + kT \left(N \ln \frac{N}{N+N'} + N' \ln \frac{N'}{N+N'} \right), \quad (6.7)$$

где мы добавили энергию взаимодействия с магнитным полем, выраженную в соответствующих единицах.

Магнитный момент M и намагниченность I в этих единицах определяются как

$$M = N' - N = -\frac{\partial F}{\partial H}, \quad I = \frac{N' - N}{N' + N}. \quad (6.8)$$

Зависимость числа N от T можно найти, минимизируя свободную энергию:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{N+N'=\text{const}} = 0. \quad (6.9)$$

В результате получаем

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+I}{1-I} = \frac{1}{kT} H + \frac{\epsilon z I}{2kT}. \quad (6.10)$$

Строя графики обеих частей этого уравнения в зависимости от I , получаем, что выше некоторой температуры

$$T_c = \frac{\epsilon z}{2k} \quad (6.11)$$

не существует такого значения I , которое удовлетворяло бы уравнению (6.10). Следовательно, T_c есть критическая температура.

Второй член в правой части (6.10) можно интерпретировать как вклад молекулярного поля. Как и в случае поля Вейсса, он пропорционален I . Другими словами, на каждый молекулярный магнит действует поле

$$H' = H + \frac{\epsilon z}{2} I. \quad (6.12)$$

В этом смысле проведенное рассмотрение эквивалентно теории молекулярного поля Вейсса.

К сожалению, теории Брэгга — Вильямса (БВ) и Вейсса не могут воспроизвести наблюдаемые в эксперименте резкие фазовые переходы. В самом деле, теория БВ дает в точке перехода

только конечный скачок теплоемкости:

$$\Delta C = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ \frac{3}{2} Nk \left(1 + \frac{8}{5} \frac{T - T_c}{T_c}\right), & T < T_c. \end{cases} \quad (6.13)$$

Она дает также

$$T \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad \chi \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1}. \quad (6.14)$$

Показатель степени в выражении для восприимчивости в (6.14) согласуется с экспериментальным значением, но намагниченность содержит степень $1/2$ вместо экспериментальной величины $1/3$.

3. Бинарные сплавы ¹⁾

Рассмотрим сплав типа $A + B$. Пусть x означает молярную долю компонента A в подрешетке a и долю компонента B в подрешетке b ; тогда $1 - x$ есть доля «чужих» атомов в подрешетках. Полную энергию взаимодействия ближайших соседей можно записать в виде

$$\begin{aligned} U &= \frac{Nz}{2} \{ \epsilon_{AA} x(1-x) + \epsilon_{AB} [x^2 + (1-x)^2] + \epsilon_{BB} (1-x)x \} = \\ &= \frac{Nz}{2} \epsilon_{AB} + Nz\epsilon x - Nz\epsilon x^2, \end{aligned} \quad (6.15)$$

где ϵ_{ij} представляет энергию взаимодействия пары ij и где

$$\epsilon = \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) - \epsilon_{AB}. \quad (6.16)$$

Если $\epsilon > 0$, то ниже некоторой температуры система переходит к упорядоченному расположению атомов, более выгодному энергетически. Температура перехода равна

$$T_c = \frac{z\epsilon}{2k}, \quad (6.17)$$

как и в (6.11). Энтропия смеси имеет вид (6.2):

$$S = -Nk [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]. \quad (6.18)$$

Комбинируя (6.15) и (6.18), получаем выражение для свободной энергии, из которого следует выражение (6.17) ²⁾.

Как и в случае ферромагнетизма, эта теория не воспроизводит резкий фазовый переход в бинарных смесях: удельная теплоемкость достигает некоторого постоянного значения, но не стремится к бесконечности.

¹⁾ Поскольку у автора этот раздел изложен недостаточно корректно, при переводе он был переработан.— *Прим. ред.*

²⁾ Подробно этот вопрос изложен в учебнике Кубо [30, стр. 339].— *Прим. ред.*

§ 7. Флуктуации плотности вблизи критической точки

В критической точке сжимаемость жидкости расходится; это наводит на мысль, что флуктуации плотности здесь становятся очень большими. Первое теоретическое исследование этих флуктуаций было выполнено Орнштейном и Цернике в 1917 г. Позднее Ландау и Лифшиц [5] предложили подход, основанный на использовании некоторого разложения в ряд Тейлора; этот подход мы сейчас рассмотрим.

Выпишем прежде всего корреляционную функцию плотности — плотность, определяемую соотношением (6.7.20):

$$\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle = n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (7.1)$$

где $n(\mathbf{r})$ — флуктуирующая локальная плотность числа частиц и n — средняя плотность. Вводя разность $n(\mathbf{r}) - n$, (7.1) можно представить в виде

$$\langle [n(\mathbf{r}) - n][n(\mathbf{r}') - n] \rangle = n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - n^2. \quad (7.2)$$

Предположим, что $n(\mathbf{r}) - n$ можно разложить в ряд Фурье

$$n(\mathbf{r}) - n = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (7.3)$$

Поскольку разность $n(\mathbf{r}) - n$ — действительная величина, имеем $n_{\mathbf{k}}^* = n_{\mathbf{k}}$; из условия нормировки $n(\mathbf{r})$ вытекает также $n_0 = 0$. В результате получаем из (7.2) и (7.3):

$$\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = nV + V \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [\rho_2(r) - n^2] d\mathbf{r}. \quad (7.4)$$

Статистическое среднее в левой части можно найти следующим образом. Выразим полную свободную энергию F через ее плотность $F_1(\mathbf{r})$:

$$F = \int F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7.5)$$

При заданной температуре величина $F_1(\mathbf{r})$ может не совпадать со своим равновесным значением $\langle F_1 \rangle$ из-за флуктуаций плотности числа частиц. Так как в равновесии величина $F_1(\mathbf{r})$ должна быть минимальной, представим разность $F_1(\mathbf{r}) - \langle F_1 \rangle$ в виде разложения

$$F_1(\mathbf{r}) - \langle F_1 \rangle = \frac{a}{2} [n(\mathbf{r}) - n]^2 + \frac{b}{2} (\nabla n)^2 + \dots, \quad (7.6)$$

где a и b не зависят от плотности, но могут зависеть от температуры.

С помощью (7.3) и (7.6) находим, пренебрегая членами высших порядков:

$$F - \langle F_1 \rangle V = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} (a + bk^2) |n_{\mathbf{k}}|^2. \quad (7.7)$$

Основываясь на этом соотношении, предположим, что вероятность флуктуации $|n_{\mathbf{k}}|^2$ дается выражением

$$\frac{\exp[-(a+bk^2)|n_{\mathbf{k}}|^2/2VkT]}{\int \exp[-(a+bk^2)|n_{\mathbf{k}}|^2/2VkT] dn_{\mathbf{k}}}. \quad (7.8)$$

Применяя это распределение вероятностей для вычисления $\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$, получаем

$$\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{VkT}{a+bk^2}. \quad (7.9)$$

Подстановка $\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ в (7.4) дает после обратного преобразования Фурье

$$\rho_2(r) - n^2 + n\delta(\mathbf{r}) = \frac{kT}{4\pi br} \exp\left[-\left(\frac{a}{b}\right)^{1/2} r\right] \quad (b \neq 0). \quad (7.10)$$

Таким образом, парная функция распределения экспоненциально убывает, если параметр a не равен нулю.

Величина a должна обращаться в нуль в критической точке, поскольку

$$a = \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial n^2}\right)_T = n^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T.$$

Следовательно, в критической точке парная функция распределения приобретает дальнедействующий характер:

$$\rho_2(r) - n^2 + n\delta(\mathbf{r}) = \frac{kT_c}{4\pi br}, \quad T = T_c. \quad (7.11)$$

Если a меняется по закону

$$a = a_0 (T - T_c),$$

то в окрестности T_c сжимаемость описывается выражением

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2 kT} \int [\rho_2(r) - n^2 + n\delta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \frac{1}{n^2 a_0} (T - T_c)^{-1}, \quad (7.12)$$

т. е. сжимаемость жидкости расходится пропорционально $(T - T_c)^{-1}$. Этот результат близок к получающемуся в эксперименте.

Изложенная теория Ландау основана на разложении в ряд Тейлора, поэтому необходимо рассмотреть вопрос о ее применимости в непосредственной окрестности T_c . Согласно Гинзбургу [19] и другим авторам, она применима для малых значений $|T - T_c|$, превышающих, однако, определенное критическое значение, которое зависит от радиуса взаимодействия. Вообще говоря, чем больше радиус действия сил, тем ближе к критической та температура, до которой остается применимой теория Ландау. Как это ни странно на первый взгляд, но все классические теории

Ван-дер-Ваальса, Вейсса и Брэгга — Вильямса основаны на предположении о большом радиусе взаимодействия частиц.

В табл. 9.3 приведены некоторые типичные степенные законы, следующие из эксперимента и теории. В каждой строке стоят

Таблица 9.3.

Сравнение степенных законов, вытекающих из теории и эксперимента

Эксперимент		Теория			
жидкие системы	магнитные системы	классические теории	двумерная модель Изинга	трехмерная модель Изинга	модель Гейзенберга
$c_v \sim \ln T_c - T $	—	$a \left(1 - b \frac{T_c - T}{T_c}\right)$	$\ln (T_c - T)$?	?
$\rho_l - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta$	$M_0 \sim (T_c - T)^\beta$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0,313	—
$\beta \approx \frac{1}{3}$	$\beta \approx \frac{1}{3}$	—	—	—	—
$\kappa \sim T_c - T ^{-\gamma}$	$\kappa_T \sim (T_c - T)^{-\gamma}$	—	—	—	—
$\gamma \approx 1,2?$	$\gamma \approx 1,35?$	1	$1 \frac{3}{4}$	1,250	$\sim 1 \frac{1}{3}$
$ p - p_c _{T_c} \sim \rho - \rho_c _{T_c}^\delta$	$ H _{T_c} \sim M _{T_c}^\delta$	—	—	—	—
$\delta \approx 4,2$	$\delta \approx 4,22$	3	15	5,2	?

физические величины одного типа. Постоянные a и b зависят от выбора системы — жидкости или магнетика. Показатели степеней для трехмерной решетки Изинга, конечно, не являются точными. Двумерная решетка Изинга интересна тем, что дает логарифмическую расходимость удельной теплоемкости, а гейзенберговская модель ферромагнетика воспроизводит правильный порядок величины γ .

§ 8. Пространственные корреляции в бозе-газе вблизи температуры конденсации

Плотность числа частиц для идеального бозе-газа определяется выражением (4.3.15), имеющим в интегральной форме вид

$$n = \frac{1}{h^3} \int \frac{d^3p}{\exp \{ \beta [(p^2/2m) - \mu] \} - 1}. \quad (8.1)$$

Критическая температура соответствует значению $\mu = 0$ и определяется из равенства

$$n = \frac{(2\pi mkT_c)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(1). \quad (8.2)$$

где $G_{3/2}(1) = 2,612$. В области непосредственно над T_c потенциал μ очень мал, так что экспоненту $\exp(-\beta\mu)$ в (8.1) можно разложить. Это дает

$$n = n \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \right] - \frac{2\pi^{1/2}}{2,612} n (\beta |\mu|)^{1/2}, \quad (8.3)$$

откуда следует

$$\sqrt{\beta |\mu|} = 1,105 \frac{T - T_c}{T_c} = \sqrt{\alpha}. \quad (8.4)$$

Последнее равенство определяет величину α .

Парная функция распределения для идеального бозе-газа была получена Лондоном [20] и другими авторами [21, 22]. Она имеет вид (вывод см. в гл. 11, § 2):

$$\rho_2(r) = n^2 + \left[\frac{1}{h^3} \int \frac{\exp(ip \cdot r/\hbar)}{\exp\{\beta[(p^2/2m) - \mu]\} - 1} dp \right]^2. \quad (8.5)$$

Подставив сюда α из (8.4), приходим к выражению

$$\frac{\rho_2(r)}{n^2} = (-3,54\alpha^{1/2} + 2,61 + 1,46\alpha)^{-2} \frac{\lambda^2}{r^2} \exp\left(-\frac{4\pi^{1/2}\alpha^{1/2}r}{\lambda}\right), \quad (8.6)$$

где λ — длина тепловой волны де Бройля.

Таким образом, корреляционная функция ведет себя как $\{\exp[-ar(T - T_c)/T_c]\}/r^2$ подобно случаю, рассмотренному в теориях Орнштейна — Цернике и Ландау. При $T \rightarrow T_c$ она приобретает дальнедействующий характер.

Парная функция распределения связана с изотермической сжимаемостью κ_T . Нетрудно показать, что для идеального бозе-газа вблизи точки конденсации

$$\kappa_T \sim (T - T_c)^{-1}. \quad (8.7)$$

Пространственные корреляции в жидком гелии изучались методом рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей. Эти измерения показали, что переходу в системе отвечает изменение картины рассеяния: ниже λ -точки степень пространственной упорядоченности в жидкости ниже, чем непосредственно над этой точкой. Согласно нейтронографическому исследованию Хеншоу [23], с увеличением плотности жидкости основной максимум сдвигается в сторону больших углов и его высота увеличивается. Наименьшее расстояние между двумя атомами гелия оказалось равным $2,27 \pm \pm 0,08 \text{ \AA}$. При изменении плотности от 0,095 до 0,184 г/см³ число соседей, находящихся в первой и второй координационных сферах, изменяется приблизительно от 6,5 до 8,5 атомов и от 9 до 5,5 атомов соответственно, что указывает на почти плотноупакованную структуру.

§ 9. Кинетические коэффициенты вблизи критической точки

Изучение явлений переноса вблизи критической точки затруднено тем, что неравновесную систему, например с градиентом температуры или скорости, очень трудно удержать в критической области. Кроме того, в критической области могут быть неприменимы такие основные уравнения, как уравнение Навье — Стокса, и линейные феноменологические законы типа закона Стокса.

Несмотря на эти трудности, вблизи критической области наблюдалось несколько различного рода явлений переноса. Обсудим некоторые типичные случаи.

1. Критическое замедление

Примерами являются коэффициент взаимной диффузии критического раствора и обратное время релаксации сегнетоэлектрической соли NaNO_2 .

2. Критическая расходимость

Примерами являются теплопроводность CO_2 как функция плотности, вязкость и теплопроводность жидкостей и ширина кривой поглощения ЯМР и ЭПР в антиферромагнетике.

3. Критический провал

Примером является экспериментально обнаруженная точка излома коэффициента диффузии бинарного сплава CuZn при $T = T_c$. Кривые электропроводности ферромагнетика и теплопроводности антиферромагнетика имеют провалы в критических точках.

Приведем некоторые теоретические соображения относительно величины коэффициента диффузии и коэффициента вязкости для жидкости. Коэффициент диффузии бинарной жидкой смеси можно выразить через корреляционную функцию векторов потоков \mathbf{J} (см. гл. 13):

$$D = \frac{1}{3 \langle \Delta c^2 \rangle} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle. \quad (9.1)$$

Средний квадрат флуктуаций концентрации связан с производной от химического потенциала:

$$N \langle \Delta c^2 \rangle = \frac{kT}{(\partial \mu / \partial c)_{p, T}}, \quad (9.2)$$

поэтому

$$D = \frac{N}{3kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle. \quad (9.3)$$

В точке T_c

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T = 0, \quad (9.4)$$

и если продолжительность корреляций остается конечной, то D может стремиться к нулю при $T \rightarrow T_c$.

Коэффициент вязкости определяется временными корреляциями микроскопических тензоров напряжений:

$$\eta = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} dt \, dr \langle J_{xy}(r, t) J_{xy}(0, 0) \rangle. \quad (9.5)$$

Таким образом, для объяснения данных эксперимента [24, 25] корреляционная функция тензоров напряжений должна расхо- диться в критической точке.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Guggenheim E. A., Journ. Chem. Phys., 13, 255 (1945).
2. Heller P., Rep. Progr. Phys., 30, 731 (1967).
3. Critical Phenomena, ed. M. S. Green, J. V. Sengers, Washington, 1966.
4. Багацкий М. И., Воронель А. В., Гусак Б. Г., ЖЭТФ, 43, 728 (1962).
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1964.
6. Fisher M. E., Journ. Math. Phys., 5, 944 (1964).
7. Griffiths R. B., Phys. Rev., 158, 176 (1967).
8. Widom B., Journ. Chem. Phys., 43, 3898 (1965).
9. Heller P., Benedek G. B., Phys. Rev. Lett., 8, 428 (1962).
10. Skalyo J., Jr., Friedberg S. A., Phys. Rev. Lett., 13, 133 (1964).
11. DeSwaan Arons J., Diepen G. A. M., Journ. Chem. Phys., 44, 2322 (1966).
12. Померанчук И. Я., ЖЭТФ, 19, 42 (1949).
13. Ландау Л. Д., Померанчук И. Я., ДАН СССР, 59, 669 (1948).
14. Emery V. J., Phys. Rev., 161, 194 (1967).
15. Bardeen J., Baym G., Pines D., Phys. Rev., 156, 207 (1967).
16. Baym G., Ebner C., Phys. Rev., 170, 346 (1968).
17. Edwards D. O., Ifft E. M., Sarwinski R. E., Phys. Rev., 177, 380 (1969).
18. Edwards D. O., Daunt J. G., Phys. Rev., 124, 640 (1961).
19. Гинзбург В. Л., ФТТ, 2, 2031 (1960).
20. London F., Journ. Chem. Phys., 11, 203 (1943).
21. Ishihara A., Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., 26, 256 (1958).
22. Luban M., Revzen M., Journ. Math. Phys., 9, 347 (1968).
23. Henshaw F. G., Phys. Rev., 119, 14 (1960).
24. Kawasaki K., Phys. Rev., 150, 291 (1966).
25. Fixman M., в книге Advances in Chemical Physics, ed. I. Prigogine, Vol. VI., New York, 1964.
- 26*. Хуанг К., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.
- 27*. Браун Р., Фазовые переходы, изд-во «Мир», 1967.
- 28*. Фишер М., Природа критического состояния, изд-во «Мир», 1968.
- 29*. Кубо Р., Термодинамика, изд-во «Мир», 1970.
- 30*. Кубо Р., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1967.

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 10

ПРОПАГАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

В этой главе мы расскажем о вычислении статистической суммы с помощью пропагаторного формализма, основанного на уравнении Блоха для матрицы плотности. На математическом языке пропагатор называется функцией Грина, а согласно физической терминологии — это фактически матрица плотности.

Пропагатор, его резольвента и другие формальные аспекты уравнения Блоха были рассмотрены в 1940 г. Хусими [1] в его диссертации. Термин «пропагатор» и диаграммное представление появились в 1949 г. в известной фейнмановской теории позитронов. Голдбергер и Адамс [2] и Сигерт [3] в 1952 г. впервые применили этот метод к задачам статистической механики. Начиная приблизительно с 1955 г. квантовая теория многих тел, использующая диаграммную технику, достигла значительных успехов, которыми она обязана работам многочисленных исследователей из разных стран [4—10, 12, 13].

Сначала мы рассмотрим основные свойства матрицы плотности, а затем вычислим уравнение состояния или свободную энергию для квантовомеханической системы многих тел.

В отличие от следующей главы, посвященной функциям распределения, в настоящей главе диаграммы не снабжены индексами. По своему содержанию настоящая глава и гл. 11 соответствуют гл. 5 и 6, где рассматривались классические системы.

§ 1. Матрица плотности

В квантовой механике наблюдаемое значение некоторой физической величины в системе задается математическим ожиданием оператора \mathbf{G} этой физической величины. Если состояние системы описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r}, t)$, математическое ожидание равно

$$\bar{G} = (\psi, \mathbf{G}\psi). \quad (1.1)$$

Волновую функцию $\psi(\mathbf{r}, t)$ можно разложить по полному (ортонормальному) набору функций ϕ_n :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

где функции $\phi_n(\mathbf{r})$ считаются не зависящими от времени. Тогда

$$\bar{G} = \sum_{n, m} c_m^* c_n (m | G | n). \quad (1.3)$$

Введем проекционный оператор P

$$(n | P | m) = c_n c_m^* \quad (1.4)$$

так, чтобы

$$\bar{G} = \sum_{n, m} (n | P | m) (m | G | n) = \text{Sp } PG. \quad (1.5)$$

Термин «проекционный оператор» связан с тем свойством, что

$$P^2 = P. \quad (1.6)$$

Кроме того, P удовлетворяет условию

$$(n | P | m) = (m | P | n)^*, \quad (1.7)$$

т. е. P — эрмитов оператор.

Если систему нельзя описать одной волновой функцией, то можно ввести ансамбль подобных систем и найти среднее по ансамблю, как это делалось в классическом случае. Определим среднее по ансамблю для величины G равенством

$$\langle \bar{G} \rangle = \sum_{n, m} \langle c_n c_m^* \rangle (m | G | n). \quad (1.8)$$

Таким образом, удобно ввести матрицу плотности ρ со следующими элементами:

$$(n | \rho | m) = \langle c_n c_m^* \rangle \quad (1.9)$$

и записать среднее по ансамблю в виде

$$\langle \bar{G} \rangle = \text{Sp } \rho G. \quad (1.10)$$

Заметим, что сюда входят два усреднения; одно из них — чисто квантовомеханическое, другое — статистическое. Хотя оба они существенны в таких средних, мы упростим обозначения, опустив черту сверху. Во всех тех случаях, когда ρ сводится к P , состояние системы называется *чистым*, в остальных случаях оно *смешанное*.

Матрица плотности обладает несколькими важными свойствами. Во-первых, она эрмитова

$$(n | \rho | m) = (m | \rho | n)^*. \quad (1.11)$$

В частности, диагональные элементы матрицы плотности действительны. Положив $G = 1$ в (1.10), находим

$$\text{Sp } \rho = 1. \quad (1.12)$$

Отсюда мы делаем вывод, что диагональные элементы $(n | \rho | n)$ матрицы плотности дают нормированную вероятность реализации в ансамбле состояния ϕ_n .

Во-вторых, средние, определяемые с помощью матрицы плотности, инвариантны относительно унитарных преобразований. Предположим, что вводится новое представление $\{\chi_n\}$, такое, что

$$\chi = S \cdot \phi. \quad (1.13)$$

Здесь S — унитарное преобразование:

$$S \cdot (S')^* = 1 \quad (1.14)$$

и $(S')^*$ — матрица, сопряженная S . Находим

$$\psi = \sum a_t \chi_t, \quad a_t = \sum_n c_n (S^{-1})_{tn} \quad (1.15)$$

$$(s | \rho' | t) = \langle a_s a_t^* \rangle = \sum_{n, m} (S^{-1})_{sn} \langle c_n c_m^* \rangle S_{mt}. \quad (1.16)$$

В итоге имеем

$$\rho' = S^{-1} \rho S. \quad (1.17)$$

Если вычислить среднее от физической величины G' в новом представлении $\{\chi_n\}$ с помощью новой матрицы плотности ρ' , то получится

$$\text{Sp } G' \rho' \equiv \text{Sp } (S^{-1} G S \cdot S^{-1} \rho S) = \text{Sp } G \rho, \quad (1.18)$$

т. е. тот же результат, что и в старом представлении. Это свойство инвариантности делает осмысленной операцию усреднения с матрицей плотности.

Временная зависимость волновой функции ψ определяется уравнением Шредингера

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi. \quad (1.19)$$

Подставив разложение (1.2), находим

$$-\frac{\hbar}{i} \sum_n \frac{dc_n}{dt} \phi_n = \sum_n c_n H \phi_n. \quad (1.20)$$

С помощью (1.4) и (1.20) можно показать, что

$$\frac{d}{dt} (n | P | m) = \frac{i}{\hbar} (n | PH - HP | m). \quad (1.21)$$

Отсюда для матрицы плотности следует уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H], \quad (1.22)$$

в котором $[\cdot, \cdot]$ — коммутатор. Это квантовомеханический аналог классического уравнения Лиувилля, который называется квантовым уравнением Лиувилля¹⁾. Его формальное решение в случае гамильтониана, не зависящего от времени, имеет вид

$$\rho(t) = e^{-iHt/\hbar} \rho(0) e^{iHt/\hbar}. \quad (1.23)$$

В частности, для равновесных систем оператор ρ не должен зависеть от времени, поэтому

$$[\rho, H] = 0. \quad (1.24)$$

Итак, в этом случае матрица плотности коммутирует с гамильтонианом. По аналогии с классической статистикой для матрицы плотности канонического ансамбля вводится оператор²⁾

$$\rho = e^{-\beta H} = 1 - \beta H + \frac{1}{2} \beta^2 H^2 - \dots, \quad (1.25)$$

где $\beta = 1/kT$.

С помощью матрицы плотности можно ввести «функцию распределения в фазовом пространстве», часто называемую *вигнеровской функцией распределения*. Для системы N частиц она определяется равенством [11]

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \left(\frac{m}{\hbar}\right)^{3N} \int \rho_N \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{r}'}{2}, \mathbf{r} + \frac{\mathbf{r}'}{2}; t\right) \exp\left(\frac{im}{\hbar} \sum \mathbf{r}'_i \cdot \mathbf{v}_i\right) d\mathbf{r}'^N. \quad (1.26)$$

Правую часть можно разложить по степеням \hbar^2 . В пределе $\hbar \rightarrow 0$ функция распределения в фазовом пространстве переходит в классическую функцию распределения.

§ 2. Матрица плотности в каноническом ансамбле

Рассмотрим систему из N фермионов или бозонов, описываемую гамильтонианом H . Как было показано в гл. 4, квантовые идеальные газы обладают свойствами, отличными от свойств классических газов, что особенно проявляется при низких температурах и больших плотностях. На этот раз нас интересуют квантовомеханические системы взаимодействующих частиц.

¹⁾ Автор называет его уравнением Блоха. Однако уравнением Блоха обычно называют только уравнение (2.12). — *Прим. ред.*

²⁾ Здесь и далее через ρ обозначен ненормированный статистический оператор. — *Прим. ред.*

Предположим, что наша система находится в равновесии и что оператор Гамильтона H имеет собственные значения E_n и собственные функции ψ_n :

$$H\psi_n = E_n\psi_n. \quad (2.1)$$

Статистическая сумма такой системы имеет вид

$$Z_N = \sum_n e^{-E_n/kT}. \quad (2.2)$$

Для вычисления статистической суммы необходимо осуществить две операции: сначала решить уравнение Шредингера, а затем выполнить суммирование ряда (2.2). В общем случае первый этап, представляющий собой задачу квантовой, а не статистической механики, может оказаться невыполнимым: уравнение Шредингера не всегда решается. Поэтому попытаемся выразить статистическую сумму непосредственно через гамильтониан. Используем для этой цели оператор (1.25):

$$e^{-\beta H} = 1 - \beta H + \frac{1}{2}\beta^2 H^2 - \dots, \quad \beta = \frac{1}{kT}; \quad (2.3)$$

и определим величину

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N) &= \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}'^N) e^{-\beta E_n} \psi_n(\mathbf{r}^N) = \\ &= \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}'^N) e^{-\beta H} \psi_n(\mathbf{r}^N), \end{aligned} \quad (2.4)$$

где суммирование производится по всем собственным состояниям и \mathbf{r}^N означает координаты N частиц. Здесь $\rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N)$ есть $(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N)$ -элемент матрицы плотности ρ для канонического ансамбля. Шпур этой матрицы просто равен статистической сумме Z_N :

$$\int \rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N) \delta(\mathbf{r}'^N - \mathbf{r}^N) d\mathbf{r}'^N d\mathbf{r}^N = \int \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (2.5)$$

в силу условия нормировки для ψ_n .

Соотношение (2.4) определяет матрицу плотности через собственные функции гамильтониана. Однако ρ можно выразить через любой ортонормальный полный набор собственных функций. Докажем это важное утверждение, разложив собственные функции гамильтониана по ортонормальному набору $\{\phi_l\}$:

$$\psi_n = \sum_l c_{nl} \phi_l, \quad c_{nl} = \int \psi_n(\mathbf{r}^N) \phi_l^*(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N. \quad (2.6)$$

Тогда

$$\rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N) = \sum_n \sum_l (c_{nl} \phi_l(\mathbf{r}'^N))^* e^{-\beta H} \sum_s c_{ns} \phi_s(\mathbf{r}^N). \quad (2.7)$$

Используя свойство замкнутости набора ψ_n

$$\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}'^N) \psi_n(\mathbf{r}^N) = \delta(\mathbf{r}^N - \mathbf{r}'^N) \quad (2.8)$$

и свойство ортонормальности φ_s , находим

$$\sum_n c_{nl}^* c_{ns} = \delta_{ls}. \quad (2.9)$$

Таким образом, (2.7) сводится к соотношению

$$\rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N) = \sum_l \varphi_l^*(\mathbf{r}'^N) e^{-\beta H} \varphi_l(\mathbf{r}^N), \quad (2.10)$$

имеющему такой же вид, как и (2.4).

Следовательно, матрицу плотности для состояния теплового равновесия можно определить выражением (2.10) с помощью любого ортонормального полного набора функций, а статистическую сумму получить, взяв шпур этой матрицы.

В дополнение к этому полезному свойству шпура ρ важную роль играют диагональные элементы матрицы плотности для состояния теплового равновесия. Если взять диагональный элемент $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}^N) = f(\mathbf{r}^N)$, то величина

$$\frac{f(\mathbf{r}^N)}{Z_N} d\mathbf{r}^N = \frac{1}{Z_N} \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}^N) e^{-\beta H} \psi_n(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (2.11)$$

представляет собой вероятность обнаружить N частиц в конфигурации, определяемой координатами \mathbf{r}^N , при температуре T . С помощью этой вероятности можно вычислять средние от различных функций по пространству координат.

Дифференцируя определение (2.4), получаем уравнение Блоха

$$\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -H\rho \quad (2.12)$$

для равновесной матрицы плотности. Матрица плотности является некоторым решением этого дифференциального уравнения типа уравнения Шредингера. Формальное решение можно записать в виде

$$\rho = e^{-\beta H} \rho_0,$$

где ρ_0 есть значение ρ при $\beta = 0$. Из условия нормировки ψ находим

$$\rho_0 = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1), & \dots, & \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \delta(\mathbf{r}'_N - \mathbf{r}_1), & \dots, & \delta(\mathbf{r}'_N - \mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \pm \quad (2.13)$$

Здесь индекс \pm указывает, что в случае фермионов (знак минус) следует взять определитель, а в случае бозонов (знак плюс) — симметризованное произведение, получающееся заменой всех минусов

в соответствующем определителе на плюсы. При использовании статистики Больцмана имеем просто

$$\rho_0 = \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}_2) \dots \delta(\mathbf{r}'_N - \mathbf{r}_N). \quad (2.14)$$

§ 3. Простые примеры матрицы плотности

Рассмотрим два простых примера матрицы плотности в равновесном случае.

1. Идеальные квантовые газы

Волновую функцию можно записать в виде

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(N! V^N)^{1/2}} \sum_P (\pm 1)^P \exp(i\mathbf{k}^N \cdot P\mathbf{r}^N), \quad (3.1)$$

где $\mathbf{k}^N = (\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$ и $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Верхний и нижний знаки отвечают соответственно бозонам и фермионам и P символизирует перестановки. Матрица плотности равна

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{r}^N) &= \frac{1}{N!^2 V^N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_P \sum_{P'} \exp\left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (\mathbf{k}^N \cdot \mathbf{k}^N)\right] \times \\ &\times (\pm 1)^P (\pm 1)^{P'} \exp[i\mathbf{k}^N \cdot (P\mathbf{r}^N - P'\mathbf{r}'^N)] = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \prod_i \rho(\mathbf{r}_i, P\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Один множитель $(N!)^{-1}$ в первом выражении появляется за счет $\psi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*$. Если суммирование по \mathbf{k} производится независимо, необходим еще один множитель $(N!)^{-1}$, так как каждое состояние инвариантно относительно перестановок N векторов \mathbf{k} . В последнем выражении две перестановки P и P' заменяются одной и один множитель $N!$ в знаменателе соответственно опускается. Функции ρ в правой части представляют собой одночастичные матрицы плотности. Выражение (3.2) можно записать более подробно:

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}'^N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \exp\left[\sum_i -\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}_i - P\mathbf{r}'_i)^2\right], \quad (3.3)$$

где λ — длина тепловой волны де Бройля

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m kT}. \quad (3.4)$$

Диагональные элементы матрицы (3.3) определяют функцию распределения

$$f(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \exp\left[\sum_i -\frac{\pi}{\lambda^2} (\mathbf{r}_i - P\mathbf{r}_i)^2\right]. \quad (3.5)$$

Интегрируя $f(\mathbf{r}^N)$, можно получить статистическую сумму.

2. Одномерный гармонический осциллятор

Гамильтониан и его собственные значения имеют вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\kappa}{2} x^2,$$

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

где

$$\omega = \left(\frac{\kappa}{m}\right)^{1/2}.$$

Введем величину $a^2 = (m\kappa)^{1/2}/\hbar$. Тогда собственные функции запишутся следующим образом:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{a}{\pi^{1/2} 2^n n!}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{a^2 x^2}{2}\right) H_n(ax). \quad (3.6)$$

Соответственно матрица плотности дается выражением

$$\rho(x, x') = \frac{a}{\pi^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \exp\left[-\beta\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] \times$$

$$\times H_n(ax) H_n(ax') \exp\left[\frac{-a^2(x^2 + x'^2)}{2}\right]; \quad (3.7)$$

здесь

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

— полиномы Эрмита. Если воспользоваться преобразованием Фурье

$$e^{-x^2} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2 + 2ixu} du, \quad (3.8)$$

то для $H_n(x)$ получается выражение

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{(2i)^n}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} u^n e^{-u^2 + 2ixu} du. \quad (3.9)$$

Подставив это в (3.7), находим матрицу плотности

$$\rho(x, x') = \frac{a}{\pi^{3/2}} \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \exp\left[\frac{a^2(x^2 + x'^2)}{2}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \times$$

$$\times (-2iuv e^{-\beta\hbar\omega})^n \exp[-u^2 - v^2 + 2ia(xu + x'v)] du dv =$$

$$= \frac{a}{\pi^{3/2}} \exp\left(-\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \exp\left[\frac{a^2(x^2 + x'^2)}{2}\right] \times$$

$$\begin{aligned} & \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-u^2 - v^2 + 2ia(xu + x'v) - 2uv \exp(-\beta\hbar\omega)] du dv = \\ & = \frac{a}{(2\pi \operatorname{sh} \beta\hbar\omega)^{1/2}} \exp\left[-\frac{a^2(x+x')^2}{4} \operatorname{th}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \right. \\ & \left. - \frac{a^2(x-x')^2}{4} \operatorname{cth}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

При высоких температурах отсюда получаем выражение

$$\rho(x, x') \sim \frac{a}{(2\pi\beta\hbar\omega)^{1/2}} \exp\left[-\frac{a^2(x-x')^2}{2\beta\hbar\omega}\right], \quad (3.11)$$

которое стремится к $\delta(x-x')$ при $\beta \rightarrow 0$. С другой стороны, при низких температурах имеем

$$\rho(x, x') \sim \frac{a}{[\pi \exp(\beta\hbar\omega)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{a^2(x+x')^2}{2}\right]. \quad (3.12)$$

Вероятность того, что одномерный гармонический осциллятор находится в интервале dx , пропорциональна ¹⁾

$$f(x) dx = \frac{a}{(2\pi \operatorname{sh} \beta\hbar\omega)^{1/2}} \exp\left(-a^2 x^2 \operatorname{th} \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) dx. \quad (3.13)$$

Выражение для статистической суммы

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \frac{\operatorname{th} \exp(\beta\hbar\omega/2)}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \quad (3.14)$$

согласуется с выражением (4.1.3).

При высоких температурах (3.13) переходит в

$$f(x) = \frac{a}{(2\pi\beta\hbar\omega)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\beta\kappa x^2}{2}\right); \quad (3.15)$$

эта величина представляет собой просто больцмановский множитель, так как $\kappa x^2/2$ — потенциальная энергия.

С помощью (3.13) можно посчитать среднюю потенциальную энергию. Для этого достаточно найти $\langle x^2 \rangle$:

$$\langle x^2 \rangle = Z^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 f(x) dx = \frac{1}{2a^2} \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega}{2}. \quad (3.16)$$

Исследование этого выражения предлагается провести читателю

¹⁾ Напомним, что функция $f(x)$ не нормирована. — Прим. ред.

§ 4. Пропагатор в пространстве $\mathbf{r}-\beta$

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$H = H_0 + \Phi, \quad \Phi = \sum_{ij} \phi_{ij}. \quad (4.1)$$

В соответствии с (2.4) введем новую волновую функцию в пространстве $\mathbf{r}-\beta$ (т. е. пространстве координат и обратной температуры) [13]:

$$\Psi_n(\mathbf{r}^N, \beta) = e^{-\beta H} \psi_n(\mathbf{r}^N) = e^{-\beta E_n} \psi_n(\mathbf{r}^N). \quad (4.2)$$

Так как H и $e^{-\beta H}$ коммутируют, $\Psi_n(\mathbf{r}^N; \beta)$ удовлетворяют уравнению Блоха:

$$\frac{\partial \Psi_n}{\partial \beta} = -H \Psi_n. \quad (4.3)$$

Решение этого уравнения можно найти, если решить интегральное уравнение [2]

$$\Psi_n(\mathbf{r}^N, \beta) = \int K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}'^N \beta') \Psi_n(\mathbf{r}'^N, \beta') d\mathbf{r}'^N, \quad (4.4)$$

что нетрудно проверить дифференцированием обеих частей (4.4) по β . Заметим, что ядро должно иметь такие же свойства симметрии относительно перестановок координат \mathbf{r}^N , как и $\Psi_n(\mathbf{r}^N, \beta)$.

Ядро K переводит набор координат (\mathbf{r}'^N, β') в (\mathbf{r}^N, β) и называется функцией распространения, или *пропагатором*. Фактически это функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial K(2, 1)}{\partial \beta_2} + H(2) K(2, 1) = \delta(2-1). \quad (4.5)$$

Здесь для простоты использованы обозначения 2 для $(\mathbf{r}^N, \beta = \beta_2)$ и 1 для $(\mathbf{r}'^N, \beta' = \beta_1)$. Уравнение (4.4) можно записать более подробно:

$$\Psi_n(\mathbf{r}^N) = e^{(\beta-\beta')E_n} \int K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}'^N \beta') \psi_n(\mathbf{r}'^N) d\mathbf{r}'^N. \quad (4.6)$$

Отсюда видно, что $\psi_n(\mathbf{r}^N)$ — собственная функция и $\lambda_n = e^{(\beta-\beta')E_n}$ — собственное значение интегрального уравнения (4.6).

Из (4.5) следует, что ядро является функцией Грина для дифференциального уравнения (4.3). Эта функция Грина удовлетворяет дополнительному условию

$$\begin{aligned} K(2, 1) &\rightarrow \delta(\mathbf{r}^N - \mathbf{r}'^N) \quad \text{при } \beta_2 \rightarrow \beta_1, \\ K(2, 1) &= 0 \quad \text{при } \beta_2 < \beta_1. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Как известно, ядро можно записать через собственные функции интегрального уравнения. В соответствии с (4.6) имеем

$$K(2, 1) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r}^N) \psi_n^*(\mathbf{r}'^N)}{\lambda_n} = \sum_n e^{-(\beta-\beta')E_n} \psi_n(\mathbf{r}^N) \psi_n^*(\mathbf{r}'^N). \quad (4.8)$$

Отсюда и из (4.2) видно, что функция, комплексно сопряженная $\Psi_n(\mathbf{r}^N, \beta)$, равна $\Psi_n^*(\mathbf{r}^N, \beta) = \psi_n^*(\mathbf{r}^N) \exp(\beta H)$. Нормировка $\Psi_n(\mathbf{r}^N, \beta)$ производится тем же способом, что и $\psi_n(\mathbf{r}^N)$.

Приравнявая β' нулю в (4.8), находим, что $K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}'^N 0)$ сводится к матрице плотности. В результате получаем важное соотношение

$$Z_N = \int K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}'^N 0) d\mathbf{r}^N. \quad (4.9)$$

Изучим теперь случай, когда взаимодействие Φ мало по сравнению с H_0 . В соответствии с определением (4.1) положим

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) + K'(2, 1), \quad (4.10)$$

где $K_0(2, 1)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[\frac{\partial}{\partial \beta_2} + H_0(2) \right] K_0(2, 1) = \delta(2-1). \quad (4.11)$$

Из (4.10), (4.11) и (4.5) следует

$$\frac{\partial K'}{\partial \beta_2} + H_0 K' = -\Phi K. \quad (4.12)$$

Так как $K_0(2, 1)$ есть функция Грина этого уравнения, имеем

$$K'(2, 1) = - \int_{\beta_1}^{\beta_2} \int_V K_0(2, 3) \Phi(3) K(3, 1) d3, \quad (4.13)$$

где $d3 = d\mathbf{r}_3 d\beta_3$. Отметим, что область интегрирования по β простирается от β_1 до β_2 и что по \mathbf{r} интегрирование производится по всему объему. Ограничение на область β следует из свойства разрывности $K_0(2, 3)$ при $\beta_2 - \beta_1 \rightarrow 0$.

Добавляя к (4.13) величину $K_0(2, 1)$, получаем интегральное уравнение

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \int K_0(2, 3) \Phi(3) K(3, 1) d3. \quad (4.14)$$

Это интегральное уравнение может быть решено итерациями:

$$\begin{aligned} K(2, 1) = & K_0(2, 1) - \int_{\beta_1}^{\beta_2} \int_V K_0(2, 3) \Phi(3) K_0(3, 1) d3 + \\ & + \int_{\beta_1}^{\beta_2} \int_V \int_{\beta_1}^{\beta_3} \int_V K_0(2, 3) \Phi(3) K_0(3, 4) \Phi(4) K_0(4, 1) d3 d4 + \dots \end{aligned} \quad (4.15)$$

Пропагатор нулевого порядка получается в явном виде, если подставить в (4.8) функции $\psi_0(3.1)$. В случае статистики Больцмана

т. е. статистический вес для кольца из l частиц, когда пары зеркально отраженных диаграмм типа

$$\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 2 & 3 \quad 3 & 2 \end{array}$$

подсчитываются по отдельности. Множитель $(\pm 1)^{l-1}$ связан с перестановками частиц.

Удобно ввести величину b_l^0 , определяемую равенством

$$b_l^0 = \frac{(\pm 1)^{l-1}}{l} I_l. \quad (4.21)$$

Пусть z — абсолютная активность. Тогда большая статистическая сумма записывается в виде

$$\Xi_0 = \sum_N z^N \sum_l \prod_{m_l} \frac{b_l^{0m_l}}{m_l!} = \exp \left(\sum_l z^l b_l^0 \right); \quad (4.22)$$

таким образом,

$$\frac{pV}{kT} \stackrel{!}{=} \sum_l z^l b_l^0, \quad (4.23)$$

что совпадает по форме с выражением (5.2.17). Отметим, однако, и некоторое различие между этими выражениями.

Чтобы точно вычислить b_l^0 , удобно воспользоваться преобразованием Фурье от пропагатора свободной частицы. Такой одночастичный пропагатор имеет вид

$$K_0(\mathbf{r}\beta; \mathbf{r}'\beta') = \frac{1}{h^3} \int \exp \left[-\frac{p^2(\beta - \beta')}{2m} \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] d\mathbf{p}. \quad (4.24)$$

Иными словами, $K_0(\mathbf{r}\beta; \mathbf{r}'\beta')$ равен фурье-образу функции $K_0(\mathbf{p}; \beta - \beta')$, определенной равенством

$$K_0(\mathbf{p}; \beta - \beta') = \frac{1}{h^3} \exp \left[-\frac{p^2(\beta - \beta')}{2m} \right]. \quad (4.25)$$

Коэффициенты b_l^0 легко находятся с помощью преобразования свертки в (4.19), которое дает

$$b_l^0 = \frac{(\pm 1)^{l-1} (l-1)! V}{l! h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \exp \left(-\frac{l\beta p^2}{2m} \right) dp, \quad (4.26)$$

где $(l-1)!$ есть число способов построения b_l^0 . Таким образом,

$$\ln \Xi_0 = \mp \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 \ln \left[1 \mp z \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) \right] dp \quad (4.27)$$

в соответствии с выражением (4.3.13). Верхние и нижние знаки в (4.27) отвечают соответственно статистикам Бозе и Ферми.

ЗАДАЧА

Показать, что

$$K(r_2\beta_2; r_1\beta_1) = \int K(r_2\beta_2; r_3\beta_3) K(r_3\beta_3; r_1\beta_1) dr_3, \quad (4.28)$$

$$\int K^*(r_2\beta_2; r_1\beta_1) K(r_2\beta_2; r_1\beta_1) dr_2 = \delta(r_1 - r_1'). \quad (4.29)$$

§ 5. Диаграммное представление пропагаторов

Чтобы исследовать общий случай взаимодействующих частиц, удобно представить диаграммами слагаемые в правой части выражения (4.15). Рассмотрим в качестве примера случай трех фермионов. Запишем определитель $\det_3(r^3\beta; r^30)$ более подробно:

$$\begin{aligned} \det_3(r^3\beta; r^30) = & K_0(r_1\beta; r_10) K_0(r_2\beta; r_20) K_0(r_3\beta; r_30) - \\ & - [K_0(r_1\beta; r_10) K_0(r_2\beta; r_30) K_0(r_3\beta; r_20) + \\ & + K_0(r_1\beta; r_30) K_0(r_2\beta; r_20) K_0(r_3\beta; r_10) + \\ & + K_0(r_1\beta; r_20) K_0(r_2\beta; r_10) K_0(r_3\beta; r_30)] + \\ & + [K_0(r_1\beta; r_30) K_0(r_2\beta; r_10) K_0(r_3\beta; r_20) + \\ & + K_0(r_3\beta; r_10) K_0(r_1\beta; r_20) K_0(r_2\beta; r_30)], \quad (5.1) \end{aligned}$$

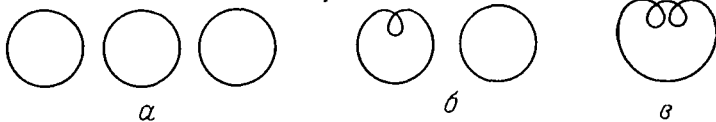
где первое слагаемое представляет диагональный член. Три члена в первых скобках характеризуются одной перестановкой частиц, а члены в последних скобках — двумя перестановками.

Пропагатор $K_0(r\beta; r0)$ можно изобразить отрезком длиной β , начинающимся в точке $(r, 0)$ и заканчивающимся в точке (r, β) . Удобно соединить концы $(r, 0)$ и (r, β) и получить кольцевой виток длиной β . Эта процедура соответствует изображению диаграммы на торе с длиной окружности сечения, равной β . Так как вектор r определяет положение частицы, один кольцевой виток представляет некоторую частицу. Поэтому первый член в вышеприведенном выражении можно представить тремя независимыми окружностями, как показано на фиг. 10.1, а.

Слагаемые с одной перестановкой можно представить, как на фиг. 10.1, б, одной окружностью и диаграммой с двумя витками. Здесь, например, частица переводится сначала из $(r_1, 0)$ в (r_2, β) посредством $K_0(r_2\beta; r_10)$. Заметим, что (r_2, β) и $(r_2, 0)$ представляют одну и ту же точку. Затем частица распространяется из $(r_2, 0)$ в (r_1, β) с помощью $K_0(r_1\beta; r_20)$. Итак, для того чтобы возвратиться в исходную точку, частица должна сделать еще один виток. Таким образом, пропагатор для двух частиц с одной

перестановкой изображается диаграммой с двумя витками. Частица 3 просто переходит из $(\mathbf{r}_3, 0)$ в (\mathbf{r}_3, β) и изображается окружностью.

Интересно отметить неразличимость частиц в диаграмме с двумя витками. Эта диаграмма образована двумя частицами, но так как кривая непрерывна, мы не можем сказать, какая часть кривой



Фиг. 10.1. Торонные диаграммы для трех свободных частиц.

соответствует каждой частице. Два витка просто представляют две частицы с одним обменом. Про такие частицы можно сказать, что они связаны посредством статистических псевдосил. Будем считать, что такая диаграмма представляет гипотетическую «молекулу», составленную из двух частиц, — ее можно назвать *2-тороном*. Диаграммы такого типа, включающие одну перестановку, должны иметь знак плюс или минус в зависимости от статистики частиц.

Слагаемые в последних скобках (5.1) характеризуются двумя перестановками в системе из трех частиц. Представим такие члены диаграммами с тремя витками, показанными на фиг. 10.1, в. В этой диаграмме имеются переходы

$$(\mathbf{r}_1, 0) \rightarrow (\mathbf{r}_2, \beta) = (\mathbf{r}_2, 0) \rightarrow (\mathbf{r}_3, \beta) = (\mathbf{r}_3, 0) \rightarrow (\mathbf{r}_1, \beta).$$

Мы снова получаем непрерывную кривую, демонстрирующую квантовомеханическую неразличимость частиц. Диаграммы такого типа, содержащие две перестановки, всегда имеют знак плюс независимо от статистики. Можно сказать, что такая диаграмма представляет 3-торон.

Проведенный выше анализ определителя $\det_3(\mathbf{r}^3\beta; \mathbf{r}^30)$ нетрудно обобщить на $\det_N(\mathbf{r}^N\beta; \mathbf{r}^N0)$. Если разложение $\det_N(\mathbf{r}^N\beta; \mathbf{r}^N0)$ содержит r_s торонов, составленных из s частиц, мы имеем, очевидно,

$$\sum sr_s = N. \quad (5.2)$$

Так как взаимодействие между торонами отсутствует, полную систему можно рассматривать как смесь идеальных газов таких торонных молекул. Поэтому можно ожидать, что уравнение состояния имеет вид

$$\frac{pV}{kT} = \sum_s m_s, \quad (5.3)$$

т. е. оно подобно уравнению (5.2.23) для неидеального газа.

Член $m_s = b_s^0 z^s$ представляет статистический вес s -торонов и может быть точно вычислен статистическим рассмотрением относительных вероятностей для различных торонов подобно тому, как это было сделано в гл. 5, § 2. Итак, образуем сначала s -торон, объединяющий s частиц. Отношение вероятности обнаружить s -торон к вероятности обнаружить 1-торон (т. е. одну частицу) можно найти следующим способом. Всякий s -торон состоит из s частиц с полной энергией $\sum_{i=1}^s (p_i^2/2m)$, которую можно записать в виде

$$\sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} = \frac{sp^2}{2m}, \quad (5.4)$$

где $p^2/2m$ — средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу из s -торона. Выражение $sp^2/2m$ можно рассматривать как энергию s -торона; тогда

$$\exp\left(-\frac{\beta sp^2}{2m}\right) \frac{dp}{h^3}$$

есть вероятность того, что s -торон находится в энергетическом состоянии, определяемом импульсом p . Полная относительная вероятность b_s^0 равна.

$$b_s^0 = (\pm 1)^{s-1} \frac{(s-1)!}{s!} V \int \exp\left(-\frac{\beta sp^2}{2m}\right) \frac{dp}{h^3}, \quad (5.5)$$

где $(s-1)!$ — весовой множитель, связанный с перестановками частиц, образующих s -торон, а множитель $1/(s!)$ обусловлен неразличимостью частиц. Первый множитель в (5.5) определяет знак s -торонного вклада в случае статистики Ферми, когда перестановки дают знак плюс или минус в зависимости от четности или нечетности перестановки.

Наконец, комбинируя выражения (5.3), (5.5) и $m_s = b_s^0 z^s$, получаем

$$\frac{p}{kT} = \mp \frac{4\pi}{h^3} \int p^2 \ln \left[1 \mp z \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \right] dp$$

в соответствии с (4.27).

§ 6. Неприводимое групповое разложение для уравнения состояния

Статистическая сумма газа взаимодействующих электронов получится, если взять шпур от итерационного ряда (4.15), построенного по возрастающим степеням потенциала. Чтобы получить нужное групповое разложение, перестроим этот ряд и перейдем к большой статистической сумме.

Вклад в Z_N от связанных диаграмм, содержащих l частиц, обозначим через $l!b_l$:

$$b_l = \frac{1}{l!} \sum_l (\text{Интеграл, соответствующий связанной диаграмме из } l \text{ частиц}) \times \\ \times (\text{Число способов построения такой диаграммы}), \quad (6.1)$$

где суммирование проводится по всем возможным связным диаграммам из l частиц.

Предположим, что в системе имеется N электронов в объеме V . В соответствии с правилами квантовой статистики электроны образуют различные тороны, отвечающие различным способам разбиения натурального числа N на подгруппы:

$$\sum_l l r_l = N. \quad (6.2)$$

Здесь r_l означает число l -торонов. Как мы уже видели, целое число N можно разбить на r_l подгрупп, состоящих из l элементов, $N!/l^{r_l} r_l!$ способами. Комбинируя это выражение с множителем $1/N!$, входящим в определение пропагатора, находим, что группа электронов имеет весовой множитель

$$\frac{1}{N!} N! \frac{1}{\prod_l (l!)^{r_l} r_l!} = \frac{1}{\prod_l (l!)^{r_l} r_l!}. \quad (6.3)$$

Умножив его на $(l!b_l)^{r_l}$, можно записать статистическую сумму

$$Z_N = \sum_{\sum l r_l = N} \prod_l \frac{b_l^{r_l}}{r_l!}, \quad (6.4)$$

где суммирование и умножение производятся по всем целым l и r_l , удовлетворяющим условию

$$\sum_l l r_l = N.$$

Большая статистическая сумма получается из (6.4) следующим образом:

$$\Xi = \sum_N z^N Z_N = \sum_N \left[\sum_l \prod_l \frac{(z^l b_l)^{r_l}}{r_l!} \right] = \exp \left(\sum_l z^l b_l \right). \quad (6.5)$$

Итак, мы приходим к формуле группового разложения

$$\ln \Xi = \sum_l b_l z^l. \quad (6.6)$$

Групповые интегралы b_l определяются путем анализа связанных диаграмм, составленных из l частиц, причем некоторые из них, может быть, образуют тороны. Поэтому рассмотрим разбиение l

частиц на r_s подгрупп, состоящих из s элементов. Свяжем эти подгруппы n линиями взаимодействия, которое осуществляется при различных промежуточных обратных температурах. Соответствующий весовой множитель для b_l равен

$$\frac{1}{l!} \frac{l!}{\prod_s (s!)^{r_s} r_s!} \prod_s r_s! [(s-1)!]^{r_s} \frac{(\sum_s r_s)!}{S} (-1)^n \prod (-1)^{(s-1)r_s} =$$

$$= (-1)^{n+l-\sum_s r_s} \prod_s \frac{1}{s^{r_s}} \frac{(\sum_s r_s)!}{S}, \quad (6.7)$$

где первый множитель $1/l!$ появляется за счет определения b_l , второй есть количество способов разбиения l частиц на s -подгруппы, число которых равно r_s , и четвертый множитель $(s-1)!$ есть вес s -торона, являющегося упорядоченным кольцом из s частиц. Пятый множитель $(\sum_s r_s)!/S$ возникает из-за перестановок торонов. Здесь S есть фактор симметрии, который определяется формой диаграммы. Например, если $(\sum_s r_s)$ торонов образуют кольцо, то $S = 2\sum_s r_s$ и перестановочный множитель равен

$$\frac{1}{2} \left(\sum_s r_s - 1 \right)!$$

Наконец, множитель, определяющий знак b_l , зависит от числа линий взаимодействия и числа торонов. Если s -тороны числом r_s соединены n линиями взаимодействия, то имеем

$$(-1)^n \prod (-1)^{(s-1)r_s} = (-1)^{n+l-\sum_s r_s}.$$

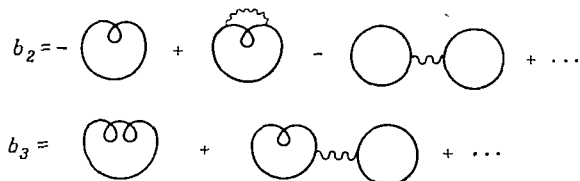
С весовыми множителями связано также то обстоятельство, что s -торон, составленный из s частиц, может иметь линии взаимодействия в s вершинах. Поэтому вклад в b_l от s -торона из связанной l -частичной диаграммы должен учитывать положения всех вершин взаимодействия в тороне. Кроме того, линия взаимодействия может иметь место при различных обратных температурах. Если диаграмма имеет n линий взаимодействия, отвечающих n различным обратным температурам, которые упорядочены следующим образом:

$$\beta^{(n)} > \beta^{(n-1)} > \dots > \beta'' > \beta', \quad (6.8)$$

то подобные диаграммы могут возникнуть $n!$ различными способами, отличающимися перестановкой взаимодействий. Однако диаграммы, имеющие две или более линий взаимодействия в одной и той же точке (т. е. при одной температуре), следует исключить

из рассмотрения, поскольку они, как легко показать, приводят к расходимости. По этой причине все β в приведенном выше неравенстве мы считаем различными, что и дает множитель $n!$.

На фиг. 10.2 представлены несколько первых диаграмм для b_2 и b_3 . Отметим, что некоторые диаграммы приводят к расходимости и в действительности должны быть исключены. Это так



Фиг. 10.2. Торонные диаграммы для группового разложения.

называемые собственно-энергетические диаграммы, в которых тороны испускают и поглощают одну и ту же линию взаимодействия в пределах одного витка.

Из-за комбинаторных множителей и интегралов большой кратности вычисление b_l является непростой задачей. Кроме того, в общем случае невозможно просуммировать все диаграммы. Тем не менее имеется много случаев, когда можно рассмотреть бесконечное число диаграмм определенного вида и получить важную информацию о многочастичных системах.

§ 7. Уравнение состояния в приближении кольцевых диаграмм

Рассмотрим член второго порядка по возмущению, соответствующий процессу, представленному на фиг. 10.3. Здесь частица переходит из точки $(\mathbf{r}, 0)$ пространства координат и обратной температуры в точку (\mathbf{r}, β) , провзаимодействовав в промежуточных точках с некоторыми другими частицами, имеющими координаты (\mathbf{r}'_2, β') и (\mathbf{r}'_1, β'') , причем взаимодействие имеет место при β' и β'' . Согласно (4.15), вклад такого процесса в большую статистическую сумму равен

$$z \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int_0^\beta d\beta'' \int_0^{\beta''} d\beta' K_0(\mathbf{r}\beta; \mathbf{r}''\beta'') \phi(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'') \times$$

$$\times K_0(\mathbf{r}''\beta''; \mathbf{r}'\beta') \phi(\mathbf{r}'_2 - \mathbf{r}') K_0(\mathbf{r}'\beta'; \mathbf{r}0). \quad (7.1)$$

Для кулоновского потенциала $\phi(r) = e^2/r$ можно выполнить преобразование Фурье:

$$\phi(r) = \frac{1}{\hbar^3} \int u(q) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{q}, \quad u(q) = \int \phi(r) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{r} = \hbar^2 \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (7.2)$$

Для этого в потенциал $\phi(r)$ вводится обрезающий множитель $\exp(-\alpha r)$, причем после выполнения фурье-преобразования функции $\exp(-\alpha r)/r$ величину α полагают равной нулю.

Пропагаторы в подынтегральном выражении (7.1) можно записать в импульсном пространстве, используя функции (4.25). Если, как на фиг. 10.3, \mathbf{p} , \mathbf{p}' и \mathbf{p}'' — импульсы, соответствующие свободному движению частиц, то

$$K_0(\mathbf{r}'\beta'; \mathbf{r}0) = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta' p^2/2m} e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')/h} d\mathbf{p} \text{ и т. д.} \quad (7.3)$$

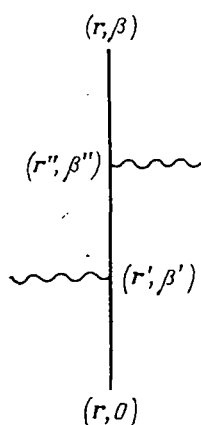
Заметим, что координаты частицы появляются только в экспоненциальном множителе. В выражении (7.4) координата \mathbf{r}' входит только в $\exp[-i\hbar^{-1}(\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}']$, поэтому интегрирование по \mathbf{r}' в (7.1) даст δ -функцию:

$$\frac{1}{h^3} \int e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'/h} d\mathbf{r}' = \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}); \quad (7.4)$$

это означает сохранение импульса

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} - \mathbf{q}. \quad (7.5)$$

Так как \mathbf{p} и \mathbf{p}' представляют собой соответственно импульсы до и после взаимодействия, мы будем говорить, что частица теряет им-



Фиг. 10.3. Распространение частицы в случае двух взаимодействий.

пульс \mathbf{q} (линия взаимодействия выходит из диаграммы). Если бы мы использовали $-\mathbf{q}$ вместо \mathbf{q} , то получили бы $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \mathbf{q}$. В этом случае мы говорили бы, что частица приобретает импульс \mathbf{q} (линия взаимодействия входит в диаграмму).

Подобное сохранение импульса получается в результате интегрирования по \mathbf{r}'' и \mathbf{r}' в (7.1):

$$\mathbf{p}'' = \mathbf{p}' - \mathbf{q}', \quad (7.6)$$

$$\mathbf{p}'' = \mathbf{p},$$

где \mathbf{q}' — импульс, представляющий взаимодействие $\phi(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')$. Из соотношений (7.5) и (7.6) следует

$$\mathbf{q}' = -\mathbf{q}. \quad (7.7)$$

Иными словами, импульс, который добавлен посредством взаимодействия в не отмеченный на чертеже l -торон, должен быть слова потерян. Закон сохранения импульса часто используется при вычислении b_l . В результате для произведения пропагаторов

в (7.1) получаем

$$\frac{z}{h^3} \int e^{-(\beta-\beta')p^2/2m} e^{-(\beta''-\beta')(p-q)^2/2m} e^{-\beta'p^2/2m} \times \\ \times u^2(q) e^{-iq \cdot (r_1'' - r_2'')/h} dp dq. \quad (7.8)$$

Экспоненциальные множители здесь простые, и если использовать закон сохранения импульса с самого начала, то эти множители можно найти непосредственно из диаграммы. Удобство диаграмм состоит в их простоте. Первые три энергетических члена в экспоненциальных множителях (7.8) описывают соответственно частицу с импульсом p , существующую в интервале между 0 и β' , частицу с импульсом $p - q$ в интервале (β'', β') и частицу с импульсом p в интервале (β, β'') . Фазовый множитель выходящей из диаграммы линии взаимодействия имеет знак плюс, а входящей линии — знак минус. В (7.8) можно провести интегрирование по p и получить

$$\frac{1}{h^3} \int_0^{\beta} d\beta'' \int_0^{\beta''} d\beta' G_1(q; \beta'', \beta') u^2(q) e^{-iq \cdot (r_1'' - r_2'')/h} dq, \quad (7.9)$$

где

$$G_1(q; \beta'', \beta') = \frac{z}{h^3} \int \exp \left[-\frac{(\beta-\alpha)p^2}{2m} - \frac{\alpha(p-q)^2}{2m} \right] dp = \\ = \frac{z}{\lambda^3} \exp \left(-\frac{\alpha(\beta-\alpha)q^2}{2m\beta} \right), \quad (7.10)$$

λ — длина тепловой волны де Бройля и $\alpha = |\beta'' - \beta'|$.

Опуская в (7.9) одну функцию $u(q)$, введем новый пропагатор для частицы с одним взаимодействием:

$$F(r_2'' - r_1''; \beta'' - \beta') = \frac{1}{h^3} \int G_1(q; \beta'' - \beta') u(q) e^{-iq \cdot (r_1'' - r_2'')/h} dq. \quad (7.11)$$

Он представляет элементарный процесс в кольцевой диаграмме¹⁾. В этом выражении в экспоненту входит только разность координат $r_2'' - r_1''$. Таким образом, вклад в b_l от образующих кольцо 1-торонов²⁾ числом l равен

$$l! b_l = (-1)^l l! \frac{1}{2} [(l-1)!] \int_0^{\beta} d\beta^{(1)} \int_0^{\beta^{(1)}} \dots \int_0^{\beta''} d\beta' \times \\ \times \int \dots \int F(r_2' - r_3'') F(r_3'' - r_4''') \dots F(r_1^{(l)} - r_2') dr_1' dr_3'' \dots dr_1^{(l)}, \quad (7.12)$$

¹⁾ Кольцевой диаграммой здесь называется диаграмма типа изображенной на фиг. 5.5, элементами которой являются взаимодействующие между собой тороны. — *Прим. ред.*

²⁾ Учет только 1-торонов соответствует статистике Больцмана, так как при этом пренебрегают обменным взаимодействием. — *Прим. ред.*

где для простоты опущены координаты β в аргументах F ; $l!$ возникает из-за перестановок 1-торонов (числом l) и $(l-1)!/2$ есть вес l -кольца.

Используя (7.11) и выполняя интегрирование по координатам, получаем, что всем взаимодействиям отвечает один и тот же импульс q (результат интегрирования по координатам). Отметим также, что G_1 зависит только от $\alpha = |\beta'' - \beta'|$. Поэтому все интегрирования по β можно проводить в интервале от 0 до β при условии, что мы введем множитель $1/l!$. В итоге получаем

$$b_l z^l = \frac{(-1)^l (l-1)!}{2! l^3} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\beta'' \int_0^\beta d\beta' u^l(q) G_1(q; \beta', \beta'') \times \\ \times G_1(q; \beta'', \beta''') \dots G_1(q; \beta^{(l)}, \beta') dq. \quad (7.13)$$

Многократное интегрирование в правой части можно выполнить с помощью собственных значений интегрального уравнения

$$\lambda \psi(\beta') = \int_0^\beta G_1(q, |\beta'' - \beta'|) \psi(\beta'') d\beta''. \quad (7.14)$$

Ядро следующим образом записывается через нормированные собственные функции:

$$G_1(q, |\beta'' - \beta'|) = \sum \lambda_k \psi_k(\beta') \psi_k^*(\beta''). \quad (7.15)$$

В силу периодического характера торонов потребуем, чтобы

$$G_1(q, \alpha) = G_1(q, \alpha + \beta). \quad (7.16)$$

Тогда нормированными характеристическими функциями будут

$$\psi_j(\beta') = \beta^{-1/2} \exp\left(-\frac{2\pi i \beta'}{\beta} j\right), \quad (7.17)$$

а для собственных значений имеем

$$\lambda_j = \frac{z}{\lambda^3} \int_0^\beta \exp\left[-\frac{q^2 \alpha (\beta - \alpha)}{2m\beta} - \frac{2\pi i \alpha}{\beta} j\right] d\alpha. \quad (7.18)$$

Выполняя многократное интегрирование в (7.13), получаем

$$b_l z^l = \frac{V}{2! l^3} \int \sum_j [-u_j(q) \lambda_j(q)]^l dq. \quad (7.19)$$

Чтобы найти большую статистическую сумму, нужно просуммировать это выражение по всем l . Мы приходим к соотношению

$$\ln \frac{\Xi}{\Xi_0} = \sum_{l=2}^{\infty} z^l b_l = \frac{V}{2h^3} \int \sum_j \{u_j(q) \lambda_j - \ln [1 + u_j(q) \lambda_j]\} dq, \quad (7.20)$$

где Ξ_0 — большая статистическая сумма для идеального газа, определенная выражением (4.27). Этот результат был впервые получен Гелл-Манном и Бракнером [12] (для энергии) и затем Монтроллом и Уордом [13] в вышеприведенном виде.

§ 8[†]. Собственные значения квантовых пропагаторов

Выражение (7.20) справедливо также для фермионов и бозонов, образующих кольцо, если определить надлежащим образом ядро G для элементов кольца. В квантовом случае имеем следующую ситуацию:

1) Построение кольца

Некоторое l -торонное кольцо образуется из t -торонов, количество которых обозначим r_t , причем целые числа r_t и t удовлетворяют условию $\sum tr_t = l$.

2) Сохранение импульса

Интегрирование по координатам частиц, образующих кольцо, приводит к сохранению импульса: все взаимодействия изображаются одним и тем же импульсом q .

3) Весовой множитель

Согласно (6.7), весовой множитель равен

$$(-1)^l \prod \frac{1}{t^{r_t}} \left(\sum r_t \right)! \frac{(\sum r_t - 1)!}{2},$$

где $\sum r_t$ представляет полное число линий взаимодействия или торонов ¹⁾.

4) Определение функции G

Определим вклад каждого t -торона в кольцо таким образом, чтобы величина $1/t$ в выписанном весовом множителе вошла в этот вклад. Одна из двух линий взаимодействия торона может начинаться от любой из t петель, входящих в торон. Из-за этой возможности данный t -торон получает множитель t , который сокращается с $1/t$ в выписанном весовом множителе. Вторая линия взаимодействия также может начинаться в различных точках, и вклад в b_i от t -торона получается суммированием по всем таким возможностям.

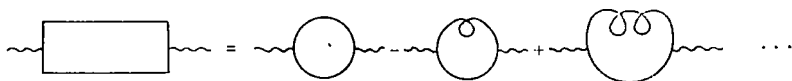
5) Расширение области интегрирования

В выписанном весовом множителе можно опустить $(\sum r_t)!$, расширив до β верхний предел всех $\sum r_t$ интегралов по $\beta^{(2)}$ [см. (7.13)].

¹⁾ В кольцевой диаграмме число торонов и число линий взаимодействия совпадают. — Прим. ред.

6) Построение эффективных элементов

В большом каноническом ансамбле каждый элемент кольца заменяется эффективным элементом, т. е. суммой торонов всех



Фиг. 10.4. Эффективный элемент, равный сумме торонов.

порядков (фиг. 10.4). Если все элементы кольца идентичны, следует ввести еще один множитель $1/(\sum r_l)!$.

7) Суммирование по всем кольцам

Если l произвольно, то число $\sum r_l$ также произвольно. Окончательное суммирование по всем $\sum r_l$ в большом каноническом ансамбле приводит к выражению (7.20) при условии, что собственные значения λ_j определены надлежащим образом. Так как множитель $(-1)^l$ в выражении (7.13) обусловлен взаимодействием, нужно приписать каждому торону правильный знак.

Функцию G для такого случая получают, заменяя каждое из составляющих кольцо торонов эффективным элементом с двумя линиями взаимодействия, причем эффективный элемент является суммой торонов всех порядков, как на фиг. 10.4.

Рассмотрим l -торон в некотором кольце из фермионов. Отсчитывая от произвольно выбранной точки l -торона, допустим, что линия взаимодействия с поглощением имеет место при обратной температуре β' , а линия излучения — при $j\beta + \beta''$, где $\beta'' > \beta'$ и j — произвольное целое число, заключенное между нулем и $l - 1$. Соответствующий пропагатор равен

$$u(q) \frac{1}{h^3} \sum_{j=0}^{l-1} \int \exp \left\{ -\frac{[(l-j)\beta - \alpha] p^2}{2m} - \frac{(j\beta + \alpha)(p+q)^2}{2m} \right\} dp.$$

Если считать $\alpha = |\beta'' - \beta'|$, то такое же выражение справедливо для $\beta'' < \beta'$. Ядро, соответствующее эффективному элементу из фиг. 10.4, получается умножением этого выражения на $(-1)^{l+1} z^l$ и суммированием по всем l . В результате имеем квантовый пропагатор для эффективного элемента из кольца:

$$G(q, \alpha) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} z^l \sum_{j=0}^{l-1} \frac{1}{h^3} \int dp \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{[(l-j)\beta - \alpha] p^2}{2m} - \frac{(j\beta + \alpha)(p+q)^2}{2m} \right\} =$$

$$= \frac{1}{h^3} \int \frac{z \exp(-\beta p^2/2m)}{1+z \exp(-\beta p^2/2m)} \frac{1}{1+z \exp[-\beta(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2/2m]} \times \\ \times \exp\left\{-\frac{[(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2-p^2]\alpha}{2m}\right\} d\mathbf{p}. \quad (8.1)$$

Собственные значения этого ядра можно записать в следующем виде:

$$\lambda_j(q) = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{p} f^{(0)}(p) [1-f^{(0)}(\mathbf{p}+\mathbf{q})] \times \\ \times \int_0^\beta \exp\left[\frac{\alpha[p^2-(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2]}{2m}\right] \exp\left(\frac{2\pi i \alpha}{\beta} j\right) d\alpha, \quad (8.2)$$

где появляется функция распределения Ферми

$$f^{(0)}(p) = \frac{z \exp(-\beta p^2/2m)}{1+z \exp(-\beta p^2/2m)}. \quad (8.3)$$

В гл. 15, § 7, будет показано, что эти собственные значения характеризуют диэлектрическую проницаемость плазмы.

Последний интеграл в правой части можно преобразовать с помощью тождества

$$\frac{1}{2\pi} \int \frac{\exp(is)}{is+(p^2/2m)} ds = \begin{cases} \exp\left(-\frac{ap^2}{2m}\right) & a > 0, \\ 0 & a < 0, \end{cases} \quad (8.4)$$

что дает

$$\lambda_j(q) = \frac{1}{2\pi h^3} \int d\mathbf{p} \int_{-\infty}^{\infty} ds \frac{ze^{is\beta}}{1+ze^{is\beta}} \times \\ \times \frac{1}{(p^2/2m)+is} \frac{1}{[(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2/2m]+i(s-2\pi j\beta^{-1})}. \quad (8.5)$$

Эта формула была выведена для случая фермионов. Ясно, что подобная формула справедлива для бозонов.

Из (8.2) или (8.5) следует

$$\lambda_j(q) = \frac{z}{h^3} \int d\mathbf{p} \frac{\exp(-\beta p^2/2m) - \exp[-\beta(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2/2m]}{[(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2/2m] - (p^2/2m) - (2\pi i j/\beta)} \times \\ \times \frac{1}{1+z \exp(-\beta p^2/2m)} \frac{1}{1+z \exp[-\beta(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2/2m]}. \quad (8.6)$$

Заменяя во втором члене перемещенную интегрирования \mathbf{p} на $-(\mathbf{p}+\mathbf{q})$, находим

$$\lambda_j(q) = \frac{8\pi m}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp f^{(0)}(p) \int_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{q^2 + 2pq \cos\theta}{(q^2 + 2pq \cos\theta)^2 + (4\pi j m/\beta)^2} = \\ = \frac{2\pi m}{h^3 q} \int_{-\infty}^\infty p dp f^{(0)}(p) \ln \left[(q^2 + 2pq)^2 + \left(\frac{4\pi j m}{\beta}\right)^2 \right]. \quad (8.7)$$

1. Низкотемпературные собственные значения
для фермионов

В пределе $\beta \rightarrow \infty$ функция распределения Ферми имеет вид

$$f^{(0)}(p) = \begin{cases} 0, & p^2 > p_0^2, \\ 1, & p^2 < p_0^2. \end{cases} \quad (8.8)$$

Таким образом, находим из (8.7)

$$\begin{aligned} \lambda_j(q) &= \frac{\pi m}{2h^3 q^3} \int_{-2p_0 q}^{2p_0 q} x dx \ln \left[(x+q)^2 + \left(\frac{4\pi j m}{\beta} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{\pi m}{2h^3 q^3} \int_{q^2-2p_0 q}^{q^2+2p_0 q} du (u-q^2) \ln \left[u^2 + \left(\frac{4\pi j m}{\beta} \right)^2 \right] = \frac{2\pi m p_0}{h^3} F(s, y), \end{aligned} \quad (8.9)$$

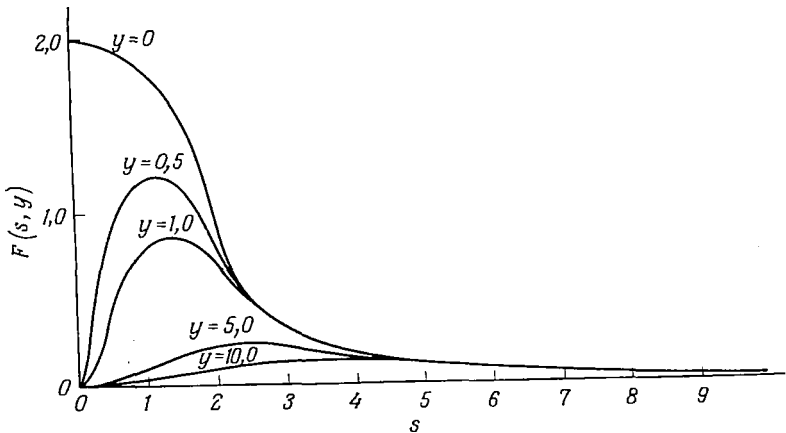
где

$$\begin{aligned} F(s, y) &= 1 - \frac{1}{8} \left(s - \frac{4}{s} - \frac{y^2}{s^3} \right) \ln \left| \frac{(s^2+2s)^2+y^2}{(s^2-2s)^2+y^2} \right| - \\ &\quad - \frac{y}{2s} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{s^2+2s}{y} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{s^2-2s}{y} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Здесь введены обозначения

$$s = \frac{q}{p_0}, \quad x = 2pq, \quad y = \frac{4\pi j m}{\beta p_0^2}, \quad (8.11)$$

$$p_0 = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (8.12)$$



Фиг. 10.5. Функция $F(s, y)$, определяющая собственные значения для вырожденных электронов.

Эта же функция описывает диэлектрические свойства электронного газа.

Функция (8.10) изображена на фиг. 10.5 для нескольких значений параметра y . Отметим, что только кривая, соответствующая $y = 0$, не обращается в нуль при $s = 0$.

2. Низкотемпературные собственные значения для бозонов

Выражение (8.2) для собственных значений в случае фермионов можно применять и для бозонов, если заменить $1 - f^{(0)}$ на $1 + f^{(0)}$, где

$$f^{(0)}(p) = \frac{z \exp(-\beta p^2/2m)}{1 - z \exp(-\beta p^2/2m)}. \quad (8.13)$$

При низких температурах из интеграла по бозонным собственным значениям можно выделить частицы с нулевым импульсом. Рассмотрим процесс, в котором такие частицы приобретают импульсы в интервале $\beta'' - \beta'$ и затем снова переходят в состояние с нулевым импульсом. Соответственно их вклад в собственные значения оказывается равным

$$\lambda_j^0(q) = \frac{4mn_0 [1 - \exp(-\beta q^2/2m)]}{[1 - z \exp(-\beta q^2/2m)] [q^2 + (4\pi jm/\beta q)^2]}, \quad q \neq 0. \quad (8.14)$$

При очень низких температурах вблизи 0 К можно пользоваться приближенным выражением

$$\lambda_j^0(q) = \frac{4mn_0}{q^2 + (4\pi jm/\beta q)^2}, \quad q \neq 0. \quad (8.15)$$

где n_0 — плотность числа частиц в состоянии с минимальной энергией. Отметим, что при $z = 1$ в (8.14) это приближение становится точным. С другой стороны, при $j = 0$ и $q \rightarrow 0$ выражение (8.14) стремится к конечному значению, а выражение (8.15) расходится.

Вклад частиц в возбужденных состояниях в собственные значения вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \lambda_j^1(q) &= \frac{2m\pi}{h^3\pi^2\beta} \sum_l z^l \int_{-\infty}^{\infty} p e^{-\beta l p^2/2m} \ln \left[(q^2 + 2pq)^2 + \left(\frac{4\pi jm}{\beta} \right)^2 \right] dp = \\ &= \frac{m^2}{h^3\pi^2\beta} \sum_l \frac{z^l}{l} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta l p^2/2m} \frac{q + 2p}{q [(q + 2p)^2 + (4\pi jm/\beta q)^2]} dp = \\ &= \frac{4mn_1}{q^2 + (4\pi jm/\beta q)^2} \left\{ 1 - \frac{12m}{\beta q^2 [1 + (4\pi jm/\beta q)^2]} + \dots \right\}, \quad (8.16) \end{aligned}$$

где n_1 — плотность числа частиц в возбужденных состояниях.

Складывая (8.15) и (8.16), находим, что в первом приближении ниже λ -точки

$$\lambda_j(q) = \lambda_j^q(q) + \lambda_j^1(q) = \frac{4mn}{q^2 + (4\pi jm/\beta q)^2} - \frac{48m^2n_1}{q^2 + (4\pi jm/\beta q)^2} \frac{1}{\beta q^2 [1 + (4\pi jm/\beta q^2)^2]}. \quad (8.17)$$

Значения $\lambda_j(q)$ выше λ -точки получаются, если положить в этом выражении n_1 равным n .

§ 9. Энергия корреляций в электронном газе

Как пример использования выражения (7.20) вычислим энергию электронного газа при нулевой температуре. Заметим сначала, что гамильтониан можно записать в следующем виде:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \frac{me^4}{\hbar^2 r_s^2} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2} + r_s \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right], \quad (9.1)$$

где

$$r_s = \frac{r_0}{a_0} = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2}. \quad (9.2)$$

Величина r_0 есть радиус сферы Ферми и $a_0 = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус. В гамильтониане (9.1) импульс измеряется в единицах \hbar/r_0 , а расстояния — в единицах r_0 , т. е. мы употребляем так называемые единицы Ридберга.

Из выражения (9.1) следует, что кинетическая энергия пропорциональна r_s^{-2} . Выраженная в ридбергах энергия Ферми на одну частицу равна

$$\varepsilon_0 = \frac{(3/5) (p_0^2/2m)}{e^4 m / 2\hbar^2} = \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \sim \frac{2,21}{r_s^2}. \quad (9.3)$$

Величина r_s составляет 3,22 для лития, 3,96 для натрия и 4,87 для калия. Таким образом, энергия Ферми есть величина порядка 0,1.

Значения r_s уменьшаются с ростом плотности, поэтому для электронного газа большой плотности можно считать r_s малым параметром взаимодействия и ожидать, что следующий за ε_0 член в разложении энергии основного состояния будет пропорционален r_s^{-1} .

Действительно, член следующего порядка, известный под названием *обменной энергии*, дается выражением

$$\varepsilon_x = -\frac{(3e^2/4\pi) p_0/\hbar}{e^4 m / 2\hbar^2} = -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/2} \frac{1}{r_s} \sim -\frac{0,916}{r_s}. \quad (9.4)$$

Если вклад от взаимодействия вычисляется во втором порядке теории возмущений, по-видимому, должен появиться член сле-

дующего порядка по сравнению с обменной энергией. К сожалению, дальнедействующие кулоновские силы приводят к логарифмической расходимости во втором порядке теории возмущений, и для учета высших членов нужен более сложный метод.

Разность между энергией основного состояния ε_g и величиной $\varepsilon_0 + \varepsilon_x$, т. е. величина

$$\varepsilon_c = \varepsilon_g - \varepsilon_0 - \varepsilon_x, \quad (9.5)$$

называется *энергией корреляций*. Эта энергия играет важную роль в физике твердого тела, и многие авторы пытались вычислить ε_c .

Вполне надежный результат для ε_c был получен Гелл-Манном и Бракнером [12]. Их основная идея состоит в суммировании наиболее расходящихся членов теории возмущений еще до выполнения окончательного интегрирования по импульсам, в котором проявляется кулоновское взаимодействие. Так как кулоновский потенциал зависит от импульса как $1/q^2$, то совершенно ясно, что важна малая передача импульса между частицами.

Нетрудно представить, что множители $1/q^2$ дают наибольший вклад в том случае, когда происходит единичная передача импульса q и затем такой импульс передается от электрона к электрону, внося каждый раз множитель $1/q^2$. Такие электронные конфигурации можно эффективно представить кольцевыми диаграммами. Тогда можно воспользоваться выражением (7.20) и найти внутреннюю энергию из большой статистической суммы:

$$\varepsilon = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_z. \quad (9.6)$$

При малой передаче импульса выражение (8.9) для собственных значений можно представить в следующем приближенном виде [14, 15]:

$$\lambda_j = \frac{2mp_0}{\hbar^3 8\pi^2} F(s, y), \quad (9.7)$$

$$F(s, y) = 2 \left(1 - \frac{y}{2s} \arctg \frac{2s}{y} \right).$$

Заменяя, кроме того, суммирование в (7.20) интегрированием

$$\sum_i \rightarrow \frac{\beta p_0^3}{4\pi m} \int dy, \quad (9.8)$$

получаем [13—15]

$$\ln \frac{\Xi}{\Xi_0} = \frac{V\beta p_0^3}{8\pi m \hbar^3} \int \int \{u(q)\lambda(s, y) - \ln [1 + u(q)\lambda(s, y)]\} ds dy. \quad (9.9)$$

Используя эти результаты и принимая во внимание диаграммы с обменом, Гелл-Манн и Бракнер [12] нашли ¹⁾, что корреляцион-

¹⁾ Подробнее этот материал изложен в учебнике Марча, Янга и Сампантара [19, гл. 5, § 3].— *Прим. ред.*

ная энергия (в ридбергах) равна

$$\varepsilon_c = 0,0622 \ln r_s - 0,096 + \dots \quad (9.10)$$

Полная энергия основного состояния взаимодействующего электронного газа, приходящаяся на одну частицу, есть [17]

$$\varepsilon_g = 2,21r_s^{-2} - 0,916r_s^{-1} + 0,0622 \ln r_s - 0,096 + \dots \quad (9.11)$$

Аналогично удельную теплоемкость можно записать в виде ряда по возрастающим степеням r_s . Согласно Гелл-Манну [16], она равна

$$c_V = c_V^0 \left\{ 1 + \frac{r_s}{3\pi^{3/2}} \left[-\ln r_s + \ln \left(\frac{3\pi^{3/2}}{2} \right) - 2 \right] + \dots \right\}^{-1}, \quad (9.12)$$

где c_V^0 — удельная теплоемкость газа свободных электронов (в ридбергах):

$$c_V^0 = \frac{4\hbar^2 e^{-4} k^2 T}{9\pi m} r_s^2. \quad (9.13)$$

ЗАДАЧИ

1. Решив уравнение Блоха, вычислить матрицу плотности для свободных частиц в одномерном ящике длиной L .

2. Показать, что функция распределения предыдущей задачи при больших L принимает вид

$$f(x) = \frac{1}{\lambda} \left[1 - \exp \left(-\frac{4\pi x^2}{\lambda^2} \right) \right].$$

3. Собственные функции и собственные значения энергии жесткого ротатора задаются выражениями

$$\psi_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi},$$

$$e_l = \frac{\hbar^2}{2A} l(l+1), \quad l=0, 1, \dots; m=-l, \dots, l.$$

Вычислить матрицу плотности и показать, что статистическая сумма равна

$$Z_r = \sum (2l+1) \exp \left[-\left(\frac{\hbar^2}{2A} \right) \beta l(l+1) \right],$$

где A — поперечный момент инерции.

4. Используя формулу суммирования Эйлера — Маклорена, вывести приближенное выражение

$$Z_r = \frac{2AkT}{\hbar^2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\hbar^2}{2AkT} + \dots$$

5[†]. Представить статистическую сумму в виде

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-\beta E} N(E),$$

где $N(E)$ есть плотность состояний

$$N(E) = \sum_{E'} \langle E' | \delta(H - E) | E' \rangle = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \text{Sp} \left(\frac{1}{H - E - i\varepsilon} \right).$$

6. Показать, что

$$(e^{-\beta H})_{hh} \geq e^{-\beta H_{hh}}.$$

7. Исследовать предельные свойства $K_0(r\beta; r'\beta')$ при $\beta' \rightarrow \beta$ ($\beta' < \beta$).

8†. Для матрицы плотности $\rho = \exp(-\beta H)$ с гамильтонианом $H = H_0 + \Phi$ определим преобразование Лапласа

$$R(E) = - \int_0^{\infty} e^{\beta E} \rho(\beta) d\beta$$

в той области, где действительная часть E меньше минимального собственного значения гамильтониана H . Используя граничное условие $\rho(0) = 1$, показать, что оператор Мёллера

$$G(E) = R(E)(E - K)$$

удовлетворяет уравнению

$$G(E) = 1 + (E - H_0)^{-1} \Phi G(E).$$

9†. Определим двухчастичный оператор рассеяния t_α равенством

$$t_\alpha = \phi_\alpha + \phi_\alpha (E - H_0)^{-1} t_\alpha,$$

где ϕ_α — потенциал пары частиц. Показать, что [6]

$$G(E) = 1 + (E - H_0)^{-1} \sum_{\alpha} t_\alpha G_\alpha,$$

$$G_\alpha = 1 + (E - H_0)^{-1} \sum_{\beta \neq \alpha} t_\beta G_\beta.$$

10†. Вывести ряд теории возмущений [6]

$$G(E) = 1 + (E - H_0)^{-1} \sum_{\alpha} t_\alpha + (E - H_0)^{-1} \sum_{\alpha} t_\alpha (E - H_0)^{-1} \sum_{\beta \neq \alpha} t_\beta + \dots$$

11†. Используя приближение $G = 1 + (E - H_0)^{-1} t$, представить второй виртуальный коэффициент в следующем виде:

$$B = - \frac{v}{(\pi m k T)^{3/2}} \frac{1}{2\pi i} \int d\mathbf{p} \int dE e^{-\beta E} \frac{\langle p | t | p \rangle}{(E - H_0)^2}.$$

12†. Определить пропагатор свободного электрона в однородном магнитном поле [18].

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Montroll E. W., в книге The Theory of Neutral and Ionized Gases, eds. C. De Witt, J. F. Detoeff, New York, 1960.
 Balian R., Bloch C., De Dominicis C., Nucl. Phys., 25, 529 (1961); 27, 294 (1961).
 Ishihara A., в книге Lectures in Theoretical Physics, Vol. XA, eds. A. D. Barut, W. E. Brittin, New York, 1968.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Husimi K.*, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, Ser. 3, 22, 264 (1940).
2. *Goldberger M., Adams E. N.*, Journ. Chem. Phys., 20, 240 (1952).
3. *Siegert A. J. F.*, Journ. Chem. Phys., 20, 572 (1952).
4. *Matsubara T.*, Progr. Theor. Phys., 14, 351 (1955).
5. *Brueckner K. A.*, Phys. Rev., 100, 36 (1955).
6. *Watson K. M.*, Phys. Rev., 103, 489 (1956).
7. *Goldstone J.*, Proc. Roy. Soc., A239, 267 (1957). (Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории многих тел», ИЛ, 1959.)
8. *Hugenholtz N. N.*, Physica, 23, 481 (1957).
9. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc., A243, 336 (1957). (Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории многих тел», ИЛ, 1959.)
10. *Bloch C., De Dominicis C.*, Nucl. Phys., 9, 459 (1958).
11. *Moyal J. E.*, Proc. Camb. Phil. Soc., 45, 99 (1949).
12. *Gell-Mann M., Brueckner K. A.*, Phys. Rev., 106, 364 (1957). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», № 1, ИЛ, 1958.)
13. *Montroll E. W., Ward J. C.*, Phys. Fluids, 1, 55 (1958). (Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1960.)
14. *Isihara A.*, Progr. Theor. Phys. Suppl., 44, 1 (1969).
15. *Isihara A.*, Phys. Rev., 172, 166 (1968).
16. *Gell-Mann M.*, Phys. Rev., 106, 369 (1957). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», № 1, ИЛ, 1958.)
17. *Pines D., Nozieres P.*, The Theory of Quantum Liquids, New York, 1966. (Имеется перевод: Д. Пайнс, Ф. Нозьер, Теория квантовых жидкостей, изд-во «Мир», 1967.)
18. *Isihara A., Wadati M.*, Phys. Rev., A1, 318 (1970).
- 19*. *Марч Н., Янг У., Сампантхар С.*, Проблема многих тел в квантовой механике, изд-во «Мир», 1969.

ПРОПАГАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим применение формализма пропагаторов для вычисления приведенных функций распределения (главным образом парной функции распределения) квантовомеханической системы многих тел в состоянии равновесия. Приведенные функции распределения получаются из диагональных элементов матрицы плотности полной системы и представляют собой распределения вероятностей для частиц. Например, парная функция распределения описывает вероятность обнаружения двух частиц в заданных точках. Как и в классическом случае, для однородной изотропной и находящейся в равновесии системы она зависит от расстояния между частицами.

Из функций распределения можно извлечь информацию о пространственных корреляциях частиц; кроме того, можно вычислить энергию, уравнение состояния и другие средние характеристики.

Сначала мы рассмотрим неприводимые групповые разложения функций распределения. Затем выведем выражение для парной функции распределения, которое получается выборочным суммированием цепочечных диаграмм в этом разложении. В рамках приближения цепочечных диаграмм эта формула является достаточно общей. Однако нас будет интересовать главным образом влияние коллективных эффектов на пространственные корреляции, поскольку для этой задачи приближение цепочечных диаграмм весьма эффективно и приводит к интересным результатам. Такое приближение можно улучшить, однако это выходит за рамки настоящей книги.

§ 1. Неприводимые групповые разложения функций распределения

Приведенную l -частичную функцию распределения для канонического ансамбля можно определить через пропагатор следующим образом:

$$\rho_l^{(N)}(\mathbf{r}_l^0) = \frac{N!}{(N-l)! Z_n} \int \dots \int K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}^N 0) d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1.1)$$

где индекс (N) указывает, что число частиц N в системе фиксировано. Для большого канонического ансамбля функция распределе-

ния имеет вид [1]

$$\rho_l(\mathbf{r}^l) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=l}^{\infty} \rho_l^{(N)}(\mathbf{r}^l) Z_N z^N. \quad (1.2)$$

Функция (1.2) нормирована таким образом, что интеграл от нее по $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l$ дает следующее среднее по большому каноническому ансамблю:

$$\begin{aligned} \int \rho_l(\mathbf{r}^l) d\mathbf{r}^l &= \frac{1}{\Xi} \sum_N N(N-1) \dots (N-l+1) Z_N z^N = \\ &= \langle N(N-1) \dots (N-l+1) \rangle. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Построим неприводимое групповое разложение для парной функции распределения $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Для этой цели рассмотрим функцию $K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}^N 0)$. Ее разложение (10.4.15) содержит члены двух разных типов: во-первых, те члены, в которых \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 появляются в различных диаграммах, и, во-вторых, те, где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 принадлежат одной и той же связной диаграмме. В этих группах имеются члены, не зависящие от \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , но зависящие от координат других частиц. После интегрирования такие члены дают произведения коэффициентов b_l . Вклады членов первого и второго типа в парную функцию распределения можно найти изложенным ниже способом [1], а коэффициенты b_l определены соотношением (10.4.22).

Все члены разложения $K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}^N 0)$ зависят только от относительных расстояний, поэтому после интегрирования по $\mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ слагаемые, содержащие \mathbf{r}_1 , но не содержащие \mathbf{r}_2 , становятся не зависящими от \mathbf{r}_1 . Результат интегрирования должен отличаться множителем V^{-1} от того результата, который получился бы после интегрирования по \mathbf{r}_1 . Таким образом, если $(l+1)$ -торон содержит \mathbf{r}_1 , мы получим вклад $V^{-1} b_{l+1}$. Эту величину следует умножить на $(l+1)$, так как частица 1 может находиться на любой из $l+1$ петель $(l+1)$ -торона. Различные $(l+1)$ -торонные диаграммы, содержащие \mathbf{r}_1 в различных точках, дают после интегрирования по \mathbf{r}_1 один и тот же вклад b_{l+1} .

Подобным образом $(m+1)$ -торон, содержащий \mathbf{r}_2 , дает вклад $(m+1) b_{m+1} V^{-1}$. В результате вклад в парную функцию распределения от диаграмм, содержащих либо \mathbf{r}_1 , либо \mathbf{r}_2 , равен

$$Z_N^{-1} \sum_{l=0}^{N-2} \sum_{m=0}^{N-2-l} (l+1) b_{l+1} (m+1) b_{m+1} V^{-2} \sum_{\Sigma t_i = N-l-m-2} \prod \frac{b_i^{s_i}}{s_i!}. \quad (1.4)$$

Последний множитель можно выразить через интеграл Коши:

$$\sum \prod \frac{b_i^{s_i}}{s_i!} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\exp(\sum w^l b_l) dw}{w^{N-l-m-1}}. \quad (1.5)$$

Умножая (1.4) на $z^N Z_N$ и суммируя по всем N , получаем

$$\frac{1}{2\pi i V^2} \sum_{l, m} \oint (l+1) b_{l+1} w^{l+1} (m+1) b_{m+1} w^{m+1} \exp\left(\sum w^t b_t\right) \frac{dw}{w-z} = \\ = \left[\frac{1}{V} \sum (l+1) b_{l+1} z^{l+1} \right]^2 \exp\left(\sum_t z^t b_t\right) = n^2 \Xi, \quad (1.6)$$

где n — плотность числа частиц и где использованы равенства

$$\sum_{l=0}^{\infty} (l+1) b_{l+1} z^{l+1} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l = nV, \\ \Xi = \exp\left(\sum_t z^t b_t\right)$$

[см. (10.6.6)]. Итак, полный вклад диаграмм, содержащих по отдельности либо \mathbf{r}_1 , либо \mathbf{r}_2 , равен просто n^2 .

Рассмотрим теперь $(l+2)$ -частичные диаграммы, включающие как \mathbf{r}_1 , так и \mathbf{r}_2 . Интегрирование функции $K(\mathbf{r}^N \beta; \mathbf{r}^N 0)$ по координатам l частиц, не содержащим \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , дает

$$b_{l+2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sum \prod \frac{b_t^{s_t}}{s_t!}, \quad (1.7)$$

где $b_{l+2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ является функцией переменных $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ и $l+2$, удовлетворяющей условию

$$\int b_{l+2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (l+2)(l+1) b_{l+2}. \quad (1.8)$$

Здесь учитывается, что существует $(l+2)(l+1)$ способов соединения частиц \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 с $(l+2)$ -частичной связанной диаграммой.

Умножая (1.7) на z^{N+l+2}/Ξ и суммируя по всем N , получаем следующий вклад в парную функцию распределения от диаграмм, содержащих перестановку \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 :

$$\sum_{l=2}^{\infty} b_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) z^l.$$

Добавляя это выражение к (1.6), в результате приходим к групповому разложению парной функции распределения:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 + \sum_{l=2}^{\infty} b_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) z^l. \quad (1.9)$$

Нормировку обеих частей этого равенства можно проверить следующим образом. После интегрирования (1.9) с учетом (1.3) и (1.8) получаем

$$\int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \langle N \rangle^2 + \sum_l l(l-1) b_l z^l. \quad (1.10)$$

С другой стороны, из соотношения (10.6.6) следует

$$\langle N \rangle = \sum_l l b_l z^l,$$

поэтому

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} = \sum_l l^2 b_l z^l,$$

или

$$\sum_{l=2}^{\infty} l^2 b_l z^l = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2.$$

Таким образом,

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} - \langle N \rangle = \langle N(N-1) \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{l=2}^{\infty} l(l-1) b_l z^l, \quad (1.11)$$

что подтверждает справедливость равенства (1.10).-

§ 2. Функции распределения для идеальных квантовых газов

Применим равенство (1.9) к идеальному газу. В этом случае функция $b_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ получается из l -торона, содержащего частицы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Рассмотрим некоторый торон, имеющий s петель на пути от \mathbf{r}_1 к \mathbf{r}_2 и t петель на пути от \mathbf{r}_2 к \mathbf{r}_1 , причем $t + s = l$.

Пропагатор, переводящий частицу из (\mathbf{r}', β') в (\mathbf{r}, β) , имеет вид

$$\begin{aligned} K_0(\mathbf{r}\beta; \mathbf{r}'\beta') &= \left[\left(\frac{2\hbar^2\pi}{m} \right) (\beta - \beta') \right]^{-3/2} \exp \left[-\frac{\mathbf{r}m(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{2\hbar^2(\beta-\beta')} \right] = \\ &= \frac{1}{h^3} \int \exp \left[-\frac{p^2(\beta-\beta')}{2m} - \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right] d\mathbf{p}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Пропагатор, соответствующий переходу из \mathbf{r}_1 в \mathbf{r}_2 через s циклов, получается, если заменить в этом выражении \mathbf{r}, β на $\mathbf{r}_2, s\beta$, а также \mathbf{r}', β' на $\mathbf{r}_1, 0$. Подобное выражение получается также для пропагатора, который переводит частицу из \mathbf{r}_2 в \mathbf{r}_1 через t циклов. Таким образом,

$$\begin{aligned} b_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{s+t=l} \frac{(\pm 1)^{s+t+1}}{h^6} \int \exp \left[-\frac{s\beta p^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \right] d\mathbf{p} \times \\ &\times \int \exp \left[-\frac{t\beta q^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] d\mathbf{q}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $l = s + t$ и знак плюс соответствует бозонам, а минус — фермионам.

Подставив (2.2) в уравнение (1.9) и выполнив суммирование по z , получим

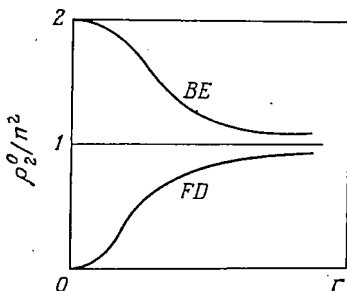
$$\rho_2^0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = n^2 \pm \left\{ \frac{1}{h^3} \int \frac{z \exp(-\beta p^2/2m) \exp[i\hbar^{-1}\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)]}{1 \mp z \exp(-\beta p^2/2m)} d\mathbf{p} \right\}^2, \quad (2.3)$$

где верхний (нижний) знак соответствует бозонам (фермионам) и где z определяется из соотношения

$$n^{(0)} = \frac{1}{h^3} \int \frac{z \exp(-\beta p^2/2m) dp}{1 \mp z \exp(-\beta p^2/2m)}. \quad (2.4)$$

Парная функция распределения (2.3) как функция от $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| = r$ приведена на фиг. 11.1. Интересно отметить различное поведение ρ_2^0 для идеальных бозонов и идеальных фермионов вблизи начала координат.

Фиг. 11.1. Парная функция распределения для идеальных квантовых газов.



Парная функция распределения идеального бозе-газа определяется через функцию

$$G_{3/2}(z, r) = \frac{\lambda^3}{h^3} \int \frac{\exp(i\hbar^{-1}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})}{z^{-1} \exp(\beta p^2/2m) - 1} d\mathbf{p} = \sum_l \frac{z^l}{l^{3/2}} e^{-\pi r^2/l\lambda^2}, \quad (2.5)$$

где интеграл — действительная величина; $G_{3/2}(z, r)$ является обобщением функции $G_s(\lambda)$ (4.3.16). Вблизи температуры конденсации идеального бозе-газа эта функция приблизительно равна

$$G_{3/2}(z, r) = \frac{\lambda}{r} \exp\left(-\frac{2\pi^{1/2}\alpha^{1/2}r}{\lambda}\right), \quad (2.6)$$

где $\lambda = (h^2/2\pi m k T)^{1/2}$ — длина тепловой волны де Бройля и $\alpha = -\ln z$.

Используя разложения (4.4.12), приходим к выражению

$$\frac{\rho_2^0(r)}{n^2} - 1 = \frac{1}{(-3,54\alpha^{1/2} + 2,61 + 1,46\alpha)^2} \frac{\lambda^2}{r^2} \exp\left(-\frac{4\pi^{1/2}\alpha^{1/2}r}{\lambda}\right), \quad (2.7)$$

которое справедливо вблизи температуры конденсации T_c . Здесь

$$\alpha^{1/2} = \frac{1,405 (T - T_c)}{T_c}. \quad (2.8)$$

При приближении к температуре конденсации пространственные корреляции бозе-частиц становятся все более дальнедействующими.

Парная функция распределения идеального ферми-газа определяется через функцию

$$G_{3/2}(z, r) = \frac{\lambda^3}{h^3} \int \frac{\exp(i\hbar^{-1}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}{z^{-1} \exp(\beta p^2/2m) + 1} d\mathbf{p} = - \sum_l \frac{(-z)^l}{l^{3/2}} e^{-\pi r^2/l\lambda^2}, \quad (2.9)$$

также являющейся обобщением соответствующего выражения, (4.3.16) для фермионов. Хотя мы используем одно и то же обозначение $G_{3/2}$ для статистик Бозе и Ферми, различие между соответствующими $G_{3/2}$ очевидно.

При низких температурах интеграл в (2.9) можно вычислить следующим образом. Выберем новые переменные $x = p/p_0$ ($p - p_0$)/ mkT и $u = (\exp x + 1)^{-1}$ и обозначим $v = mkT/\hbar p_0$. Тогда при $T \rightarrow 0$ имеем

$$\begin{aligned} G_{3/2}(z, r) &= - \frac{\lambda^3}{h^3} \frac{h^2}{\pi r} \frac{\partial}{\partial r} \int \frac{\cos(pr/\hbar)}{\exp \beta [(p^2/2m) - (p_0^2/2m)] + 1} dp = \\ &= - \frac{4\pi\lambda^3}{h^3} \frac{\hbar^3}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \left(\sin \frac{p_0 r}{\hbar} \right) \int_0^\infty e^{iuxr} du \right] = \\ &= - \frac{\lambda^3}{2\pi^2 r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\sin \frac{p_0 r}{\hbar} \right) \frac{\pi v}{\text{sh } \pi v r} \right]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

В частности, при $T = 0$ это выражение сводится к

$$G_{3/2}(z, r) = \frac{\lambda^3}{2\pi^2} \frac{\sin(k_0 r) - k_0 r \cos(k_0 r)}{r^3}, \quad (2.11)$$

где $2\pi k_0$ — волновое число, соответствующее поверхности Ферми.

§ 3. Трехчастичная функция распределения

На основе подобного диаграммного анализа можно найти трехчастичную функцию распределения и функции высших порядков. Например, диаграммы, связанные с трехчастичной функцией распределения, можно разбить на следующие классы:

а) Три выделенные частицы принадлежат трем независимым диаграммам. Очевидно, полный вклад диаграмм такого типа равен

$$I_1 = \rho_1(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}_2) \rho_1(\mathbf{r}_3). \quad (3.1)$$

б) Две из трех частиц принадлежат одному торону, в то время как третья относится к некоторому независимому торону. Такие диаграммы дают вклад

$$\pm [\rho_1(\mathbf{r}_1) I_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \rho_1(\mathbf{r}_2) I_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1) + \rho_1(\mathbf{r}_3) I_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)],$$

где $\rho_1(\mathbf{r}_i)$ — одночастичная функция распределения и

$$\begin{aligned} I_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left\{ \frac{1}{h^3} \int \frac{\exp[i\hbar^{-1}\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)]}{z^{-1} \exp(\beta p^2/2m) \mp 1} d\mathbf{p} \right\}^2 = \\ &= \left[\frac{G_{3/2}(z, |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)}{\lambda^3} \right]^2. \end{aligned} \quad (3.2)$$

в) Все три частицы включены в один и тот же торон. Для случая фермионов вклад от N -торона представляется интегралом

$$\begin{aligned} I_3^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \sum_{l+s+t=N} (-1)^{l+s+t+1} \frac{1}{h^9} \times \\ &\times \int \exp\left[-\frac{l\beta p_1^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_1 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\right] d\mathbf{p}_1 \times \\ &\times \int \exp\left[-\frac{s\beta p_2^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_2 \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)\right] d\mathbf{p}_2 \times \\ &\times \int \exp\left[-\frac{t\beta p_3^2}{2m} + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_3 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)\right] d\mathbf{p}_3. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Умножая это выражение на z^N и на весовой множитель 2, учитывающий перестановки трех частиц в кольце, и затем суммируя по всем N , получаем вклад

$$\begin{aligned} I_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \sum_N 2I_3^{(N)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) z^N = \\ &= 2 \prod_{j \neq i}^3 \left\{ \frac{1}{h^3} \int \frac{z \exp(-\beta p_i^2/2m) \exp[i\hbar^{-1}\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)]}{1 \mp z \exp(-\beta p_i^2/2m)} d\mathbf{p}_i \right\}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

В итоге имеем

$$\begin{aligned} \rho_3^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \\ &= n^3 \pm n [I_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + I_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + I_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1)] + I_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Трехчастичная функция распределения удовлетворяет условию нормировки

$$\int \rho_3^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}^3 = (N(N-1)(N-2)). \quad (3.6)$$

Это соотношение нетрудно проверить, если учесть, что

$$\int I_3 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial (\ln z)^2} - \langle N \rangle \mp 3 \int I_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = \langle N^3 \rangle - 3 \langle N^2 \rangle \langle N \rangle + 2 \langle N \rangle^3 - \langle N \rangle - \\ - 3 [\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle] \quad (3.7)$$

и

$$\pm \int I_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 - \langle N \rangle.$$

§ 4. Приближение цепочечных диаграмм

Вычислим функцию $b_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в приближении низшего порядка по параметру взаимодействия e^2 . Удобно рассмотреть процесс, составленный из следующих событий в соответствии с соотношением (10.7.10) (фиг. 11.2): 1) некоторая частица переходит из (\mathbf{r}_1, β_1) в (\mathbf{r}', β_2) , 2) в точке \mathbf{r}' она взаимодействует с другой частицей, расположенной в точке \mathbf{r}_2 , и 3) возвращается из (\mathbf{r}', β_2) назад в $(\mathbf{r}_1, \beta + \beta_1) = (\mathbf{r}_1, \beta_1)$, замыкая цикл параметра β .

Эти три этапа выражаются произведением соответствующих пропагаторов и потенциала взаимодействия:

$$K_0(\mathbf{r}_1, \beta + \beta_1; \mathbf{r}', \beta_2) \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'|) K_0(\mathbf{r}'\beta_2, \mathbf{r}_1\beta_1). \quad (4.1)$$

Интегрируя это выражение по всем промежуточным координатам \mathbf{r}' , приходим к формуле (10.7.11):

$$F_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \beta_2 - \beta_1) = \frac{1}{\hbar^3} \int G_1(\mathbf{q}; \beta_2 - \beta_1) u(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/\hbar} d\mathbf{q}, \quad (4.2)$$

где G_1 определяется соотношением (10.7.10).

Как и прежде, F_1 можно разложить в ряд Фурье по переменной $\beta_2 - \beta_1$, имеющей период β . Получаем

$$F_1(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1; \beta_2 - \beta_1) = -\frac{1}{\beta \hbar^3} \sum_j \int d\mathbf{q} u(\mathbf{q}) \lambda_j(\mathbf{q}) \times \\ \times \exp\left[\frac{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{2\pi i (\beta_2 - \beta_1) j}{\beta}\right], \quad (4.3)$$

где

$$\lambda_j(\mathbf{q}) = \frac{z}{\lambda^3} \int \exp\left[-\frac{q^2 \alpha (\beta - \alpha)}{2m\beta}\right] \exp\left(\frac{2\pi i \alpha j}{\beta}\right) d\alpha, \quad (4.4)$$

$$= \frac{z}{\lambda^3} \beta \left[1 + \frac{q^2 \beta}{2\pi^2 j^2 2m} - \frac{12q^4 \beta^2}{(2\pi j)^4 (2m)^2} + \dots\right] \quad (j \neq 0); \quad (4.5)$$

здесь λ — снова длина тепловой волны де Бройля.

Процесс, который приводит к результату (4.3), может быть повторен дважды. Соответствующий пропагатор имеет вид

$$F_2(\mathbf{r}_3\beta_3; \mathbf{r}_1\beta_1) = \frac{1}{\beta\hbar^3} \sum_j \int d\mathbf{q} u^2(q) \lambda_j^2(q) \times \\ \times \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)\right] \exp\left[\frac{2\pi i (\beta_3 - \beta_1) j}{\beta}\right]. \quad (4.6)$$

Повторное использование этого процесса дает пропагатор для цепочек с l звеньями:

$$F_l(\mathbf{r}_2\beta_2; \mathbf{r}_1\beta_1) = \frac{1}{\beta\hbar^3} \sum_j \int d\mathbf{q} [-u(q)]^{l-1} \lambda_j^l(q) \times \\ \times \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\right] \exp\left[\frac{2\pi i (\beta_2 - \beta_1) j}{\beta}\right], \quad (4.7)$$

где l означает полное число 1-торонов.

Суммируя произведение в (4.7) по всем l , получаем

$$\rho_2(r) - n^2 = \mp I_2(r) - \frac{1}{\beta\hbar^3} \sum_j \frac{u(q) \lambda_j^2}{1 + \lambda_j u(q)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{q}. \quad (4.8)$$

Парная функция распределения, заданная этой формулой, построена на основе цепочечных диаграмм. Вклад цепочечных диаграмм важен тем, что в нем отражены коллективные эффекты взаимодействия частиц.

Выражение (4.8) применимо также к простой цепочке торонных диаграмм, если λ_j означают собственные значения не функции G_1 , а функции $G(q, \alpha)$ [см. (10.8.1)]. Если принять во внимание диаграммы с перестановками, обусловленными законами квантовой статистики, или если интересующие нас расстояния малы, то следует включить в рассмотрение диаграммы с перестановками частиц 1 и 2 (фиг. 11.3). Действительно, как можно показать, при учете таких диаграмм парная функция распределения для фермионов обращается в нуль при $r = 0$, если спины частиц одинаковы. Приближение, основанное на цепочечных диаграммах, дает следующий результат [2]:

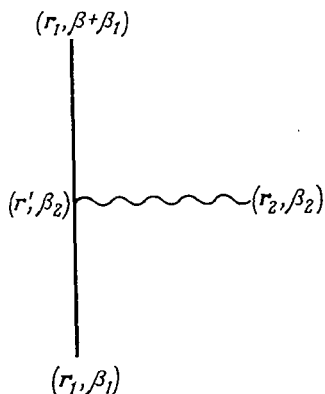
$$\rho_2(r) - n^2 = \mp I_2(r) - \frac{1}{\beta\hbar^3} \sum_j \int \frac{u(q)}{1 + \lambda_j u(q)} \times \\ \times [\lambda_j^2 \mp \lambda_j^2(q, r)] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/\hbar} d\mathbf{q}, \quad (4.9)$$

где

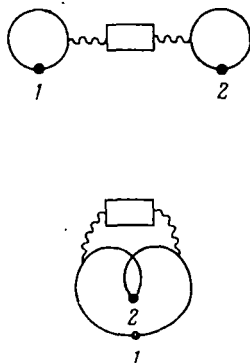
$$\lambda_j(q, r) = \frac{1}{\hbar^3} \int \int f^{(0)}(p) [1 \mp f^{(0)}(\mathbf{p} + \mathbf{q})] \times \\ \times \exp\left[\frac{\alpha [p^2 - (\mathbf{p} + \mathbf{q})^2]}{2m}\right] \exp\left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar} + \frac{2\pi i \alpha j}{\beta}\right) d\alpha dp. \quad (4.10)$$

В правых частях соотношений (4.9) и (4.10) верхние и нижние знаки отвечают соответственно фермионам и бозонам. Для фер-

мионов используется распределение Ферми $f^{(0)}$ и собственные значения, определенные выражением (10.8.6) [ср. соотношение (6.5) настоящей главы]. Функция $I_2(r)$ определяется выражением (3.2). Выражение (4.9) получается при рассмотрении следующих процессов: а) частица с импульсом $\mathbf{p}_1 + \mathbf{q}$ распространяется из точки $(\mathbf{r}_1, 0)$, а затем, потеряв импульс \mathbf{q} , движется, имея импульс \mathbf{p}_1 ;



Фиг. 11.2. Процесс, отвечающий функции G_1 .



Фиг. 11.3. Классические (вверху) и квантовые (внизу) цепочечные диаграммы.

б) частица с импульсом \mathbf{p}_2 распространяется из точки $(\mathbf{r}_2, 0)$, а затем, получив импульс \mathbf{q} , движется, имея импульс $\mathbf{p}_2 + \mathbf{q}$.

Если первый процесс соответствует переходу из $(\mathbf{r}_1, 0)$ в (\mathbf{r}_1, β) , а второй — переходу из $(\mathbf{r}_2, 0)$ в (\mathbf{r}_2, β) , то такая комбинация дает первый член в квадратных скобках (4.9). Если эти процессы соответствуют переходам $(\mathbf{r}_1, 0) \rightarrow (\mathbf{r}_2, \beta)$ и $(\mathbf{r}_2, 0) \rightarrow (\mathbf{r}_1, \beta)$, то мы заменим переменную импульса $\mathbf{p}_2 + \mathbf{q}$ частицы 2 на $-\mathbf{p}_2$. Вследствие этого преобразования фазовый множитель приобретает вид $\exp[i(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} / \hbar]$ и мы получаем второй множитель в скобках выражения (4.9).

Выражение (4.9) представляет результат, основанный на учете диаграмм с одним эффективным взаимодействием. Его можно обобщить на случай с большим числом взаимодействий. Например, вычислялась парная функция распределения в приближении кольцевых диаграмм [2].

§ 5. Классический электронный газ

Используя приближение цепочечных диаграмм, можно показать что парная функция распределения классического электронного газа определяется через известный экранированный потенциал

Дебая. Для этого нужно лишь подставить в (4.8) собственные значения для бoльцмановских частиц, определенные выражением (10.7.18). Во-первых, отметим, что при высоких температурах справедливо следующее приближение:

$$\lambda_j = \frac{z}{\lambda^3} \beta \delta_{j,0} = n \beta \delta_{j,0}, \quad (5.1)$$

где n — плотность числа частиц и δ — дельта-функция Кронекера. Фурье-образ кулоновского потенциала определяется выражением (10.7.2):

$$u(q) = \hbar^2 \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (5.2)$$

Подставляя (5.1) и (5.2) в (4.8), получаем

$$\rho_2(r) - n^2 = -\frac{z\kappa^2}{\lambda^3 \hbar^3} \int \frac{1}{q^2 + \kappa^2} e^{iq \cdot (r_2 - r_1)/\hbar} d\mathbf{q}, \quad (5.3)$$

где κ^{-1} — дебаевский радиус

$$\kappa = \left(\frac{4\pi n e^2}{kT} \right)^{1/2}. \quad (5.4)$$

Интегрирование по \mathbf{q} в (5.3) дает

$$\rho_2(r) = n^2 - \frac{n\kappa^2 e^{-\kappa r}}{4\pi r}. \quad (5.5)$$

Отсюда мы делаем вывод, что полный вклад классических диаграмм в виде цепочек, соединяющих точки 1 и 2, можно представить через эффективный потенциал взаимодействия $(e^2/r) \exp(-\kappa r)$. Поучительно записать выражение (5.5) в следующей приведенной форме:

$$\frac{\rho_2(r)}{n^2} - 1 = g(r) = -\varepsilon \frac{e^{-x}}{x}, \quad (5.6)$$

где $g(r)$ — корреляционная функция, параметр ε называется плазменным параметром и x — приведенное расстояние; ε и x определяются следующим образом:

$$\varepsilon = \beta e^2 \kappa, \quad x = \kappa r. \quad (5.7)$$

Отметим, что парная функция распределения в приведенной форме (5.6) вычислялась с точностью до первого порядка по ε . Следовательно, выражение (5.6) можно назвать функцией распределения Дебая — Хюккеля первого порядка [2].

Для классического электронного газа параметр ε мал. Например, при $n \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $T \sim 10^4 \text{ К}$ он имеет порядок 10^{-2} .

Правая часть соотношения (5.6) расходится при $x = 0$. В действительности это соотношение справедливо только на больших расстояниях. На малых расстояниях, как очевидно из соотноше-

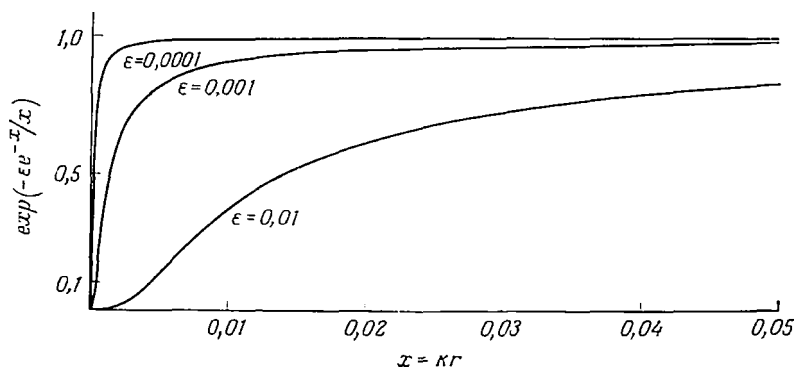
ния (4.9), важную роль играют диаграммы с перестановками, т. е. расходимость можно устранить при учете квантовых эффектов. Расходимость на коротких расстояниях можно устранить даже в классическом приближении, если учесть бесконечное число эффективных цепочек, связывающих 1 и 2. Вспоминая, что одна такая цепочка соответствует экранированному потенциалу, а l эффективных линий имеют множитель вырождения $1/l!$, приходим к формуле

$$\rho_2(r) = n^2 e^{-\Psi(r)/kT}, \quad (5.8)$$

где

$$\Psi(r) = \frac{e^2 e^{-\kappa r}}{r}$$

— потенциал Дебая — Хюккеля. Результат (5.8) для $\rho_2(r)$ называется «арбузным» приближением, так как диаграммы с большим



Фиг. 11.4. Парная функция распределения, полученная с помощью цепочечных диаграмм («арбузное» приближение).

По оси абсцисс отложены приведенные расстояния κr .

числом цепочек взаимодействия напоминают арбуз¹⁾. В точке $r = 0$ это приближение сходится (фиг. 11.4).

Прежде чем исследовать функцию распределения Дебая — Хюккеля (5.8), построим ее графики для нескольких значений плазменного параметра ϵ . Легко видеть, что кривые тем быстрее стремятся к асимптотическому значению, равному единице, чем меньше плазменный параметр. Корреляции частиц исчезают, когда расстояние r становится порядка κ^{-1} . Таким образом, на практике ϵ является удобным параметром, характеризующим эффективность корреляций частиц в классической плазме.

¹⁾ См. фиг. 11.7. Формула (5.8) была впервые выведена С. В. Тябликовым и В. В. Толмачевым [12] методом И. Н. Боголюбова. — Прим. ред.

Выражение (5.8) содержит поправки к функции распределения Дебая — Хюккеля первого порядка. Когда в $\rho_2(r)$ используются члены высших порядков по ϵ , возникает необходимость весьма тщательного исследования результатов. В самом деле, выражение (5.8) не является точным уже во втором порядке по ϵ , так как вклад того же порядка дают и некоторые другие (не цепочечные) диаграммы. Кроме того, при включении членов высших порядков по ϵ обычно возникает необходимость в учете квантовых эффектов, так как $\lambda\kappa$ — длина волны де Бройля для электронов, измеренная в единицах κ^{-1} , — пропорциональна β в отличие от величины $\epsilon \approx \beta^{3/2}$.

Поэтому вопрос об уточнении функции распределения Дебая — Хюккеля далеко не прост. В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением классического случая и более систематически исследуем отобранные нами диаграммы, чтобы получить более точные результаты.

Вообще вклад связанных диаграмм в $\rho_2(r)$ можно вычислить согласно следующим правилам [3]: 1) каждая цепочка диаграмм приводит к множителю ϵ/κ^3 ; 2) каждое звено такой цепочки дает множитель n ; 3) каждая независимая импульсная переменная, представляющая взаимодействие, вносит множитель κ^3 .

Так как последовательное соединение цепочечных диаграмм образует цепочечные диаграммы того же класса, то поправки к распределению Дебая — Хюккеля возникнут только за счет диаграмм, имеющих по крайней мере одно звено с тремя линиями взаимодействия. На фиг. 11.5 показаны две простейшие диаграммы такого типа, встречающиеся в нашем анализе. Заметим, что обе диаграммы имеют по две независимые импульсные переменные q и q' . Применяя вышеприведенные правила, легко показать, что обе диаграммы вносят в корреляционную функцию вклады порядка ϵ^2 , имеющие следующий вид [3, 4]:

$$g^{(I)}(r) = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{\kappa}{2\pi}\right)^6 \int \frac{\exp[i(s-s') \cdot x] ds ds'}{(1+s^2)(1+s'^2)[1+(s-s')^2]} =$$

$$= -\frac{\epsilon^2}{2\pi^2} \int \frac{1}{1+q^2} \frac{\arctg(q/2)}{q} e^{iq \cdot x} dq \quad (x = \kappa r), \quad (5.9)$$

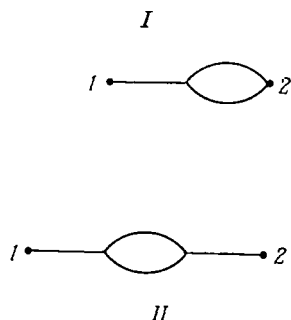
$$g^{(II)}(r) = \frac{1}{2n^2} \left(\frac{\kappa}{2\pi}\right)^6 \int \frac{\exp[i(s-s') \cdot x] ds ds'}{(1+s^2)(1+s'^2)[1+(s-s')^2][1+(s'-s)^2]} =$$

$$= \frac{\epsilon^2}{4\pi^2} \int \frac{1}{(1+q^2)^2} \frac{\arctg(q/2)}{q} e^{iq \cdot x} dq. \quad (5.10)$$

Во вторых равенствах в правых частях этих выражений мы перешли к новым переменным согласно соотношениям $Q + (q/2) = s$ и $Q - (q/2) = s'$ и выполнили интегрирование по Q .

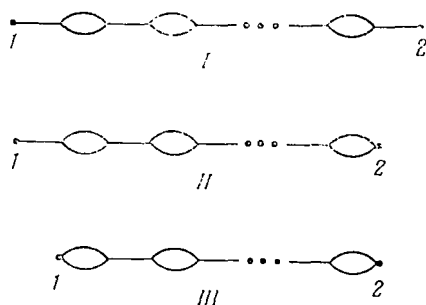
Диаграммы, представленные на фиг. 11.5, могут быть использованы в качестве блоков для построения сложных цепочек,

изображенных на фиг. 11.6. Цель построения таких цепочек — учет коллективного взаимодействия электронов, определяющего



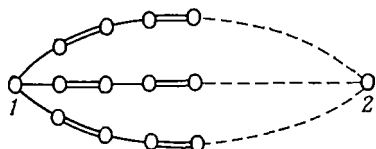
Фиг. 11.5. Классические диаграммы порядка ε^2 .

Каждая сплошная линия представляет линию эффективного взаимодействия.



Фиг. 11.6. Составные цепочечные диаграммы.

поведение корреляционных функций на больших расстояниях. Можно показать, что цепочки типа III имеют более высокий поряд-



Фиг. 11.7. Составные диаграммы «арбузного» типа.

док по сравнению с первыми двумя, для которых находим

$$g_c^{(I)}(x) = -\frac{\varepsilon}{ix\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{iqx} q \left(q^2 + 1 + \frac{\varepsilon}{2q} \operatorname{arctg} \frac{q}{2} \right)^{-1} =$$

$$= -\frac{\varepsilon}{x} e^{-\omega x} \left[1 + \varepsilon \left(-\frac{\ln 3}{8} + \frac{1}{6} \right) \right] + O(e^{-2x}) \quad (5.11)$$

и

$$g_c^{(II)}(x) = -\frac{\varepsilon^2}{2} \frac{(\ln 3) \exp(-\omega x)}{x} + O(e^{2x}). \quad (5.12)$$

Таким образом, складывая эти два выражения, получаем

$$g_c(x) = -\frac{\varepsilon}{x} e^{-\omega x} \left[1 + \varepsilon \left(\frac{3 \ln 3}{8} + \frac{1}{6} \right) + O(\varepsilon^2) \right]; \quad (5.13)$$

здесь

$$\omega = 1 + \frac{\ln 3}{8} \varepsilon + O(\varepsilon^2). \quad (5.14)$$

Выражение (5.13) дает первую поправку к функции распределения Дебая. Наконец, используя эти сложные цепочки, можно построить «арбузные» диаграммы и получить формулу (фиг. 11.7)

$$g(x) = \exp \left[-A(\varepsilon) \frac{e^{-B(\varepsilon)}}{x} \right] - 1, \quad (5.15)$$

уточняющую выражение (5.8). При желании читатель может попытаться найти обе постоянные A и B самостоятельно.

§ 6[†]. Заряженные фермионы

В настоящем параграфе мы рассмотрим вырожденную систему из заряженных фермионов и изучим для нее эффекты экранирования при низких температурах. Собственные значения λ_j даются выражением

$$\begin{aligned} \lambda_j(q) &= \frac{1}{h^3} \int dp f^{(0)}(p) [1 - f^{(0)}(\mathbf{p} + \mathbf{q})] \times \\ &\times \int_0^\beta \exp \frac{\alpha [p^2 - (\mathbf{p} + \mathbf{q})^2]}{2m} \exp \left(\frac{2\pi i \alpha j}{\beta} \right) d\alpha, \end{aligned} \quad (6.1)$$

где $f^{(0)}(p)$ — распределение Ферми. При низких температурах оно имеет вид

$$f^{(0)}(p) = \begin{cases} 0, & p > p_0, \\ 1, & p < p_0, \end{cases} \quad (6.2)$$

где

$$p_0 = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (6.3)$$

Удобно воспользоваться приведенными переменными s , x и y :

$$s = \frac{q}{p_0}, \quad x = \frac{p_0 r}{\hbar}, \quad y = \frac{4\pi p_0 j}{\beta p_0^3}. \quad (6.4)$$

Напомним, что значение λ_j как функция s и y определяется выражением (10.8.9):

$$\lambda(s, y) = \frac{2m}{\hbar^3} \frac{p_0}{8\pi^2} F(s; y), \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} F(s, y) &= 1 - \frac{1}{8} \left(s - \frac{4}{s} - \frac{y^2}{s^3} \right) \ln \left| \frac{(s^2 + 2s)^2 + y^2}{(s^2 - 2s)^2 + y^2} \right| - \\ &- \frac{y}{2s} \left[\operatorname{arctg} \frac{s^2 + 2s}{y} - \operatorname{arctg} \frac{s^2 - 2s}{y} \right]. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Для электронов со спином выписанное выражение для собственных значений следует умножить на 2. При низких температурах можно заменить в (4.8) суммирование по j интегрированием по y

и получить соотношение

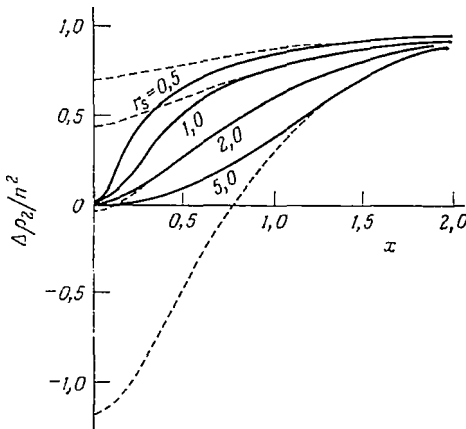
$$\frac{\Delta\rho_2(r)}{n^2} - 1 = -\frac{3r_s}{2\pi^2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{x} \int_0^\infty \int_0^\infty dy ds \frac{sF^2(s, y) \sin sx}{s^2 + s_0^2 F(s, y)}, \quad (6.7)$$

где

$$s_0 = \left(\frac{2\hbar}{a_0 p_0 \pi}\right)^{1/2} = \frac{\hbar \mu_0}{2^{1/2} p_0}, \quad r_s = \left(\frac{4\pi}{3} a_0^3 n\right)^{-1/3}, \quad \mu_0^2 = \frac{4p_0}{a_0 \hbar}; \quad (6.8)$$

величина μ_0 называется константой экранирования Томаса — Ферми, $\Delta\rho_2 = \rho_2(r) + I_2(r)$, где $I_2(r)$ определяется выражением (3.2). Здесь a_0 — борковский радиус.

На фиг. 11.8 схематически изображены парные функции распределения фермионов (4.9) для нескольких значений r_s при 0 К



Фиг. 11.8. Зависимость парной функции распределения $\Delta\rho_2(r)/n^2$ от приведенного расстояния $x = r_0 r/\hbar$ для вырожденного электронного газа. Пунктирные кривые соответствуют выражению (6.7).

с поправками, учитывающими перестановки. Пунктирные кривые представляют вклад цепочечных диаграмм (6.7) [2, 4, 5]. С увеличением плотности возрастает величина r_s^{-1} , а также кинетическая энергия частиц [см. (6.3)]. В таком случае роль кулоновского взаимодействия уменьшается. Этим объясняется тот факт, что вблизи начала координат кривые с малыми значениями r_s проходят выше. Как видно из фиг. 11.8, результаты, основанные на выражении (6.7), являются асимптотически точными на больших расстояниях.

При малых плотностях кривая, соответствующая $r_s = 5$ на фиг. 11.8, возрастает очень быстро. На расстояниях порядка $x = 2,2$ величина $\Delta\rho_2/n^2$ становится больше единицы и затем уменьшается, приближаясь к единице. Поведение парной функции распределения фермионов вблизи характеристического расстояния

$r \approx \hbar p_0^{-1}$ определяется формулой

$$\frac{\Delta \rho_2(r)}{n^2} - 1 = -\frac{\rho_0^4}{4\pi^5 a_0 n^2} \left(1 + \frac{\hbar}{3\pi \rho_0 a_0} \right) \frac{e^{-\mu r}}{r}, \quad (6.9)$$

где

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{\hbar}{6\rho_0 a_0} \right). \quad (6.10)$$

Формула (6.10) дает поправку следующего порядка по плотности к константе Томаса — Ферми точно так же, как формула (5.14) определяет поправку к константе Дебая.

§ 7[†]. Заряженные бозоны

Как мы видели выше, эффекты экранирования обусловлены кулоновскими силами отталкивания. Действительно, если заряд e равен нулю, то экранирование отсутствует. Вследствие кулоновского отталкивания обе корреляционные функции (5.6) и (6.9) отрицательны. Сравнение этих выражений показывает, что статистика Ферми не меняет характера экранировки корреляционной функции. Этот результат вполне понятен, так как обусловленное статистикой Ферми обменное взаимодействие носит характер отталкивания.

При использовании статистики Бозе следует ожидать некоторых изменений в характере экранировки корреляционных функций, поскольку при этом как бы вводится псевдопотенциал с притяжением. Рассмотрим в качестве типичного примера случай заряженных бозонов [4, 5].

Собственные значения λ_j для вырожденных бозонов определяются выражением (10.8.17):

$$\lambda_j(q) = 4mn \left[q^2 + \left(\frac{4\pi jm}{\beta q^2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (7.1)$$

где n — плотность числа частиц. Предположим, что частицы взаимодействуют друг с другом посредством кулоновских сил. Подставив (7.1) в уравнение (4.8), получим

$$\rho_2(r) - n^2 = I_2(r) - \frac{4nA^4}{(2\pi)^3 r} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_0^{\infty} dy \frac{y^3 \sin yr}{(y^4 + x^2)^2 + A^4 (y^4 + x^2)}, \quad (7.2)$$

где $x = 4\pi m j / \beta$, $y = q / \hbar$ и

$$A^4 = \frac{2m}{\hbar^2} 8\pi n e^2, \quad (7.3)$$

причем e означает заряд бозона.

Характер экранировки в этой системе можно выяснить, рассматривая поведение $\rho_2(r)$ при больших r или малых q . Отметим прежде всего, что

$$\begin{aligned} \rho_2(r) - n^2 - I_2(r) &= -\frac{2n}{(2\pi)^2 r} \int_0^\infty dy y^3 \left[\frac{1}{y^2} - \frac{1}{(y^4 + A^4)^{1/2}} \right] \sin yr = \\ &= \frac{n}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dy [y^2 - (y^4 + A^4)^{1/2}] \cos yr, \end{aligned} \quad (7.4)$$

и примем приближение

$$y^2 - (y^4 + A^4)^{1/2} \approx -\frac{2A^6}{y^4 + 2A^2 y^2 + 2A^4}. \quad (7.5)$$

Тогда [4]

$$\frac{\Delta \rho_2(r)}{n^2} - 1 = -\frac{2^{1/2} r_s^{3/4}}{3^{1/4}} e^{-vx} (\cos bx + v \sin bx),$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \rho_2(r) &= \rho_2(r) - I_2(r), \\ 2v^2 &= (2^{1/2} - 1), \quad 2b^2 = (2^{1/2} - 1), \quad x = Ar. \end{aligned}$$

Этот результат соответствует парной функции распределения при 0 К. поэтому плотность числа частиц n можно заменить плотностью в состоянии с наименьшей энергией. С другой стороны, если не устремлять β к бесконечности, мы приходим к выражению, включающему суммирование по всем собственным значениям λ_j . Характер экранировки в этом случае отличается от вышеприведенного результата. Действительно, мы получим член вида $[e^{-\tau r} \cos \tau r - 1]/r$, где $\tau = 2^{-1/2} [(4\pi m j / \beta \hbar^2)^2 + A^4]^{1/4}$.

Асимптотическая формула (7.5) описывает осцилляции. Если построить ее график как функции от x , то осцилляции оказываются не зависящими от плотности. Действительно, $[(\Delta \rho_2(r)/n^2) - 1] r_s^{-3/4}$ является универсальной функцией от x для всех плотностей.

§ 8[†]. Фононный спектр и пространственные корреляции в бозе-газе из твердых сфер

Согласно Фейнману, спектр возбуждений в жидком гелии описывается формулой

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2mS(k)}, \quad (8.1)$$

где $S(k)$ — структурный фактор, т. е. фурье-образ пространственной корреляционной функции.

Фононный спектр обнаруживается в жидком гелии в области малых k , которая соответствует большим расстояниям в коор-

диатном пространстве. Фононы представляют собой коллективные моды взаимодействий частиц. Для больших расстояний такие моды эффективно описываются посредством цепочечных диаграмм, поэтому мы попытаемся вычислить в приближении этих диаграмм парную функцию распределения бозе-газа из твердых сфер и проверим, сможем ли мы получить фононный спектр.

При низких температурах бозе-газ конденсируется. В парной функции распределения эффекты корреляции частиц проявляются наиболее сильно на коротких расстояниях, однако с приближением к температуре конденсации корреляционные эффекты распространяются на все большие расстояния.

Чтобы обойти сложности, связанные с конденсацией, рассмотрим бозе-газ из твердых сфер при очень низких температурах. Так как потенциал твердых сфер не имеет фурье-образа, воспользуемся приближенным псевдопотенциалом [6]

$$\phi(r) = \frac{\hbar^2}{2m} 8\pi a \delta(r), \quad (8.2a)$$

где a — диаметр твердой сферы и $\delta(r)$ — дельта-функция Дирака. Псевдопотенциал $\phi(r)$ имеет фурье-образ

$$u(q) = \frac{\hbar^2 8\pi a}{2m}. \quad (8.2b)$$

Для жидкого гелия диаметр a приблизительно равен $2,56 \text{ \AA}$. Удельный объем на одну молекулу, т. е. обратная плотность, имеет величину $n^{-1} = 46,2 \text{ \AA}^3$. В λ -точке ($2,18 \text{ K}$) длина тепловой волны де Бройля λ равна $5,9 \text{ \AA}$ и значения a/λ и $an^{1/3}$ меньше единицы:

$$\frac{a}{\lambda} = 0,43, \quad an^{1/3} = 0,71.$$

Парную функцию распределения в приближении цепочечных диаграмм получаем, подставляя в (4.8) выражения (10.8.17) и (8.2b). Суммирование по j можно заменить следующим интегрированием:

$$\sum_j \rightarrow \frac{\lambda}{2\pi^2} \int dx,$$

где $x = 2\pi^2 j/\lambda$, причем λ есть длина тепловой волны де Бройля $(\hbar^2/2\pi m k T)^{1/2}$.

Таким образом, в приближении цепочечных диаграмм функция распределения имеет вид [7—9]

$$\rho_2(r) = I_2(r) + n^2 [1 - 4\pi^{-2} \gamma^{-1} a J(r)]; \quad (8.3)$$

здесь $I_2(r)$ задается выражением (10.3.2) и $\gamma = 4\pi a n$, где n — плотность числа частиц. Выпишем определение $J(r)$:

$$J(r) = \operatorname{Re} \int \left[1 - \frac{y}{(y^2 + \gamma)^{1/2}} \right] e^{2iy \cdot r} dy, \quad (8.4)$$

здесь $y = \mathbf{q}/\hbar$ и Re означает действительную часть. Этот интеграл можно выразить через модифицированные функции Бесселя и функции Струве.

На больших расстояниях функция $I_2(r)$ пренебрежимо мала. Асимптотическое поведение $J(r)$ можно определить следующим образом. Прежде всего заметим, что

$$\begin{aligned} J(r) &= \operatorname{Re} \frac{2\pi}{ir} \int_0^\infty y \left(1 - \frac{y}{(y^2 + \gamma)^{1/2}} \right) e^{2iyr} dy = \\ &= \frac{2\pi}{r} \int_0^\gamma \frac{t^2}{(\gamma - t^2)^{1/2}} e^{-2t\gamma} dt = \\ &= \frac{2\pi\gamma}{r} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta e^{-2\gamma^{1/2} r \sin \theta} d\theta. \end{aligned} \quad (8.5)$$

Кроме того, при больших r интеграл можно приближенно записать в виде

$$J(r) = \frac{2\pi\gamma}{r} \int_0^\infty \theta^2 e^{-2\gamma^{1/2} r \theta} d\theta \sim \frac{\pi}{2\gamma^{1/2} r^4}. \quad (8.6)$$

Иными словами, парная функция распределения убывает как r^{-4} (фиг. 11.9). Такая зависимость соответствует фактору $S(k) = (\hbar/2m) k/c$, который приводит к фононному спектру

$$\varepsilon = c p, \quad (8.7)$$

где скорость звука c определяется выражением

$$c = \frac{\hbar}{m} \gamma^{1/2}. \quad (8.8)$$

Отметим, что фононный спектр исчезает при отсутствии твердых сердцевин, поскольку $\gamma = 4\pi a n$.

Парную функцию распределения можно непосредственно использовать для вычисления энергии основного состояния. Действительно, мы можем воспользоваться формулой

$$E_g = E_{\text{ид}} + \frac{1}{2} V \int_0^1 d\xi \int dr \phi(r) \rho_2(r, \xi, a), \quad (8.9)$$

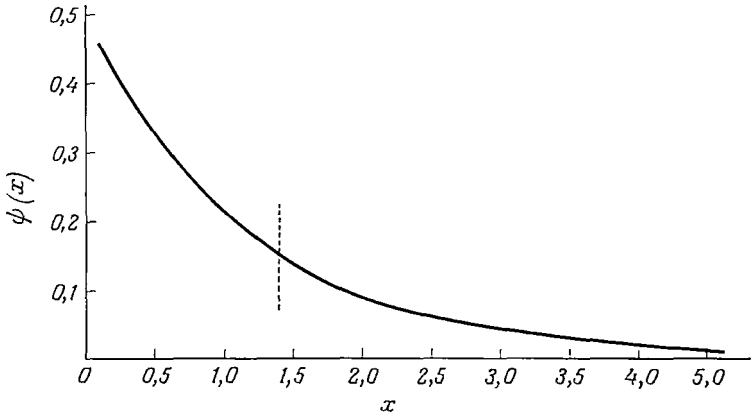
где ξ — константа взаимодействия, формально введенная для того, чтобы потенциал твердой сферы изменялся от нуля до своей действительной величины. Предполагая, что слагаемое, соответствующее идеальному газу, равно нулю, приходим к выражению

$$E_g = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 4\pi a n N - \frac{1}{2} \sum_k [k_a^2 + k^2 - k(k^2 + 2k_a^2)^{1/2}] \right\}, \quad (8.10)$$

где $k_a^2 = 8\pi a n = 2\gamma$. От суммирования можно перейти к интегрированию:

$$E_g = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 4\pi a n N + \frac{V k_a^5}{4\pi^2} \int_0^\infty dy y^2 \left[-1 - y^2 + y(y^2 + 2)^{1/2} + \frac{1}{2y^2} \right] \right\}.$$

В выражении (8.10) содержится расходимость, обусловленная использованием приближенного псевдопотенциала. Однако ее можно правильным образом устранить, добавив член $(1/2) (\hbar^2 k_a^4 / 2k^2)$.



Фиг. 11.9. Зависимость приведенной корреляционной функции бозе-газа из твердых сфер $\psi(x) = [g(r) - 1] (-4a/r)^{-1}$ от $x = 2\gamma^{1/2}r$.

При $x < 2^{1/2}$ (значение отмечено штриховой линией) кривая становится неточной, так как на малых расстояниях значительный вклад дают диаграммы с перестановками.

Выписанный интеграл включает эту поправку; в результате мы получаем

$$E_g = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi a n N \left[1 + \frac{128}{15\pi^{1/2}} (a^3 n)^{1/2} \right]. \quad (8.11)$$

Если в жидком He II при низких температурах существуют только фононные возбуждения, то именно они объясняют явление сверхтекучести. Предположим, что макроскопическое тело массой M движется со скоростью v в жидком гелии. Если при этом образуются возбуждения, движение будет замедляться. Из законов

сохранения следует

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv'^2 + \hbar\omega,$$

$$Mv = Mv' + \hbar k.$$

Эти два уравнения приводят к равенству

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{k} = \frac{(\hbar k)^2}{2M} + \omega,$$

которое определяет минимальную скорость

$$v_c = \frac{\hbar k}{2M} + \frac{\omega}{k}.$$

В пределе $M \rightarrow \infty$ эта критическая скорость равна ω/k . Если частота ω пропорциональна k , т. е. если возбуждение фононов — единственный возможный механизм передачи энергии, то скорость v_c положительна и конечна. Таким образом, если тело движется со скоростью меньшей, чем v_c , то диссипации энергии не будет. Отметим, что если $\omega \sim k^2$, то $v_c = 0$.

Вышеизложенные рассуждения справедливы только для 0 К. При конечных температурах следует принять во внимание неупругое рассеяние фононов на движущемся теле. В реальном He II критическая скорость намного меньше величины, предсказанной теорией, что указывает на возможность возбуждения других низколежащих уровней энергии.

§ 9[†]. Ферми-газ из твердых сфер

Вопреки некоторым преждевременным прогнозам в 1948 г. Сидриаку, Грилли и Хеммелю в Лос-Аламосе удалось, наконец, перевести газообразный He³ в жидкое состояние. С тех пор значительные усилия были затрачены на то, чтобы изучить его термодинамические свойства. В случае успеха этих исследований можно было бы: а) осуществить независимую проверку зоммерфельдовской теории электронной теплоемкости металлов (фиг. 4.12), б) получить независимое подтверждение серьезной роли статистики в λ -переходе в жидком He⁴, а также в) убедиться в существовании вполне возможных «куперовских пар», аналогичных электронным парам в сверхпроводнике.

Вначале возможности эксперимента были весьма ограничены, так как получить He³ было трудно. Затем оказалось, что посредством ядерных реакций нейтронов с атомами лития и β -распада продукта этой реакции — трития можно получить достаточное количество He³.

С тех пор в экспериментах с жидким He³ был достигнут значительный прогресс. Около 1954 г. самая низкая температура, кото-

рую можно было получить, составляла приблизительно 1 К. Через пять лет она снизилась до 0,1 К, а сейчас ее удалось довести до нескольких миллиградусов.

Частицы He^3 подчиняются статистике Ферми, но во всех прочих отношениях они подобны частицам He^4 . Поэтому будем исследовать свойства ферми-газа из твердых сфер методом, аналогичным использованному в предыдущем параграфе.

Пространственная корреляционная функция идеального ферми-газа была определена выражением (2.3). Если частицы обладают спином, эта функция записывается в виде [10]

$$\rho_2^{(0)}(r) - n^2 = -(2J + 1) \lambda^{-6} G_{3/2}^2(z, r), \quad (9.1)$$

где J — величина спина и

$$G_{3/2}(z, r) = \frac{\lambda^3}{h^3} \int \frac{\exp(ip \cdot r / \hbar)}{z^{-1} \exp(\beta p^2 / 2m) + 1} dp$$

в соответствии с (2.9).

Вычисление парной корреляционной функции удобно провести в пространстве импульсов. Можно показать, что по аналогии с (4.8)

$$\Delta \rho_2(r) - n^2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int N(y) e^{2iy \cdot r} dy, \quad (9.2)$$

где $N(y)$ определяется соотношением

$$N(y) = \sum_{l=2}^{\infty} \frac{z^l u_l(y)}{(l-2)!}; \quad (9.3)$$

здесь z — абсолютная активность, $y = q/\hbar$, и величина $u_l(y)$, представляющая вклад связанных диаграмм, получается из введенной в гл. 6, § 8, функции $U_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_l)$ интегрированием по всем координатам, кроме относительных координат $(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ — аргумента корреляционной функции.

В приближении первого порядка по диаметру a твердой сферы в нашем рассмотрении появляются диаграммы двух типов: одни с перестановкой основных частиц 1 и 2 и другие без нее. Припишем диаграммам первого типа индекс B , а второго — индекс A .

Для диаграмм типа A находим

$$N_A(y) = 8a (4\pi)^3 J (2J + 1) G_{3/2}(z) \lambda^{-4} \times \\ \times \sum_{n_i} \frac{(-z)^{n_1 + n_2 + n_3}}{(n_1 + n_2 + n_3)^{3/2}} \exp \left[-\frac{4n_2(n_1 + n_3)}{n_1 + n_2 + n_3} \frac{\beta q^2}{2m} \right],$$

где λ — длина тепловой волны де Бройля и

$$G_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{h^3} \int \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta q^2 / 2m) + 1} dq = - \sum \frac{(-z)^l}{l^{3/2}}. \quad (9.4)$$

Вводя также

$$G_{1/2}(z) = \frac{\partial G_{3/2}(z)}{\partial \ln z} = - \sum_l \frac{(-z)^l}{l^{1/2}}, \quad (9.5)$$

получаем вклад в $\rho_2(r)$ от диаграмм типа *A*:

$$\rho_2^{(A)}(r) = \frac{8aJ(2J+1)}{\lambda^7} G_{3/2}(z) G_{3/2}(z, r) G_{1/2}(z, r). \quad (9.6)$$

Функция $G_\sigma(z)$ следующим образом связана с $G_\sigma(z, r)$ (2.9):

$$G_\sigma(z) = G_\sigma(z, 0). \quad (9.7)$$

При низких температурах можно воспользоваться разложением

$$G_{3/2}(z) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} (\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^{3/2}}{6} (\ln z)^{-1/2} + O(\ln z)^{-3/2}.$$

Таким образом, в пределе $\beta \rightarrow \infty$ получаем

$$\rho_2^{(A)}(r) = \frac{2aJ(2J+1)}{3\pi^5} \frac{k_0^3}{r^4} (\sin k_0 r) (\sin k_0 r - k_0 r \cos k_0 r), \quad (9.8)$$

где $\hbar k_0$ — импульс Ферми.

Подобным образом можно установить, что вклад диаграмм типа *B* равен

$$\begin{aligned} \rho_2^{(B)}(r) = & - \frac{4aJ(2J+1)}{\lambda^7} \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{(-z)^l}{(n_1+n_2+1)^{3/2} (n_3+n_4+1)^{3/2}} \times \\ & \times \int_0^1 \frac{\exp[-\pi r^2/4\beta F(x; n_i)]}{[F(x; n_i)]^{3/2}} dx, \end{aligned} \quad (9.9)$$

где $l = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + 2$ и

$$F(x; n_i) = (n_2 + x) \left(1 - \frac{n_2 + x}{n_1 + n_2 + 1}\right) + (n_4 + x) \left(1 - \frac{n_4 + x}{n_3 + n_4 + 1}\right). \quad (9.10)$$

В пределе $\beta \rightarrow \infty$ из (9.9) получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \rho_2^{(B)}(r) = & - \frac{4aJ(2J+1)}{\lambda^6 r} G_{3/2}^2(z, r) = \\ = & - \frac{4aJ(2J+1)}{4\pi^4} \frac{1}{r^7} (\sin k_0 r - k_0 r \cos k_0 r)^2. \end{aligned} \quad (9.11)$$

На больших расстояниях функция $\rho_2^{(B)}(r)$ менее важна, чем $\rho_2^{(A)}(r)$. Таким образом, корреляции частиц ведут себя как

$$\rho_2^{(A)}(r) \sim ak_0^4 \frac{\sin 2k_0 r}{r^3}. \quad (9.12)$$

Осцилляции здесь являются следствием остроты распределения Ферми.

Простым интегрированием по z функции $N(0)$ можно получить уравнение состояния:

$$\frac{pV}{kT} = \frac{V}{(4\pi)^3} \int_0^z dz \int_0^z \frac{dz}{z^2} N(0), \quad (9.13)$$

$$= -(2J+1) G_{5/2}(z) - 2J(2J+1) \frac{a}{\lambda} [G_{3/2}(z)]^2, \quad (9.14)$$

откуда вытекает, что давление при 0 К равно

$$p_0 = \left(\frac{2J+1}{15\pi^2} - 2J(2J+1) \frac{ak_0}{9\pi^3} \right) \frac{\hbar^2 k_0^5}{2m}. \quad (9.15)$$

С другой стороны, плотность числа частиц при 0 К дается выражением

$$n_0 = \left(\frac{2J+1}{6\pi^2} - 2J(2J+1) \frac{ak_0}{3\pi^3} \right) k_0^3. \quad (9.16)$$

Таким образом, мы получаем энергию основного состояния на одну частицу [10, 11]:

$$\frac{E_g}{N} = \varepsilon_g = \frac{3}{5} \frac{p_F^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} 8\pi a n \frac{J}{2J+1}, \quad (9.17)$$

где $p_F = \hbar [6\pi^2 n / (2J+1)]^{1/3}$. Энергия основного состояния возрастает вследствие отталкивания твердых сфер. Вклад взаимодействия твердых сфер в энергию основного состояния похож на вклад такого типа для бозонов, описываемый первым членом в уравнении (8.14), однако он меньше. Например, для $J = 1/2$ эта энергия вдвое меньше, чем в случае бозонов.

С помощью (9.17) легко вычислить скорость звука. Как и в случае бозонов, представляющих собой твердые сферы, она определяется отталкиванием этих сфер. Однако из сравнения (9.17) и (8.14) видно, что в случае подобных фермионов фононы не являются единственными низколежащими возбуждениями. Этим обусловлено отсутствие сверхтекучести в ферми-газе из твердых сфер в соответствии с результатами экспериментов на жидком He^3 .

Наше исследование квантовых газов из твердых сфер в последних двух параграфах основывалось на методах теории возмущений. Представляется заманчивым пайти точное решение уравнения Шредингера для потенциала взаимодействия типа δ -функции. По-видимому, в дву- и трехмерных случаях произойдет коллапс, т. е. предельное сжатие систем, если взаимодействие представляет собой притяжение. Если взаимодействие представляет собой отталкивание, задача не имеет особого смысла, так как потенциал почти всюду равен нулю. Однако в одномерном случае задача не является тривиальной, — оказывается, она связана

с некоторыми другими задачами статистической механики. Мы не будем углубляться в детали этой довольно частной проблемы, однако отметим, что при рассмотрении этого вопроса здесь эффективно использовалось так называемое предположение Бете относительно симметрии волновой функции.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что парная функция распределения для двух идеальных фермионов с параллельными спинами имеет вид

$$\rho_2^{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{n^2}{2} - 2 \left[\frac{1}{h^3} \int \frac{z \exp(-\beta p^2/2m) \exp(ip \cdot r/\hbar) dp}{z \exp(-\beta p^2/2m) + 1} \right]^2,$$

а для случая антипараллельных спинов равна

$$\rho_2^{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{n^2}{2},$$

где плотность числа частиц n определяется выражением

$$n = \frac{2}{h^3} \int \frac{z \exp(-\beta p^2/2m)}{z \exp(-\beta p^2/2m) + 1} dp.$$

Исследовать поведение при $r = 0$ функции $\rho_2^{\uparrow\uparrow}(r)$, а также функции

$$\rho_2(r) = \rho_2^{\uparrow\uparrow}(r) + \rho_2^{\uparrow\downarrow}(r).$$

2. Для случая $T = 0$ ($\beta = \infty$) доказать соотношение

$$\rho_2^{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{n^2}{2} - 2 \left(\frac{\sin k_0 r - k_0 r \cos k_0 r}{2\pi^2 r^3} \right)^2,$$

где $k_0 = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

3. В приближении цепочечных диаграмм показать, что для фермионов

$$\rho_2^{\uparrow\uparrow}(r) = \frac{n^2}{2} - 2I_2(r) - \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{u(q) [\lambda_j^2 - \lambda_j^2(q, r)]}{1 + \lambda_{ju}(q)} e^{iq \cdot r/\hbar} dq,$$

$$\rho_2^{\uparrow\downarrow}(r) = \frac{n^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{u(q) \lambda_j^2}{1 + \lambda_{ju}(q)} e^{iq \cdot r/\hbar} dq,$$

где $\lambda_{ju}(q)$ и $\lambda_j(q, r)$ — удвоенные собственные значения (6.5) и (4.10).

4. Показать, что соотношение (10.7.20) можно записать в виде

$$p\beta - p_0\beta = \frac{1}{h^3} \int_0^1 d\xi \int_j \frac{[\lambda_{ju}(q)]^2 \xi}{1 + \lambda_{ju}(q) \xi} dq,$$

где ξ — константа взаимодействия.

5. На малых расстояниях парную функцию распределения для классических систем можно аппроксимировать формулой

$$\rho_2(r) - n^2 = -\frac{1}{h^3 \beta} \sum_j \int \lambda_j^2(q) u(q) e^{iq \cdot r/\hbar} dq.$$

Вычислить правую часть для классического электронного газа и рассмотреть поведение парной функции распределения вблизи $r = 0$.

6. Парную функцию распределения классического электронного газа для больших расстояний можно выразить формулой

$$\rho_2(r) = n^2 e^{-\phi(r)} + n w_{31}(r) + n^2 w_{42}(r),$$

учитывающей порядок ε^2 . В этом случае $\varepsilon = \beta e^2 \kappa$, $\phi_D = \varepsilon e^{-x}/x$, $x = \kappa r$ и $n^m w_s^m(r)$ означает вклад порядка ε^{s-m} , n — плотность. Показать, что w_{31} и w_{42} соответствуют диаграммам на фиг. 11.5.

7. Используя условия задачи 6, показать, что [ср. (5.9)]

$$\begin{aligned} w_{31}(r) &= \int [-\phi_D(r_{13})][-\phi_D(r_{32})]^2 dr_3 = \\ &= \frac{\varepsilon^2}{2\pi n x} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{k^2+1} \ln \frac{2+ik}{2-ik} dk = \\ &= -\frac{\varepsilon^2}{2n x} [e^{-x} \ln 3 + e^{-x} \operatorname{Ei}(-x) - e^x \operatorname{Ei}(-3x)]. \end{aligned}$$

Здесь Re означает действительную часть и $\operatorname{Ei}(-x) = -\int_x^{\infty} (e^{-y}/y) dy$.

8. Подобным образом показать, что [ср. (5.10)]

$$\begin{aligned} w_{42}(r) &= \frac{\varepsilon^2}{2n^2 x} \left[\frac{x e^{-x}}{4} \ln 3 - \frac{e^{-x}}{3} + \frac{e^{-x}}{4} \ln 3 + \frac{1}{3} e^{-2x} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x}{4} e^{-x} \operatorname{Ei}(-x) + \frac{x}{4} e^x \operatorname{Ei}(-3x) + \frac{e^{-x}}{4} \operatorname{Ei}(-x) - \frac{e^x}{4} \operatorname{Ei}(-3x) \right]. \end{aligned}$$

9†. Показать, что с точностью до членов порядка ε^2 энергия классического электронного газа равна

$$\frac{3}{2} N k T - \frac{1}{2} N k T \left[\varepsilon + \varepsilon^2 \left(\gamma - \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \ln 3\varepsilon \right) \right],$$

где $\gamma = 0,57721$ — постоянная Эйлера [использовать $\rho_2(r)$].

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Ishihara A., Progr. Theor. Phys. Suppl., 44; 1 (1969).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Fujita S.*, *Ishihara A.*, *Montroll E. W.*, Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., 44, 1018 (1958).
2. *Ishihara A.*, Phys. Rev., 172, 166 (1968).
3. *Ishihara A.*, Phys. Rev., 178, 412 (1969).
4. *Ishihara A.*, *Wadati M.*, Phys. Rev., 183, 312 (1969).
5. *Wadati M.*, *Ishihara A.*, Phys. Rev., B1, 2156 (1970).
6. *Lee T. D.*, *Huang K.*, *Yang C. N.*, Phys. Rev., 106, 1135 (1957).
7. *Ishihara A.*, *Yee D. D. H.*, Phys. Rev., 136, A618 (1964).
8. *Ishihara A.*, *Nisteruk C.*, Phys. Rev., 154, 150 (1967).
9. *Ishihara A.*, *Jepsen D. W.*, Phys. Rev., 158, 112 (1967).
10. *Ishihara A.*, *Gupta A. K.*, Phys. Rev., 160, 225 (1967).
11. *Lee T. D.*, *Yang C. N.*, Phys. Rev., 113, 1165 (1959).
- 12*. *Тябликов С. В.*, *Толмачев В. В.*, ДАН СССР, 119, 314 (1958).

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ВЫРОЖДЕННЫХ СИСТЕМАХ

В этой главе мы обсудим явления переноса в вырожденных газах, обобщая на квантовый случай классическое уравнение Больцмана. Мы будем заранее предполагать применимость уравнения Больцмана, не пытаясь проверить ее, исходя из первых принципов. При низких температурах возможность использования уравнения Больцмана, содержащего члены, зависящие от плотности, вызывает сомнение. Мы не будем касаться этих вопросов, поскольку вывод уравнения Больцмана для квантовых систем даже с учетом упрощающих предположений связан с громоздкими математическими выкладками. Более основательно вопросы необратимой статистической механики будут рассмотрены в следующей главе.

§ 1. Уравнение Улинга — Уленбека

В применении к газу, подчиняющемуся квантовой статистике, видоизмененное классическое уравнение Больцмана записывается в следующем виде [1, 2]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{X} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} &= -J(f), \\ J(f) &= \iint [ff_1(1 + \theta f')(1 + \theta f'_1) - \\ &\quad - f'f'_1(1 + \theta f)(1 + \theta f_1)] \times \\ &\quad \times gI(\vartheta, g) d\Omega d\phi. \end{aligned} \tag{1.1}$$

Интеграл столкновений в такой форме был записан Улингом и Уленбеком, в связи с чем квантовое уравнение Больцмана иногда называют *уравнением Улинга — Уленбека*. Штрихами отмечены функции скоростей после столкновений,

$$\begin{aligned} d\Omega &= \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \\ d\phi &= \left(\frac{m}{h}\right)^3 d\mathbf{v}. \end{aligned} \tag{1.2}$$

В уравнении (1.1) $I(\vartheta, g)$ есть эффективное сечение столкновения частиц со скоростями \mathbf{v} и \mathbf{v}_1 и относительной скоростью, величина которой равна g , а направление характеризуется углами (ϑ, φ) . При $\theta = 0$ интеграл столкновений сводится к классическому.

Для статистики Бозе имеем $\theta = 1$, а для статистики Ферми $\theta = -1$. Появление членов с θ связано с квантовомеханическим выражением для вероятности перехода, зависящим от числа частиц в конечном состоянии. При равновесии подынтегральное выражение в (1.1) обращается в нуль и мы получаем

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - \theta}. \quad (1.3)$$

В случае слабого отклонения системы от равновесия уравнение (1.1) можно линеаризовать, записывая f в виде

$$\begin{aligned} f &= f^{(0)}(1 + \psi), \\ \psi &= (1 + \theta f^{(0)}) \chi, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где ψ и χ считаются малыми. Временную производную в левой части уравнения (1.1) можно выразить через производные по координатам, используя уравнения движения для плотности, импульса и энергии

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{u} &= 0, \\ \rho \frac{d\mathbf{u}}{dt} &= \rho \mathbf{X} - \operatorname{grad} p, \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{p}{\rho} \right) = -\frac{2}{3} \frac{p}{\rho} \operatorname{div} \mathbf{u},$$

где \mathbf{u} — средняя скорость, p — давление и \mathbf{X} — ускорение под действием внешней силы. Имеет место следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \frac{f^{(0)2}}{z \exp(-\xi^2)} \left[\frac{\xi}{c^{1/2} T} \cdot \operatorname{grad} T \left(\xi^2 - \frac{5}{2} \frac{p}{nkT} \right) + \right. \\ \left. + \left(\xi \xi - \frac{\xi^2}{3} \mathbf{1} \right) : (\nabla \mathbf{u})^{(s)} \right] = -J_0(\chi), \end{aligned} \quad (1.6)$$

где

$$\begin{aligned} J_0(\chi) &= \int \int f^{(0)} f_1^{(0)} (1 + \theta f^{(0)'}) (1 + \theta f_1^{(0)'}) \times \\ &\times (\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1) g I(\vartheta, g) d\Omega d\phi \end{aligned} \quad (1.7)$$

и

$$(\nabla \mathbf{u})_{xy}^{(s)} = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x},$$

$$z = e^{\beta\mu},$$

$$\xi = (\mathbf{v} - \mathbf{u}) c^{1/2} = (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2}. \quad (1.8)$$

Исходя из уравнения (1.6), можно предположить, что решение уравнения Больцмана имеет следующий вид:

$$\chi = -\Lambda \cdot \operatorname{grad} \ln T - (\nabla^0 \mathbf{u})^{(s)} : \Pi, \quad (1.9)$$

причем

$$\begin{aligned} \xi f^{(0)2} \frac{\xi^2 - 5/2 (p/nkT)}{ze^{-\xi^2} c^{1/2}} &= J_0(\Lambda), \\ \frac{2(\xi\xi - 1/3\xi^2 1) f^{(0)2}}{ze^{-\xi^2}} &= J_0(\Pi). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Неизвестная векторная функция Λ связана с теплопроводностью, поскольку она вводится здесь как коэффициент при градиенте температуры. Нетрудно видеть, что неизвестный тензор Π связан с коэффициентом вязкости. Существенно, что решение χ уравнения Улинга — Уленбека, а следовательно, и f ищется в виде линейной функции градиентов температуры и скорости.

1. Теплопроводность

Заметим, что поток тепла определяется равенством

$$\mathbf{q} = \int \frac{1}{2} f m (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \mathbf{u} d\phi. \quad (1.11)$$

Можно ввести предположение о том, что поток тепла пропорционален градиенту температуры:

$$\mathbf{q} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}. \quad (1.12)$$

С помощью (1.9), (1.10) и (1.4) получаем из (1.11)

$$\frac{\mathbf{q}}{kT} - \frac{5}{2} \frac{p \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \rangle}{kT} = \frac{1}{3} [\Lambda, \Lambda] \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}, \quad (1.13)$$

где

$$[\Lambda, \Lambda] = \int \frac{f^{(0)2} \xi \cdot \Lambda}{zc^{1/2} e^{-\xi^2}} \left(\xi^2 - \frac{5}{2} \frac{p}{nkT} \right) d\phi. \quad (1.14)$$

Таким образом, теплопроводность выражается через векторную функцию Λ :

$$\kappa = \frac{k}{3} [\Lambda, \Lambda]. \quad (1.15)$$

Можно показать что это выражение всегда положительно.

2. Коэффициент вязкости

Подобным образом коэффициент вязкости получается с помощью уравнения (6.3.9):

$$\sigma_{xx} = -p + \frac{2\eta}{3} \left(2 \frac{\partial u_x}{\partial x} - \frac{\partial u_y}{\partial y} - \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \quad (1.16)$$

в виде

$$\eta = \frac{kT}{10} [\Pi, \Pi], \quad (1.17)$$

где

$$[\Pi, \Pi] = \int \frac{f^{(0)2}\Pi}{ze^{-\xi^2}} : \left(\xi\xi - \frac{\xi^2}{3} 1 \right) d\phi. \quad (1.18)$$

Так же как и в (1.14), можно показать, что величина $[\Pi, \Pi]$ всегда положительна.

Результаты (1.15) и (1.17) записаны через неизвестные функции. Определение этих функций мы обсудим в следующем параграфе.

§ 2. Кинетические коэффициенты

По смыслу уравнения Улинга — Уленбека его решение в равновесном случае должно представлять собой функцию распределения идеального квантового газа, играющую здесь такую же роль, какую функция распределения Максвелла играет в классических системах. Как и для классического уравнения Больцмана, уравнение Улинга — Уленбека может быть получено с учетом упрощающих предположений типа приближения случайных фаз и борновского приближения.

В этом параграфе мы вычислим неизвестные векторные и тензорные функции Λ и Π , фигурирующие в (1.15) и (1.17). Эти функции можно разложить по полной системе линейно независимых функций $\mathbf{h}^{(r)}$ и $\mathbf{k}^{(r)}$ ¹⁾:

$$\Lambda = \sum_{r=1}^{\infty} c_r \mathbf{h}^{(r)}, \quad \Pi = \sum_{r=1}^{\infty} c_r \mathbf{k}^{(r)}. \quad (2.1)$$

Структура соотношения (1.6) подсказывает нам следующую форму этих функций:

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^{(r)} &= \xi H_r(\xi^2), \\ \mathbf{k}^{(r)} &= \left(\xi\xi - \frac{1}{3} \xi^2 1 \right) K_r(\xi^2). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Функции $H_r(\xi^2)$ должны удовлетворять дополнительным условиям:

$$\int \psi_h f^{(0)} (1 + \theta f^{(0)}) \mathbf{h}^{(r)} d\phi = 0, \quad k = 1, \dots, 5, \quad (2.3)$$

которые соответствуют законам сохранения величин ψ_h . Здесь $\psi_1 = m$, $(\psi_2, \psi_3, \psi_4) = m\xi$, $\psi_5 = m\xi^2$. Эти функции представляют

¹⁾ Система функций $\mathbf{h}^{(r)}$ и $\mathbf{k}^{(r)}$ должна быть полной в подпространстве функций, ортогональных линейным комбинациям ψ_i , $i = 1, \dots, 5$ (см. ниже), что следует из условий разрешимости интегральных уравнений (1.10). Ортогональность понимается в смысле (2.3). Для функций $\mathbf{k}^{(r)}$ ортогональность вытекает из соображений тензорной размерности, тогда как для $\mathbf{h}^{(r)}$ достигается ортогонализацией. — *Прим. ред.*

собой решения уравнения

$$J_0(\psi) = 0. \quad (2.4)$$

Приведенным условиям, например, удовлетворяют функции

$$H_r(\xi^2) = \xi^{2r} - \frac{\Gamma(r + 5/2)}{\Gamma(5/2)} \frac{G_{r+3/2}(\beta\mu)}{G_{3/2}(\beta\mu)}, \quad (2.5)$$

где

$$G_s(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^{x+\alpha} - \theta} dx. \quad (2.6)$$

С этой функцией мы встречались раньше [см. (4.4.13)]. Для бозонов $\theta = +1$, для фермионов $\theta = -1$. Функции $K_r(\xi^2)$ можно взять в виде

$$K_r(\xi^2) = \xi^{2r-2}.$$

Чтобы продвинуться дальше, попытаемся добиться наилучшего приближения при замене бесконечного ряда в (2.1) конечным. С этой целью введем условие экстремума:

$$[\Lambda - \Lambda^{(n)}, \Lambda - \Lambda^{(n)}] = 0, \quad [\Pi - \Pi^{(n)}, \Pi - \Pi^{(n)}] = 0, \quad (2.7)$$

где $\Lambda^{(n)}$, $\Pi^{(n)}$ соответствуют рядам (2.1), оборванным на n -м члене. Здесь

$$\begin{aligned} [\Lambda, \Lambda] &= \int \frac{f^{(0)2} \xi \cdot \Lambda}{z c^{1/2} e^{-\xi^2}} \left(\xi^2 - \frac{5}{2} \frac{p}{nkT} \right) d\phi, \\ [\Pi, \Pi] &= \int \frac{f^{(0)2} \mathbf{B}}{z e^{-\xi^2}} : \left(\xi \xi - \frac{\xi^2}{3} \mathbf{1} \right) d\phi. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Таким образом мы получаем систему линейных алгебраических уравнений, которую легко решить. Например, для Λ одно из экстремальных условий можно привести к виду

$$[\mathbf{h}^{(r)}, \Lambda - \sum_{s=1}^n c_s \mathbf{h}^{(s)}] = 0, \quad (2.9)$$

или, иначе,

$$\sum_{s=1}^n c_s a_{rs} - \alpha_r = 0, \quad (2.10)$$

где

$$a_{rs} = [\mathbf{h}^{(r)}, \mathbf{h}^{(s)}], \quad \alpha_r = [\Lambda, \mathbf{h}^{(r)}]. \quad (2.11)$$

В случае вязкости эти коэффициенты заменяются следующими:

$$b_{rs} = [\mathbf{k}^{(r)}, \mathbf{k}^{(s)}], \quad \beta_r = [\Pi, \mathbf{k}^{(r)}]. \quad (2.12)$$

Через эти величины можно выразить коэффициенты c_s в (2.1) и соответственно коэффициенты теплопроводности и вязкости.

В результате получим

$$\begin{aligned} \kappa &= k \frac{A_{\alpha\alpha}}{A}, \\ \eta &= -3kT \frac{B_{\beta\beta}}{B}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где $A = |a_{rs}|$; $B = |b_{rs}|$; $A_{\alpha\alpha}$, $B_{\beta\beta}$ — определители, получаемые из A и B путем добавления строки и столбца из элементов α_r и β_r , $r = 1, 2, \dots, n$ соответственно, причем $\alpha_{n+1}, \beta_{n+1} = 0$.

§ 3. Процессы переноса в вырожденных системах

1. Ферми-газ

Применение уравнения Улигга — Уленбека к вырожденному ферми-газу было рассмотрено Томонагой [3] много лет назад. Томонага нашел, что при низких температурах вязкость и теплопроводность возрастают соответственно пропорционально T^{-2} и T^{-1} . Именно такую зависимость, обусловленную специфической резко убывающей формой распределения Ферми, мы получили в гл. 4, § 7, из элементарных соображений. Более поздние теории, основанные на методе корреляционных функций (см. гл. 13) и на рассмотрении динамики в импульсном пространстве, также подтверждают этот результат [4, 5]. Хотя между полученными результатами существуют небольшие различия, типичные выражения для теплопроводности и вязкости имеют вид

$$\kappa = \frac{7}{48} \frac{\varepsilon_0^{3/2}}{(2^{1/2}\pi)} \frac{1}{m^{1/2}} \frac{1}{T} \frac{1}{Q_1}, \quad (3.1)$$

$$\eta = \frac{4}{15} \frac{m^{1/2}\varepsilon_0^{5/2}}{(2^{1/2}\pi^3)} \frac{1}{(kT)^2} \frac{1}{Q_2}, \quad (3.2)$$

где ε_0 — энергия Ферми и Q_1 , Q_2 — эффективные сечения рассеяния.

Для модели твердых сфер эффективные сечения можно оценить непосредственно. Если мы хотим сравнить теоретические результаты для жидкого He^3 с экспериментальными данными, то диаметр твердых сфер можно принять равным $1,16 \cdot 10^{-8}$ см. Из линейной части кривой удельной теплоемкости находим, что плотность и импульс Ферми составляют соответственно приблизительно $0,082$ г/см³ и $8,28 \cdot 10^{-20}$ г·см/с. Значения кинетических коэффициентов, получающиеся при таком выборе параметров для жидкого He^3 , не слишком отличаются от экспериментальных результатов.

2. Ферми-жидкость

Обоснованность применения приведенных выше выражений (3.1) и (3.2) к жидкому He^3 представляется сомнительной даже в случае удовлетворительного согласия с экспериментом, поскольку уравнение Улпга — Уленбека относится только к разреженному газу. Поэтому Абрикосов и Халатников [6] разработали теорию процессов переноса в жидком He^3 , основанную на представлении о квазичастицах Ландау. Хотя их теория представляет несомненный интерес и приводит к температурной зависимости, соответствующей выражениям (3.1) и (3.2), мы обсудим здесь другой подход, принадлежащий Райсу [7] и основанный на рассмотрении рассеяния частиц на спиновых флуктуациях¹⁾.

Атомы He^3 обладают спином. При низких температурах жидкий He^3 почти ферромагнетик, но в нем возможны парамагнитные спиновые флуктуации. При квантовании эти флуктуации описываются магнонами. Для объяснения равновесных и неравновесных свойств жидкого He^3 можно использовать представление о рассеянии частиц на магнонах в почти ферромагнитной ферми-жидкости. В дальнейшем мы будем рассматривать столкновения «голых» фермионов с магнонами. Спины фермионов при таких столкновениях меняются на противоположные. Введем поэтому для фермионов одночастичную функцию распределения $f_s(\mathbf{k})$, где s — квантовое число, описывающее спиновое состояние: вверх или вниз. Как указывалось в гл. 8, § 11, магноны подчиняются статистике Бозе. Функция распределения магнонов с энергией $\hbar\omega$ имеет вид

$$n(\omega) = [e^{\beta\hbar\omega} - 1]^{-1}. \quad (3.3)$$

Столкновительный член в уравнении, описывающем изменение функции $f_s(\mathbf{k})$ во времени, возьмем в виде

$$[1 - f_{\uparrow}(\mathbf{k})] f_{\downarrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) [n(\omega) + 1] - f_{\uparrow}(\mathbf{k}) [1 - f_{\downarrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q})] n(\omega).$$

Такая форма соответствует случаю, когда рассматриваются лишь два следующих процесса: а) фермион с импульсом \mathbf{k} и спином вверх поглощает магон с энергией $\hbar\omega$ и импульсом \mathbf{q} и переходит в состояние с импульсом $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и спином вниз; б) процесс, обратный процессу «а».

Уравнение детального баланса для этих процессов имеет вид

$$[1 - f^{(0)}(\mathbf{k})] f^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) [n(\omega) + 1] = f^{(0)}(\mathbf{k}) [1 - f^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q})] n(\omega),$$

где величины \mathbf{k} , $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и $\hbar\omega$ должны удовлетворять законам сохранения энергии и импульса и где $f^{(0)}$ — функция распределения Ферми.

¹⁾ Возможен также формализм, не учитывающий спина (см. [19]).

Учитывая приведенную выше форму столкновительного члена, отклонение от равновесия удобно записать в следующем виде:

$$f_s(\mathbf{k}) = f^{(0)}(\mathbf{k}) - \frac{\partial f^{(0)}(\mathbf{k})}{\partial \varepsilon_k^0} \phi_s(\mathbf{k}), \quad (3.4)$$

где $\phi_s(\mathbf{k})$ — функция, подлежащая определению, и $\varepsilon_k^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ — кинетическая энергия. Функция $f^{(0)}$ в правой части не зависит от направления спина, указываемого индексом s . В (3.4) неизвестная функция выбрана в несколько иной форме, чем ранее в (1.4).

В результате приходим к уравнению

$$\frac{\partial f_{\uparrow}(\mathbf{k})}{\partial t} = - \int d\mathbf{k}' Q(\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\downarrow) [\phi_{\uparrow}(\mathbf{k}) - \phi_{\downarrow}(\mathbf{k}')], \quad (3.5)$$

где вероятность перехода $Q(\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\downarrow)$ определяется равенством

$$Q(\mathbf{k}\uparrow, \mathbf{k}'\downarrow) = \sum_q \int d\omega A_q(\omega) n(\omega) f^{(0)}(\mathbf{k}) [1 - f^{(0)}(\mathbf{k}')] \times \\ \times \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}). \quad (3.6)$$

Величина $A_q(\omega)$ в подынтегральном выражении носит название спектральной плотности магнонов.

Райс предположил, что величина $A_q(\omega)$ имеет простую форму:

$$A_q(\omega) = \begin{cases} \frac{\alpha\omega}{q}, & 0 \leq |\omega| \leq \omega_q, \\ 0, & |\omega| > \omega_q, \end{cases} \quad (3.7)$$

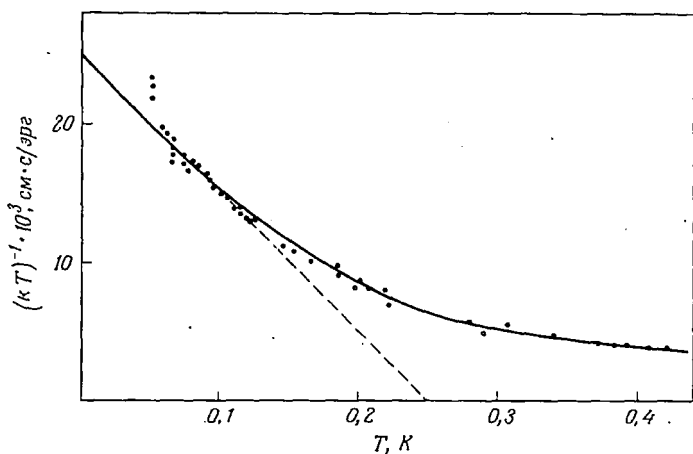
где α — постоянная, значение которой нужно выбрать, и ω_q — обрезающий параметр. Используя эти две постоянные, Райс получил следующее выражение для теплопроводности:

$$\kappa^{-1} = aT - bT^2 + O(T^4), \quad (3.8)$$

где a и b — некоторые новые постоянные.

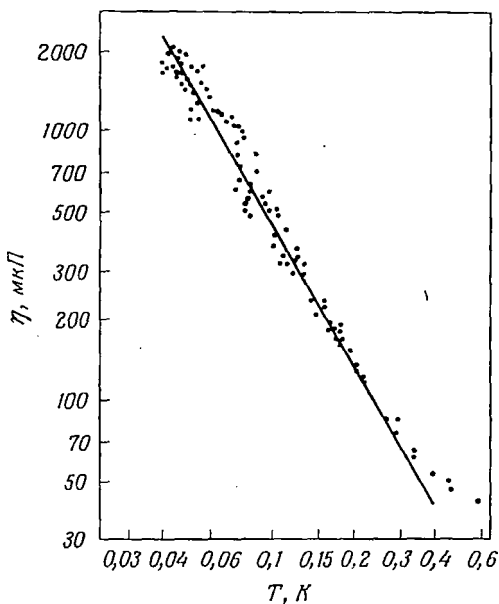
В первом приближении (3.8) приводит к такой же температурной зависимости для теплопроводности, как и (3.1). Однако с повышением температуры второй член и члены более высокого порядка в (3.8) обуславливают отклонение от поведения ферми-жидкости. Теоретическая зависимость величины $(\kappa T)^{-1}$ от температуры [7] изображена сплошной кривой на фиг. 12.1, где для сравнения нанесены также экспериментальные данные Андерсона и др. [8, 9]. Пунктирная линия представляет собой продолжение прямой, проведенной через точки, расположенные в окрестности 0,1 К. В системе СГС постоянные имеют следующие значения: $a = 2,87$ см·с/эрг и $b = 18 \cdot 10^{-2}$ см·с/эрг·К.

На фиг. 12.2 приведена вязкость жидкого He³ по данным Бетца и Уилкса [10]. Нетрудно видеть, что зависимость T^{-2} остается справедливой вплоть до самых низких температур порядка 0,04 К.



Фиг. 12.1. Температурная зависимость теплопроводности κ жидкого He^3 при давлении 7—10 см рт. ст.

Точками изображены экспериментальные данные Андерсона и др. [8, 9], сплошная кривая соответствует соотношению (3.8).



Фиг. 12.2. Температурная зависимость вязкости жидкого He^3 . (По Беттцу и Уилксу [10].)

Ниже 0,07 К экспериментальные данные описываются эмпирической формулой

$$\eta = (3,8 \pm 0,6) T^{-2} \text{ мкП.}$$

Однако другие исследователи указывают более низкие значения вязкости; например, Абель и др. [11] приводят зависимость вида $2,3 \cdot T^{-2}$ мкП. Таким образом, экспериментальная закономерность хотя и ясна в общих чертах, еще не совсем определена в деталях. Теорию также еще нельзя считать окончательной, поскольку несколько различных теоретических подходов приводят к одинаковой температурной зависимости. Как теория ферми-жидкости, так и теория ферми-газа могут также привести к поправочным членам, хотя подробные вычисления не проводились.

3. Бозе-газ

Вырожденный бозе-газ можно рассматривать как смесь частиц двух сортов: частиц, находящихся в основном состоянии, и частиц в возбужденных состояниях. Пусть n_0 — число частиц первого типа, а число остальных частиц равно n_1 . Столкновения возбужденных частиц следует отличать от столкновений с участием невозбужденных частиц. Предположим, что сталкиваются две возбужденные частицы. После столкновения они могут все еще находиться в возбужденных состояниях. Средняя длина свободного пробега, соответствующая этому типу столкновений, определяется плотностью числа частиц n_1 . Если же одна из частиц попадает в состояние с нулевой энергией, то средняя длина свободного пробега должна зависеть от n_0 и n_1 . То же самое можно сказать и об обратных столкновениях, в которых возбужденная частица сталкивается с частицей с нулевой энергией, причем после столкновения обе частицы оказываются в возбужденных состояниях.

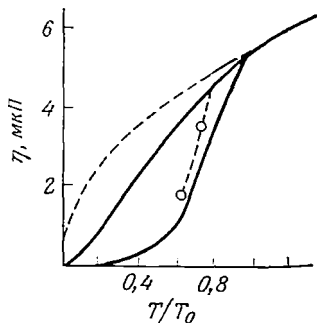
Будем считать, что перенос импульса и энергии может осуществляться только возбужденными частицами. В соответствии с этим только такие частицы вносят вклад в процессы переноса. Если принять модель твердых сфер, то кинетические коэффициенты можно получить в явном виде. Например, коэффициент вязкости описывается выражением [12]

$$\eta = \frac{5G_{3/2}^2}{8a^2} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{n_1}{16n_1 + G_{3/2}n_0}, \quad (3.9)$$

где a — диаметр твердых сфер, функции $G_s = G_s(1)$ определяются выражением (2.6) и m — масса частиц.

Выражение (3.9) не содержит каких-либо подгоночных параметров. Из него видно, что из-за наличия частиц с нулевой энергией вязкость уменьшается с понижением температуры. В нем $G_{3/2} = 2,612$ и $n_0 + n_1 = n$ есть плотность числа частиц. На фиг. 12.3 зависимость (3.9) представлена графически. Диаметр

твердых сфер и масса взяты равными соответственно $2,10 \cdot 10^{-8}$ см и $3,2998 \cdot 10^{-24}$ г. Верхняя сплошная кривая соответствует $n_1/n = (T/T_0)^{3/2}$, а нижняя $n_1/n = (T/T_0)^{5,5}$, где T_0 — температура конденсации. Верхней пунктирной линией изображена вязкость того же газа в отсутствие конденсации. Светлые кружки представляют собой экспериментальные данные для He II. Эти данные приведены лишь для сопоставления порядка величины, а не для



Фиг. 12.3. Вязкость бозе-газа из твердых сфер.

T_0 — температура, при которой происходит конденсация Бозе — Эйнштейна. Для сравнения нижней пунктирной кривой изображена вязкость He II.

количественного сравнения. Действительно, при конденсации применение уравнения Улинга — Уленбека становится затруднительным. Вязкость жидкого гелия исследовалась также на основе понятия элементарных возбуждений.

§ 4. Фонон-фононное рассеяние

Странные свойства жидкого He II, как показал Ландау в 1941 г., тесно связаны с энергетическим спектром, который при малых импульсах подобен спектру фононов, а при больших — спектру частиц (ротонов). Так как спектры фононов и ротонов связаны друг с другом, то при больших энергиях нужно добавить нелинейный член. Ландау и Халатников ввели следующий спектр:

$$\epsilon = cr(1 - \gamma r^2), \quad (4.1)$$

где γ — подбираемый параметр. Членами более высокого порядка в (4.1) Ландау и Халатников пренебрегли. С кубическим членом в гамильтониане связаны процессы фонон-фононного рассеяния, с помощью которых были объяснены процессы переноса в He II при низких температурах ¹⁾.

В соответствии с (4.1) разобьем энергию гидродинамического движения жидкости (гамильтониан) на гармоническую (фононную) часть и возмущение [13]. Полный гамильтониан системы выражает-

¹⁾ См. [20]. — Прим. ред.

ся объемным интегралом:

$$H = \int \left[\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \rho \mathbf{v} + \varepsilon(\rho) \right] d\mathbf{r}, \quad (4.2)$$

где ρ — плотность, которой определяется скорость звука. Так как мы имеем дело с квантовой жидкостью, то \mathbf{v} следует рассматривать как оператор. С оператором \mathbf{v} сопряжен оператор плотности. Введем условие квантования:

$$\rho(\mathbf{r}_1) \mathbf{v}(\mathbf{r}_2) - \mathbf{v}(\mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1) = \frac{\hbar}{i} \nabla \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (4.3)$$

Удобно представить $\rho(\mathbf{r})$ и $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ в виде рядов Фурье и перейти к рассмотрению в импульсном пространстве:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \rho_0 + \frac{1}{V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}} (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho_{\mathbf{k}} + \rho_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}), \\ \mathbf{v}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Условия квантования преобразуются затем в соответствующие условия для $\rho_{\mathbf{k}}$ и $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$.

Гамильтониан можно разложить на следующие слагаемые:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 + H_2, \\ H_0 &= \frac{c^2}{\rho_0} \sum_{\mathbf{k}} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}^* + \rho_{\mathbf{k}}^* \rho_{\mathbf{k}}), \\ H_1 &= \frac{\mathbf{v} \cdot \rho' \mathbf{v}}{2} + \frac{1}{3!} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{c^2}{\rho} \right) \rho'^3, \\ H_2 &= \frac{1}{4!} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \left(\frac{c^2}{\rho} \right) \rho'^4, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где H_0 соответствует гамильтониану гармонических осцилляторов (фононов), c — скорость звука, ρ_0 — равновесная плотность и ρ' — отклонение плотности от равновесного значения.

Вероятность перехода при фонон-фононном рассеянии находится через матричные элементы во втором порядке по H_1 и в первом по H_2 :

$$\sum \frac{\langle \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | H_1 | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | H_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}_1 \rangle}{\varepsilon(\mathbf{p}) + \varepsilon(\mathbf{p}_1) - \varepsilon(\mathbf{q})} + \langle \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | H_2 | \mathbf{p}', \mathbf{p}_1 \rangle. \quad (4.6)$$

Вычисление вероятности перехода — не простая задача. Ландау и Халатников [13] установили, что при низких температурах существенны столкновения, при которых $p \ll p_1$, т. е. импульс одного из фононов много больше импульса другого. В этом случае находим, что усредненное по всем углам сечение рассеяния имеет

вид

$$\sigma(p, p_1) = \frac{\pi(u+2)^4 p_1^4}{(96\pi\hbar^2 \rho_0 c)^2 \gamma}, \quad p \ll p_1. \quad (4.7)$$

Отметим, что в этом выражении появилась величина γ — дисперсия фононного спектра. Величина u определяется равенством

$$u = \frac{\rho}{c^2} \frac{\partial c^2}{\partial \rho}. \quad (4.8)$$

Пропорциональность сечения рассеяния (4.7) четвертой степени p аналогична пропорциональности λ^{-4} в принадлежащей Релею и Эйнштейну теории рассеяния света на флуктуациях плотности.

В неравновесном случае функцию распределения элементарных возбуждений можно найти из уравнения

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} = I(f), \quad (4.9)$$

$$I(f) = - \int c \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) [ff_1(1+f')(1+f'_1) - f'f'_1(1+f)(1+f_1)] \frac{d\mathbf{p}_1}{\hbar^3}, \quad (4.10)$$

где H — гамильтониан.

Для упрощения интеграла столкновений функции f_1 , f' и f'_1 приближенно можно заменить равновесными функциями. Обозначив отклонение f от равновесия через δf , получим

$$I(f) = -\delta f \int c \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) (f^{(0)})^{-1} f^{(0)'} f_1^{(0)'} (1 + f_1^{(0)}) \frac{d\mathbf{p}_1}{\hbar^3}. \quad (4.11)$$

Поэтому время релаксации τ можно определить следующим образом:

$$\tau^{-1} = \int c \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) (f^{(0)})^{-1} f^{(0)'} f_1^{(0)'} (1 + f_1^{(0)}) \frac{d\mathbf{p}_1}{\hbar^3}. \quad (4.12)$$

Вычисление τ с помощью (4.7) и равновесной функции распределения

$$f^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \quad (4.13)$$

все еще остается довольно сложным. Однако для очень низкой энергии функцию распределения можно заменить величиной $(\beta \varepsilon)^{-1} = (\beta c p)^{-1}$. Тогда находим

$$\tau^{-1} = \frac{5}{16} \frac{(u+2)^4}{(\hbar^2 \rho_0)^2 c \gamma \hbar^3} \left(\frac{kT}{c} \right)^6 p. \quad (4.14)$$

Зависимость типа T^6 можно понять из (4.7) и (4.12), поскольку $\sigma \sim p^4$, $p_1 \sim T$ и поскольку как $f^{(0)}$, так и $1 + f^{(0)}$ при $f^{(0)} \gg 1$ пропорциональны T .

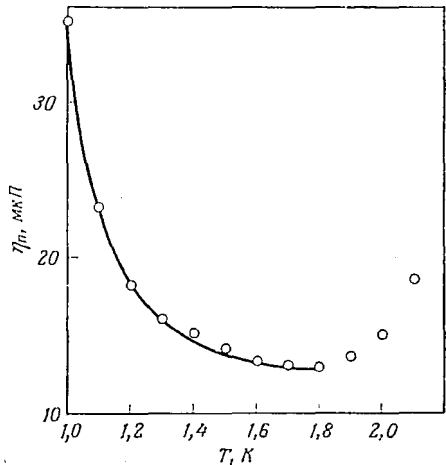
Дифференциальное сечение рассеяния (4.7) не зависит от импульса p фононов малой энергии. В силу того что p_1 можно рассматривать как величину, пропорциональную T , получаем для сечения рассеяния

$$\sigma(p, p_1) \sim T^4.$$

Более детальное исследование выражения (4.7) для сечения рассеяния показывает, что наиболее существенное значение имеет рассеяние фононов на малые углы. Это значит, что между фононами происходит быстрый обмен энергией. Иначе говоря, фононы близки к равновесию. Тем не менее при очень низких температурах время, необходимое для установления равновесия по энергиям в фононном газе, существенно влияет на кинетические свойства.

Фиг. 12.4. Вязкость нормальной компоненты He II.

Сплошная кривая получена по теории Ландау и Халатникова [13], экспериментальные точки — данные Бетца и Уилкса [10].



При температурах вблизи 0,8 К необходимо учитывать фонон-ротонное рассеяние. Как и в случае фонон-фононного рассеяния, оно связано с возмущением энергии ротонов со стороны фононов.

При еще больших температурах становится существенным ротон-ротонное рассеяние. Столкновения, приводящие к такому рассеянию, можно исследовать как столкновения твердых сфер. Рассматривая фонон-ротонное рассеяние, Ландау и Халатников [13] пришли к следующим выражениям:

$$\eta_p = \begin{cases} 8,7 \cdot 10^{-9} T^{-1/2} e^{\Delta/kT}, & T > 1 \text{ К}, \\ 7,8 \cdot 10^{-10} (T^{1/2} e^{-\Delta/kT} + 4,8 \cdot 10^{-6} T^5)^{-1}, & T < 0,8 \text{ К}, \end{cases} \quad (4.15)$$

где при определении численных коэффициентов были учтены экспериментальные данные.

Из (4.15) видно, что фононная часть коэффициента вязкости возрастает при понижении температуры. Ниже 0,7 К зависимость постепенно переходит в закон T^{-5} . С другой стороны, выше 1 К оценка вклада ротон-ротонного рассеяния в коэффициент вязкости

дает

$$\eta_r = 1 \cdot 10^{-5} \text{ П.} \quad (4.16)$$

В целом вязкость нормальной компоненты жидкого He II равна сумме

$$\eta_n = \eta_p + \eta_r. \quad (4.17)$$

На фиг. 12.4 показана вязкость нормальной компоненты He II. Сплошной кривой изображена теоретическая зависимость (4.17). При соответствующем выборе параметров теоретическая кривая хорошо воспроизводит резкое возрастание η_n при низких температурах. Однако теория не объясняет возрастание вязкости при повышении температуры от 1,8 K до λ -точки.

До сих пор мы рассматривали лишь коэффициент вязкости. Перенос тепла в He II — значительно более сложный процесс. В эксперименте разность температур всего в несколько тысячных долей градуса вызывает огромный поток тепла, а для больших градиентов температуры нарушается линейный закон теплопроводности.

Для зазора шириной d величину эффективного коэффициента теплопроводности можно выразить соотношением

$$\kappa \approx 1,2 \cdot 10^5 T^{1,2} d^2.$$

Для зазора шириной 10^{-3} см теплопроводность приблизительно равна 10^{13} кал/см·с·K, что примерно в 10^7 раз превышает теплопроводность He I.

§ 5. Электропроводность металлов

Обозначим через $f(\mathbf{k})$ плотность числа носителей электрического заряда в состоянии \mathbf{k} . Носители подчиняются статистике Ферми — Дирака и рассеиваются на рассеивающих центрах. Будем считать, что рассеянием электронов друг на друге можно пренебречь и основную роль играет рассеяние на рассеивающих центрах. Для системы в однородном электрическом поле \mathbf{E} уравнение Больцмана можно записать в виде

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial (\hbar\mathbf{k})} = \int [w(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f'(1-f) - w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(1-f')] d\mathbf{k}', \quad (5.1)$$

где $w(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ — вероятность перехода из состояния \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' и $f' = f(\mathbf{k}')$. В равновесии должно выполняться условие детального баланса, откуда имеем

$$\begin{aligned} Q(\mathbf{k}', \mathbf{k}) &= w(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f^{(0)}(1-f^{(0)}) = \\ &= w(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f^{(0)'}(1-f^{(0)}) = Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (5.2)$$

где $f^{(0)}$ — распределение Ферми и где Q представляет собой некоторую эффективную вероятность перехода. Для линеаризации

уравнения (5.1) при малых отклонениях от равновесия запишем

$$f = f^{(0)} [1 + (1 - f^{(0)}) \chi]. \quad (5.3)$$

Далее, используя равенство $\varepsilon_k^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$, получаем

$$-e\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon_k^0} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} = \int [\chi(k') - \chi(k)] Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}'. \quad (5.4)$$

Правую часть, представляющую собой изменение величины $\chi(k)$ при столкновении в приближении одного времени релаксации, можно записать в виде $f^{(0)}(1 - f^{(0)})\chi(k)/\tau$, где τ — время релаксации. Таким образом, имеем

$$f^{(0)}(1 - f^{(0)})\chi(k) = -\frac{\hbar}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon_k^0} \mathbf{k} \cdot e\mathbf{E}\tau. \quad (5.5)$$

Электропроводность σ находим из соотношения

$$\frac{\mathbf{J}}{V} = \sigma \cdot \mathbf{E},$$

где вектор тока \mathbf{J} можно вычислить как статистическое среднее от величины $e(\hbar \mathbf{k}/m)$. С помощью (5.5) и (5.3) находим [замечая,

что $V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{k}$]

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e \left(\frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \right) f^{(0)}(1 - f^{(0)}) \chi d\mathbf{k} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \int \tau \left(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon_k^0} \right) \mathbf{k} \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Вводя множитель 2 для учета спина, приходим к формуле

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \left(\frac{e\hbar}{m} \right)^2 \int \tau \left(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon_k^0} \right) \mathbf{k} \mathbf{k} d\mathbf{k}. \quad (5.7)$$

При низких температурах производная $-\partial f^{(0)}/\partial \varepsilon_k^0$ ведет себя подобно δ -функции, имеющей пик при энергии Ферми. В соответствии с этим проводимость определяется интегралом по области вблизи поверхности Ферми, а время релаксации τ определяется изменением направления вектора \mathbf{k} . Будем считать рассеяние упругим и запишем

$$Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' = \delta(\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k'}^0) I(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\omega', \quad (5.8)$$

где $I(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ — дифференциальное эффективное сечение рассеяния для $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$ и $d\omega'$ — элемент телесного угла в направлении вектора \mathbf{k}' . Подставляя (5.5) и (5.8) в (5.4) и учитывая δ -образный характер функции $\partial f^{(0)}/\partial \varepsilon_k^0$, находим

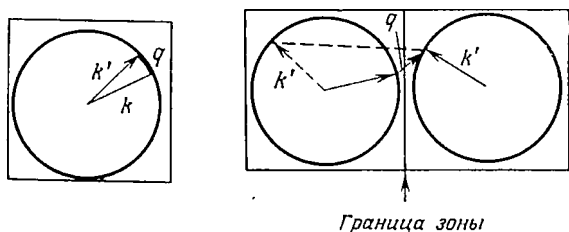
$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) I(k_0, \theta) d\omega', \quad (5.9)$$

где $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k_0$ — импульс Ферми, деленный на \hbar .

Электрическое сопротивление чистых металлов обусловлено рассеянием электронов на фононах. При столкновении электрона, имеющего импульс \mathbf{k} , с фононом с импульсом \mathbf{q} возможны процессы двух типов. В процессах первого типа, называемых *нормальными*, или *N-процессами*, фонон поглощается и электрон в результате рассеяния оказывается в новом состоянии \mathbf{k}' . Разумеется, могут происходить и обратные процессы. В векторной записи эти процессы описываются соотношением

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'.$$

В *N-процессах* угол отклонения электрона зависит от волнового вектора \mathbf{q} . Ввиду того что фононы, в особенности при низких



Фиг. 12.5. Нормальный процесс и процесс переброса.

температурах, обладают лишь малыми импульсами, можно считать, что этот тип рассеяния происходит на поверхности Ферми: вектор \mathbf{k} переходит из одной точки на поверхности в другую.

К другому типу процессов рассеяния относятся так называемые *процессы переброса*. При таких процессах вектор \mathbf{k}' оказывается уже не на той же поверхности, где лежит вектор \mathbf{k} , а принадлежит поверхности Ферми в соседней зоне Бриллюэна (фиг. 12.5). Иначе говоря, вектор $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ оказывается вне поверхности Ферми, и только после добавления вектора обратной решетки \mathbf{g} вектор \mathbf{k}' возвращается на исходную поверхность Ферми. Таким образом, имеем

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{g} = \mathbf{k}'.$$

Полуэмпирическое выражение для электропроводности впервые было получено Грюнайzenом и затем было выведено теоретически Блохом на основе рассмотрения нормальных процессов с использованием дебаевского спектра фононов. Формула Грюнайзена — Блоха имеет вид

$$\sigma^{-1} = \frac{C}{M\vartheta} \left(\frac{T}{\vartheta} \right)^5 \int_0^{\vartheta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}, \quad (5.10)$$

где M — атомный вес, C — постоянная и ϑ — температура Дебая.

Из этой формулы следует, что при высоких температурах $T \gg \vartheta$ сопротивление пропорционально T , а при низких оно пропорционально T^5 . При низких температурах, когда фононы обладают очень малыми импульсами, становится существенным рассеяние на малые углы. Согласно теории Дебая, число фононов при низких температурах пропорционально T^3 . Угол рассеяния можно считать пропорциональным T/ϑ , а эффективное сечение при рассеянии на малые углы зависит от квадрата угла рассеяния. Таким образом, получаем закон T^5 .

При соответствующем выборе постоянных C и ϑ формула Грюнайзена — Блоха в общем согласуется с экспериментальными данными по температурной зависимости сопротивления металлов. Однако, как было установлено процессы переброса значительно более существенны, чем нормальные процессы. Согласно Бейлину и Займану [15, 16], примерно 60—80% полного сопротивления натрия обусловлено процессами переброса.

При низких температурах сопротивление определяется примесными атомами. Типичным примером является благородные металлы с весьма небольшими добавками переходных металлов. Температурная зависимость сопротивления этих металлов обнаруживает минимум или же минимум и максимум. Более подробно это явление будет рассмотрено в следующем параграфе.

При очень высоких температурах порядка 1000 К температурная зависимость сопротивления подавляющего числа металлов отклоняется от линейной. Возможный механизм этого отклонения, основанный на двухзонной $s-d$ -модели рассеяния, был предложен Моттом и др.

ЗАДАЧА

Показать, что для металлов теплопроводность κ и проводимость σ связаны равенством ¹⁾

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T \sigma. \quad (5.11)$$

§ 6[†]. Минимум сопротивления в металлах с малой концентрацией магнитных примесей

Много лет назад Майснер и Фойгт обнаружили, что у многих проводников, предполагавшихся чистыми, сопротивление имеет минимум при низких температурах. Позднее де Гааз и др. [17] установили зависимость этого минимума от степени чистоты металла.

Наиболее заметно это явление выражено у высокопроводящих металлов, например меди, серебра, золота, содержащих ничтожное

¹⁾ Закон Видемана — Франца. — *Прим. ред.*

количество (около 10^{-5} ат. %) примесей магнитных атомов — хрома, марганца или железа. Далее, измеряя восприимчивость сплава NbMo с небольшой примесью железа, Сарачик нашел, что в отсутствие в образце локальных магнитных моментов минимума сопротивления не наблюдается.

Поскольку примесные атомы обладают магнитными моментами, то в явлении, очевидно, важную роль играет взаимодействие этих моментов со спинами электронов проводимости. Кроме того, явление наблюдается при низких температурах, откуда следует, что существенное значение должна иметь статистика Ферми. Сопротивление приблизительно пропорционально концентрации примесных атомов c . Это указывает на то, что в основном явление обусловлено взаимодействием отдельных примесных атомов с электронами проводимости. Потенциальное рассеяние электронов на примесных атомах без участия спинов можно считать несущественным для данного явления. Из процессов рассеяния, происходящих с переворотом спинов примесных атомов, рассмотрим, например, следующие:

1) Электрон проводимости k^+ (с импульсом k и положительным спином) рассеивается в состояние q'^- , тогда как спин i -го примесного атома, который первоначально был равен M_i , становится равным $M_i + 1$. Затем электрон переходит в состояние k'^+ ; одновременно атом переходит из состояния $M_i + 1$ в M_i , и, наконец, электрон возвращается в исходное состояние k^+ . Матричный элемент, определяющий вероятность перехода при рассеянии такого типа, имеет вид

$$H_1(k^+, M_i; q'^-, M_i + 1) H_1(q'^-, M_i + 1; k^+, M_i) \times \\ \times H_1(k'^+, k^+) \frac{1 - f^{(0)}(q')}{\varepsilon_k - \varepsilon_{q'}}.$$

2) Возможен обратный процесс, когда спин примесного атома сначала уменьшается на единицу, а затем принимает прежнее значение. Вероятность перехода для этого типа рассеяния определяется матричным элементом

$$-H_1(q^-, M_i + 1; k'^+, M_i) H_1(k^+, M_i; q^-, M_i + 1) \times \\ \times H_1(k'^+, k^+) \frac{f^{(0)}(q)}{\varepsilon_q - \varepsilon_{k'}}.$$

Здесь H_1 — гамильтониан взаимодействия примеси с электроном проводимости и $f^{(0)}$ — распределение Ферми. Приведенные выше матричные элементы нужно просуммировать по всем промежуточным состояниям и по всем примесным атомам системы. Кроме того, существуют процессы, в которых в отличие от рассмотренных случаев электрон k^+ рассеивается в состояние k'^- вместо k'^+ .

Рассмотрев все эти возможности, Кондо [18] получил следующее выражение для времени релаксации τ_k :

$$\tau_k^{-1} = \frac{3zJ^2\pi S(S+1)c}{2\varepsilon_0\hbar} [1 + 4Jg(\varepsilon_k)], \quad (6.1)$$

где J — постоянная связи, z — число электронов проводимости, приходящееся на атом, ε_0 — энергия Ферми, S — полный спин, c — концентрация примесных атомов и

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{f^{(0)}(q)}{\varepsilon_q - \varepsilon}, \quad (6.2)$$

где N — полное число атомов.

Проводимость определяется равенством

$$\sigma = -\frac{e^2\hbar^2}{12\pi^3m^2} \int \tau_k k^2 \frac{df^{(0)}}{d\varepsilon_k^0} dk, \quad (6.3)$$

а изменение $\Delta\rho$ удельного сопротивления за счет примесных атомов имеет вид

$$\Delta\rho = c\rho_M - c\rho_M \frac{\hbar^2 J}{\pi m k_0} \left[\int g(\varepsilon_k) \frac{df^{(0)}}{d\varepsilon_k^0} dk \right], \quad (6.4)$$

где

$$\rho_M = 3\pi m J^2 S(S+1) \frac{V/N}{2e^2\hbar\varepsilon_0}; \quad (6.5)$$

V — полный объем.

Интегрирование достаточно выполнить с точностью до члена порядка $(kT/\varepsilon_0)^2$. Тогда получим

$$\Delta\rho = c\rho_M \left[1 + c \left(\frac{3zJ}{\varepsilon_0} \right) \ln T \right]. \quad (6.6)$$

Для полного удельного сопротивления с учетом вкладов от потенциального рассеяния на решеточных примесях можно принять следующее выражение:

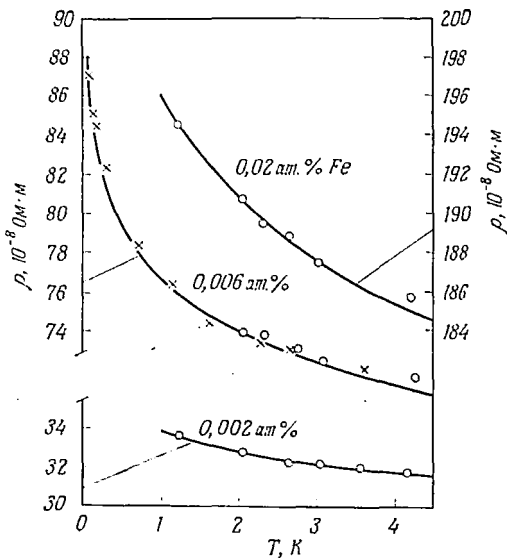
$$\rho = aT^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \ln T. \quad (6.7)$$

Постоянную a можно найти, рассматривая чистый кристалл. Выбрав соответствующим образом значения параметров ρ_1 и ρ_0 и положив $J = -0,022\varepsilon_0$, Кондо получил хорошее согласие с экспериментальными данными (фиг. 12.6).

Относительно знака параметра связи J было установлено, что перекрытие волновых функций электронов проводимости и d -электронов приводит к отрицательному знаку J . Согласно теории с экспериментом на фиг. 12.6 связано с присутствием логарифмического члена в (6.7)¹⁾. Так как этот член расходится при 0 К ,

¹⁾ Эта особенность получила название эффекта Кондо. Более подробное его рассмотрение проведено в учебнике Харрисона [21]. — *Прим. ред.*

то по мере приближения к абсолютному нулю необходимо учитывать члены более высокого порядка теории возмущений. Как



Фиг. 12.6. Сопротивление золота с небольшой примесью железа. Сплошные кривые соответствуют теории Кондо [18].

и в случае электронного газа, расходимость можно устранить, просуммировав бесконечный ряд наиболее расходящихся членов.

ЗАДАЧИ

1. Каждая из N частиц находится либо в возбужденном, либо в основном состоянии в соответствии с уравнением

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = k_{01}n_0 - k_{10}n_1,$$

где n_1 и n_0 — относительные числа частиц в этих двух состояниях. Предполагая, что энергетические уровни указанных состояний отличаются на ϵ , рассмотреть, что произойдет при малых отклонениях системы от состояния равновесия при осцилляциях температуры.

2. Рассмотреть основные различия между элементарной теорией процессов переноса Максвелла и теорией, основанной на уравнении Больцмана.

3. Будем считать, что элементарные возбуждения в He II движутся с небольшой скоростью v относительно сверхтекучей покоящейся компоненты. Энергия и импульс в движущейся системе связаны с энергией и импульсом в покоящейся системе соотношениями

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + M\mathbf{v},$$

$$E = E_0 + \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{2} Mv^2,$$

где M — полная масса. Показать, что средний импульс единицы объема

$$\mathbf{j} = \int \mathbf{p} n (\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p}}{h^3}$$

в неподвижной системе координат примерно равен

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{3} \mathbf{v} \int p^2 \frac{dn(\boldsymbol{\varepsilon})}{d\boldsymbol{\varepsilon}} \frac{d\mathbf{p}}{h^3},$$

где $n(\boldsymbol{\varepsilon})$ — функция распределения возбуждений (предполагается изотропной).

4. Пусть в предыдущей задаче $\boldsymbol{\varepsilon} = c\mathbf{p}$ и распределение задано функцией распределения Бозе; показать, что в этом случае

$$\rho_n^{(p)} = \frac{2\pi^2 (kT)^4}{45h^3c^5},$$

где $\rho_n^{(p)}$ — вклад фононов в плотность нормальной компоненты жидкости.

5. Что можно сказать о ротонном вкладе $\rho_n^{(r)}$ в плотность нормальной компоненты жидкости, если в задаче 3 в качестве функции распределения ротонов взять функцию

$$n = \exp \left[-\frac{\Delta - (p - p_0)^2}{2\mu kT} \right] ?$$

6. Показать, исходя из соображений размерности, что вязкость плазмы η пропорциональна $T^{5/2}$ (размерность вязкости $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$). Считать, что вязкость зависит от заряда электрона e , тепловой энергии kT и массы m . Что можно сказать о теплопроводности?

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Uehling E. A., Uhlenbeck G. E., Phys. Rev., 43, 552 (1933).
2. Uehling E. A., Phys. Rev., 46, 917 (1934).
3. Tomonaga S., Zs. Phys., 110, 573 (1938).
4. Toda M., в книге Transport Processes in Statistical Mechanics, ed. I. Prigogine, New York, 1958.
5. Nishimura H., Mori H., Progr. Theor. Phys., 26, 967 (1961).
6. Абрикосов А. А., Халатников И. М., Rep. Progr. Phys., 22, 329 (1959).
7. Rice M. J., Phys. Rev., 159, 153 (1967).
8. Anderson A. C., Connolly J. I., Vilchs O. E., Wheatley J. C., Phys. Rev., 147, 86 (1966).
9. Abel W. R., Wheatley J. C., Phys. Rev. Lett., 21, 597 (1968).
10. Bettz D. S., Wilks I., в книге Low Temperature Physics, ed. J. G. Daunt et al., New York, 1965.
11. Abel W. R., Anderson A. C., Wheatley J. C., Phys. Rev. Lett., 17, 74 (1966).
12. Ishihara A., Journ. Phys. Soc. Japan, 5, 213, 216 (1950).
13. Ландау Л. Д., Халатников И. М., ЖЭТФ, 19, 637 (1949).
14. Craig P. P., Keller W. E., Hammel E. F., Ann. Phys., 21, 72 (1963).
15. Ziman J. M., Proc. Roy. Soc., A226, 436 (1954).
16. Bailyn M., Phys. Rev., 120, 381 (1960).
17. De Haas W. J., de Boer J. H., van den Berg G. J., Physica, 1, 1115 (1933—1934).
18. Kondo J., Progr. Theor. Phys., 32, 37 (1964); Res. Electro. Lab. No. 688 (1968).
19. Pethick C. J., Phys. Rev., 177, 391 (1969).
- 20*. Халатников И. М., Введение в теорию сверхтекучести, М., 1965.
- 21*. Харрисон У., Теория твердого тела, изд-во «Мир», 1972.

НЕОБРАТИМОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

В этой главе мы рассмотрим два наиболее важных аспекта неравновесной статистической механики: во-первых, вычисление кинетических коэффициентов, основанное на общем рассмотрении линейной реакции системы на действие внешней силы, во-вторых, вопрос о том, каким образом с помощью обратимой динамики можно вывести основное кинетическое уравнение.

В истории развития неравновесной статистической механики большое значение имел 1946 г., когда была создана теория ББГКК [1]. В частности, Кирквуд [2] смог выразить коэффициент трения броуновской частицы в жидкости через корреляционные функции¹⁾, а Боголюбов [3] ввел два чрезвычайно важных временных масштаба: продолжительность столкновения и время релаксации, имеющее порядок времени между столкновениями. Эти работы оказали большое влияние на все последующее развитие теории [4].

В гл. 7 мы обсудили роль корреляционных функций в описании броуновского движения. Основные свойства функции реакции или отклика системы были изучены Кэлленом и Велтоном [5, 6] примерно в 1951 г. В 1955 г. Ван Хов [7] вывел основное кинетическое уравнение при весьма общих допущениях путем решения уравнения Шредингера в пределе слабой связи [8, 9]. В дальнейшем это направление разрабатывалось Пригожиным и его сотрудниками [10—13] и многими другими авторами.

В 1956 г. Накано [14] развил теорию линейной реакции для квантовых систем и получил выражение электропроводности через корреляционные функции. В том же году появилось сообщение Мори [15, 16] об аналогичном формализме корреляционных функций для вязкости. Эти, а также другие важные вопросы, связанные с функцией реакции, освещаются в работе Кубо [17], опубликованной в 1957 г. Кроме того, начиная приблизительно с 1957 г. проводились исследования электронной проводимости металлов с различных точек зрения [18—22].

¹⁾ Впервые выражение для кинетического коэффициента через корреляционную функцию динамических переменных было получено в 1939 г. в работе Н. Н. Боголюбова и Н. М. Крылова [28]. К сожалению, эта работа была опубликована в малоизвестном издании и не привлекла должного внимания, хотя в ней уже были высказаны многие идеи, развитые в последующих работах Н. Н. Боголюбова.— *Прим. ред.*

§ 1. Реакция на действие внешних сил

Пусть система описывается гамильтонианом H :

$$H = H_0 + H_1. \quad (1.1)$$

Для классической системы полная функция распределения определяется из уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = 0, \quad (1.2)$$

где $[f, H]$ — скобки Пуассона.

Будем считать, что при $t = -\infty$ система находится в равновесии и H_1 представляет собой внешнее возмущение. Чтобы обеспечить равновесное начальное состояние, возмущение включается адиабатически при $t = -\infty$, так что $H_1 = 0$ при $t = -\infty$. Кроме того, примем, что возмущение имеет вид

$$H_1 = -A \cdot F(t), \quad (1.3)$$

причем $F(-\infty) = 0$. Здесь F — возмущающая сила, а A — соответствующее «смещение». Если A и F суть векторы, то в правой части предполагается скалярное произведение.

Равновесная функция распределения f_0 удовлетворяет уравнению

$$[f_0, H_0] = 0. \quad (1.4)$$

Обозначим через f_1 ту часть функции распределения, которая связана с возмущением H_1 :

$$f = f_0 + f_1. \quad (1.5)$$

Тогда имеем

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + [f_1, H_0] = -[f, H_1]. \quad (1.6)$$

Для решения уравнения (1.6) воспользуемся функцией Грина $g(t-t')$, удовлетворяющей уравнению

$$\frac{\partial g(t-t')}{\partial t} + [g(t-t'), H_0] = \delta(t-t'). \quad (1.7)$$

Как указывалось в гл. 7, § 5, формально функцию Грина можно записать в виде

$$g(t-t') = e^{iL(t-t')}, \quad t > t', \quad (1.8)$$

где оператор Лиувилля определен равенством

$$iLg + [g, H_0] = 0. \quad (1.9)$$

Тогда имеем ¹⁾

$$f_1(t) = - \int_{-\infty}^t e^{iL(t-t')} [f, H_1]_{t'} dt'. \quad (1.10)$$

Таким образом, добавляя сюда f_0 , приходим к интегральному уравнению

$$f(t) = f_0 - \int_{-\infty}^t e^{iL(t-t')} [f, H_1]_{t'} dt'. \quad (1.11)$$

Среднее значение динамической величины B определяется следующим образом:

$$\langle B \rangle = \int B f(t) d\Gamma, \quad (1.12)$$

где $d\Gamma$ — элемент объема фазового пространства, а функция распределения f должна быть нормирована на единицу. Таким образом получаем

$$\begin{aligned} \Delta \langle B \rangle &\approx - \int d\Gamma \int_{-\infty}^t B e^{i(t-t')L} [A, f]_{t'} \cdot F(t') dt' = \\ &= - \int d\Gamma \int_{-\infty}^t [A, f]_{t'} B(t-t') \cdot F(t') dt'; \end{aligned} \quad (1.13)$$

здесь $\Delta \langle B \rangle$ — изменение $\langle B \rangle$ вследствие действия возмущения и

$$B(t-t') = e^{-i(t-t')L} B. \quad (1.14)$$

Линейная функция реакции, или отклик, определяется равенством

$$\phi_{BA}(t) = \int d\Gamma [f_0, A] B(t), \quad (1.15a)$$

$$= \int d\Gamma f_0 [A, B(t)], \quad (1.15b)$$

так что

$$\Delta \langle B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \phi_{BA}(t-t') \cdot F(t') dt'. \quad (1.16)$$

Для квантовомеханической системы функцию распределения нужно заменить матрицей плотности, удовлетворяющей квантовому уравнению Лиувилля:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\rho, H] = 0. \quad (1.17)$$

¹⁾ Индекс t' у скобок Пуассона означает, что стоящие в них величины берутся в момент времени t' . — *Прим. ред.*

Для H в виде (1.1) это дифференциальное уравнение имеет следующее решение:

$$\rho(t) = \rho_0 - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-iH_0(t-t')/\hbar} [A, \rho] \times \\ \times e^{iH_0(t-t')/\hbar} \cdot F(t') dt', \quad (1.18)$$

где мы предположили, что $\rho(-\infty) = \rho_0$.

Линейная реакция $\Delta\langle B(t) \rangle$ имеет вид

$$\Delta\langle B(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \int_{-\infty}^t e^{-iH_0(t-t')/\hbar} [\rho_0, A] \times \\ \times e^{iH_0(t-t')/\hbar} \cdot BF(t') dt' = \\ = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \int_{-\infty}^t [\rho_0, A] B(t-t') \cdot F(t') dt' = \\ = \int_{-\infty}^t \phi_{BA}(t-t') \cdot F(t') dt', \quad (1.19)$$

где

$$B(t) = e^{iH_0 t/\hbar} B e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (1.20)$$

и где квантовая функция линейной реакции определяется равенством:

$$\phi_{BA}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} [\rho_0, A] B(t), \quad (1.21a)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \rho_0 [A, B(t)], \quad (1.21b)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} A [B(t), \rho_0]. \quad (1.21b)$$

Три выражения (1.21) вытекают из инвариантности шпура относительно циклических перестановок.

Используя свойство циклической инвариантности, а также то обстоятельство, что ρ_0 и $e^{iH_0 t/\hbar}$ коммутируют друг с другом, производную $d\phi_{BA}/dt$ можно выразить через производную \dot{A} :

$$\dot{A} = \frac{i}{\hbar} (H_0 A - A H_0). \quad (1.22)$$

Для этого отметим, что (1.21b) можно записать в виде

$$\phi_{BA}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \rho_0 [A(-t), B]. \quad (1.23)$$

Для производной по времени $dA(-t)/dt$ имеем

$$\frac{dA(-t)}{dt} = -e^{-iH_0 t/\hbar} \dot{A} e^{iH_0 t/\hbar}. \quad (1.24)$$

Перенесем в выражении (1.23) временной множитель, фигурирующий в (1.24), и поместим его справа от B ; тогда получим

$$\frac{d\phi_{BA}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp } \rho_0 [B(t), \dot{A}]. \quad (1.25)$$

§ 2. Соотношения Крамерса — Кронига для функции реакции

Выражения (1.21) для ϕ_{BA} являются весьма общими. В случае когда A и B состоят из нескольких компонент, функцию реакции можно записать для этих компонент. Например, имеем

$$\phi_{ij}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp } \rho_0 [A_j, B_i(t)], \quad (2.1)$$

где величина $B_i(t)$ определяется равенством (1.20) как решение уравнения

$$\frac{\partial B_i(t)}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} [H_0, B_i(t)] = 0. \quad (2.2)$$

В качестве $B_i(t)$ можно взять и величины $A_i(t)$, представляющие собой обобщенные экстенсивные переменные, которым соответствуют интенсивные обобщенные силы $F(t)$.

Из (2.1) непосредственно вытекает

$$\phi_{ij}(-t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp } \rho_0 [A_j(t), B_i].$$

Будем считать, что функция $\phi_{ij}(t)$ имеет фурье-образ ¹⁾

$$\chi_{ij}(\omega) = \int_0^{\infty} \phi_{ij}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.3)$$

Вообще говоря, функция $\chi_{ij}(\omega)$ комплексна. Введем действительную и мнимую части фурье-образа функции реакции $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$:

$$\chi_{ij}(\omega) = \chi'_{ij}(\omega) + i\chi''_{ij}(\omega), \quad (2.4)$$

где $\chi'_{ij}(\omega)$ — недиссипативная часть функции реакции, а $\chi''(\omega)$ описывает диссипацию ²⁾. В следующем параграфе мы исследуем роль этих функций.

¹⁾ В формуле (2.3) ω — действительная величина. Можно аналитически продолжить $\chi_{ij}(\omega)$ в верхнюю полуплоскость комплексных переменных ω и воспользоваться теорией аналитических функций. — *Прим. ред.*

²⁾ Это утверждение справедливо, если A_j и B_i имеют одинаковую временную четность. — *Прим. ред.*

В общем случае аналитическая функция $\chi(z)$ комплексной переменной z может быть представлена интегралом Коши:

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{\chi(\omega)}{\omega - z} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \chi(\omega) \left(\frac{1}{\omega - z} \pm \frac{1}{\omega - z^*} \right) \quad (2.5)$$

при условии, что z лежит в верхней полуплоскости. В этом случае второе слагаемое под интегралом не дает вклада, так как функция $\chi(\omega)/(\omega - z^*)$ аналитична в верхней полуплоскости. Таким образом, имеем

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi i} \chi(\omega) \operatorname{Re} \frac{1}{\omega - z}, \quad (2.6a)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \chi(\omega) \operatorname{Im} \frac{1}{\omega - z}. \quad (2.6b)$$

Взяв действительную и мнимую части от этих выражений, получим

$$\begin{aligned} \chi(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} [\operatorname{Im} \chi(\omega)] \left[\operatorname{Re} \frac{1}{\omega - z} + i \operatorname{Im} \frac{1}{\omega - z} \right] = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{i\pi} [\operatorname{Re} \chi(\omega)] \left[\operatorname{Re} \frac{1}{\omega - z} + i \operatorname{Im} \frac{1}{\omega - z} \right]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Поэтому для z , лежащих в верхней полуплоскости,

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\omega)}{(\omega - z)} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{i\pi} \frac{\chi'(\omega)}{(\omega - z)}. \quad (2.8)$$

Эту формулу можно использовать для введенных нами величин χ_{ij} . При отсутствии особенностей χ в верхней полуплоскости приходим к соотношениям Крамерса — Кронига:

$$\chi'_{ij}(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''_{ij}(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (2.9)$$

$$\chi''_{ij}(\omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'_{ij}(\omega')}{\omega' - \omega},$$

где использовано тождество

$$\frac{1}{x \mp i\varepsilon} = \frac{x \pm i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = P \frac{1}{x} \pm i\pi\delta(x). \quad (2.10)$$

В этих равенствах P означает, что интеграл берется в смысле главного значения. Для вывода (2.9) в знаменатель (2.8) нужно ввести величину ε и затем после вычислений устремить ее к нулю.

§ 3. Свойства симметрии функции реакции ¹⁾

В предыдущем параграфе функции χ' и χ'' были введены формально. Теперь мы покажем, что функция χ'' играет важную роль в нашем описании необратимости.

Поскольку функция χ_{ij} определяется как фурье-образ (2.3) функции реакции $\phi_{ij}(t)$, то для нее имеет место следующее свойство симметрии:

$$\chi_{ij}^*(\omega) = \chi_{ij}(-\omega); \quad (3.1)$$

при этом операторы A_i , B_j предполагаются эрмитовыми. Поэтому

$$\chi_{ij}'(\omega) = \chi_{ij}'(-\omega) \quad (3.2)$$

и

$$\chi_{ij}''(\omega) = -\chi_{ij}''(-\omega). \quad (3.3)$$

Для гамильтониана, инвариантного относительно обращения времени, находим более общие соотношения

$$\chi_{ij}''(\omega) = \varepsilon_i \varepsilon_j \chi_{ji}''(\omega). \quad (3.4)$$

Здесь числа $\varepsilon_k = \pm 1$ определяют четность (нечетность) операторов A_k относительно отражения времени, когда $A_k \rightarrow \varepsilon_k A_k$. Из соотношений (3.4) и (3.3) вытекает, что для A_i и B_j с одинаковым знаком ε матрица $\chi_{ij}(\omega)$ нечетна по ω и симметрична относительно перестановки индексов i и j .

Если на систему действует магнитное поле H (или другое возмущение, меняющее знак при обращении времени), то для восприимчивости справедливы соотношения

$$\chi_{ij}'(\omega, H) = -\chi_{ij}'(-\omega, H) = \varepsilon_i \varepsilon_j \chi_{ji}'(\omega, -H). \quad (3.5)$$

Эти соотношения являются частным случаем соотношений Онсагера.

Свойства симметрии функции χ' вытекают из (2.9):

$$\chi_{ij}'(\omega, H) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi_{ij}''(\omega', H)}{(\omega' - \omega)}. \quad (3.6)$$

Например, имеем

$$\chi_{ij}'(\omega, H) = \chi_{ij}'(-\omega, H) = \varepsilon_i \varepsilon_j \chi_{ji}'(\omega, -H). \quad (3.7)$$

Практически такие же соотношения справедливы и для тензора проводимости.

Покажем теперь, что χ'' описывает диссипативную реакцию системы на внешнее возмущение. С этой целью заметим, что

¹⁾ При переводе этого параграфа были внесены некоторые уточнения.— *Прим. ред.*

в среднем изменение энергии определяется скоростью изменения ожидаемого значения гамильтониана. Таким образом, если гамильтониан возмущения имеет вид

$$H_1 = - \sum_i A_i F_i(t), \quad (3.8)$$

то отсюда вытекает следующее выражение для мощности:

$$\begin{aligned} -\frac{d(\Delta W)}{dt} &= \sum_i \Delta \langle \dot{A}_i(t) \rangle F_i(t) = \\ &= \sum_{ij} \int_{-\infty}^t F_i(t) \phi_{ij}(t-t') \dot{F}_j(t') dt'. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Пусть сила F_i изменяется периодически и гармонически:

$$F_i(t) = \frac{1}{2} (F_i e^{-i\omega t} + F_i^* e^{i\omega t}). \quad (3.10)$$

Проводя усреднение по периоду, находим среднюю мощность

$$-\frac{d(\overline{\Delta W})}{dt} = \frac{i\omega}{4} \sum_{ij} [F_i^* \chi_{ij}(\omega) F_j - F_i \chi_{ij}(-\omega) F_j^*]. \quad (3.11)$$

В силу антисимметричности χ''_{ij} и симметричности χ'_{ij} [см. (3.5) и (3.7)] получаем

$$\frac{d(\overline{\Delta W})}{dt} = \frac{\omega}{2} \sum_{ij} F_i^* \chi''_{ij} F_j, \quad (3.12)$$

откуда видна роль функции χ'' в диссипации энергии.

§ 4. Функция реакции для канонического ансамбля

Рассмотрим случай, когда равновесное состояние описывается каноническим распределением

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Sp } e^{-\beta H_0}}. \quad (4.1)$$

Функции реакции, определяемой равенствами (1.21), можно придать удобный вид. С этой целью воспользуемся тождеством Ку-

бо [17] ¹⁾:

$$\begin{aligned}
 [e^{-\beta H}, B] &= \int_0^\beta d\lambda e^{-\beta H} e^{\lambda H} [B, H] e^{-\lambda H} = \\
 &= - \int_0^\beta d\lambda e^{-\beta H} \frac{d}{d\lambda} (e^{\lambda H} B e^{-\lambda H}) = \\
 &= i\hbar \int_0^\beta e^{-\beta H} \dot{B} (-i\hbar\lambda) d\lambda. \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

Для доказательства первого тождества нужно рассмотреть правую и левую части при $\beta = 0$ и затем сравнить их производные при $\beta \neq 0$. Последнее тождество записано, чтобы получить выражение, содержащее производную \dot{B} .

Тождество (4.2) можно применить к оператору $\rho_0 \sim e^{-\beta H_0}$. Равенства (1.21) принимают вид

$$\begin{aligned}
 \dot{\phi}_{BA}(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} [\rho_0, A] B(t) = \\
 &= \int_0^\beta \text{Sp} \rho_0 \dot{A} (-i\hbar\lambda) B(t) d\lambda, \quad (4.3a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{i\hbar} \text{Sp} [\rho_0, B] A(-t) = \\
 &= - \int_0^\beta \text{Sp} \rho_0 \dot{B} (-i\hbar\lambda) A(-t) d\lambda. \quad (4.3b)
 \end{aligned}$$

Равенства (4.3a) и (4.3b) представляют собой две эквивалентные формы записи функции реакции для канонического ансамбля, из которых можно выбрать любую, наиболее подходящую в каждом конкретном случае.

Если функция $F(t)$ сохраняет постоянное значение при $-\infty < t \leq 0$ и обращается в нуль при $t > 0$, то реакция $\Delta \langle B(t) \rangle$

¹⁾ Для вывода этого тождества положим

$$[e^{-\beta H}, B] = e^{-\beta H} S(\beta).$$

Дифференцируя это соотношение по β , получаем уравнение

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = e^{\beta H} [B, H] e^{-\beta H},$$

решение которого с граничным условием $S|_{\beta=0} = 0$ дает тождество Кубо.—
Прим. ред.

(4.19) равна

$$\Delta \langle B(t) \rangle = F \int_t^{\infty} \phi_{BA}(t') dt'. \quad (4.4)$$

Поэтому удобно ввести функцию

$$\Phi_{BA}(t) = \int_t^{\infty} \phi_{BA}(t') dt', \quad (4.5)$$

описывающую релаксацию физической величины B . Для канонического ансамбля эта функция принимает вид

$$\begin{aligned} \Phi_{BA}(t) &= \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 A(-i\hbar\lambda) B(t) d\lambda - \\ &\quad - \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 A(-i\hbar\lambda) B(t) d\lambda = \\ &= \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 A(-i\hbar\lambda) B(t) d\lambda - \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 A_0 B_0 d\lambda, \quad (4.6) \end{aligned}$$

где A_0 и B_0 — диагональные части операторов A и B . Последний член в (4.6) гарантирует сходимость к нулю функции $\Phi_{BA}(t)$ при $t \rightarrow \infty$. С другой стороны, при $t = 0$ имеем

$$\begin{aligned} \Phi_{BA}(0) &= \chi_{BA}(0) = \\ &= \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 A(-i\hbar\lambda) B d\lambda - \beta \text{Sp} \rho_0 A_0 B_0 = \\ &= \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 [A(-i\hbar\lambda) - A_0] (B - B_0) d\lambda. \quad (4.7) \end{aligned}$$

В классическом пределе (4.6) сводится к выражению

$$\Phi_{BA}^0(t) = \beta [\langle A(0) B(t) \rangle - \langle A_0 B_0 \rangle]. \quad (4.8)$$

§ 5. Кинетические коэффициенты

1. Электропроводность

Рассмотрим систему заряженных частиц в электрическом поле. Гамильтониан возмущения можно взять в виде

$$H_1(t) = - \sum_i e_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}(t); \quad (5.1)$$

здесь \mathbf{r}_i — радиус-вектор частиц с зарядом e_i и поле $\mathbf{E}(t)$ задано как ¹⁾

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega + \varepsilon)t}, \quad (5.2)$$

где ε — малый параметр, введенный, чтобы $\mathbf{E}(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow -\infty$.

Проводимость σ можно найти из соотношения

$$\frac{\langle \mathbf{J} \rangle}{V} = \sigma \cdot \mathbf{E}. \quad (5.3)$$

Ток $\langle \mathbf{J} \rangle$ определяется усреднением выражения

$$\mathbf{J} = \sum_i e_i \dot{\mathbf{r}}_i = \sum_i \frac{e_i \mathbf{p}_i}{m_i}. \quad (5.4)$$

Используя (4.19) и (4.3а) при $A = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$ и $B = \sum_i e_i \dot{\mathbf{r}}_i$, приходим к формуле Накано [14]:

$$\sigma = \text{Sp} \int_{-\infty}^t \frac{1}{V} e^{i\omega(t-t')} \int_0^\beta \rho_0 \mathbf{J}(-i\hbar\lambda) d\lambda \mathbf{J}(t-t') dt'. \quad (5.5)$$

Для проводимости, зависящей от частоты, получим

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{V} \text{Sp} \int_0^\infty e^{-(i\omega + \varepsilon)\tau} d\tau \int_0^\beta \rho_0 \mathbf{J}(-i\hbar\lambda) \mathbf{J}(\tau) d\lambda, \quad (5.6)$$

где ε можно устремить к нулю после того, как выполнено интегрирование по τ ²⁾.

2. Коэффициент диффузии

Пусть в направлении оси z на все частицы системы действует однородное гравитационное поле или поле центробежных сил [23]. Возмущение H_1 имеет вид

$$H_1 = - \sum_{i=1}^N z_i F. \quad (5.7)$$

Сила F связана со средней скоростью u соотношением

$$F = u\zeta, \quad (5.8)$$

¹⁾ Поле $\mathbf{E}(t)$, действующее на заряды, не обязательно совпадает с внешним полем, что обусловлено диэлектрической поляризацией в системе. Подробнее этот вопрос рассмотрен в монографии [26, § 15].— *Прим. ред.*

²⁾ И, кроме того, после термодинамического предельного перехода.— *Прим. ред.*

где ζ — коэффициент трения. В свою очередь коэффициент трения ζ связан с коэффициентом диффузии D соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{\zeta}. \quad (5.9)$$

Поэтому, вычислив среднюю скорость, умножив ее на kT и разделив на силу, получим коэффициент диффузии

$$D = \frac{kT}{F} \left\langle \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N p_{z,i} \right\rangle = \frac{kT}{F} \langle J_z \rangle, \quad (5.10)$$

где $p_{z,i}$ представляет собой z -компоненту импульса i -й частицы.

Таким образом, с помощью (4.3а) при $A = \sum z_i$ и $B = J_z$ находим

$$D = kT \operatorname{Sp} \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\beta} d\lambda \rho_0 J_z (-i\hbar\lambda) J_z(\tau). \quad (5.11)$$

3. Коэффициент вязкости

Для однородной ньютоновой несжимаемой жидкости сдвиговый тензор напряжений σ пропорционален тензору градиента скорости \mathbf{q} , причем коэффициентом пропорциональности является сдвиговая вязкость η [см. (6.3.9)]:

$$\sigma = 2\eta\mathbf{q}. \quad (5.12)$$

Для потока со сдвиговыми смещениями в плоскости xy симметризованный тензор \mathbf{q} градиента скорости задается компонентами:

$$q_{xy} = q_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right), \quad \text{остальные } q_{ij} = 0, \quad (5.13)$$

где через u_x и u_y обозначены x - и y -компоненты средней скорости в системе. Тензор напряжений можно найти, рассматривая перенос импульса при движении молекул, а также при столкновениях за счет действия потенциальных сил взаимодействия. Можно записать:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_K + \sigma_\Phi = \frac{\langle J_K \rangle + \langle J_\Phi \rangle}{V}; \\ J_K &= - \sum_i m \left(\frac{p_i}{m} - \mathbf{u} \right) \left(\frac{p_i}{m} - \mathbf{u} \right); \\ J_\Phi &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{j \neq i} \left[\frac{(r_j - r_i)(r_j - r_i)}{r_{ji}} \frac{\partial \phi_{ji}}{\partial r_{ji}} \right]. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Предположим, что градиент скорости \mathbf{q} совершает гармонические колебания. Тензор \mathbf{q} можно задать через тензор деформации \mathbf{s}

$$\mathbf{q} = \dot{\mathbf{s}}, \quad \mathbf{s} = \mathbf{s}_0 e^{i(\omega + \varepsilon)t}, \quad (5.15)$$

где ε — малый положительный параметр, благодаря которому возмущение стремится к нулю при $t \rightarrow -\infty$. Заметим, что

$$\int_{-\infty}^t \sigma dt = \int_{-\infty}^t 2\eta \dot{\mathbf{s}} dt = 2\eta \mathbf{s} = \frac{1}{V} \left\langle \int_{-\infty}^t \mathbf{J} dt \right\rangle. \quad (5.16)$$

Последнее равенство подсказывает способ вычисления коэффициента вязкости η . Для этого нужно вычислить среднее от физической величины $\underline{B} = \int_{-\infty}^t J_{xy} dt$. Гамильтониан возмущения для системы с объемом V можно взять в виде ¹⁾

$$H_1 = -(-J_{xy})(2s_{xy}) = -AF, \quad (5.17)$$

где $A = -J_{xy}$ и $F = 2s_{xy}$. Реакция на это возмущение, согласно (4.36), определяется равенством

$$\phi_{BA}'(t) = \int_0^{\beta} \text{Sp} [\rho_0 \mathbf{J}(-i\hbar\lambda) \mathbf{J}(-t)] d\lambda. \quad (5.18)$$

Таким образом, (1.19) дает

$$\begin{aligned} \eta s_{xy} &= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^t \phi_{BA}(t-t') s_{xy}(t') dt' = \\ &= \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \phi_{BA}(\tau) s_{xy}(t-\tau) d\tau = \\ &= \frac{1}{V} \left[\int_0^{\infty} \phi_{BA}(\tau) e^{-(i\omega + \varepsilon)\tau} d\tau \right] s_{xy}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

¹⁾ Подобное возмущение нельзя считать механическим (и описывать гамильтонианом возмущения), так как оно зависит от макроскопического параметра системы — тензора деформации или градиента скорости. Поэтому рассмотрение коэффициента вязкости, вообще говоря, выходит за рамки теории линейной реакции Кубо. Остроумный прием, позволяющий использовать для этой цели теорию Кубо, был предложен Фейнманом и применен для коэффициента сдвиговой вязкости Монтроллом [23], а для объемной вязкости — Комаровым [27]. В общем случае подобные немеханические возмущения, получившие название термических (тепловых), рассмотрены в монографии Д. Н. Зубарева [26]. Статистическая теория процессов вязкости и теплопроводности в жидкости на основании метода неравновесной функции распределения кратко изложена в приложении V. — *Прим. ред.*

и мы приходим к формуле

$$\eta(\omega) = \frac{1}{V} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d\tau e^{-(i\omega + \varepsilon)\tau} \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 J_{xy}(-i\hbar\lambda) J_{xy}(-\tau) d\lambda. \quad (5.20)$$

Корреляционную функцию $\langle J_{xy}(-i\hbar\lambda) J_{xy}(-\tau) \rangle$ можно записать как $\langle J_{xy} J_{xy}(-\tau + i\hbar\lambda) \rangle$. Для стационарного случая коэффициент вязкости принимает вид

$$\eta = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} d\tau \text{Sp} \int_0^{\beta} \rho_0 J_{xy}(-i\hbar\lambda) J_{xy}(-\tau) d\lambda. \quad (5.21)$$

§ 6. Преобразование выражений для кинетических коэффициентов

Кинетические коэффициенты, определяемые, например, формулами (5.6) и (5.11), можно выразить через временные корреляционные функции непосредственно самих динамических величин. Например, для электропроводности при $V = 1 \text{ см}^3$ справедливо равенство

$$\sigma(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{-(i\omega + \varepsilon)\tau} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} K(t - \tau) \langle \mathbf{J}(0) \mathbf{J}(t) \rangle dt, \quad (6.1)$$

где (...) означает усреднение по каноническому ансамблю.

Покажем, что в общем случае функцию

$$\Phi_{BA}(\tau) = \text{Sp} \int_0^{\beta} d\lambda \rho_0 A(-i\hbar\lambda) B(\tau) \quad (6.2)$$

можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{BA}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} K(t - t') \Psi_{BA}(t') dt', \\ \Psi_{BA}(\tau) &= \text{Sp} \rho_0 A(0) B(\tau). \end{aligned} \quad (6.3)$$

С этой целью запишем фурье-образ функции $\Phi_{BA}(\tau)$

$$\tilde{\Phi}_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} \Phi_{BA}(\tau) d\tau. \quad (6.4)$$

Подставив сюда (6.2), введем новую переменную интегрирования $\tau + i\hbar\lambda = t$. После перестановки интегралов, произведя интегри-

рование по λ , приходим к формуле

$$\tilde{\Phi}_{BA}(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{\hbar\omega} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle AB(t) \rangle. \quad (6.5)$$

Выражение (6.5) содержит функцию $\tilde{K}(\omega)$ — фурье-образ ядра $K(t - t')$:

$$\tilde{K}(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{2\pi\hbar\omega}, \quad (6.6)$$

Предположив аналитичность функции $\langle AB(t) \rangle$ в области $0 \leq \leq \text{Im } t \leq \lambda\hbar$, мы при выводе выражения (6.5) изменили путь интегрирования по t : вместо интервала $(-\infty + i\hbar\lambda, \infty + i\hbar\lambda)$ интегрирование производится в интервале $(-\infty, \infty)$.

Функцию $\langle AB(t) \rangle$ в подынтегральном выражении в (6.5) можно записать как

$$\begin{aligned} \text{Sp} [\rho_0 A(0) e^{\beta H_0} e^{-\beta H_0} B(t)] &= \text{Sp}_i [\rho_0 B(t) A(i\beta\hbar)] = \\ &= \text{Sp} [\rho_0 B(t - i\beta\hbar) A]. \end{aligned}$$

Используя $(t - i\beta\hbar)$ в качестве новой переменной интегрирования, находим

$$\tilde{\Phi}_{BA}(\omega) = \frac{e^{\beta\hbar\omega} - 1}{2\pi\omega\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle B(t) A \rangle dt. \quad (6.7)$$

Объединяя (6.5) и (6.7), получаем окончательно

$$\tilde{\Psi}_{BA}(\omega) + \tilde{\Psi}_{AB}(\omega) = \hbar\omega \text{cth} \frac{\beta\omega\hbar}{2} \tilde{\Phi}_{BA}(\omega), \quad (6.8)$$

где $\Psi_{BA}(\omega)$ есть фурье-образ:

$$\tilde{\Psi}_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle AB(t) \rangle dt. \quad (6.9)$$

В пределе высоких температур можно записать

$$\tilde{K}(\omega) \rightarrow \tilde{K}_0(\omega) = \frac{\beta}{2\pi}. \quad (6.10)$$

В соответствии с (4.8) это дает

$$K_0(t) = \beta\delta(t), \quad \Phi_{BA}^1(t) = \beta\Psi_{BA}(t). \quad (6.11)$$

Мы показали важную роль временных корреляционных функций в теории кинетических коэффициентов. Однако полученные выражения носят довольно формальный характер, так что необходимо их преобразовать к более явному виду.

Рассмотрим такое преобразование для электропроводности (6.1) выбрав простой случай [18—22]. Прежде всего заметим, что в стационарном случае $\omega \rightarrow 0$ для высоких температур из (6.11) вытекает

$$\sigma = \beta \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{J} \mathbf{J}(t) \rangle dt, \quad (6.12)$$

где, очевидно, $\mathbf{J}(t) = e^{iHt/\hbar} \mathbf{J} e^{-iHt/\hbar}$. Для высоких температур гамильтониан и оператор тока могут быть представлены в виде сумм вкладов от каждой частицы в отдельности:

$$H = \sum_i H_i, \quad \mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (6.13)$$

Тогда выражение для проводимости принимает вид

$$\sigma = \beta \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \left\langle \sum_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i(t) + \sum_{i \neq i'} \mathbf{j}_i \mathbf{j}_{i'}(t) \right\rangle dt. \quad (6.14)$$

Произведение векторов тока разбито здесь на два слагаемых.

Статистическое усреднение в (6.14) можно произвести, используя одночастичные состояния $|k\rangle$ и соответствующие им энергии ϵ_k^0 . Как уже говорилось в гл. 4, § 3, в большом каноническом ансамбле операцию $\sum_{N_k} \prod$ можно заменить на $\prod_k \sum_{N_k}$, где N_k — числа заполнения, принимающие для электронов значения 0 и 1. Кроме того, напомним что

$$ze^{-\beta \epsilon_k^0} = (1 + ze^{-\beta \epsilon_k^0}) f^{(0)}(k),$$

где $f^{(0)}(k)$ — распределение Ферми.⁹

Первый член в подинтегральном выражении в (6.14) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Xi} \sum_k ze^{-\beta \epsilon_k^0} \langle k | \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i(t) | k \rangle \prod_{k' \neq k} \sum_{N_{k'}} (ze^{-\beta \epsilon_{k'}^0})^{N_{k'}} = \\ & = \frac{1}{\Xi} \sum_k f^{(0)}(k) \langle k | \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i(t) | k \rangle \prod_{k'} (1 + ze^{-\beta \epsilon_{k'}^0}), \end{aligned}$$

где

$$\Xi = \prod_k (1 + ze^{-\beta \epsilon_k^0})$$

— большая статистическая сумма. Таким образом, первый член можно записать следующим образом:

$$\text{Sp} [\mathbf{j} \mathbf{j}(t) f^{(0)}(H)], \quad (6.15)$$

где Sp берется по полной системе одночастичных состояний электрона и

$$f^{(0)}(H) = \frac{ze^{-\beta H}}{1 + ze^{-\beta H}} \quad (6.16)$$

— диагональный оператор, собственные значения которого равны числам заполнения распределения Ферми.

Подобным образом второй член в подынтегральном выражении равен

$$\frac{1}{\Xi} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} ze^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}^0} ze^{-\beta \epsilon_{\mathbf{q}}^0} [\langle \mathbf{k} | \mathbf{j} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{q} | \mathbf{j}(t) | \mathbf{q} \rangle - \langle \mathbf{k} | \mathbf{j} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \mathbf{j}(t) | \mathbf{k} \rangle] \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}, \mathbf{q}} (ze^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}'}^0})^{N_{\mathbf{k}'}}.$$

Здесь, хотя \mathbf{k} не предполагается равным \mathbf{q} , член с $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ можно включить в сумму ввиду взаимной компенсации этих членов. Таким образом, приведенное выше выражение принимает вид

$$-\text{Sp} [j f^{(0)}(H) \mathbf{j}(t) f^{(0)}(H)]. \quad (6.17)$$

Объединяя два члена (6.15) и (6.17), приходим к выражению

$$\sigma = \beta \frac{1}{V} \int_0^{\infty} dt \text{Sp}_* \left[\mathbf{j} \frac{z^{-1} e^{\beta H}}{1 + z^{-1} e^{\beta H}} \mathbf{j}(t) \frac{ze^{-\beta H}}{1 + ze^{-\beta H}} \right]. \quad (6.18)$$

Далее, множитель $e^{\beta H}$ можно любое число раз переносить и помещать его справа от $\mathbf{j}(t)$, пользуясь каждый раз новой переменной $\tau = t - (i\beta H/\omega)$ и сдвигая путь интегрирования¹⁾.

В результате получаем формулу Честера и Теллунга [20]

$$\sigma = -\frac{1}{V} \text{Sp} \left\{ \frac{\partial f^{(0)}_j}{\partial H} \int_0^{\infty} dt \frac{1}{2} [\mathbf{j}(t) \mathbf{j} + \mathbf{j} \mathbf{j}(t)] \right\}. \quad (6.19)$$

Эту формулу для проводимости Честер и Теллунг затем привели к более знакомому выражению, отвечающему случаю упругого рассеяния электронов на изолированных примесных центрах или на фононах. Тогда полный гамильтониан можно представить в виде

$$H = H_0 + \lambda H_1, \quad (6.20)$$

где λ — безразмерный параметр, характеризующий интенсивность рассеивающего потенциала. В результате с точностью до членов порядка λ^2 было получено выражение

$$\sigma = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^{(0)}_j}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^0} \langle \mathbf{k} | \mathbf{j} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{j} | \mathbf{k} \rangle'_\tau (\epsilon_{\mathbf{k}}^0), \quad (6.21)$$

¹⁾ Имеется в виду представление Фурье. — Прим. ред. —

где $\tau(\epsilon)$ — время релаксации, зависящее от λ . После замены суммирования по k интегрированием находим, что это выражение согласуется с (12.5.7).

Вывод формулы (6.21) не так уж прост. Вместе с тем эту формулу нетрудно получить классическими методами кинетической теории. Поэтому на первый взгляд может показаться, что метод корреляционных функций не слишком полезен. Однако это не так, поскольку этот метод позволяет четко определить условия, при которых получается формула (6.21). Кроме того, в рамках этого метода можно попытаться найти члены более высокого порядка.

§ 7⁺. Групповые разложения временных корреляционных функций

Подставляя вектор тока⁴ (5.4) в (6.4), мы убеждаемся,⁴ что электропроводность определяется двумя типами корреляций импульсов:

$$\psi_{11} = N \langle p_1(0) p_1(t) \rangle, \quad (7.1)$$

$$\psi_{12} = N(N-1) \langle p_1(0) p_2(t) \rangle,$$

где ψ_{11} описывает автокорреляцию, а ψ_{12} — корреляцию между двумя частицами. Как показали Монтролл и Уорд [24], эти корреляционные функции можно выразить через функции распределения с мнимыми аргументами. Другими словами, содержащееся в (7.1) статистическое усреднение можно выполнить с помощью специальных функций распределения.

Заметим, что

$$\psi_{11}(t) = \frac{N}{Z_N} \text{Sp} [e^{-\beta H_0} e^{-iH_0 t/\hbar} p_1(0) e^{iH_0 t/\hbar} p_1(0)], \quad (7.2)$$

где

$$Z_N = \text{Sp} e^{-\beta H_0} \quad (7.3)$$

статистическая сумма. Таким образом, используя пропагатор

$$\{K(p'', s_2; p', s_1) = \sum_j e^{-(s_2-s_1)\epsilon_j} \psi_{j_1}^*(p') \psi_j(p''), \quad (7.4)$$

можно записать

$$\begin{aligned} \psi_{11}(t) = \frac{1N}{Z_N} \int \int p'_1 p''_1 K\left(\beta, p''; \beta + \frac{it}{\hbar}, p'\right) \times \\ \times K_1\left(\beta + \frac{it}{\hbar}, p'; 0, p''\right) dp_1^N dp_1^{\prime N}, \quad (7.5) \end{aligned}$$

где \mathbf{p}' и \mathbf{p}'' , входящие в число аргументов функций K , представляют собой совокупности импульсов всех N частиц, по которым производится интегрирование.

Далее уместно ввести соответствующую одночастичную функцию распределения

$$\begin{aligned} \rho_1^{(N)}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}''_1; t) &= \frac{N}{Z_N} \int \dots \int K\left(\beta, \mathbf{p}''; \beta + \frac{it}{\hbar}, \mathbf{p}'\right) \times \\ &\times K\left(\beta + \frac{it}{\hbar}, \mathbf{p}'; 0, \mathbf{p}''\right) d\mathbf{p}'_2 \dots d\mathbf{p}'_N d\mathbf{p}''_2 \dots d\mathbf{p}''_N. \end{aligned} \quad (7.6)$$

В результате получим

$$\psi_{11}(t) = \int \int \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}''_1 \rho_1^{(N)}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}''_1; t) d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}''_1. \quad (7.7)$$

Одночастичную функцию распределения можно определить и для большого канонического ансамбля и написать для нее групповое разложение. Ввиду того что эти вопросы уже рассматривались в гл. 6 и 11, подробности здесь опускаем. Групповое разложение имеет вид

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}''_1; t) &= \Xi^{-1} \sum_N \rho_1^{(N)} Z_N z^N = \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l^{(11)}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}''_1; t) z^l, \end{aligned} \quad (7.8)$$

где b — коэффициенты группового разложения, Ξ — большая статистическая сумма и z — абсолютная активность. Имеем

$$\psi_{11}(t) = \int \int \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}''_1 \sum_{l=1}^{\infty} b_l^{(11)}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}''_1; t) z^l d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}''_1. \quad (7.9)$$

Подобным образом можно показать, что

$$\psi_{12}(t) = \int \int \mathbf{p}'_1 \mathbf{p}''_2 \sum_{l=1}^{\infty} b_l^{(12)}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}''_2; t) z^l d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}''_2. \quad (7.10)$$

§ 8[†]. Основное кинетическое уравнение

Для изучения необратимого поведения квантовомеханических систем Паули в 1928 г. вывел так называемое основное кинетическое уравнение (master equation). Как мы уже видели в гл. 2, основное кинетическое уравнение при своей изящной структуре описывает необратимое поведение. В связи с этим его вывод из обратимых уравнений динамики представляет собой чрезвычайно важную задачу статистической механики.

Вывод Паули основан на предположении о том, что фазы собственных функций в каждый момент времени случайны; такое

допущение аналогично предположению о молекулярном хаосе, которое применяется при выводе классического уравнения Больцмана, так что было бы не вполне корректно использовать его еще раз. В 1955 г. Ван Хов открыл новую эру в теории необратимости квантовых систем, отказавшись от допущения случайных фаз и показав, что в эволюции системы с выбранными определенным образом начальными условиями существенную роль играют некоторые формальные свойства возмущения.

С тех пор, как уже отмечалось в начале этой главы, теория была значительно улучшена, как самим Ван Ховом [7], так и другими авторами [8—10]. Ниже мы дадим лишь грубый, хотя и приемлемый вывод основного кинетического уравнения (см. основную литературу).

Запишем решение уравнения (1.17) в виде итераций до второго порядка включительно:

$$\begin{aligned} \rho = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-iH_0(t-t')/\hbar} [H_1, \rho_0] e^{iH_0(t-t')/\hbar} dt' - \\ - \left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} e^{-iH_0(t-t')/\hbar} [H_1, (e^{-iH_0(t'-t'')/\hbar} \times \\ \times [H_1, \rho(t'')]) e^{iH_0(t'-t'')/\hbar}] e^{iH_0(t-t')/\hbar} dt'' \end{aligned} \quad (8.1)$$

Пусть ρ_0 — диагональный оператор. Тогда диагональные элементы $[H_1, \rho_0]$ равны нулю. С помощью дифференцирования для диагонального элемента $(d\rho/dt)_{jj}$ находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{jj} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt'' [H_1, e^{-iH_0(t-t'')/\hbar} \times \\ \times [H_1, \rho(t'')]) e^{iH_0(t-t'')/\hbar}]_{jj} \end{aligned} \quad (8.2)$$

Это уравнение является точным. Поскольку $[H_1, \rho_0]_{jj} = 0$, недиагональные элементы $d\rho/dt$ должны быть порядка H_1 . Правая часть уравнения (8.2) уже имеет порядок H_1^2 , поэтому можно аппроксимировать $\rho(t'')$ диагональной матрицей ρ :

$$\rho_{jk} = \rho_{jj} \delta_{jk} + O(H_1). \quad (8.3)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{jj}}{dt} = \frac{2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t \sum_k |H_{1jk}|^2 (\cos \omega_{jk}\tau) [\rho_{kk}(t-\tau) - \rho_{jj}(t-\tau)] d\tau + \\ + \text{Вклад от недиагональных членов,} \end{aligned} \quad (8.4)$$

где при суммировании опускается член с $k = j$ и где

$$\omega_{jk} = \frac{E_j - E_k}{\hbar}, \quad (8.5)$$

E_j — энергия j -го уровня гамильтониана H_0 .

Так как при вычислении мы удерживаем лишь члены порядка H_1^2 , разложим элементы $\rho_{kk}(t - \tau)$ и $\rho_{jj}(t - \tau)$ в ряды Тейлора

$$\rho_{jj}(t - \tau) = \rho_{jj}(t) - \tau \frac{d\rho_{jj}}{dt} + \dots \quad (8.6)$$

Вторым членом $-\tau d\rho_{jj}/dt$ и членами более высокого порядка в подынтегральном выражении в (8.4) можно пренебречь, так как $d\rho_{jj}/dt$ уже имеет второй порядок по H_1 . Это допустимо лишь для достаточно малых промежутков времени τ , пока справедливо неравенство

$$\frac{\tau^2 H_1^2}{\hbar^2} \ll 1. \quad (8.7)$$

В результате при таких условиях имеем

$$\frac{d\rho_{jj}}{dt} = \frac{2}{\hbar^2} \sum_k' |H_{1jk}|^2 \frac{\sin \omega_{jk} t}{\omega_{jk}} [\rho_{kk}(t) - \rho_{jj}(t)]. \quad (8.8)$$

Перейдем теперь к термодинамическому пределу

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad n = N/V \text{ — конечная величина.} \quad (8.9)$$

Кроме того, пусть $t \rightarrow \infty$ и $H_1 \rightarrow 0$, причем величина tH_1^2 остается конечной. Тогда

$$\frac{\sin \omega_{jk} t}{\omega_{jk}} \rightarrow \pi \hbar \delta(\hbar \omega_{jk}), \quad (8.10)$$

и мы приходим к уравнению

$$\frac{d\rho_{jj}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k' |H_{1jk}|^2 \delta(\epsilon_j - \epsilon_k) [\rho_{kk} - \rho_{jj}], \quad (8.11)$$

где величину $(2\pi/\hbar) |H_{1jk}|^2 \delta(\epsilon_j - \epsilon_k)$ можно заменить вероятностью перехода a_{jk} . Таким образом, мы пришли к основному кинетическому уравнению при довольно общих условиях.

Как уже говорилось в гл. 2, § 7, основное кинетическое уравнение носит необратимый характер. Из приведенного выше вывода может сложиться неправильное впечатление, что необратимость вносится общим решением уравнения Лиувилля в виде ряда теории возмущения. Мы предоставляем читателю самому исследовать этот вопрос.

При повторных интегрированиях по времени вклады в матрицу плотности от недиагональных элементов, вообще говоря, не являются пренебрежимо малыми. Чтобы получить основное кинети-

ческое уравнение, на гамильтониан возмущения необходимо наложить определенные условия типа условия диагональной сингулярности Ван Хова.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что для временной корреляционной функции, определяемой как

$$\langle X(t) X(t+s) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} X(t) X(t+s) dt,$$

справедливо равенство

$$\langle X(t) X(t+s) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} D(\omega) \cos \omega s d\omega,$$

где

$$D(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{2}{\tau} \left| \int_{-\tau/2}^{\tau/2} [X(t) e^{-i\omega t} dt]^2 \right|$$

(теорема Винера — Хинчина). Считать, что X обращается в нуль при достаточно больших аргументах.

2. Исходя из приведенного выше равенства, доказать, что

$$\int_0^{\infty} \langle X(t) X(t+s) \rangle ds = \frac{1}{4} D(0+).$$

3. Выполнив преобразование Фурье в уравнении Ланжевена

$$\frac{dv}{dt} + \gamma v = X(t)$$

вывести с помощью теоремы Винера — Хинчина (см. задачу 1) следующее соотношение:

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{D(\omega)}{\gamma^2 + \omega^2} d\omega$$

4. Используя условия предыдущей задачи, показать, что для «белого» спектра

$$D(\omega) = \text{const}$$

при $\langle v^2 \rangle = kT/m$ имеет место равенство

$$\gamma = \frac{m}{kT} \int_0^{\infty} \langle X(t) X(t+s) \rangle ds.$$

5. Используя решение уравнения Ланжевена при начальном условии $v = v_0$ при $t = 0$, показать, что

$$\int_0^{\infty} ds \langle F(t) F(t+s) \rangle = \gamma e^{-2\gamma t} \left(v_0^2 - \frac{kT}{m} \right),$$

где F — полная сила на единицу массы (т. е. ускорение), заданная как

$$\dot{F}(t) = X(t) - \gamma v(t).$$

С помощью этого результата показать, что при $t \rightarrow \infty$ временные корреляции полной силы стремятся к нулю.

6. Убедиться в справедливости равенств [25]:

$$\langle X(t) v(t+s) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\omega)}{\gamma - i\omega} e^{i\omega t} d\omega;$$

$$\langle X(t+s) v(t) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\omega)}{\gamma - i\omega} e^{-i\omega t} d\omega;$$

$$\langle v(t) v(t+s) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(\omega)}{\gamma^2 + \omega^2} e^{i\omega t} d\omega.$$

7. Применяя приведенные выше соотношения к «белому» спектру, доказать, что

$$\langle F(t) F(t+s) \rangle = \langle X(t) X(t+s) \rangle - \frac{\gamma kT}{m} e^{-\gamma t},$$

и подтвердить вновь соотношение, приведенное в задаче 5.

8. Используя приближение «узкой полосы», соотношение (7.6.14) можно привести к виду

$$\langle X^2 \rangle = \frac{D(\omega)}{2\pi} \Delta\omega.$$

С помощью этого выражения, а также соотношений (6.1) и (6.11) вывести равенство

$$\langle J^2 \rangle = 2 \frac{V}{\pi} KT \sigma(\omega) \Delta\omega,$$

известное под названием *соотношения Найквиста*.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Lectures in Theoretical Physics, ed. W. E. Brittin, B. W. Downs, J. Downs, vol. 3, New York, 1961.

Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. E. G. D. Cohen, Amsterdam, 1962.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Green H. S., The Molecular Theory of Fluids, Amsterdam, 1952.
2. Kirkwood J. C., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946).
3. Боголюбов Н. Н., Проблемы дивампической теории в статистической физике, М.—Л., 1946; Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970.
4. Sandri G., Ann. Phys., 24, 332 (1963).
5. Callen H. B., Welton T. A., Phys. Rev., 83, 34 (1951).
6. Callen H. B., Greene R. F., Phys. Rev., 86, 702 (1952); 88, 1387 (1952).

7. *Van Hove L.*, *Physica*, 21, 517 (1955); 23, 441 (1957); 25, 268 (1959). (Имеется перевод первой статьи в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)
8. *Verboven E.*, *Physica*, 26, 1091 (1960).
9. *Janner A.*, *Helv. Phys. Acta*, 35, 47 (1962).
10. *Brout R.*, *Prigogine I.*, *Physica*, 22, 621 (1956).
11. *Balescu R.*, *Prigogine I.*, *Physica*, 25, 281, 302 (1959).
12. *Prigogine I.*, *Resibois P.*, *Physica*, 24, 795 (1958); 27, 629 (1961).
13. *Resibois P.*, *Physica*, 27, 541 (1961).
14. *Nakano H.*, *Progr. Theor. Phys.*, 15, 77 (1956).
15. *Mori H.*, *Journ. Phys. Soc. Japan*, 11, 1029 (1956).
16. *Mori H.*, *Phys. Rev.*, 111, 694 (1958).
17. *Kubo R.*, *Journ. Phys. Soc. Japan*, 12, 570 (1957). (Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)
18. *Kohn W.*, *Luttinger J. M.*, *Phys. Rev.*, 108, 590 (1957). (Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)
19. *Lax M.*, *Phys. Rev.*, 109, 1921 (1958). (Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)
20. *Chester G. V.*, *Thellung A.*, *Proc. Phys. Soc.*, 73, 745 (1959).
21. *Langer J. S.*, *Phys. Rev.*, 120, 714 (1960); 124, 1003 (1961); 127, 5 (1962); 128, 110 (1962).
22. *Verboven E.*, *Physica*, 26, 1091 (1960).
23. *Montroll E. W.*, *Rend. Scuola Inst. Fis. «Enrico Fermi.*, Varenna, 1960. (Имеется перевод в сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.)
24. *Montroll E. W.*, *Ward J. C.*, *Physica*, 25, 423 (1959).
25. *Suddaby A.*, *Gray P.*, *Proc. Phys. Soc.*, 75, 109 (1960).
- 26*. *Зубарев Д. И.*, Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.
- 27*. *Комаров Л. И.*, ЖЭТФ, 48, 145 (1965).
- 28*. *Боголюбов Н. Н.*, *Крылов Н. М.*, Записки кафедры математической физики Института строительной механики АН УССР, т. 4, 1939, стр. 5. (См. также *Боголюбов Н. Н.*, Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970.)

ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ

В 1927 г. Дирак разъяснил дуализм волновых и корпускулярных свойств света, показав, каким образом при квантовании электромагнитного поля появляются фотоны. Таким образом, эта процедура, известная под названием квантования поля, или вторичного квантования, первоначально была разработана для частиц, подчиняющихся статистике Бозе. Годом позже Вигнер и Йордан обобщили этот метод и на статистику Ферми.

В теории многих тел важную роль играет понятие возбуждений. Ввиду этого метод вторичного квантования является мощным орудием теории, как это показали Ландау и Боголюбов в своих теориях жидкого гелия.

В этой главе мы рассмотрим в общих чертах применение метода вторичного квантования к статистическим задачам теории многих тел. В следующей главе этот метод будет использован вместе с методом функций Грина.

В гл. 14 и 15 мы выбираем систему единиц так, что

$$\hbar = 1, \quad 2m = 1,$$

где m — масса частицы. На первый взгляд кажется, что такой выбор может привести к недоразумениям. Однако этого не случится, если все время помнить, какие единицы выбраны. Более того, мы обнаружим, что при таком выборе теоретические выражения выглядят значительно проще и их легче записывать и запоминать.

В табл. 14.1 приведены некоторые наиболее типичные физические величины в этих единицах.

Таблица 14.1

Физическая величина	Старые единицы	Новые единицы	Размерность
Импульс	$\hbar k$	k	L^{-1}
Энергия	$\hbar^2 k^2 / 2m$	k^2	L^{-2}
Боровский радиус a_0	\hbar^2 / me^2	$2/e^2$	L
Энергия ионизации атома водорода (1 ридберг = 13,6 эВ)	$e^2 / 2a_0$	$e^4 / 4$	L^{-2}

Иногда единицу заряда выбирают таким образом, чтобы для электрона $e^2 = 2$. При таком выборе единицей энергии становится энергия ионизации атома водорода $e^2/2a_0$ (ридберг), а единицей длины — боровский радиус.

§ 1. Оператор числа частиц

Состояние системы можно описать числами заполнения n_k одночастичных состояний k ($n_k = 0, 1, \dots$). Тогда вектор состояния должен быть функцией этих чисел, и его можно представить некоторым кет-вектором:

$$|\dots, n_k, \dots\rangle.$$

Введем операторы рождения и уничтожения для бозонов с помощью равенств

$$\begin{aligned} a_k^\dagger |\dots, n_k, \dots\rangle &= (n_k + 1)^{1/2} |\dots, n_k + 1, \dots\rangle, \\ a_k |\dots, n_k, \dots\rangle &= n_k^{1/2} |\dots, n_k - 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где оператор a_k^\dagger , если записать его в виде матрицы, эрмитово сопряжен матрице a_k .

Оператор числа частиц в состоянии k следующим образом выражается через оператор a_k^\dagger и a_k для всех частиц:

$$\hat{N}_k = a_k^\dagger a_k. \quad (1.2)$$

Это выражение вытекает из соотношений

$$\begin{aligned} a_k^\dagger a_k |\dots, n_k, \dots\rangle &= n_k |\dots, n_k, \dots\rangle, \\ a_k a_k^\dagger |\dots, n_k, \dots\rangle &= (n_k + 1) |\dots, n_k, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (1.3)$$

С помощью (1.1) и аналогичных соотношений для фермионов найдем перестановочные соотношения для a_k и a_k^\dagger :

$$\begin{aligned} a_k a_s^\dagger - \theta a_s^\dagger a_k &= \delta_{ks}, \\ a_k a_s - \theta a_s a_k &= 0, \\ a_k^\dagger a_s^\dagger - \theta a_s^\dagger a_k^\dagger &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

где $\theta = 1$ для бозонов и $\theta = -1$ для фермионов.

Перестановочные соотношения для фермионов соответствуют тому условию, что в данном энергетическом состоянии должно находиться не более одной частицы:

$$\hat{N}_k^2 = \hat{N}_k. \quad (1.5)$$

Используя операторы рождения и уничтожения a_k^\dagger , a_k , мы можем записать операторы рождения и уничтожения находящейся в точке g частицы с неопределенным импульсом. Поскольку ампли-

туда вероятности для частицы с импульсом \mathbf{k} равна

$$\frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

имеем

$$\begin{aligned} \psi_s(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{k\sigma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma, s}, \\ \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{k\sigma}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \delta_{\sigma, s}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

где s — спиновые координаты, V — объем и δ — символ Кронекера. Полевые операторы ψ_s и ψ_s^\dagger удовлетворяют перестановочным соотношениям, аналогичным (1.4). Обозначив коммутатор (антикоммутатор) через скобки, эти соотношения можно записать в виде

$$\begin{aligned} [\psi_s(\mathbf{r}), \psi_t^\dagger(\mathbf{r}')]_{\mp} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{s, t}, \\ [\psi_s(\mathbf{r}), \psi_t(\mathbf{r}')]_{\mp} &= [\psi_s^\dagger(\mathbf{r}), \psi_t^\dagger(\mathbf{r}')]_{\mp} = 0, \end{aligned} \quad (1.7)$$

где $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — дельта-функция Дирака.

Плотность числа частиц со спином s в точке \mathbf{r} определяется выражением

$$n_s(\mathbf{r}) = \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

Полное число частиц со спином s равно

$$\hat{N}_s = \int \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}} a_{k s}^\dagger a_{k s}. \quad (1.9)$$

Для среднего числа заполнения при усреднении по большому каноническому распределению имеем

$$\langle \hat{N}_{\mathbf{k}} \rangle = \langle a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{\text{Sp} [e^{-\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}]}{\text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}}}, \quad (1.10)$$

где

$$\mathcal{H} = H - \mu N. \quad (1.11)$$

Напомним, что шпур произведения операторов, если он существует, не меняется при циклических перестановках операторов. Поэтому имеем

$$\text{Sp} [e^{-\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}] = \text{Sp} [a_{\mathbf{k}} e^{-\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}}^\dagger] = \text{Sp} [e^{-\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}} e^{-\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{\beta \mathcal{H}}]. \quad (1.12)$$

Если ψ есть собственная функция системы невзаимодействующих частиц, то имеем [см. (15.3.11)]

$$e^{-\beta \mathcal{H}_0} a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{\beta \mathcal{H}_0} \psi = e^{-\beta(\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu)} a_{\mathbf{k}}^\dagger \psi. \quad (1.13)$$

Поэтому при вычислении функции распределения $f^{(0)}(k)$ получаем

$$\begin{aligned} \text{Sp} [e^{-\beta \mathcal{H}_0} a_k^\dagger a_k] &= e^{-\beta(\epsilon_k^0 - \mu)} \text{Sp} [e^{-\beta \mathcal{H}_0} a_k a_k^\dagger] = \\ &= e^{-\beta(\epsilon_k^0 - \mu)} \text{Sp} [e^{-\beta \mathcal{H}_0} (1 + \theta a_k^\dagger a_k)]; \end{aligned}$$

иначе говоря,

$$f^{(0)}(k) = e^{-\beta(\epsilon_k^0 - \mu)} [1 + \theta f^{(0)}(k)], \quad (1.14)$$

и мы приходим к формуле

$$f^{(0)}(k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k^0 - \mu)} - \theta}. \quad (1.15)$$

§ 2. Гамильтониан взаимодействия

С помощью операторов чисел заполнения кинетическую энергию можно записать следующим образом:

$$H_0 = \sum_s \int \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \psi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} k^2 a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.1)$$

Для взаимодействия, не зависящего от спинов, гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$H_1 = \frac{1}{2} \int \sum_{s, s'} \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n_s(\mathbf{r}) n_{s'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.2)$$

Выразим правую часть через полевые операторы $\psi_s(\mathbf{r})$ и $\psi_s^\dagger(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2} \int \sum_{s, s'} [\psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \delta_{s, s'} \psi_{s'}(\mathbf{r}') + \\ &\quad + \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}') \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_{s'}(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r})] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{2} \phi(0) N + \frac{1}{2} \int \sum_{s, s'} \psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}') \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_{s'}(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Первый член есть постоянная¹⁾, и его можно опустить при рассмотрении H_1 . Тогда гамильтониан взаимодействия принимает вид²⁾

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2} \int \sum_{s, s'} [\psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}') \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_{s'}(\mathbf{r}') \psi_s(\mathbf{r})] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | u | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4) a_{\mathbf{k}_1 \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}_4 \sigma} a_{\mathbf{k}_3 \sigma}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

¹⁾ При постоянном числе частиц.— *Прим. ред.*

²⁾ При последовательном выводе выражения для двухчастичного оператора в представлении вторичного квантования вместо эвристического вывода, предложенного автором, гамильтониан взаимодействия сразу получается в виде (2.4).— *Прим. ред.*

где

$$(\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | u | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4) = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}'} \times \\ \times \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} + i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.5)$$

В случае когда ϕ зависит лишь от относительного расстояния между частицами, как в предыдущем выражении, гамильтониан взаимодействия допускает дальнейшее упрощение. Введем координаты центра масс и относительные координаты с помощью формул:

$$\mathbf{r}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}'), \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \mathbf{r}'.$$

После интегрирования в правой части (2.5) по \mathbf{r} , \mathbf{r}' находим следующий вид гамильтониана взаимодействия:

$$H_1 = \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}' \\ \sigma'\mathbf{q}}} u(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \sigma a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger \sigma' a_{\mathbf{k}'} \sigma a_{\mathbf{k}} \sigma, \quad (2.6)$$

где

$$u(\mathbf{q}) = \int \phi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

Правая часть (2.6) описывает процессы столкновения двух частиц с импульсами и спинами \mathbf{k} , σ и \mathbf{k}' , σ' , при которых происходит передача импульса \mathbf{q} , но полный импульс сохраняется, так что импульсы принимают значения $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$. Суммирование в (2.6) производится по всем \mathbf{q} , \mathbf{k} , \mathbf{k}' , σ и σ' .

§ 3. Колебания решетки ¹⁾

Колебания решетки твердого тела можно описать вектором смещения $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ элемента объема из его равновесного положения \mathbf{r}_0 в смещенное положение \mathbf{r} . В гармоническом приближении вектор смещения удовлетворяет волновому уравнению

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 \right) \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (3.1)$$

где c — скорость звука.

Это волновое уравнение можно вывести, вводя плотность лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{\rho_I}{2} \left[\left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right)^2 - c^2 (\text{div } \mathbf{u})^2 \right], \quad (3.2)$$

где ρ_I — плотность ионов. Мы не будем пытаться выразить эту плотность в единицах, принятых в данной главе, поскольку для

¹⁾ По существу, здесь рассматривается квантование продольного звукового поля, примененное также и к квантовым жидкостям (см. ниже).—
Прим. ред.

нас существенна зависимость гамильтониана от массы ионов. Импульс \mathbf{P} , канонически сопряженный \mathbf{u} , определяется равенством

$$\mathbf{P} = \rho_I \dot{\mathbf{u}}. \quad (3.3)$$

В квантовой механике \mathbf{u} и \mathbf{P} должны рассматриваться как операторы. Разложим их в ряды Фурье

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(\rho_I V)^{1/2}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{Q}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{Q}_{\mathbf{q}}^* = \mathbf{Q}_{-\mathbf{q}}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\rho_I}{V} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{P}_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Полный гамильтониан тогда оказывается равным

$$\begin{aligned} H &= \int \left[\frac{P^2}{2\rho_I} + \frac{\rho_I c^2}{2} (\operatorname{div} \mathbf{u})^2 \right] d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} [\mathbf{P}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{P}_{-\mathbf{q}} + c^2 q^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{Q}_{-\mathbf{q}}]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Это выражение можно привести к диагональному виду, записывая

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\mathbf{q}} &= \left(\frac{c q}{2} \right)^{1/2} i (\mathbf{b}_{\mathbf{q}}^+ - \mathbf{b}_{-\mathbf{q}}), \\ \mathbf{Q}_{\mathbf{q}} &= \left(\frac{1}{2c q} \right)^{1/2} (\mathbf{b}_{\mathbf{q}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{q}}^+). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Получаем гамильтониан системы гармонических осцилляторов.

$$H = \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} \left(\mathbf{b}_{\mathbf{q}}^+ \cdot \mathbf{b}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_{\mathbf{q}} = c q. \quad (3.7)$$

Дивергенцию вектора смещения \mathbf{u} можно выразить через операторы рождения и уничтожения

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{u} &= \frac{i}{(\rho_I V)^{1/2}} \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{Q}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \\ &= \frac{i}{(\rho_I V)^{1/2}} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2c q} \right)^{1/2} (\mathbf{b}_{\mathbf{q}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{q}}^+) \cdot \mathbf{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

§ 4. Спектр фононов вырожденного бозе-газа

Ввиду успеха предложенной Ландау теории жидкого гелия было предпринято несколько важных попыток вывести его энергетический спектр, исходя из первых принципов. Впервые такой подход был применен Боголюбовым в 1947 г. [1]. В теории Боголю-

бова использовалось существование огромного числа частиц в низшем энергетическом состоянии, что вытекало из принятого им допущения о слабом взаимодействии между бозонными частицами (см. также работу Пенроуза и Онсагера [2]).

В 1954 г. Фейнман подошел к решению этой задачи с помощью симметричной волновой функции с фононной и ротонной ветвями. Позднее Фейнман и Козн [3] ввели несколько более удачную волновую функцию и с помощью вариационного метода нашли спектр, близкий к экспериментальному.

В 1957 г. Ли и др. [4] развили теорию, основанную на модели бозе-газа твердых сфер. В этом подходе не использовалось никаких предположений, подобных допущениям Боголюбова относительно конденсата. Не так давно автор с сотрудниками [5, 6] для нахождения фононного спектра бозе-газа воспользовались парной функцией распределения. С помощью фурье-образа этой функции можно вычислить энергетический спектр взаимодействующих бозонов.

Последующее изложение посвящено методу Боголюбова. Гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum \phi(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1|) \times \\ \times a_{\mathbf{k}'_1}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}'_1} \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2). \quad (4.1)$$

Учтем эффект конденсации Бозе—Эйнштейна, которая имеет место в идеальном газе, когда потенциал $\phi = 0$. При очень низких температурах и в случае слабого взаимодействия все еще можно считать, что большинство частиц находится в состоянии $\mathbf{k} = 0$. Другими словами, предполагается, что распределение атомов по импульсам имеет примерно такой же вид, как в идеальном бозе-газе. Прежде чем продолжать изложение метода Боголюбова, заметим, что Фейнман и другие авторы получили характерные свойства спектра фононов без использования этого допущения. Более того, по грубой оценке Пенроуза и Онсагера [2], в He II по-видимому, всего лишь 8% полного числа атомов участвуют в конденсации.

Оператор полного числа частиц определяется равенством

$$\hat{N} = \hat{N}_0 + \sum'_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}, \quad (4.2)$$

где \hat{N}_0 — оператор числа частиц в состоянии $\mathbf{k} = 0$ и второй член соответствует частицам в возбужденных состояниях. Мы будем рассматривать оператор \hat{N}_0 как c -число и заменим его полным числом частиц N . Кроме того, в гамильтониане взаимодействия оставим лишь члены, содержащие частицы в низших состояниях.

В результате этих приближений получим

$$H = \frac{1}{2} N^2 \phi_0 + \sum_k' (\epsilon_k^0 + N \phi_k) a_k^+ a_k + \frac{1}{2} N \sum_k \phi_k (a_k a_{-k} + a_{-k}^+ a_k^+) +$$

+ Высшие члены, (4.3)

где первый член, появляющийся вследствие взаимодействия между частицами в пизшем состоянии, есть постоянная. Пренебрегая высшими членами, гамильтониан можно преобразовать к виду

$$H - \frac{1}{2} N^2 \phi_0 = \sum_k' H_k,$$

$$H_k = \alpha_0 (a_k^+ a_k) + \frac{1}{2} \alpha_1 (a_k a_{-k} + a_{-k}^+ a_k^+), \quad (4.4)$$

где

$$\alpha_0 = \epsilon_k^0 + N \phi_k, \quad \alpha_1 = N \phi_k. \quad (4.5)$$

Чтобы найти энергетический спектр, попытаемся привести гамильтониан к виду

$$H = \sum_k \epsilon_k b_k^+ b_k + \text{const.} \quad (4.6)$$

Для бозонных операторов, для которых

$$[b_k, b_{k'}^+] = \delta_{k, k'}, \quad (4.7)$$

гамильтониан удовлетворяет перестановочным соотношениям

$$\begin{aligned} [b_k^+, H] &= -\epsilon_k b_k^+, \\ [b_k, H] &= \epsilon_k b_k. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Так как и исходный, и диагонализированный гамильтонианы квадратичны, то ясно, что операторы b_k и b_k^+ связаны с a_k и a_k^+ линейно. Таким образом, мы приходим к преобразованию Боголюбова

$$\begin{aligned} b_k &= u_k a_k - v_k a_{-k}^+, \\ b_k^+ &= u_k a_k^+ - v_k a_{-k}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Из перестановочных соотношений для бозонов находим

$$[b_k, b_k^+] = u_k^2 - v_k^2 = 1. \quad (4.10)$$

Кроме того, из перестановочных соотношений (4.8) вытекает

$$\begin{aligned} [b_k^+, H] &= u_k (-\alpha_0 a_k^+ - \alpha_1 a_{-k}) - \\ &\quad - v_k (\alpha_0 a_{-k} + \alpha_1 a_k^+) = -\epsilon_k b_k^+ = \\ &= -\epsilon_k (u_k a_k^+ - v_k a_{-k}), \end{aligned} \quad (4.11)$$

т. е. мы получаем систему линейных уравнений для u_k и v_k . Решение этой системы существует, если удовлетворяется секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} \alpha_0 - \varepsilon_k & \alpha_1 \\ \alpha_1 & \alpha_0 + \varepsilon_k \end{vmatrix} = 0. \quad (4.12)$$

В результате для собственных значений энергии находим

$$\begin{aligned} \varepsilon_k^2 &= \alpha_0^2 - \alpha_1^2 = \\ &= (\varepsilon_k^0 + N\phi_k)^2 - (N\phi_k)^2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Так как $\varepsilon_k^0 = k^2/2m$, то при малых k в выражении для собственных значений величиной ε_k^{02} можно пренебречь. В этом случае спектр выглядит как спектр фононов

$$\varepsilon_k = \left(\frac{N\phi_0}{m} \right)^{1/2} k, \quad (4.14)$$

где зависимость от массы m выписана явно и взаимодействие предполагается отталкивательным: $\phi_0 > 0$. Скорость звука определяется равенством

$$c = \left(\frac{N\phi_0}{m} \right)^{1/2}.$$

С другой стороны, при больших k получаем

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 + N\phi_k. \quad (4.15)$$

Первый член меняется как k^2 . Поэтому при малых ϕ_k и больших k энергетический спектр выглядит как спектр частиц.

Спектр энергий возбуждений в жидком гелии показан на фиг. 4.9. Наклон начального прямолинейного участка дает значение скорости звука

$$c = 2,39 \cdot 10^4 \text{ см/с}. \quad (4.16)$$

§ 5. Электронный газ

Как уже говорилось в гл. 4, § 6, электроны при 0 К заполняют все состояния вплоть до уровня Ферми. В отсутствие кулоновского взаимодействия система при 0 К обладает лишь кинетической энергией

$$E_0 = \sum_{k \leq k_0} k^2 = \frac{3}{5} N k_0^2, \quad (5.1)$$

где последнее выражение получается при замене суммирования $V^{-1} \sum$ интегрированием $2(2\pi)^{-3} \int dk$ с введением множителя 2, учитывающего спиновое вырождение.

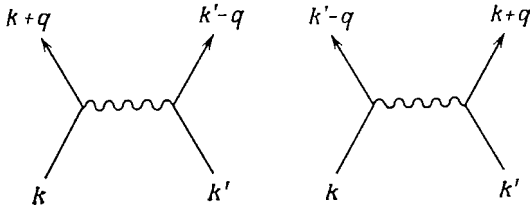
При наличии кулоновского взаимодействия эта энергия изменяется. Первый поправочный член учитывает *обменную энергию*

$$E_x = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \langle 0 | a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} | 0 \rangle, \quad (5.2)$$

где $|0\rangle$ — волновая функция основного состояния

$$H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle. \quad (5.3)$$

Матричные элементы в (5.2) изображаются диаграммами двух типов, показанными на фиг. 14.1. Первая диаграмма не дает вклада, так как из условия $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}$ вытекает, что $\mathbf{q} = 0$, а такие



Фиг. 14.1. Электрон-электронное рассеяние.

значения \mathbf{q} должны быть исключены. Чтобы понять причину этого, необходимо учесть облако положительных зарядов, образующих фон. Вторая диаграмма дает

$$E_x = -\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}}. \quad (5.4)$$

Ввиду того что

$$n_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 1, & k < k_0, \\ 0, & k > k_0, \end{cases} \quad (5.5)$$

имеем

$$E_x = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi e^2}{q^2} dk d\mathbf{q}, \quad (5.6)$$

$$= -\frac{Ve^2 k_0^4}{4\pi^3} = -\frac{3e^2 N k_0}{4\pi}, \quad (5.7)$$

где

$$k_0^3 = 3\pi^2 n. \quad (5.8)$$

Более удобные выражения получаются в системе единиц, в которой, кроме $2m = 1$, $\hbar = 1$ также и $e^2 = 2$. Энергия на одну частицу тогда равна

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \approx \frac{2,21}{r_s^2}, \\ \epsilon_x &= \frac{E_x}{N} = \frac{E_x/N}{me^4/2\hbar^2} = -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0,916}{r_s}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

где

$$r_s = \frac{r_0}{a}, \quad \frac{4\pi r_0^3}{3} = \frac{1}{n}; \quad (5.10)$$

здесь r_0 представляет собой радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон. Безразмерный параметр r_s есть тот же радиус в единицах боровского радиуса a_0 . Способ вывода выражения (5.9) указан в задаче 5. Полная энергия равна

$$\epsilon_g = \frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} + \epsilon_c, \quad (5.11)$$

где ϵ_c — корреляционная энергия. В гл. 10 уже приводилось ее приближенное значение [см. (10.9.11)]:

$$\epsilon_c = -0,096 + 0,0622 \ln r_s + \dots \quad (5.12)$$

Приведенное выражение справедливо для малых r_s , т. е. для высокой плотности.

Если число возбужденных частиц ν мало по сравнению с полным числом частиц N , то взаимодействием возбужденных частиц можно пренебречь. Поэтому энергетические уровни, отсчитываемые от основного состояния, будут иметь такую же структуру, как для газа из независимых частиц. При $k_j > k_0$ и $p_j < k_0$ получаем

$$U = E_0 + \sum_{j=1}^{\nu} [W(k_j) - W(p_j)] + O\left(\frac{\nu}{N}\right). \quad (5.13)$$

Для свободных электронов величина W , выраженная в ридбергах, равна

$$W = \frac{p^2}{\alpha^2 r_s^2}, \quad \alpha = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/2}. \quad (5.14)$$

Таким образом, теплоемкость определяется величиной

$$\left[\left(\frac{dW}{dp}\right)_{p=1}\right]^{-1} = \frac{\alpha^2 r_s^2}{2}, \quad (5.15)$$

где $4\pi r_s^3/3$ — приходящийся на один электрон объем, выраженный в единицах a_0^3 (a_0 — боровский радиус). В обычных единицах теплоемкость равна

$$c_V^0(T, r_s) = \frac{\hbar^2 k^2 T \alpha^2 r_s^2}{m e^4}, \quad (5.16)$$

$$c_V(T, r_s) = \frac{\hbar^2 k^2 T}{2 m e^4 (dW/dp)_{p=1}}.$$

При высоких плотностях теплоемкость находится путем вычисления величины dW/dp . Результат, приведенный в гл. 10 [см. (10.9.12)], можно записать в виде

$$c_V = \frac{c_V^0}{1 + 0,083 r_s (-\ln r_s - 0,203) + \dots}. \quad (5.17)$$

§ 6. Электрон-фононное взаимодействие

Фононы существуют в ионных кристаллах и металлах вследствие колебаний ионов. Поэтому можно предположить, что взаимодействие между электронами и фононами имеет следующую структуру:

$$\frac{1}{r} \times \text{Плотность заряда электронов} \times \text{Плотность заряда ионов},$$

где плотность заряда ионов меняется в зависимости от деформации решетки. Вектор смещения \mathbf{u} в решетке, имеющей объем V , вызывает изменение объема $V \operatorname{div} \mathbf{u}$, и изменение плотности ионов вследствие колебаний решетки приближенно равно

$$\Delta n_I = -n_I \operatorname{div} \mathbf{u}. \quad (6.1)$$

Поэтому гамильтониан электрон-фононного взаимодействия возьмем в виде

$$\begin{aligned} H_1 &= \int \frac{(-Ze)en_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})[-\operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{4\pi e^2 Z n_I}{V} \sum_{\mathbf{q}} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{q^2} \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})[\operatorname{div} \mathbf{u}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}': \end{aligned} \quad (6.2)$$

где $-Ze$ — заряд иона. С помощью (3.8) и (4.6), опуская спиновые индексы, находим

$$H_1 = \frac{4\pi Ze^2 n_I}{(\rho_I V)^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (2cq)^{-1/2} \frac{i}{q^2} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \cdot (\mathbf{b}_{\mathbf{q}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{q}}^+), \quad (6.3)$$

где \mathbf{b} и \mathbf{b}^+ — фононные операторы, а a и a^+ — электронные.

Правая часть (6.3) состоит из членов, описывающих изменение волновых векторов электронов $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$, которое происходит либо путем поглощения фонона с импульсом \mathbf{q} , либо путем испускания фонона с импульсом $-\mathbf{q}$ (фиг. 14.2).

Из структуры правой части выражения (6.3) видно, что каждый электрон связан с облаком фононов, т. е. образуется квазичастица. В ионных кристаллах продольные фононы с оптическими частотами создают поляризационные волны, сильно связанные с электронами. Возникающие в результате квазичастицы носят название *поляронов*.

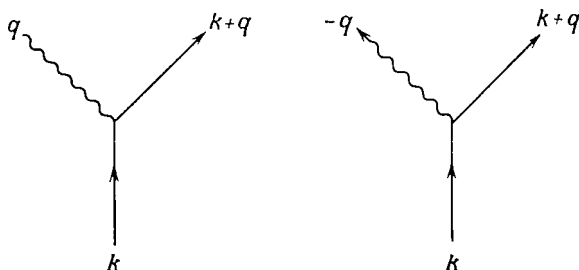
Для описания поляронов в диэлектриках вместо вектора смещения \mathbf{u} необходимо ввести вектор поляризации \mathbf{P} . Разложим этот вектор в ряд Фурье

$$\mathbf{P} = F \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} [b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}], \quad (6.4)$$

где ε_q — единичный вектор в направлении q и F — амплитуда волн поляризации. Электрическое поле E можно найти из уравнения $\text{div } D = \text{div} (E + 4\pi P) = 0$. Окончательно для гамильтониана получаем

$$H_1 = -4\pi i F e \sum_{k, q} q^{-1} (b_q a_{k+q}^+ a_k - b_q^+ a_{k-q}^+ a_k). \quad (6.5)$$

Будем считать, что в основном состоянии фононы отсутствуют. Волновую функцию основного состояния решетки и электрона



Фиг. 14.2. Электрон-фононное рассеяние.

с импульсом k можно записать как $|k0\rangle$. Согласно квантовой механике, возмущенное состояние с точностью до первого порядка определяется равенством

$$|k, 0\rangle^{(1)} = |k, 0\rangle + \sum_q |k-q; 1\rangle \frac{\langle k-q; 1 | H_1 | k, 0\rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_q}, \quad (6.6)$$

где $|k-q; 1\rangle$ — состояние с одним возбужденным фононом с энергией ω_q . Собственная энергия полярона в пределе слабой связи с точностью до второго порядка равна

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k^0 - \sum_q \frac{\langle k-q; 1 | H_1 | k, 0\rangle^2}{(q^2 - 2k \cdot q + \omega_q)}, \quad (6.7)$$

где ε_k^0 — кинетическая энергия.

Для медленного электрона ($k^2 < \omega_q = q_p^2$) сумму в правой части (6.7) можно вычислить, заменяя суммирование интегрированием [7, 8]. Для продольно поляризованных волн с амплитудой F из (6.5) имеем

$$\langle k-q; 1 | H_1 | k, 0\rangle^2 = \frac{(4\pi e F)^2}{q^2}. \quad (6.8)$$

Из (6.7), заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= \varepsilon_k^0 - 4e^2 F^2 \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^\infty dq \frac{1}{q^2 - 2k \cdot q + q_p^2} = \\ &= \varepsilon_k^0 - \alpha \left(\omega_q + \frac{k^2}{12m} + \dots \right), \end{aligned} \quad (6.9)$$

где снова явно введена масса электрона и где

$$\alpha = 16e^2 F^2 (2m)^2 \int_0^\infty dq \frac{1}{(q^2 + q_p^2)^2} = \frac{16\pi e^2 F^2 m^2}{q_p^3}. \quad (6.10)$$

Приближенно энергия определяется формулой

$$\varepsilon_k = \frac{\left(1 - \frac{1}{6} \alpha\right) k^2}{2m}. \quad (6.11)$$

При $\alpha \ll 6$ масса полярона определяется приближенным выражением

$$m_{\text{эфф}}^p = m \left(1 + \frac{1}{6} \alpha\right). \quad (6.12)$$

Эксперименты по измерению подвижности электронов в AgVr показали, что $\alpha \approx 1,60$ и $m_{\text{эфф}} = 1,26m$ [7, 8]. Однако саму массу электрона нужно заменить некоторой эффективной массой порядка $0,20m$. Таким образом, эффективная масса полярона составляет примерно $0,27m$ ¹⁾.

Из-за связи электрона с фононами эффективная масса электрона увеличивается, что приводит к увеличению электронной удельной теплоемкости. Этот результат получил экспериментальное подтверждение.

Взаимодействие электронов и ионов, описываемое гамильтонианом (6.2), есть неэкранированное кулоновское взаимодействие. Однако в металлах необходимо учитывать эффект экранирования поля электрона ионами. Можно считать, что в этом случае фурье-образ потенциала приближенно равен

$$u(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \mu_0^2}, \quad (6.13)$$

где

$$\mu_0 = \left(6\pi^2 n \frac{e^2}{k_0^2}\right)^{1/2} \quad (6.14)$$

— постоянная экранирования Томаса — Ферми [см. (11.6.8)]. Для фононов с малыми волновыми числами $u(q)$ можно заменить на $4\pi e^2/\mu_0^2$. Тогда гамильтониан взаимодействия принимает вид

$$H_1 = i \sum_{k, q} D(q) a_{k+q}^\dagger a_k (b_q - b_{-q}^\dagger), \quad (6.15)$$

где операторы b_q и b_{-q}^\dagger действуют лишь на продольные фононы и величина $D(q)$ обратно пропорциональна квадратному корню из плотности ионов, умноженной на скорость звука.

¹⁾ При $\alpha \approx 1,60$ приближение слабой связи, изложенное в этом параграфе, уже не справедливо и оценки делаются на основе теории промежуточной связи (см. [18] и книгу Киттеля, цитированную в списке основной литературы). — *Прим. ред.*

§ 7. Взаимодействие электронов через фононы

Гамильтониан (6.15) содержит характерный множитель $D(q)$. Введем каноническое преобразование и попытаемся найти приближенный гамильтониан, в котором линейные по H_1 члены исключены. Такое преобразование можно осуществить следующим образом. Если

$$H = H_0 + \xi H_1, \quad (7.1)$$

то имеем

$$\tilde{H} = e^{-S} H e^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots \quad (7.2)$$

Выберем S так, чтобы выполнялось равенство

$$\xi H_1 + [H_0, S] = 0. \quad (7.3)$$

Тогда преобразованный гамильтониан принимает вид

$$\tilde{H} = H_0 + \xi [H_1, S] + \dots, \quad (7.4)$$

где S определяется равенством

$$\langle n | S | m \rangle = \frac{\langle n | H_1 | m \rangle}{E_m - E_n}. \quad (7.5)$$

Применяя (7.5) к поставленной нами задаче отыскания взаимодействия электронов через фононы [9], заметим, что вблизи абсолютного нуля можно считать преобладающими однофононные возбуждения. Таким образом, пренебрегая зависимостью $D(q)$ от q и выражая S через электронные операторы, получаем матричные элементы типа

$$\langle 1 | S | 0 \rangle = -iD \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}}. \quad (7.6)$$

В результате приходим к приближенному гамильтониану

$$\tilde{H} = H_0 + D^2 \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\omega_{\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}. \quad (7.7)$$

Второй член имеет порядок D^2 и описывает взаимодействие электронов через фононы (фиг. 14.1). Заметим, что для $|\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{q}}| < \omega_{\mathbf{q}}$ этот член отрицателен и соответствует притяжению.

Будем считать, что в сверхпроводнике взаимодействие между электронами имеет место лишь в узком интервале энергий шириной $2\omega_D$ около поверхности Ферми

$$\varepsilon_0 - \omega_D < \varepsilon_{\mathbf{k}}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} < \varepsilon_0 + \omega_D, \quad (7.8)$$

где ε_0 — энергия Ферми. Эффективный гамильтониан принимает вид

$$H_{\text{эфф}} = -\frac{1}{2} \phi \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}. \quad (7.9)$$

Заметим, что как D^2 , так и дебаевская частота ω_D обратно пропорциональны массе иона. Следовательно, новый потенциальный параметр ϕ , являющийся положительной величиной, не зависит от массы иона.

§ 8. Правило f -сумм

Для гамильтониана, имеющего вид

$$H = \sum_i p_i^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \phi (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (8.1)$$

Плачек [10], а затем Нозьер и Пайнс [11] показали, что

$$\sum_j \frac{1}{k^2} |(n_{\mathbf{k}}^*)_{j0}|^2 \omega_{j0} = N. \quad (8.2)$$

Прежде чем переходить к доказательству этого соотношения, известного под названием правила f -сумм, введем следующую функцию:

$$S(k, \omega) = \sum_j |(n_{\mathbf{k}}^*)_{j0}|^2 \delta(\omega - \omega_{j0}), \quad (8.3)$$

которая называется *динамическим форм-фактором*. Здесь $n_{\mathbf{k}}$ — фурье-образ плотности:

$$n_{\mathbf{k}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (8.4)$$

По существу эта величина совпадает с величиной $n_{\mathbf{k}}$ в формуле (9.7.3). Заметим, что в данном случае $n_0 \neq 0$. Под $(n_{\mathbf{k}})_{j0}$ здесь подразумевается матричный элемент между основным состоянием и j -м возбужденным состоянием, а ω_{j0} — частота, соответствующая энергии возбуждения.

Правило f -сумм (8.2) вытекает из соотношений

$$[n_{\mathbf{k}}, H] = \sum_i (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i + k^2) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (8.5)$$

и

$$[n_{\mathbf{k}}^*, [n_{\mathbf{k}}, H]] = -2Nk^2. \quad (8.6)$$

Для основного состояния имеем

$$\begin{aligned} [n_{\mathbf{k}}^*, [n_{\mathbf{k}}, H]]_{00} &= -2Nk^2 = \\ &= \sum \{ (n_{\mathbf{k}}^*)_{0j} [n_{\mathbf{k}}, H]_{j0} - [n_{\mathbf{k}}, H]_{0j} (n_{\mathbf{k}}^*)_{j0} \}. \end{aligned} \quad (8.7)$$

Используя энергию возбуждения $E_j - E_0 = \omega_{j0}$, а также соотношение

$$[n_k, H]_{j0} = -\omega_{j0} (n_k)_{j0}, \quad (8.8)$$

можно вычислить двойной коммутатор и записать его в виде

$$\begin{aligned} -\sum_j [(n_k^*)_{0j} (n_k)_{j0} \omega_{j0} + (n_k)_{0j} (n_k^*)_{j0} \omega_{j0}] = \\ = -2 \sum_j \omega_{j0} |(n_k^*)_{j0}|^2. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Отсюда следует (8.2), или

$$\int_0^\infty d\omega S(k, \omega) \omega = Nk^2. \quad (8.10)$$

Корреляционная функция $S(k, \omega)$ характеризует энергетические состояния системы. Для свободной частицы энергия возбужденных состояний в обычных единицах равна $(\hbar k)^2/2m$ и

$$S(k, \omega) = N\delta(\omega - k^2). \quad (8.11)$$

В соответствии с этим для структурного фактора имеем

$$S(k) = 1, \quad (8.12)$$

т. е. корреляции действительно отсутствуют.

С другой стороны, если преобладает рассеяние при $\omega = \varepsilon(k)$, то

$$\begin{aligned} S(k, \omega) = \sum_j |(n_k^*)_{j0}|^2 \delta(\omega - \varepsilon(k)) = \\ = NS(k) \delta(\omega - \varepsilon(k)), \end{aligned} \quad (8.13)$$

и правило f -сумм приводит к выражению Фейнмана для спектра энергий:

$$\varepsilon(k) = \frac{k^2}{S(k)}. \quad (8.14)$$

В этих соотношениях *статический форм-фактор* $S(k)$ связан с $S(k, \omega)$ соотношением

$$S(k) = N^{-1} \int_0^\infty S(k, \omega) d\omega. \quad (8.15)$$

Выражение (8.14) согласуется с выражением Фейнмана для спектра возбуждений в He II. Заметим, что оно выведено в предположении, что единственно возможными возбуждениями являются флуктуации плотности. Заметим также, что при выводе нигде явно не использовалась статистика Бозе.

§ 9. Диэлектрическая проницаемость плазмы

Систему заряженных частиц можно исследовать с помощью пробного заряда [12—14]. Гамильтониан W полной системы можно записать в виде

$$W = H + H_1, \quad (9.1)$$

где

$$H = \sum_i p_i^2 + \sum_k \frac{2\pi e^2}{k^2} (n_k^* n_k - N) \quad (9.2)$$

и

$$H_1 = e^2 \int \frac{n_T(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (9.3)$$

$$= \sum_k \frac{4\pi e^2}{k^2} n_{-k} I(k) e^{-i\omega t} \quad (9.4)$$

при условии, что плотность пробного заряда определяется выражением

$$n_T(\mathbf{r}) = \sum_k I(k) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{Компл. сопр.} \quad (9.5)$$

Будем считать, что влияние пробного заряда достаточно мало и поэтому при исследовании его действия на систему можно ограничиться членами первого порядка. При проецировании волновой функции системы на собственные состояния $|j\rangle$ оператора H с энергией E_j имеет место равенство

$$\Psi(t) = \sum_j a_j(t) e^{-iE_j t} |j\rangle. \quad (9.6)$$

Чтобы найти $\Psi(t)$ при зависящем от времени возмущении, используем начальные условия

$$a_j(-\infty) = \begin{cases} 1, & j=0, \\ 0, & j \neq 0. \end{cases} \quad (9.7)$$

С точностью до членов первого порядка имеем

$$a_j(t) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \left[\frac{I(k) (n_{-k})_{j0} e^{i(-\omega + \omega_{j0})t + \eta t}}{\omega - \omega_{j0} + i\eta} - \frac{I(-k) (n_k)_{j0} e^{i(\omega + \omega_{j0})t + \eta t}}{\omega + \omega_{j0} - i\eta} \right], \quad (9.8)$$

где $\omega_{j0} = E_j - E_0$ и $\eta > 0$ — параметр, адиабатически включающий взаимодействие при $t = -\infty$. Необходимость введения этого параметра связана с тем, что хотя взаимодействие и мало, оно существует на протяжении времени от $t = -\infty$ до $t = \infty$,

так что его действие накапливается, приводя к сложным эффектам, например к нелинейной реакции. После вычислений этот параметр будет положен равным нулю.

Вычислив волновую функцию, можно найти средние значения. Линейная реакция плазмы на введение пробного заряда выражается через зависящую от \mathbf{k} и ω диэлектрическую проницаемость, которая находится из соотношения

$$\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} = 1 + \frac{\langle n_{\mathbf{k}} \rangle}{V I(k)} \quad (9.9)$$

здесь $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ — фурье-образ средней флуктуации плотности. Соотношение (9.9) вытекает из уравнений Максвелла, связывающих поля и заряды

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= \frac{4\pi}{V} \times (\text{Пробный заряд}), \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= \frac{4\pi}{V} \times (\text{Пробный заряд} + \text{Индукцированные заряды}). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Взяв фурье-образ продольной компоненты поля, получим соотношение (9.9), где V — объем и $I(k)$ характеризует величину пробного заряда.

Вычисляя $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$, находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} &= 1 + \sum_j \frac{4\pi e^2}{k^2 V} |(n_{\mathbf{k}})_{j0}|^2 \times \\ &\times \left(\frac{1}{\omega - \omega_{j0} + i\eta} - \frac{1}{\omega + \omega_{j0} + i\eta} \right). \end{aligned} \quad (9.11)$$

С помощью математического тождества

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \mp i\eta} = \frac{P}{x} \pm i\pi\delta(x), \quad (9.12)$$

где P означает главное значение интеграла, находим

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} &= \frac{4\pi^2 e^2}{k^2 V} \sum_j |(n_{\mathbf{k}})_{j0}|^2 \times \\ &\times [\delta(\omega + \omega_{j0}) - \delta(\omega - \omega_{j0})]. \end{aligned} \quad (9.13)$$

При $\omega_{j0} > 0$ и $\omega > 0$ можем записать

$$\frac{4\pi^2 e^2}{k^2 V} S_{\mathbf{k}}(k, \omega) = \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}. \quad (9.14)$$

Тогда из правила f -сумм для $S(k, \omega)$ вытекает

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} d\omega = -4\pi^2 n e^2. \quad (9.15)$$

Можно также показать, что в основном состоянии среднее значение энергии кулоновского взаимодействия определяется выражением

$$E_{\text{ва}} = - \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \left(\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} + \frac{2\pi n e^2}{k^2} \right) \right]. \quad (9.16)$$

§ 10[†]. Спин и статистика

Элементарные частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми, а частицы с целым спином — статистике Бозе. Электроны и нуклоны принадлежат к первому классу частиц, а фотоны, π - и K -мезоны — ко второму. Тип статистики элементарных частиц можно определить с помощью правил отбора для реакций, в которых они участвуют и которые описываются соответствующим гамильтонианом [15—17].

Прежде чем обсуждать общий случай, рассмотрим простейшее поле с гамильтонианом

$$H = \frac{1}{2} \{p^2 + q^2\}. \quad (10.1)$$

Это гамильтониан простого гармонического осциллятора. Импульс p и координата q связаны друг с другом уравнением движения $\dot{p} = -q$, где точка означает производную по времени. С помощью преобразования

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q + ip), \\ a^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q - ip) \end{aligned} \quad (10.2)$$

гамильтониан записывается в виде

$$H = \frac{1}{2}(a^+a + aa^+) \equiv \hat{N} + \frac{1}{2}, \quad (10.3)$$

где мы ввели новый оператор \hat{N} (оператор числа частиц).

Операторы a и a^+ удовлетворяют уравнению движения

$$\dot{A} = i[H, A], \quad (10.4)$$

которое дает

$$a = [a, \hat{N}], \quad a^+ = -[a^+, \hat{N}]. \quad (10.5)$$

Находим нетривиальные собственные значения

$$E_n = E_0 + n, \quad (10.6)$$

где E_0 — положительная величина и n — целые числа, включая нуль. В представлении, в котором гамильтониан H диагонален,

только элементы $a_{n, n+1}$ и $a_{n-1, n}^+$ отличны от нуля, причем

$$a_{n, n+1} = \begin{cases} (2E_0 + n)^{1/2} & \text{для четных } n, \\ (n+1)^{1/2} & \text{для нечетных } n. \end{cases} \quad (10.7)$$

Из (10.7) следует, что операторы a и a^+ не коммутируют. При $E_0 = 1/2$ оба выражения (10.7) совпадают и мы приходим к перестановочному соотношению типа

$$[a, a^+] = 1. \quad (10.8)$$

Гамильтониан (10.3) симметричен относительно a и a^+ . Возникает вопрос: имеет ли какую-нибудь связь это свойство симметрии с бозонным перестановочным соотношением (10.8). Чтобы ответить на этот вопрос, достаточно рассмотреть антисимметричный гамильтониан

$$H = \frac{1}{2} \{a^+a - aa^+\} \equiv \hat{N} - \frac{1}{2}. \quad (10.9)$$

Используя то же фундаментальное уравнение (10.4), на этот раз получаем

$$[a, a^+]_+ = 1, \quad [a, a]_+ = 0, \quad (10.10)$$

т. е. антикоммутиационные соотношения для фермионов.

Вообще говоря, связь спина со статистикой должна рассматриваться релятивистской теорией. Детальный анализ не входит в задачу этой книги, однако мы можем провести рассмотрение аналогично изложенным выше простым примерам [15—17].

В релятивистском описании операторы рождения и уничтожения вводятся не только для самих частиц, но и для античастиц. Вводя для операторов частиц и античастиц соответственно обозначения a, a^+ и b, b^+ , рассмотрим ковариантный гамильтониан

$$H = \sum_k |E_k| (a_k^+ a_k - b_k b_k^+). \quad (10.11)$$

Этот гамильтониан можно разбить на два слагаемых

$$H = H_s + H_a, \quad (10.12)$$

где H_s — симметричная часть

$$H_s = \frac{1}{2} \sum_k |E_k| [(a_k^+ a_k + a_k a_k^+) - (b_k^+ b_k + b_k b_k^+)] \quad (10.13)$$

и H_a — антисимметричная часть

$$H_a = \frac{1}{2} \sum_k |E_k| [(a_k^+ a_k - a_k^+ a_k) - (b_k^+ b_k - b_k b_k^+)]. \quad (10.14)$$

Можно показать, что симметричный гамильтониан H_s соответствует квантованному полю частиц с полуцелым спином, которые подчиняются статистике Бозе (или ее обобщению, называемому парастатистикой Бозе). Однако его энергетический спектр простирается от $-\infty$ до ∞ и поэтому этот гамильтониан неприемлем, так как энергия должна быть положительной. С другой стороны, если при квантовании принимается статистика Ферми (или парастатистика Ферми), то следует выбрать антисимметричный гамильтониан H_a : этот гамильтониан приемлем, так как он имеет неотрицательные собственные значения. Таким образом, мы приходим к выводу, что частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми.

При самом общем подходе к рассматриваемым вопросам необходимо использовать введенную в гл. 4, § 9, парастатистику. Именно в этом смысле понимается приставка «пара» в предыдущем абзаце. Если принять парастатистику, то оператор числа \hat{n}_k частиц можно определить следующим образом:

$$\hat{N}_k = \frac{1}{2} (a_k^\dagger a_k \mp a_k a_k^\dagger) \pm \frac{1}{2} \hat{p} \quad (10.15)$$

(верхние знаки соответствуют статистике Ферми, нижние — статистике Бозе); здесь \hat{p} имеет собственные значения 0, 1, ..., p или 0, 1, ..., ∞ . Первый случай соответствует парастатистике Ферми, второй — парастатистике Бозе.

Если исходный гамильтониан не совпадает с (10.11), а имеет вид

$$H = \sum_k |E_k| (a_k^\dagger a_k + b_k b_k^\dagger), \quad (10.16)$$

то мы сталкиваемся с обратной ситуацией. Мы можем опять ввести симметричный и антисимметричный гамильтонианы типа (10.13) и (10.14) с той лишь разницей, что знак минус перед членом с операторами античастиц нужно заменить на плюс. Гамильтониан (10.16) описывает частицы с целым спином. Исходя из этих гамильтонианов, на основе принципа причинности можно заключить, что частицы подчиняются статистике Бозе.

Как уже было сказано, оператор \hat{p} в (10.15) может принимать различные собственные значения. Однако все известные элементарные частицы принадлежат к двум случаям: $p = 1$ или ∞ . Пока все еще остается тайной, почему природа предпочла выбрать эти частные случаи, которые приводят к обычной статистике Ферми и Бозе. Поэтому делались попытки найти новые частицы, соответствующие $p > 1$. Возможно, что существуют некоторые парафермионы с $p = 3$, но окончательных свидетельств их существования пока еще нет.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что операторы

$$J_1 = \frac{i}{4} (a^+ a^+ - a a), \quad J_2 = \frac{1}{4} (a^+ a^+ + a a), \quad J_3 = \frac{1}{4} (a^+ a + a a^+)$$

удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$[J_1, J_2] = -iJ_3, \quad [J_2, J_3] = iJ_1, \quad [J_3, J_1] = iJ_2.$$

(Это соотношение для операторов, порождающих трехмерную группу Лоренца.) Относительно операторов a и a^+ предполагается, что они удовлетворяют обычному перестановочному соотношению $[a, a^+] = 1$.

2. С помощью операторов, удовлетворяющих антикоммутиационным соотношениям

$$[a, a^+]_+ = 1, \quad [a, a]_+ = 0,$$

введем операторы

$$J_1 = \frac{a + a^+}{2}, \quad J_2 = \frac{a^+ - a}{2i}, \quad J_3 = \frac{a^+ a - a a^+}{2}.$$

Для этих операторов доказать соотношения

$$[J_1, J_2] = iJ_3, \quad [J_2, J_3] = iJ_1, \quad [J_3, J_1] = iJ_2$$

(соотношения для операторов, порождающих трехмерную группу вращений).

3. Показать, что с учетом обменных диаграмм первого порядка статистическая сумма большого канонического ансамбля имеет вид

$$\ln \Xi = \frac{2V\beta}{15\pi^2} k_0^5 \left(1 + \frac{15}{4\pi a_0 k_0} \right),$$

где a_0 — боровский радиус и k_0 — импульс Ферми [см. (5.8) и (5.10)].

4. Используя предыдущую задачу, показать, что плотность определяется равенством

$$n = \frac{k_0^3}{3\pi^2} \left[1 + \frac{3}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} r_s \right],$$

где

$$r_s = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} (k_0 a_0)^{-1}.$$

5. С помощью приведенного в задаче 3 выражения для статистической суммы вычислить внутреннюю энергию и сравнить результат с (5.9).

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- March N. H., Young W. H., Sampantnar S.*, The Many-Body Problem in Quantum Mechanics, Cambridge, 1967. (Имеется перевод: *Н. Марч, У. Янг, С. Сампантнар*, Проблема многих тел в квантовой механике, изд-во «Мир», 1969.)
- Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, New York, 1963. (Имеется перевод: *Ч. Киттель*, Квантовая теория твердых тел, М., 1967.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 11 (1), 77 (1947); Вестник МГУ, № 7, 43 (1947).
2. Penrose O., Onsager L., Phys. Rev., 104, 576 (1956).
3. Feynman R. P., Cohen M., Phys. Rev., 102, 1189 (1956).
4. Lee T. D., Huang K., Yang C. N., Phys. Rev., 106, 1135 (1957).
5. Isihara A., Yee D. D. H., Phys. Rev., A136, 618 (1964).
6. Nisteruk C. J., Isihara A., Phys. Rev., 154, 150 (1967).
7. Burnham D. G., Brown F. C., Knox R. S., Phys. Rev., 119, 1560 (1960).
8. Fröhlich H., Pelzer H., Zienau S., Phil. Mag., 41, 221 (1950).
9. Bardeen J., Schrieffer J. R., в книге Progress in Low Temperature Physics, Vol. 3., Amsterdam, 1961. (Имеется перевод: Дж. Бардин, Дж. Шриффер, Новое в изучении сверхпроводимости, М., 1962.)
10. Placzek G., Phys. Rev., 86, 377 (1952).
11. Nozieres P., Pines D., Phys. Rev., 111, 442 (1958).
12. Fano U., Phys. Rev., 103, 1202 (1956).
13. Nozieres P., Pines D., Nuovo Cimento, 9, 470 (1958).
14. Ehrenreich H., Cohen M., Phys. Rev., 115, 786 (1959).
15. Wigner E. P., Phys. Rev., 77, 711 (1950).
16. Green H. S., Phys. Rev., 90, 270 (1953).
17. Ohnuki Y., Kamefuchi S., Phys. Rev., 170, 1279 (1968).
- 18* Feynman R. P., Hollwarth R. W., Iddings C. K., Platzman P. A., Phys. Rev., 127, 1004 (1962).

ФУНКЦИИ ГРИНА

В гл. 10 и 11 уже говорилось о представлении решения уравнения Блоха для матрицы плотности через функцию Грина. В этой главе мы рассмотрим метод функций Грина на языке вторичного квантования. Методы, изложенные в предыдущей главе, оказываются эффективными в случае слабого взаимодействия или в том случае, когда гамильтониан легко представить в диагональном виде. Излагаемые здесь методы эффективны в общем случае. Мы приведем некоторые основные свойства функций Грина и установим связь полюсов одночастичной функции Грина с наличием квазичастиц. Мы покажем, каким образом некоторые важные результаты предыдущих глав могут быть получены этим новым методом. Наконец, мы закончим главу, а вместе с тем и книгу обсуждением удивительного явления сверхпроводимости.

§ 1. Температурная функция Грина

Как уже говорилось в гл. 10, в статистической механике можно применять методы квантовой теории поля, если вместо времени рассматривать переменную β , пропорциональную обратной температуре. Так, например, мы можем говорить о рождении и уничтожении частиц при определенных значениях β . Однако в тех случаях, когда β означает переменную величину, а не заданную обратную температуру, мы будем пользоваться такими обозначениями, как, например, β' или β'' .

«Распространение» частицы из β'' в β' можно описать одночастичной функцией Грина, определяемой равенством [1—7]

$$G(\mathbf{k}; \beta', \beta'') = -\langle T a_{\mathbf{k}}(\beta') a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta'') \rangle. \quad (1.1)$$

Здесь $a_{\mathbf{k}}^{-}(\beta')$ и $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta'')$ — операторы уничтожения и рождения в «представлении Гейзенберга»:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}}(\beta) &= e_i^{\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}} e^{-\beta \mathcal{H}}, \\ a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta) &= e^{\beta \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

и T — «упорядочивающий по времени оператор Вика». Этот оператор производит перестановку множителей в скобках в порядке возрастания переменных β справа налево. Для бозонов T совпадает

с упорядочивающим по времени оператором Дайсона. Для фермионов при нечетной перестановке добавляется знак минус. Таким образом, имеем

$$G(\mathbf{k}; \beta', \beta'') = \begin{cases} -\langle a_{\mathbf{k}}(\beta') a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta'') \rangle, & \beta' > \beta'', \\ \mp \langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta'') a_{\mathbf{k}}(\beta') \rangle, & \beta' < \beta'' \end{cases} \quad (1.3)$$

(минус для бозонов, плюс для фермионов), где $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение по большому каноническому ансамблю:

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Sp}(\dots e^{-\beta \mathcal{H}})}{\text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}}}, \quad (1.4)$$

$$\mathcal{H} = H - \mu N, \quad e^{-\beta \Omega} = \text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

Знак шпура означает взятие суммы по всем диагональным элементам матрицы, причем суммирование производится как по числу частиц, так и по всем возможным состояниям при заданном числе частиц. Таким образом, Ω есть термодинамический потенциал большого канонического ансамбля и μ — химический потенциал.

Чтобы понять происхождение названия функции Грина, обратимся к «уравнению движения». Заметим, что

$$\frac{\partial a_{\mathbf{k}}(\beta)}{\partial \beta} = [\mathcal{H}(\beta), a_{\mathbf{k}}(\beta)], \quad (1.5)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\beta) &= e^{\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} = \mathcal{H} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu) a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta) a_{\mathbf{k}}(\beta) + \\ &+ \frac{1}{2V} \sum (\mathbf{k}\mathbf{q} | u | \mathbf{k}'\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta) a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\beta) a_{\mathbf{q}'}(\beta) a_{\mathbf{k}'}(\beta). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Поэтому имеем

$$\frac{\partial a_{\mathbf{k}}(\beta)}{\partial \beta} = -(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu) a_{\mathbf{k}}(\beta) - \frac{1}{V} \sum (\mathbf{k}\mathbf{q} | u | \mathbf{k}'\mathbf{q}') a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\beta) a_{\mathbf{q}'}(\beta) a_{\mathbf{k}'}(\beta). \quad (1.7)$$

Заметим, что, функция $G(\mathbf{k}; \beta', \beta'')$ имеет разрыв при $\beta' = \beta''$; действительно,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}; \beta' + 0, \beta') - G(\mathbf{k}; \beta' - 0, \beta') &= \\ &= -\langle a_{\mathbf{k}}(\beta') a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta') \mp a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta') a_{\mathbf{k}}(\beta') \rangle = -1. \end{aligned} \quad (1.8)$$

С учетом этого разрыва получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(\mathbf{k}; \beta', \beta'')}{\partial \beta'} + (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu) G(\mathbf{k}; \beta', \beta'') &= \\ &= -\delta(\beta' - \beta'') + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}', \mathbf{q}'} (\mathbf{k}\mathbf{q} | u | \mathbf{k}'\mathbf{q}') \times \\ &\times \langle T a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\beta') a_{\mathbf{q}'}(\beta') a_{\mathbf{k}'}(\beta') a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(\beta'') \rangle. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Последний член можно выразить через двухчастичную функцию Грина [см. (8.7)]. Для свободных частиц уравнение (1.9) сводится к уравнению

$$\frac{\partial G_0(\mathbf{k}'; \beta', \beta'')}{\partial \beta'} + (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu) G_0(\mathbf{k}; \beta', \beta'') = -\delta(\beta' - \beta''), \quad (1.10)$$

которое и определяет функцию Грина G_0 дифференциального уравнения блоховского типа.

Одночастичную температурную функцию Грина можно определить также и в пространстве \mathbf{r} , β :

$$G(\mathbf{r}\beta'; \mathbf{r}'\beta'') = -\langle T(\Psi(\mathbf{r}\beta') \Psi^+(\mathbf{r}'\beta'')) \rangle, \quad (1.11)$$

где $\Psi(\mathbf{r}, \beta')$ и $\Psi^+(\mathbf{r}', \beta'')$ — операторы уничтожения и рождения в точке \mathbf{r} , взятые в представлении Гейзенберга

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, \beta') &= e^{\beta' \mathcal{H}} \psi(\mathbf{r}) e^{-\beta' \mathcal{H}}, \\ \Psi^+(\mathbf{r}', \beta'') &= e^{\beta'' \mathcal{H}} \psi(\mathbf{r}') e^{-\beta'' \mathcal{H}}. \end{aligned}$$

§ 2. Свойства функции Грина

Здесь мы исследуем некоторые основные свойства одночастичной температурной функции Грина. С этой целью воспользуемся представлением, в котором гамильтониан \mathcal{H} диагонален:

$$\mathcal{H} |l\rangle = (E_l - N_l \mu) |l\rangle. \quad (2.1)$$

Прежде всего покажем, что

$$G(\mathbf{k}; \beta', \beta'') = G(\mathbf{k}; \beta' - \beta''). \quad (2.2)$$

Иначе говоря, G зависит лишь от разности $\beta' - \beta''$.

Для доказательства этого свойства достаточно в определении (1.1) функции Грина выписать операторы Гейзенберга и затем воспользоваться инвариантностью шпура относительно циклических перестановок. Для фермионов в представлении, соответствующем (2.1), доказательство проводится следующим образом. (Для бозонов доказательство аналогично.) Рассмотрим случай, когда $\beta' > \beta''$. Из (1.1) имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}; \beta', \beta'') &= -\text{Sp} [e^{\beta(\Omega - \mathcal{H})} e^{\beta' \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}} e^{-\beta' \mathcal{H}} e^{\beta'' \mathcal{H}} a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-\beta'' \mathcal{H}}] = \\ &= \sum_{l, m} z^{N_l} e^{\beta(\Omega - E_l)} e^{-(\beta' - \beta'')(E_m - E_l - \mu)} \times \\ &\quad \times \langle l | a_{\mathbf{k}} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}}^\dagger | l \rangle, \quad z = e^{\beta \mu}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где появление химического потенциала μ в больцмановском множителе связано с тем, что в состоянии $|m\rangle$ имеется на одну частицу больше, чем в $|l\rangle$, за счет действия оператора $a_{\mathbf{k}}^\dagger$, который вносит одну частицу с импульсом \mathbf{k} . Равенством (2.3)

доказывается свойство (2.2). Для $\beta' < \beta''$ вместо (2.3) имеем

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}; \beta', \beta'') &= \text{Sp} [e^{\beta(\Omega - \mathcal{E}_l)} e^{\beta'' \mathcal{E}_l} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-\beta'' \mathcal{E}_l} e^{\beta' \mathcal{E}_l} a_{\mathbf{k}} e^{-\beta' \mathcal{E}_l}] = \\ &= \sum_{l, m} z^N e^{\beta(\Omega - E_l)} e^{-(\beta'' - \beta')(E_m - E_l + \mu)} \times \\ &\quad \times \langle l | a_{\mathbf{k}}^{\dagger} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}} | l \rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Равенство (2.2) позволяет использовать для функции Грина обозначение $G(\mathbf{k}, \alpha)$.

Второе свойство выражается равенством

$$G(\mathbf{k}, \beta + \alpha) = \mp G(\mathbf{k}, \alpha) \quad (2.5)$$

(знак минус для фермионов и плюс для бозонов), где

$$\alpha = \beta' - \beta'', \quad -\beta < \alpha < 0, \quad \text{откуда } 0 < \alpha + \beta < \beta. \quad (2.6)$$

Продолжим периодически функцию $G(\mathbf{k}, \alpha)$ за интервал $-\beta < \alpha < \beta$:

$$G(\mathbf{k}, 2n\beta + \alpha) = G(\mathbf{k}, \alpha), \quad (2.7)$$

где n — целое число. Свойство (2.5) непосредственно следует как из определения (1.3), так и из выражений (2.3) и (2.4).

Разложим $G(\mathbf{k}, \alpha)$ в ряд Фурье в интервале $-\beta < \alpha < \beta$:

$$G(\mathbf{k}, \alpha) = \frac{1}{\beta} \sum_n \tilde{G}\left(\mathbf{k}, \frac{\pi i n}{\beta}\right) e^{-\pi i n \alpha / \beta}, \quad (2.8)$$

где коэффициенты Фурье \tilde{G} с учетом (2.5) можно представить в виде

$$\tilde{G}\left(\mathbf{k}, \frac{\pi i n}{\beta}\right) = \frac{1}{2} \left[\int_{-\beta}^0 + \int_0^{\beta} \right] G(\mathbf{k}, \alpha) e^{\pi i n \alpha / \beta} d\alpha, \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{2} (1 \mp e^{i\pi n}) \int_0^{\beta} G(\mathbf{k}, \alpha) e^{\pi i n \alpha / \beta} d\alpha. \quad (2.10)$$

Таким образом, функция \tilde{G} обращается в нуль при четных n для фермионов и нечетных n для бозонов. В соответствии с этим введем определение

$$\omega_n = \begin{cases} \frac{(2n+1)\pi}{\beta} & (\text{фермионы}), \\ \frac{2n\pi}{\beta} & (\text{бозоны}). \end{cases} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2.11)$$

Коэффициенты Фурье функции Грина записываются через ω_n следующим образом:

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \int_0^{\beta} G(\mathbf{k}, \alpha) e^{i\omega_n \alpha} d\alpha. \quad (2.12)$$

Ниже мы исследуем статистические свойства средних от произведений операторов и получим явные выражения функций Грина для свободных частиц.

§ 3. Спаривание

Как мы вскоре увидим, для систем с взаимодействием большая статистическая сумма, а также функции Грина могут быть вычислены путем взятия среднего с помощью оператора $\rho_0 = e^{\beta(\Omega - \mathcal{H}_0)}$ вместо $e^{-\beta(\Omega - \mathcal{H})}$, где $\mathcal{H}_0 = H_0 - \mu N$, H_0 — невозмущенный гамильтониан, N — оператор числа частиц, μ — химический потенциал. Оператор $e^{-\beta \mathcal{H}_0}$ будем считать диагональным. Взяв ρ_0 в качестве весового множителя, рассмотрим вычисление средних от произведений операторов рождения и уничтожения по большому каноническому ансамблю.

Вообще говоря, эти средние обращаются в нуль, за исключением тех случаев, когда число операторов рождения равно числу операторов уничтожения в тех же состояниях.

Статистическое среднее от пары операторов называется *спариванием*. Спаривания $\langle aa \rangle_0$ и $\langle a^+ a^+ \rangle_0$ равны нулю, где $\langle \dots \rangle_0$ — усреднение с помощью $e^{-\beta \mathcal{H}_0}$. Отличны от нуля только следующие спаривания:

$$\langle a_k^+ a_k \rangle_0 = \langle N_k \rangle_0 = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \hbar^2} - \theta}, \quad (3.1)$$

$$\langle a_k a_k^+ \rangle_0 = \langle 1 + \theta N_k \rangle_0 = \frac{1}{1 - \theta z e^{-\beta \hbar^2}}, \quad (3.2)$$

где $\theta = -1$ для фермионов и $\theta = 1$ для бозонов. Заметим, что эти выражения вытекают из общих перестановочных соотношений

$$A_k A_s - \theta A_s A_k = \delta(\mathbf{k}, \mathbf{s}),$$

$$\delta(\mathbf{k}, \mathbf{s}) = \begin{cases} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} & (\text{фермионы}), \\ \pm \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} & (\text{бозоны, плюс для } A_k = a_k, \\ & \text{минус для } A_k = a_k^+). \end{cases} \quad (3.3)$$

В самом деле,

$$\langle A_k A_s \rangle_0 = \delta(\mathbf{k}, \mathbf{s}) + \theta \langle A_s A_k \rangle_0, \quad (3.4a)$$

$$= \delta(\mathbf{k}, \mathbf{s}) + \theta \text{Sp} (A_s A_k e^{\beta(\Omega - \mathcal{H}_0)}), \quad (3.4b)$$

$$= \delta(\mathbf{k}, \mathbf{s}) + \theta \text{Sp} [A_s e^{\beta(\Omega - \mathcal{H}_0)} A_k] (z e^{-\beta \epsilon_k^0})^{\pm 1}, \quad (3.4b)$$

$$= \delta(\mathbf{k}, \mathbf{s}) + \theta \langle A_k A_s \rangle_0 (z e^{-\beta \epsilon_k^0})^{\pm 1}. \quad (3.4\gamma)$$

В итоге имеем

$$\langle A_k A_s \rangle_0 = \frac{\delta(\mathbf{k}, \mathbf{s})}{1 - \theta (z e^{-\beta \epsilon_k^0})^{\pm 1}}, \quad (3.5)$$

где плюс или минус соответственно относятся к $A_k = a_k$ и $A_k = a_k^+$.

Равенство (3.4г) вытекает из инвариантности шпура относительно циклических перестановок, а (3.4в) доказывается следующим образом. Пусть

$$a_k(\beta) = e^{\beta \mathcal{H}_0} a_k e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad (3.6)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_k (\epsilon_k^0 - \mu) a_k^+ a_k. \quad (3.7)$$

Тогда

$$\frac{\partial a_k(\beta)}{\partial \beta} = e^{\beta \mathcal{H}_0} (\mathcal{H}_0 a_k - a_k \mathcal{H}_0) e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad (3.8)$$

поэтому

$$\frac{\partial a_k(\beta)}{\partial \beta} = -(\epsilon_k^0 - \mu) a_k(\beta) \quad (3.9)$$

и после интегрирования имеем

$$\begin{aligned} a_k(\beta) &= a_k(z e^{-\beta \epsilon_k^0}), \\ a_k e^{-\beta \mathcal{H}_0} &= e^{-\beta \mathcal{H}_0} a_k z e^{-\beta \epsilon_k^0}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Подобным образом получаем

$$\begin{aligned} a_k^+(\beta) &= a_k^+(z e^{-\beta \epsilon_k^0})^{-1}, \\ a_k^+ e^{-\beta \mathcal{H}_0} &= e^{-\beta \mathcal{H}_0} a_k^+ (z e^{-\beta \epsilon_k^0})^{-1}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

При вычислении спаривания $\langle A_k A_s \rangle_0$ в (3.4) важно соблюдать следующие правила (для фермионов):

1) Оператор A_k в произведении переносится в крайнее правое положение.

2) При перестановке пары операторов добавляется знак минус.

3) Оператор A_k в произведении переносится в крайнее левое положение.

Этим же правилам можно следовать при наличии большего числа операторов. Например, среднее от произведения четырех фермионных операторов A_i можно представить в виде

$$\begin{aligned} [1 + (z e^{-\beta \epsilon_k^0})^{\pm 1}] \langle A_1 A_2 A_3 A_4 \rangle_0 &= \\ &= \delta(1, 2) \langle A_3, A_4 \rangle_0 - \delta(1, 3) \langle A_2 A_4 \rangle_0 + \delta(1, 4) \langle A_2 A_3 \rangle_0. \end{aligned} \quad (3.12)$$

С помощью (3.5) это выражение можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle A_1 A_2 A_3 A_4 \rangle_0 &= \langle A_1 A_2 \rangle_0 \langle A_3 A_4 \rangle_0 - \\ &- \langle A_1 A_3 \rangle_0 \langle A_2 A_4 \rangle_0 + \langle A_1 A_4 \rangle_0 \langle A_2 A_3 \rangle_0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Повторяя ту же процедуру, приходим к формуле (для фермионов)

$$\langle A_1 A_2 \dots A_{2n} \rangle_0 = \sum_P (-1)^P \langle A_{i_1} A_{i_2} \rangle_0 \langle A_{i_3} A_{i_4} \rangle_0 \dots \langle A_{i_{2n-1}} A_{i_{2n}} \rangle_0. \quad (3.14)$$

Здесь в правой части пара операторов в каждом спаривании расположена так, что $i_{n-1} < i_n$, и в целом сомножители располагаются в порядке возрастания первых индексов: $i_1 < i_3 < \dots < i_{2n-1}$. Если последовательность i_1, i_2, \dots, i_{2n} получается из исходной последовательности $1, 2, \dots, 2n$ с помощью четного числа перестановок, то число P четно, в противном случае оно нечетно. Иначе говоря, члены в правой части имеют знак плюс или минус в зависимости от четности или нечетности перестановки.

Формула (3.14) представляет собой важное выражение, с помощью которого среднее от произведения операторов сводится к сумме произведений спариваний. В этой формуле использованы следующие правила:

1) Берутся все возможные комбинации спариваний операторов и по всем комбинациям производится суммирование.

2) Каждой такой комбинации приписывается знак в соответствии с четностью или нечетностью перестановок, которое необходимо сделать в исходном произведении, чтобы получить данную комбинацию.

3) В случае бозонов знак минус при перестановках отсутствует.

Вычислим теперь температурную функцию Грина для свободных частиц. Для фермионов первое из равенств (1.3) дает

$$G_0(\mathbf{k}, \alpha) = -\langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle_0 e^{-\alpha(h^2 - \mu)}, \quad (3.15)$$

где $\alpha = (\beta' - \beta'') > 0$. Для коэффициента Фурье, определяемого выражением (2.12), находим

$$\begin{aligned} \tilde{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) &= -\int_0^{\beta} \langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle_0 e^{-\alpha(h^2 - \mu) + i\omega_n \alpha} d\alpha = \\ &= \langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle_0 \frac{e^{-\beta(h^2 - \mu)} + 1}{i\omega_n - k^2 + \mu} = \frac{1}{i\omega_n - k^2 + \mu}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

где использованы соотношения (2.14) и (3.2). Применяя к (3.16) обратное преобразование Фурье, получаем

$$G_0(\mathbf{k}, \beta' - \beta'') = \frac{1}{\beta} \sum_n \frac{e^{-i\omega_n(\beta' - \beta'')}}{i\omega_n - k^2 + \mu}. \quad (3.17)$$

Подобное выражение получается и для бозонов. Для бозонов ω_n может обращаться в нуль [см. (2.11)]. Соответствующая функция Грина имеет вид

$$\tilde{G}_0(\mathbf{k}, 0) = (\mu - k^2)^{-1}. \quad (3.18)$$

При $\mathbf{k} = 0$ и $\mu = 0$ правая часть расходится. Этой расходимости соответствует бозе-конденсация, имеющая место при конечных температурах. При этой «критической» температуре число частиц в состоянии $\mathbf{k} = 0$ начинает возрастать до огромных макроскопических значений.

§ 4. Вычисление большой статистической суммы по теории возмущений

Вычислим большую статистическую сумму, определяемую как

$$\Xi = \text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N)} = e^{-\beta\Omega}; \quad (4.1)$$

здесь H имеет следующую структуру:

$$H = H_0 + H_1, \quad (4.2)$$

где

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^0 a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}},$$

$$H_1 = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}'} u(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} -_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}. \quad (4.3)$$

Введем определения

$$\mathcal{H}_0 = H_0 - \mu N = \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}, \quad (4.4)$$

$$\mathcal{H} = H - \mu N. \quad (4.5)$$

Тогда

$$\Xi = \text{Sp } [e^{-\beta\mathcal{H}_0} R(\beta)] = e^{-\beta\Omega_0} \langle R(\beta) \rangle_0, \quad (4.6)$$

$$\frac{\Xi}{\Xi_0} = \text{Sp } \rho_0 R = \langle R \rangle_0, \quad (4.7)$$

где Ω_0 — термодинамический потенциал большого канонического ансамбля, соответствующий \mathcal{H}_0 , и

$$R(\beta) = e^{\beta\mathcal{H}_0} e^{-\beta\mathcal{H}},$$

$$\rho_0 = e^{\beta(\Omega_0 - \mathcal{H}_0)}, \quad (4.8)$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{\text{Sp} (\dots e^{-\beta\mathcal{H}_0})}{\text{Sp } e^{-\beta\mathcal{H}_0}}. \quad (4.9)$$

По определению имеем

$$\frac{\partial R(\beta)}{\partial \beta} = -e^{\beta\mathcal{H}_0} (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) e^{-\beta\mathcal{H}}.$$

Таким образом,

$$\frac{\partial R(\beta)}{\partial \beta} = -H_1(\beta) R(\beta), \quad (4.10)$$

где

$$H_1(\beta) = e^{\beta \mathcal{H}_0} H_1 e^{-\beta \mathcal{H}_0}. \quad (4.11)$$

Уравнение (4.10) есть уравнение Шредингера в представлении взаимодействия. Вместе с условием $R(0) = 1$ оно эквивалентно интегральному уравнению

$$R(\beta) = 1 - \int_0^\beta H_1(\beta) R(\beta) d\beta. \quad (4.12)$$

Итерационное решение этого уравнения имеет вид

$$R(\beta) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_n H_1(\beta_1) \dots H_1(\beta_n). \quad (4.13)$$

Отсюда вместе с (4.7) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\Xi}{\Xi_0} &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} \dots \int_0^{\beta_{n-1}} d\beta_1 d\beta_2 \dots d\beta_n \times \\ &\quad \times \langle H_1(\beta_1) H_1(\beta_2) \dots H_1(\beta_n) \rangle_0, \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\beta_1 \dots d\beta_n \langle P [H_1(\beta_1) H_1(\beta_2) \dots H_1(\beta_n)] \rangle_0, \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$(4.15)$$

где P — упорядочивающий оператор Дайсона, располагающий операторы в порядке убывания аргументов β слева направо. Заметим, что если в H_1 или, в более общем случае, в некоторое произведение операторов входит лишь четное число операторов рождения и уничтожения, то

$$\begin{aligned} T_1[H_1(\beta_1) H_1(\beta_2)] &= P [H_1(\beta_1) H_1(\beta_2)], \\ T_1[H_1(\beta_1) H_1(\beta_2)] &= T [H_1(\beta_2) H_1(\beta_1)]. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Подставляя (4.3) в правую часть (4.15), находим

$$\begin{aligned} \frac{\Xi}{\Xi_0} &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! (2V)^n} \sum_{\substack{p, q \\ p', q'}} \prod_{i=1}^n (p_i q_i | u | p'_i q'_i) \delta(p_i + q_i - p'_i - q'_i) \times \\ &\quad \times \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\beta_1 \dots d\beta_n \langle P [a_{p_i}^+(\beta_1) a_{q_i}^+(\beta_1) a_{q'_i}(\beta_1) a_{p'_i}(\beta_1) \dots] \rangle_0. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Для вычисления средних от произведений операторов в правой части можно применить указанные выше правила. Важно отме-

туть, что при этом произведения разбиваются на несколько замкнутых циклов операторов. Например, для члена первого порядка

$$-\frac{1}{2V} \sum (\mathbf{p}\mathbf{q} | u | \mathbf{p}'\mathbf{q}') \int_0^\beta \langle a_{\mathbf{p}}^+(\beta_1) a_{\mathbf{q}}^+(\beta_1) a_{\mathbf{q}'}(\beta_1) a_{\mathbf{p}'}(\beta_1) \rangle_0 d\beta_1 \quad (4.18)$$

подынтегральное выражение разбивается на два слагаемых

$$\langle a_{\mathbf{p}}^+(\beta_1) a_{\mathbf{p}'}(\beta_1) \rangle_0 \langle a_{\mathbf{q}}^+(\beta_1) a_{\mathbf{q}'}(\beta_1) \rangle_0 + \theta \langle a_{\mathbf{p}}^+(\beta_1) a_{\mathbf{q}'}(\beta_1) \rangle_0 \langle a_{\mathbf{q}}^+(\beta_1) a_{\mathbf{p}'}(\beta_1) \rangle_0. \quad (4.19)$$

Первый член вносит вклад только при $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$, $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$, а второй — лишь при $\mathbf{p} = \mathbf{q}'$ и $\mathbf{q} = \mathbf{p}'$. На диаграмме эти два члена можно изобразить соответственно двумя кружками и одной замкнутой петлей с двумя вершинами.

Под *вершиной* понимается точка β -пространства, к которой принадлежит пара операторов рождения и уничтожения, относящаяся к одному и тому же состоянию. В приведенном выше примере оба члена имеют две вершины. Первый член состоит из двух отдельных графов, соединенных линией взаимодействия. Второму члену в (4.18) соответствует замкнутая петля с одной «внутренней» линией взаимодействия. Конечные точки этих линий взаимодействия являются вершинами.

Подобным образом члены высших порядков также можно представить диаграммами. Например, используя результаты, полученные нами в гл. 10, или же применяя теорему о кумулянтных разложениях, можно заключить, что $\ln \Xi/\Xi_0$ представляется суммой связанных диаграмм.

Более того, мы можем произведение спариваний записать через одночастичную функцию Грина свободных частиц (3.17)

$$G_0(\mathbf{k}, \beta' - \beta'') = -\langle T a_{\mathbf{k}}(\beta') a_{\mathbf{k}}^+(\beta'') \rangle_0 = \frac{1}{\beta} \sum_n \frac{\exp[-i\omega_n(\beta' - \beta'')]}{i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}}^0 + \mu}. \quad (4.20)$$

Знак связанной диаграммы определяется множителем $(-1)^{n+c}$, где n — порядок по взаимодействию (число линий взаимодействия) и c — число графов, составляющих диаграмму. Таким образом, для фермионов находим

$$\ln \frac{\Xi}{\Xi_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! (2V)^n} \sum_c (-1)^c \prod_{i=1}^n (\mathbf{p}_i \mathbf{q}_i | u | \mathbf{p}'_i \mathbf{q}'_i) \times \int_0^\beta \prod G_0(\mathbf{k}, \beta_{i_1}, \beta_{i_2}) d\beta_1 \dots d\beta_n; \quad (4.21)$$

здесь правая часть записана в виде ряда по возрастающим степеням потенциала взаимодействия. Второе суммирование производится по всем связным диаграммам при заданном порядке n , по которому производится первое суммирование, а произведение функций Грина свободных частиц содержит все функции свободного распространения в данной связанной диаграмме.

Вид функции (4.20) позволяет сильно упростить вычисление (4.21). Действительно, после интегрирования по β_i приходим к закону сохранения энергии:

$$\omega_n + \omega_m = \omega_r + \omega_s. \quad (4.22)$$

В силу (2.11) это равенство сводится к следующему:

$$n + m = r + s. \quad (4.23)$$

Для дальнейшего обсуждения необходимо рассмотреть отдельные диаграммы и провести детальный анализ, который мы не будем здесь повторять, поскольку в гл. 10 мы уже рассматривали это при изложении другого подхода. Отметим только, что в приближении кольцевых диаграмм большая статистическая сумма имеет вид

$$\ln \frac{\Xi}{\Xi_0} = \frac{1}{2\beta} \sum_{q, l} \{u(q) \lambda_l(q) - \ln [1 + u(q) \lambda_l(q)]\}, \quad (4.24)$$

где

$$\lambda_l(q) = -\frac{2}{\beta V} \sum_{k, m} [(i\omega_m - \varepsilon_k^0 + \mu)(i\omega_{m+l} - \varepsilon_{k+q}^0 + \mu)]^{-1}. \quad (4.25)$$

Здесь весовой множитель 2 введен для учета спина.

При $\beta \rightarrow \infty$ суммирование в (4.25) можно выполнить, заменив его интегрированием по переменной $y = m/\beta$. В пределе результат определяется переменной величиной $l/\beta = x$:

$$\lambda(q, x) = \frac{2}{V} \sum_k \frac{[f^{(0)}(k+q) - f^{(0)}(k)](\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k+q}^0)}{(\varepsilon_{k+q}^0 - \varepsilon_k^0)^2 + (2\pi x)^2}. \quad (4.26)$$

и имеет вид

$$\ln \frac{\Xi}{\Xi_0} = \frac{1}{2} \sum_q \int_{-\infty}^{\infty} \{u(q) \lambda(q, x) - \ln [1 + u(q) \lambda(q, x)]\} dx, \quad (4.27)$$

где $f^{(0)}$ — распределение Ферми.

Выражение (4.27) соответствует выражению (10.7.20). Кроме того, опуская связанный с наличием спина множитель 2 и используя предельный переход

$$\frac{1}{V} \sum_k \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int dk,$$

нетрудно показать, что (4.26) сводится к (10.8.2).

§ 5. Представление взаимодействия и представление Лемана

Усреднение с помощью оператора $e^{-\beta\mathcal{H}}$ в (4.11) можно выполнить, используя оператор $e^{-\beta\mathcal{H}_0}$ с $R(\beta)$ в качестве переходного множителя. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся оператором (4.8) и обратным ему оператором

$$\begin{aligned} e^{-\beta'\mathcal{H}} &= e^{-\beta'\mathcal{H}_0} R(\beta'), \\ e^{\beta'\mathcal{H}} &= [R(\beta')]^{-1} e^{\beta'\mathcal{H}_0}. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Одночастичная функция Грина принимает вид

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}\beta'; \mathbf{r}'\beta'') &= -\langle T\Psi(\mathbf{r}, \beta') \Psi^+(\mathbf{r}', \beta'') \rangle = \\ &= -[\text{Sp}\{e^{-\beta\mathcal{H}_0} R(\beta) [R(\beta')]^{-1} \Psi(\mathbf{r}, \beta') R(\beta') [R(\beta'')]^{-1} \Psi^+(\mathbf{r}', \beta'') R(\beta'')\}] \times \\ &\quad \times [\text{Sp}\{e^{-\beta\mathcal{H}_0} R(\beta)\}]^{-1}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где

$$\Psi(\mathbf{r}, \beta') = e^{\beta'\mathcal{H}_0} \psi(\mathbf{r}) e^{-\beta'\mathcal{H}_0} \text{ и т. д.}$$

Оператор $R(\beta)$ удобно записать в символическом виде

$$R(\beta) = P \exp \left[- \int_0^\beta H_1(\beta_1) d\beta_1 \right], \quad (5.3)$$

где упорядоченная экспонента представляет собой ряд (4.15). Отметим, что

$$R(\beta') [R(\beta'')]^{-1} = P \exp \left[- \int_{\beta''}^{\beta'} H_1(\beta_1) d\beta_1 \right] = R(\beta', \beta''). \quad (5.4)$$

Новая функция $R(\beta', \beta'')$, определяемая этим равенством, удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} R(\beta', \beta''') &= R(\beta', \beta'') R(\beta'', \beta'''), \\ R(\beta') &= R(\beta', 0). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Используя эти свойства вместе со свойствами оператора P (или T), находим, что произведение операторов в (5.2) можно расположить так:

$$R(\beta, \beta') R(\beta', \beta'') R(\beta'', 0) = R(\beta, 0). \quad (5.6)$$

Таким образом, приходим к функции Грина в представлении взаимодействия

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}\beta'; \mathbf{r}'\beta'') &= - \frac{\text{Sp} T [e^{-\beta\mathcal{H}_0} R(\beta) \Psi(\mathbf{r}, \beta') \Psi^+(\mathbf{r}', \beta'')]}{\text{Sp} [e^{-\beta\mathcal{H}_0} R(\beta)]} = \\ &= - \frac{T \langle R(\beta) \Psi(\mathbf{r}, \beta') \Psi^+(\mathbf{r}', \beta'') \rangle_0}{\langle R(\beta) \rangle_0}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Подобные выражения справедливы и для функций Грина более высоких порядков с большим числом операторов рождения и уничтожения.

Рассуждения, которые следуют за формулой (4.19), можно перенести также и на диаграммное представление функции $G(\mathbf{r}\beta'; \mathbf{r}'\beta'')$. Так же, как и в случае парной функции распределения, рассмотренной в гл. 11, диаграммы для G разбиваются на две группы: связанные и несвязные. Вклад от несвязных диаграмм сокращается со знаменателем в (5.7). Поэтому получаем

$$G(\mathbf{r}\beta', \mathbf{r}'\beta'') = -T \langle R(\beta) \Psi(\mathbf{r}, \beta') \Psi^+(\mathbf{r}', \beta'') \rangle_{0c}, \quad (5.8)$$

где индекс «с» означает «связные».

Рассмотрим теперь так называемое *представление Лемана*. Используя определение, а также свойства функции Грина, $\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega)$ можно представить в следующем виде:

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{k}, x)}{i\omega - x} dx, \quad (5.9)$$

где $\rho(\mathbf{k}, x)$ удовлетворяет условию

$$\int \rho(\mathbf{k}, x) dx = 1. \quad (5.10)$$

Можно считать, что соотношение (5.9) определяет $\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega)$ для всех комплексных значений $i\omega$.

Доказательство соотношения (5.9) в случае фермионов получается подстановкой (2.3) в (2.12). Для $\alpha > 0$ имеем

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) &= - \sum_{l, m} z^N l e^{\beta(\Omega - E_l)} \langle l | a_{\mathbf{k}} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}}^+ | l \rangle \times \\ &\quad \times \int_0^{\beta} e^{(E_l - E_m + \mu + i\omega_n)\alpha} d\alpha = \\ &= \sum_{l, m} z^N l e^{\beta(\Omega - E_l)} \langle l | a_{\mathbf{k}} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}}^+ | l \rangle \frac{e^{\beta(E_l - E_m + \mu)} + 1}{i\omega_n - (E_m - E_l - \mu)}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Таким образом, вводя определение

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}, x) &= \sum_{l, m} z^N l e^{\beta(\Omega - E_l)} \langle l | a_{\mathbf{k}} | m \rangle \langle m | a_{\mathbf{k}}^+ | l \rangle \times \\ &\quad \times (e^{-\beta x} + 1) \delta(x - (E_m - E_l - \mu)), \end{aligned} \quad (5.12)$$

с помощью аналитического продолжения $\omega_n \rightarrow \omega$ получаем требуемое выражение. Нормировку $\rho(\mathbf{k}, x)$ нетрудно проверить с помощью (5.12).

Для свободных частиц $E = \sum N_s \epsilon_s^0$. Так как в состоянии $|m\rangle$ имеется на одну частицу с импульсом \mathbf{k} больше, чем в состоя-

нии $|l\rangle$, находим, используя (3.2),

$$\rho_0(\mathbf{k}, x) = \delta(x - \epsilon_k^0 + \mu) \quad (5.13)$$

и

$$\tilde{G}_0(\mathbf{k}, i\omega) = (i\omega - \epsilon_k^0 + \mu)^{-1}. \quad (5.14)$$

Это выражение находится в согласии с полученным ранее (3.16).

Отсюда видно, что полюс функции $\tilde{G}_0(\mathbf{k}, i\omega)$ есть просто энергия свободной частицы, отсчитываемая от уровня μ . Матричный элемент $\langle m | a_k^+ | l \rangle$ в (5.14) указывает, что в состоянии $|m\rangle$ добавлена частица, отсутствующая в состоянии $|l\rangle$. Таким образом, величина $i\omega = E_m - E_l - \mu$ имеет смысл соответствующей энергии возбуждения, отсчитываемой от уровня μ , а полюса функции $\tilde{G}_0(\mathbf{k}, i\omega)$ представляют собой энергии возбуждений.

§ 6. Применения одночастичной временной функции Грина

Одночастичная *временная функция Грина* определяется в пространстве координат и времени через операторы рождения и уничтожения $\Psi^+(\mathbf{r}, t)$, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, взятых в представлении Гейзенберга:

$$G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = -i \langle T\Psi(\mathbf{r}, t)\Psi^+(\mathbf{r}', t') \rangle. \quad (6.1)$$

Множитель $(-i)$ в этом определении вводится с той целью, чтобы установить соответствие с дифференциальным уравнением для функции Грина G_0 свободной частицы:

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) G_0(\mathbf{r}, t) = \delta(\mathbf{r}) \delta(t).$$

Функция Грина, определяемая таким образом, имеет размерность $1/V$. При наличии спина в качестве полевых операторов следует брать $\Psi_\sigma(\mathbf{r}, t)$ и $\Psi_\sigma^*(\mathbf{r}', t')$.

С помощью функции Грина можно вычислить среднее значение одночастичной величины B следующим образом:

$$\langle B \rangle = \pm i \int \lim_{\substack{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r} \\ t' \rightarrow t+}} B(\mathbf{r}, t) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') d\mathbf{r}, \quad (6.2)$$

где знак плюс или минус соответственно относится к бозонам и фермионам. Например, плотность числа частиц и потока выражается равенствами

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &= \pm i \lim_{\substack{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r} \\ t' \rightarrow t+}} G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t'), \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}) &= \pm 2 \lim_{\substack{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r} \\ t' \rightarrow t+}} (\nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\mathbf{r}'}) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t'). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Множитель 2 появляется в связи с выбранной системой единиц, для которой $2m = 1$. Другими словами, в обычной системе единиц этот множитель нужно заменить на $1/m$.

В однородной бесконечной системе функция Грина зависит лишь от разности координат $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и времени $t - t'$. Для функции

$$G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}; t' - t)$$

введем фурье-образы

$$\begin{aligned}\tilde{G}(\mathbf{k}, t) &= \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \\ \tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \tilde{G}(\mathbf{k}, t) dt.\end{aligned}\tag{6.4}$$

Заметим, что здесь используется одно и то же обозначение для двух фурье-образов. Однако это не вызовет недоразумений, так как в первом случае указан аргумент t , а во втором ω . Функция $\tilde{G}(\mathbf{k}, t)$ безразмерна, тогда как $\tilde{G}(\mathbf{k}, \omega)$ имеет размерность времени.

Можно показать, что энергия основного состояния определяется равенством

$$E_g = \frac{1}{4\pi i} \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega (\omega + \omega_k) \tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) \quad (\omega_k = k^2).\tag{6.5}$$

Одночастичная функция Грина \tilde{G}_0 не взаимодействующих фермионов в основном состоянии равна

$$\begin{aligned}\tilde{G}_0(\mathbf{k}, t) &= -\frac{i}{V} \langle 0 | T \left(\sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} \right) \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} | 0 \rangle = \\ &= \begin{cases} -i \langle 0 | a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} | 0 \rangle e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}, & t > 0, \\ i \langle 0 | a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} | 0 \rangle e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}, & t < 0, \end{cases} \\ &= \begin{cases} -i(1 - N_k) e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}, & t > 0, \\ iN_k e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}, & t < 0. \end{cases}\end{aligned}\tag{6.6}$$

Мы видим, что имеется разрыв

$$\tilde{G}_0(\mathbf{k}, +0) - \tilde{G}_0(\mathbf{k}, -0) = -i.\tag{6.7}$$

При 0 К числа заполнения для фермионов составляют

$$N_k = \begin{cases} 1, & |\mathbf{k}| < k_0, \\ 0, & |\mathbf{k}| > k_0. \end{cases}$$

Поэтому фурье-образ, определяемый равенством (6.4), принимает вид

$$\begin{aligned} \tilde{G}_0(\mathbf{k}, \omega) = & -i \left[\theta(|\mathbf{k}| - k_0) \int_0^{\infty} e^{i(\omega - \omega_k)t} dt - \theta(k_0 - |\mathbf{k}|) \times \right. \\ & \left. \times \int_0^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_k)t} dt \right], \end{aligned} \quad (6.8)$$

где

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (6.9)$$

Для вычисления интегралов в (6.8) можно воспользоваться математической формулой

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{ist - \varepsilon t} dt = i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{s + i\varepsilon}; \quad (6.10)$$

тогда получим

$$\tilde{G}_0(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\frac{\theta(|\mathbf{k}| - k_0)}{\omega - \omega_k + i\varepsilon} + \frac{\theta(k_0 - |\mathbf{k}|)}{\omega - \omega_k - i\varepsilon} \right], \quad (6.11)$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\omega - \omega_k + i\varepsilon \operatorname{sign}(|\mathbf{k}| - k_0)} \right]. \quad (6.12)$$

В этих выражениях параметр обрезания ε определяет способ обхода полюсов в знаменателе (6.12).

Получив выражение типа (6.12), для вычисления $\tilde{G}_0(\mathbf{k}, \omega)$ можно воспользоваться интегральным соотношением

$$\int F(\omega) \frac{d\omega}{\omega + i\varepsilon} = P \int \frac{F(\omega)}{\omega} d\omega - i\pi F(0), \quad (6.13)$$

где P означает интеграл в смысле главного значения. Отметим, что при $t > 0$ интегрирование по ω можно выполнить с помощью контурного интеграла по полуокружности бесконечного радиуса в нижней полуплоскости. При $t < 0$ путь интегрирования должен лежать в верхней полуплоскости. Результаты, полученные при таком интегрировании, согласуются с (6.6).

В этой связи следует заметить, что если величина ε в знаменателе $\tilde{G}_0(\mathbf{k}, \omega)$ является комплексной, то мы приходим к выражению типа

$$\tilde{G}_0(\mathbf{k}, t) \sim e^{-i\omega_k t} e^{-\lambda t}, \quad t > 0, \quad (6.14)$$

это указывает на конечное время жизни соответствующей квази-частицы. Здесь $1/\lambda$ представляет собой время жизни частицы, которое определяется взаимодействием.

Рассмотрим теперь фурье-образ $\tilde{G}_0(\mathbf{k}, \omega)$ в общем случае, записывая (6.1) через матричные элементы подобно тому, как мы делали при выводе выражения (5.11). Интегрирование в координатном пространстве приводит к δ -функции. Интегрирование по t можно разбить на два интервала: $(-\infty, 0)$ и $(0, \infty)$. Для $t > 0$, используя равенство

$$\int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt = \pi\delta(\omega) + \frac{i}{\omega}, \quad (6.15)$$

получаем

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt &= (2\pi)^3 \times \\ &\times \sum_{lm} e^{\beta(\Omega + \mu N_l - E_l)} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_m^l) \langle l | \psi | m \rangle \langle m | \psi^+ | l \rangle \times \\ &\times \left[\frac{1}{\omega + E_m^l} - i\pi\delta(\omega + E_m^l) \right], \end{aligned} \quad (6.16)$$

где

$$\mathbf{k}_m^l = \mathbf{k}_l - \mathbf{k}_m, \quad E_m^l = E_l - E_m + \mu.$$

Подобное выражение справедливо и для $0 > t > -\infty$. Объединяя эти два вклада от двух временных интервалов, находим

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) &= -(2\pi)^3 \sum_{l,m} e^{\beta(\Omega + \mu N_l - E_l)} \langle l | \psi | m \rangle \langle m | \psi^+ | l \rangle \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_l^m) \times \\ &\times \left[\frac{1}{E_l^m - \omega} (1 \pm e^{-\beta E_l^m}) + i\pi\delta(\omega - E_l^m) (1 \mp e^{-\beta E_l^m}) \right]. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Поэтому, записывая

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) = \tilde{G}'(\mathbf{k}, \omega) + i\tilde{G}''(\mathbf{k}, \omega), \quad (6.18)$$

имеем

$$\tilde{G}'(\mathbf{k}, \omega) = \begin{cases} \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{G}''(\mathbf{k}, x)}{x - \omega} \operatorname{cth}\left(\frac{\beta x}{2}\right) dx & (\text{фермионы}), \\ \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{G}''(\mathbf{k}, x)}{x - \omega} \operatorname{th}\left(\frac{\beta x}{2}\right) dx & (\text{бозоны}). \end{cases} \quad (6.19)$$

Эти два соотношения устанавливают связь между действительной и мнимой частями. Из (6.17) находим, что функция \tilde{G}'' для бозонов всегда положительна, а для фермионов меняет знак.

§ 7. Функция реакции

Фурье-образ $\chi_{BA}(\omega)$ функции реакции $\phi_{BA}(t)$, определяемой равенством (13.2.3), можно выразить через так называемую запаздывающую функцию Грина. Чтобы получить такое выражение, в (13.2.3) произведем интегрирование по частям при дополнительном условии $\phi_{BA}(\infty) = 0$. Это дает

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{\phi_{BA}(0)}{i\omega} + \int_0^{\infty} \frac{e^{-i\omega t}}{i\omega} \frac{d\phi_{BA}}{dt} dt = \int_0^{\infty} \frac{e^{-i\omega t} - 1}{i\omega} \frac{d\phi_{BA}}{dt} dt. \quad (7.1)$$

Производная по времени $\dot{\phi}$ определяется выражением (13.1.25). При $\hbar = 1$ она равна

$$\frac{d\phi_{BA}}{dt} = -i \text{Sp} \rho_0 [B(t), \dot{A}]. \quad (7.2)$$

Запаздывающая функция Грина для двух операторов A и B дается равенством

$$G^{(R)}(t', t'') = -i\theta(t' - t'') \langle B(t') A(t'') - A(t'') B(t') \rangle, \quad (7.3)$$

где функция $\theta(x)$ определена соотношением (6.9) и где

$$B(t') = e^{i\mathcal{H}t'} B e^{-i\mathcal{H}t'} \quad \text{и т. д.} \quad (7.4)$$

Функция $G^{(R)}(t', t'')$ зависит лишь от разности $t' - t''$. В самом деле, имеем

$$\begin{aligned} G^{(R)}(t', t'') &= -i\theta(t' - t'') \sum_{l, m} z^{N_l} e^{\beta(\Omega - E_l)} \times \\ &\quad \times \{ \langle l | B | m \rangle \langle m | A | l \rangle e^{i(E_m^l - N_m^l \mu)(t' - t'')} - \\ &\quad - \langle l | A | m \rangle \langle m | B | l \rangle e^{i(E_l^m - N_l^m \mu)(t' - t'')} \} = \\ &= -i\theta(\tau) \sum_{l, m} z^{N_l} e^{\beta(\Omega - E_l)} \langle l | B | m \rangle \langle m | A | l \rangle \times \\ &\quad \times e^{i(E_m^l - N_m^l \mu)\tau} [1 - e^{\beta(E_l^m - N_l^m \mu)}], \end{aligned} \quad (7.5)$$

где $\tau = t' - t''$, $E_m^l = E_l - E_m$, $N_m^l = N_l - N_m$ и где второй член во втором равенстве получен перестановкой немых индексов l и m . Можно также показать, что $G^R(t', t'')$ удовлетворяет дифференциальному уравнению, подобному уравнению (1.10).

Фурье-образ функции $G^R(t', t'') = G^R(\tau)$ можно определить равенством

$$\tilde{G}^{(R)}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} d\tau G(\tau) e^{i\omega\tau - \varepsilon\tau}, \quad (7.6)$$

где введен параметр ε , чтобы обеспечить сходимость в верхнем пределе. Функция реакции (7.1), выраженная через $\tilde{G}^R(\omega)$, принимает вид

$$\chi_{BA}(-\omega) = i \frac{\tilde{G}^R(\omega) - \tilde{G}^R(0)}{\omega}. \quad (7.7)$$

Таким образом, фурье-образ функции реакции выражается через фурье-образ запаздывающей функции Грина:

$$\tilde{G}^R(\omega) = \sum_{l, m} \frac{z^{N_l} e^{\beta(\Omega - E_l)} [1 - e^{\beta(E_m^l - N_m^l \mu)}]}{\omega - (E_l^m - N_l^m \mu) + i\varepsilon} \langle l | B | m \rangle \langle m | A | l \rangle. \quad (7.8)$$

Покажем теперь, что фурье-образ запаздывающей функции Грина можно получить из температурной функции Грина:

$$G(\beta', \beta'') = - \langle TB(\beta') A(\beta'') \rangle. \quad (7.9)$$

Это равенство является обобщением определения (4.20) функции Грина для свободных частиц. Так как для функции реакции характерно наличие коммутатора вместо антикоммутатора, оператор Вика T действует точно так же, как и оператор временного упорядочения Дайсона. Равенство (7.9) означает, что

$$G(\beta', \beta'') = \begin{cases} - \langle B(\beta') A(\beta'') \rangle, & \beta' > \beta'', \\ - \langle A(\beta'') B(\beta') \rangle, & \beta' < \beta''. \end{cases} \quad (7.10)$$

Функция $G(\beta', \beta'')$ зависит только от $\beta' - \beta'' = \alpha$. Ее фурье-образ с учетом (2.11) равен

$$\begin{aligned} \tilde{G}(i\omega_n) &= \int_0^{\beta} G(\alpha) e^{i\omega_n \alpha} d\alpha = \\ &= \sum_{l, m} \frac{z^{N_l} e^{\beta(\Omega - E_l)} [1 - e^{\beta(E_m^l - N_m^l \mu)}]}{i\omega_n - (E_l^m - N_l^m \mu)} \langle l | B | m \rangle \langle m | A | l \rangle. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Это выражение соответствует (5.11) с тем отличием, что здесь вместо антикоммутаторов (для фермионов) фигурируют коммутаторы (для бозонов). Сравнивая (7.11) с (7.8), находим

$$\tilde{G}^R(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \tilde{G}(\omega + i\varepsilon). \quad (7.12)$$

Иначе говоря, фурье-образ $\tilde{G}^R(\omega)$ можно получить из $\tilde{G}(\omega)$ с помощью аналитического продолжения. Рассмотрим два важных примера.

1. Электропроводность

Гамильтониан возмущения равен [см. (13.5.1)]

$$H_1 = -\mathbf{A} \cdot \mathbf{E}(t), \quad \mathbf{A} = e \sum_i \mathbf{r}_i. \quad (7.13)$$

Выражение для плотности тока $\mathbf{V} = e \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i$, возникающего как реакция на это возмущение, можно найти с помощью (13.1.23). В единицах, в которых $\hbar = 1$ и $2m = 1$, производная по времени от функции реакции равна [см. (13.1.25)]

$$\frac{d\phi_{BA}(t)}{dt} = -i \text{Sp } \rho_0 [\mathbf{J}(t), \mathbf{J}]. \quad (7.14)$$

Введем определение

$$\mathbf{G}^R(\tau) = -i\theta(\tau) \langle \mathbf{J}(\tau) \mathbf{J} - \mathbf{J} \mathbf{J}(\tau) \rangle. \quad (7.15)$$

Тогда частотная зависимость тензора электропроводности определяется как

$$\sigma(-\omega) = \frac{i}{\omega} [\tilde{\mathbf{G}}^R(\omega) - \tilde{\mathbf{G}}^R(0)] \quad (V = 1 \text{ см}^3). \quad (7.16)$$

Согласно общим соображениям этого параграфа, запаздывающую функцию Грина можно получить с помощью (7.12). Так как

$$\mathbf{J} = 2e \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (7.17)$$

для температурной функции Грина имеем

$$\mathbf{G}(\alpha) = 4e^2 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{k}\mathbf{k}' K(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \alpha), \quad (7.18)$$

где

$$K(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \alpha) = -\langle T a_{\mathbf{k}'}^\dagger(\alpha) a_{\mathbf{k}}(\alpha) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \rangle_0. \quad (7.19)$$

Эта функция имеет точно такую же структуру, как функция (8.7), которая будет введена позднее.

2. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическую проницаемость электронного газа с облаком положительных зарядов в качестве фона можно вычислить, рассматривая флуктуации плотности, вызванные пробным зарядом (см. гл. 14, § 9). Согласно выражению (14.9.4), гамильтониан взаимодействия определяется как

$$H_1 = - \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}) e^{-i\omega t},$$

$$A(\mathbf{k}) = - \frac{4\pi e^2 I(\mathbf{k})}{k^2} n_{-\mathbf{k}} = -u(\mathbf{k}) n_{-\mathbf{k}} I(\mathbf{k}), \quad (7.20)$$

где $u(k) = 4\pi e^2/k^2$. Так как в рассматриваемом случае функция $F(t)$ в (13.1.3) есть просто $e^{-i\omega t}$, то выражение (13.1.19) имеет вид

$$\langle n_{\mathbf{k}}(t) \rangle = \int_0^{\infty} \phi_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau e^{-i\omega t}. \quad (7.21)$$

В отсутствие пробного заряда нет и индуцированного заряда. Поэтому в (7.21) вместо $\Delta \langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ можно записать $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$. Согласно соотношению (13.1.21б), имеем

$$\phi_{BA}(t) = -i \text{Sp } \rho_0 [A(\mathbf{k}), n_{\mathbf{k}}(t)]. \quad (7.22)$$

Отсюда следует, что фурье-образ флуктуации плотности равен

$$\langle n_{\mathbf{k}}(-\omega) \rangle = u(k) I(k) \tilde{G}^R(\mathbf{k}, \omega), \quad (7.23)$$

где $\tilde{G}^R(\omega)$ — фурье-образ запаздывающей функции Грина:

$$G^R(\tau) = -i\theta(\tau) \text{Sp } \rho_0 [n_{\mathbf{k}}(\tau), n_{-\mathbf{k}}]. \quad (7.24)$$

С другой стороны, из уравнений Максвелла имеем [см. (14.9.10)]

$$\begin{aligned} ik \cdot \tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}, \omega) &= 4\pi e I(k), \\ ik \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega) &= 4\pi e I(k) + 4\pi e \langle n_{\mathbf{k}}(\omega) \rangle \frac{1}{V}, \end{aligned} \quad (7.25)$$

где $\tilde{\mathbf{D}}$ и $\tilde{\mathbf{E}}$ — фурье-образы векторов электрической индукции и напряженности поля. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ определяется из равенства

$$\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (7.26)$$

Считая поле продольным, находим

$$[\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)]^{-1} = 1 + \frac{\langle n_{\mathbf{k}}(\omega) \rangle}{VI(k)} = 1 + \frac{u(k) \tilde{G}^R(\mathbf{k}, -\omega)}{V}. \quad (7.27)$$

Как и в предыдущем случае, фурье-образ запаздывающей функции Грина $G^{(R)}(\tau)$ для диэлектрической проницаемости находится из температурной функции Грина, определяемой как

$$G(\mathbf{k}, \alpha) = -\langle T n_{\mathbf{k}}(\alpha) n_{-\mathbf{k}}(0) \rangle, \quad (7.28)$$

где используется упрощенное обозначение $G(\mathbf{k}, \alpha)$ вместо $G(\mathbf{k}; \beta', \beta'')$ при $\alpha = \beta' - \beta''$. Функцию (7.28) можно приближенно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \alpha) &\approx -\sum_{\mathbf{q}, \sigma} \langle a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma}^+(\alpha) a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \sigma} \rangle_0 \langle a_{\mathbf{q}, \sigma} a_{\mathbf{q}}^+ \rangle_0 = \\ &= 2 \sum_{\mathbf{q}} G_0(\mathbf{q} - \mathbf{k}; 0, \alpha) G_0(\mathbf{q}; \alpha, 0), \end{aligned} \quad (7.29)$$

где G_0 определяется равенством (3.17). Фурье-образ функции (7.29) с учетом (4.25) имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega_l) &= \int_0^\beta G(\mathbf{k}; \alpha, 0) e^{i\omega_l \alpha} d\alpha = \\ &= \frac{2}{\beta} \sum_{q, m} [(i\omega_l - \varepsilon_{q-k}^0 + \mu)(i\omega_{l+m} - \varepsilon_q^0 + \mu)]^{-1} \simeq -V\lambda_l(k). \end{aligned} \quad (7.30)$$

Заметим, что $\omega_l = 2\pi l/\beta$. Окончательно получаем

$$[\varepsilon(\mathbf{k}, \omega_l)]^{-1} = 1 - u(k)\lambda_l(k). \quad (7.31)$$

Диэлектрическая проницаемость определяется величинами $\lambda_l(k)$, которые для вырожденного электронного газа были введены в гл. 10 [см. (10.8.9)].

§ 8. Уравнения движения

Уравнения движения для функций Грина выводятся с помощью уравнений движения для операторов в представлении Гейзенберга:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) + (\nabla^2 + \mu) \Psi(\mathbf{r}, t) &= [\Psi(\mathbf{r}, t), H_1], \\ \Psi(\mathbf{r}, t) &= e^{i\mathcal{H}t} \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathcal{E}t}, \\ \Psi^+(\mathbf{r}, t) &= e^{i\mathcal{E}t} \psi^+(\mathbf{r}) e^{-i\mathcal{H}t}, \end{aligned} \quad (8.1)$$

где $\mathcal{H} = H - \mu N$.

Запишем правую часть (6.1) в виде

$$\begin{aligned} -i \langle T \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^+(\mathbf{r}', t') \rangle &= -i\theta(t-t') \langle \Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^+(\mathbf{r}', t') \rangle + \\ &+ i\theta(t'-t) \langle \Psi^+(\mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle, \end{aligned} \quad (8.2)$$

где $\theta(t)$ определяется соотношением (6.9) и $\langle \dots \rangle$ — усреднение по большому каноническому ансамблю. Дифференцируя (8.2) по времени, находим

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') &= \theta(t-t') \left\langle \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Psi^+(\mathbf{r}', t') \right\rangle - \\ &- \theta(t'-t) \left\langle \Psi^+(\mathbf{r}', t') \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\rangle + \\ &+ \delta(t-t') \langle [\Psi(\mathbf{r}, t) \Psi^+(\mathbf{r}', t') + \Psi^+(\mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}, t)] \rangle, \end{aligned} \quad (8.3)$$

поэтому

$$\begin{aligned} \left(i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 + \mu \right) G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') &= \\ &= \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta(t-t') - i \langle T [\Psi(\mathbf{r}, t), H_1] \Psi^+(\mathbf{r}', t') \rangle. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Если взаимодействие не зависит от спиновых переменных и задано следующим образом:

$$H_1 = \frac{1}{2} \int dr dr' \psi^+(r') \psi^+(r) \phi(|r' - r|) \psi(r) \psi(r'), \quad (8.5)$$

то в этом случае имеем

$$[\Psi, H_1] = \int dr' \phi(|r' - r|) \psi^+(r') \psi(r') \psi(r). \quad (8.6)$$

Для этих уравнений можно использовать представление Гейзенберга.

Двухчастичная функция Грина определяется как среднее:

$$K(1234) = \langle T(\Psi(1)\Psi(2)\Psi^+(3)\Psi^+(4)) \rangle, \quad (8.7)$$

где через 1, 2 и т. д. обозначены соответственно (r_1, t_1) , (r_2, t_2) и т. д. Уравнение (8.4) принимает вид

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 + \mu\right) G(r, t; r', t') = \delta(t - t') \delta(r - r') - \\ - i \int dr'' \phi(|r - r''|) K(r'', t, r, t', r'', t'). \quad (8.8)$$

Таким образом, функции Грина определяются цепочкой уравнений: чтобы определить одночастичную функцию Грина, необходимо знать двухчастичную функцию и т. д.

Перейдем в уравнении (8.8) к пределу $r' \rightarrow r$ и $t' \rightarrow t +$ и проинтегрируем по r . Получим

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{2} \int dr dr'' \phi(|r - r''|) K(r'', t, r, t', r'', t +) = \\ = -\frac{i}{2} \int dr \lim_{\substack{r' \rightarrow r \\ t' \rightarrow t+}} \left(i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 + \mu\right) \times \\ \times [G(r - r', t - t') - G_0(r - r', t - t')]. \quad (8.9)$$

§ 9[†]. Сверхпроводимость

Сверхпроводимость была открыта в 1911 г. в г. Лейдене Камерлинг Оннесом. Он обнаружил, что при температуре 4,15 К остаточное сопротивление ртути падает до нуля. Чтобы уменьшить сопротивление, вызванное примесями, Камерлинг Оннес использовал ртуть высокой чистоты и поэтому не был удивлен, обнаружив, что сопротивление близко к нулю. Однако все же было удивительно, что уменьшение сопротивления происходит при конечных температурах в интервале 0,01 и, кроме того, сопротивление почти не увеличивается даже при добавлении примесей. В результате после нескольких лет дополнительных исследований

Камерлинг Оннес пришел к выводу, что при этой температуре ртуть переходит в новое состояние, которое было названо сверхпроводящим.

С тех пор сверхпроводимость была обнаружена у многих металлов, соединений и сплавов. Обычно переход происходит при температуре порядка 1 К. Одной из наиболее высоких измеренных температур перехода (20,7 К) обладает сплав $Nb_{0.8}(Al_{0.75}Ge_{0.25})_{0.2}$. В настоящее время наилучшим материалом для сверхпроводящих магнитов считается сплав Nb_3Sn , у которого критическое поле составляет около 220 кГс при 4,2 К. У Nb_3Al критическое поле составляет 320 кГс при 4,2 К.

Пожалуй, наиболее впечатляющим экспериментом является опыт с незатухающим током, индуктированным в сверхпроводящем кольце. В опыте, проведенном в Массачусетском технологическом институте, ток больше года циркулировал без заметного уменьшения. Таким образом, мы приходим к выводу, что сопротивление практически равно нулю и сохраняет эту величину вплоть до частот в несколько мегагерц.

Перечислим несколько важных экспериментальных фактов, установленных до того, как была развита теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) [8].

1. Влияние магнитного поля (Камерлинг Оннес)

Сверхпроводимость разрушается под действием магнитного поля. Минимальное магнитное поле, необходимое для разрушения состояния сверхпроводимости, определяется формулой

$$\frac{H_c}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2. \quad (9.1)$$

2. Эффект Мейснера — Оксенфельда

Сверхпроводник является идеальным диамагнетиком. Иначе говоря, магнитная индукция B внутри сверхпроводника равна нулю. Глубина проникновения магнитного поля имеет порядок 10^{-5} — 10^{-6} см.

3. Тип перехода

В отсутствие магнитного поля переход в сверхпроводящее состояние представляет собой фазовый переход второго рода. При переходе удельная электронная теплоемкость резко возрастает в несколько раз относительно ее значения в нормальном состоянии. В присутствии магнитного поля переход становится переходом первого рода, т. е. появляется скрытая теплота перехода.

4. Изотопический эффект

В 1950 г. Максвелл и др. обнаружили *изотопический эффект*: температура перехода зависит от атомного веса изотопа по следую-

щему закону:

$$T_c \sim M^{-1/2}. \quad (9.2)$$

Изотопический эффект послужил ключом к разгадке явления сверхпроводимости. Он указывает, что сверхпроводимость связана с взаимодействием электронов через фононы. Первым, кто теоретически исследовал электроны в металлах вместе с колебаниями решетки, был Фрелих. Он пришел к выводу, что взаимодействие приводит к неустойчивости поверхности Ферми. Таким образом, состояние, при котором заполнены все уровни ниже поверхности Ферми, теперь уже не является основным состоянием. Однако фактически подход Фрелиха основан на модели независимых электронов, и поэтому оказалось, что он не применим для объяснения особенностей перехода, связанных с кооперативным характером явления¹). В 1956 г. Купер показал, что два электрона, притягивающиеся друг к другу вследствие обмена фононами, могут образовывать связанное состояние. Этот результат послужил отправным пунктом для известной теории БКШ, которая была опубликована годом позднее [8].

После появления теории БКШ стало быстро возрастать число теоретических работ в этой области. Подробное обсуждение их, разумеется, не входит в задачу нашей книги. Однако в заключение мы опишем в основных чертах применение метода функций Грина, разработанное Горьковым и опубликованное в 1958 г. [9]. В теории Горькова, как и в теории БКШ, взаимодействие электронов через фононы просто заменяется постоянным притягивающим потенциалом. Таким образом, эффективный гамильтониан, согласно выражению (14.7.9), можно записать в виде [10]

$$H = \int dr \Psi^+(r, t) p^2 \Psi(r, t) - \frac{1}{2} \phi \int dr dr' \Psi^+(r, t) \Psi^+(r', t) \delta(r - r') \Psi(r', t) \Psi(r, t), \quad (9.3)$$

где потенциал ϕ считается равным нулю всюду, за исключением узкого энергетического слоя вблизи поверхности Ферми²).

Уравнение движения (8.8) можно упростить, если вынести потенциал из под знака интеграла. Потенциал $\phi(r)$ теперь принимает значение $-\phi = \text{const}$. В приближении Хартри — Фока двухчастичную функцию Грина можно заменить произведением

¹) Теория сверхпроводимости на основе более реалистического гамильтониана Фрелиха, в котором учитывается механизм взаимодействия электронов через обмен фононами, был рассмотрен Н. Н. Боголюбовым [12, 13]. — *Прим. ред.*

²) Если перейти к импульсному представлению. Иной модельный гамильтониан теории сверхпроводимости, допускающий точное решение задачи, и само это решение см. в приложении VI. — *Прим. ред.*

одночастичных функций Грина. Кроме того, можно ввести особый член, описывающий рождение и уничтожение связанных электронных пар. Более того, если число связанных пар велико, то операторы $\Psi\Psi$ и $\Psi^+\Psi^+$ для этих процессов можно рассматривать как c -числа. Другими словами, функцию (8.7) можно записать как

$$T \langle \Psi(1) \Psi(2) \Psi^+(3) \Psi^+(4) \rangle = -G(1,3) G(2,4) + \\ + G(1,4) G(2,3) + \\ + F(1,2) F^+(3,4). \quad (9.4)$$

Тогда получаем

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 + \mu \right) G(x-x') + i\phi F(+0) F^+(x-x') = \delta(x-x'), \quad (9.5)$$

где x — совокупность координат и времени (\mathbf{r}, t) .

Уравнение движения для $\Psi^+(\mathbf{r}, t) \Psi^+(\mathbf{r}', t')$ или для $F^+(x-x')$ можно вывести аналогично уравнению (8.8) для $G(x)$. В результате будем иметь ¹⁾

$$\left(-i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 + \mu \right) F^+(x-x') + i\phi F^+(0) G(x-x') = 0. \quad (9.6)$$

Записывая $F(x)$ и $G(x)$ в представлении Фурье, находим

$$(\omega - k^2 + \mu) \tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) + i\phi F(+0) \tilde{F}^+(\mathbf{k}, \omega) = 1, \\ (\omega + k^2 - \mu) \tilde{F}^+(\mathbf{k}, \omega) - i\phi F^+(+0) \tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) = 0. \quad (9.7)$$

Таким образом, получаем

$$\tilde{G}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega + \bar{\varepsilon}_k}{\omega^2 - (\bar{\varepsilon}_k^2 + \Delta_0^2)}, \\ \tilde{F}^+(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i\phi F^+(+0)}{\omega^2 - (\bar{\varepsilon}_k^2 + \Delta_0^2)}, \quad (9.8)$$

где $\bar{\varepsilon}_k = k^2 - \mu$ и $\Delta_0^2 = F(+0) F^+(+0) \phi^2$.

¹⁾ Более точный смысл функции Грина $F(x-x')$, $F^+(x-x')$ и их связь с операторами $\Psi(r, t) \Psi(r', t')$ и $\Psi^+(r, t) \Psi^+(r', t')$ см. в работе [2, § 34]. Они определяются через средние

$$\langle N | T \Psi_\alpha(r, t) \Psi_\beta(r', t') | N + 2 \rangle = e^{-2i\mu(t-t')} F_{\alpha\beta}(r-r', t-t'), \\ \langle N + 2 | T \Psi_\alpha(r, t) \Psi_\beta(r', t') | N \rangle = e^{2i\mu(t-t')} F_{\alpha\beta}^\dagger(r-r', t-t')$$

[см. формулу (34.5)]. Там же см. обоснования расщепления (9.4) для функций Грина [формула (34.4)]. — *Прим. ред.*

Для конечных температур получается аналогичная система уравнений, если в (9.5) и (9.6) заменить t на $-i\alpha$ и вместо интеграла Фурье по времени использовать ряд Фурье, подобный ряду (2.8). Результат получаем, заменяя ω на $i\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$ в (9.8) и $i\phi$ на $-\phi$:

$$\begin{aligned}\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega_n) &= -\frac{i\omega_n + \bar{\epsilon}_k}{\omega_n^2 + (\bar{\epsilon}_k^2 + \Delta^2)}, \\ \tilde{F}^+(\mathbf{k}, i\omega_n) &= \frac{\phi F^+(+0)}{\omega_n^2 + (\bar{\epsilon}_k^2 + \Delta^2)}.\end{aligned}\quad (9.9)$$

Одночастичная функция Грина $\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ сводится к выражению, аналогичному выражению (3.16) для идеального бозе-газа. (Это выражение выведено для фермионов, но в случае четных n оно справедливо также и для бозонов.) Знаменатель функции $\tilde{G}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ имеет мнимый полюс в верхней полуплоскости при

$$\omega_n = i(\bar{\epsilon}_k^2 + \Delta^2)^{1/2}. \quad (9.10)$$

Величину $(\bar{\epsilon}_k^2 + \Delta^2)^{1/2}$ можно рассматривать как энергию квазичастицы. Эта энергия характеризуется параметром Δ , представляющим собой энергетическую щель.

Энергетическая щель Δ является параметром, зависящим от температуры. Когда Δ обращается в нуль, имеет место фазовый переход, аналогичный конденсации Бозе. Для определения Δ воспользуемся вторым из соотношений (9.9) или (9.8).

С помощью преобразования Фурье

$$F^+(+0) = \frac{kT}{(2\pi)^3} \sum_n \int d\mathbf{k} F^+(\mathbf{k}, i\omega_n) \quad (9.11)$$

находим условие самосогласованности:

$$1 = \frac{\phi kT}{(2\pi)^3} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{\omega_n^2 + (\bar{\epsilon}_k^2 + \Delta^2)}, \quad (9.12)$$

из которого определяется параметр Δ ¹⁾.

Интегрирование по импульсному пространству в (9.12) можно ограничить энергетическим слоем толщиной $2\omega_D$ вблизи поверхности Ферми, поскольку во взаимодействии участвуют только электроны, лежащие в этом слое. Температура перехода оказывается пропорциональной толщине этого слоя и определяется выражением

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi k} (2\omega_D) e^{-2\pi^2/\phi m p_0}, \quad (9.13)$$

¹⁾ См. приложение VI, уравнение (VI.13).— *Прим. ред.*

где $\ln \gamma = 0,577$ — постоянная Эйлера, p_0 — импульс Ферми и где масса электрона m введена явным образом. Для низких температур параметр Δ , выраженный через T_c , оказывается равным

$$\Delta = \Delta_0 - (2\pi kT \Delta_0)^{1/2} \left(1 - \frac{kT}{8\Delta_0}\right) e^{-\Delta_0/kT}, \quad (9.14)$$

а вблизи температуры перехода

$$\Delta = 3,06T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \quad (9.15)$$

Здесь $\Delta_0 = \phi |F^+ (+0)|$ — энергетическая щель при абсолютном нуле.

В соответствии со сказанным выше при $T = T_c$ изменяются термодинамические свойства системы. Например, можно показать, что теплоемкость при очень низких температурах изменяется согласно формуле

$$C(T) = C_n(T_c) \frac{3}{\gamma} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\Delta_0}{kT}\right)^{3/2} e^{-\Delta_0/kT}, \quad (9.16)$$

тогда как вблизи температуры перехода зависимость от температуры имеет вид

$$C(T) = C_n(T_c) \left[2,43 + 3,77 \left(\frac{T}{T_c} - 1\right)\right], \quad (9.17)$$

где

$$C_n(T) = \frac{1}{3} m p_0 k^2 T \quad (9.18)$$

— теплоемкость единицы объема нормальной фазы металла. Выражение (9.18) выведено в гл. 4, § 6. Таким образом, удельная теплоемкость при постоянном объеме испытывает скачок при температуре перехода, что соответствует эксперименту. Более того, можно показать, что критическое магнитное поле изменяется при изменении температуры по формулам

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{\gamma^2 T^2}{3 T_c^2}\right) \quad \text{при } T \ll T_c \quad (9.19)$$

и

$$H_c(T) = 1,73 H_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad \text{при } T \lesssim T_c. \quad (9.20)$$

Эти результаты вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом, как можно видеть из эмпирической формулы (9.1) [11].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, М., 1961.
2. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е., Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., 1962.

3. *Schwinger J.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 37, 452 (1951). (Имеется перевод: ПСФ, № 3 (1955).)
4. *Martin P. C.*, *Schwinger J.*, Phys. Rev., 118, 1417 (1959).
5. *Kohn W.*, *Luttinger J. M.*, Phys. Rev., 124, 670 (1960).
6. *Зубарев Д. Н.*, УФН, 71, 71 (1960).
7. *Parry W. E.*, *Turner R. E.*, Rep. Progr. Phys., 27, 23 (1964).
8. *Bardeen J.*, *Cooper L. N.*, *Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., 108, 1175 (1957). (Имеется перевод в сб. «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960.)
9. *Горьков Л. П.*, ЖЭТФ, 34, 735 (1958).
10. *Schrieffer J. R.*, Theory of Superconductivity, New York, 1964. (Имеется перевод: Дж. Шриффер, Теория сверхпроводимости, М., 1970.)
11. Superconductivity, ed. R. D. Parks, New York, 1969.
- 12* *Боголюбов Н. Н.*, ЖЭТФ, 34, 58 (1958).
- 13* *Боголюбов Н. Н.*, *Толмачев В. В.*, *Ширков Д. В.*, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.

Приложение I
ВИРИАЛЬНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Давление и плотность газа могут быть представлены в виде разложений в ряды по степеням активности [см. соотношения (5.2.16) и (5.2.17)]:

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (b_0 = 1), \quad (I.1)$$

$$n = \frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \equiv w(z). \quad (I.2)$$

Эти соотношения определяют в неявной форме p как функцию n . Для получения явного разложения для давления по степеням плотности, т. е. вириального разложения, нужно разрешить уравнение (I.2) относительно z , получив для z ряд по степеням плотности $n = 1/v$, и подставить результат в (I.1). Такой путь связан с довольно сложными вычислениями при нахождении общего члена разложения [1, 2].

Мы приведем значительно более простой, но не менее строгий вывод этих разложений, следуя работе [3].

Представим уравнение (I.2) в виде

$$n = z f(n), \quad (I.3)$$

определяющем неявным образом функцию

$$n = w(z), \quad (I.4)$$

явное разложение для которой нам известно. С помощью теории вычетов нетрудно убедиться, что $f(n)$ и $w(z)$ связаны соотношением в виде интеграла в комплексной плоскости

$$\frac{f'(n)}{f(n)} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{n-w(\zeta)} \frac{d\zeta}{\zeta}, \quad (I.5)$$

в котором контур интегрирования охватывает полюса $\zeta = 0$ и $\zeta = z$, где z — корень уравнения $n = w(z)$. Действительно, вычет в точке $\zeta = z$ равен

$$-\frac{1}{z} \frac{1}{(\partial w / \partial \zeta)_{\zeta=z}} = -\frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{n}{f(n)} \right) = \frac{f'(n)}{f(n)} - \frac{1}{n},$$

а вычет в точке $\zeta = 0$ равен $1/n$, так как $w(0) = 0$.

Из (I.5) видно, что функцию $f(n)$ удобно искать в форме

$$f(n) = e^{\varphi(n)}; \quad (I.6)$$

тогда уравнение (I.3) принимает вид

$$n = w(z) = ze^{\varphi(n)}, \quad (I.7)$$

где

$$\varphi'(n) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{n-w(\zeta)} \frac{d\zeta}{\zeta}. \quad (I.8)$$

Будем искать $\varphi(n)$ в виде ряда

$$\varphi(n) = \sum_{h=1}^{\infty} \beta_h n^h; \quad (I.9)$$

тогда

$$\sum_{h=1}^{\infty} h\beta_h n^{h-1} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{n-w(z)} \frac{dz}{z}. \quad (I.10)$$

Разлагая подынтегральное выражение в (I.10) в ряд по $n/w(z)$ (это возможно, поскольку $|n/w(z)| < 1$ вследствие того, что полюс лежит внутри контура интегрирования) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях n , получаем для β_h :

$$h\beta_h = -\frac{1}{2\pi i} \oint [w(z)]^{-h} \frac{dz}{z}. \quad (I.11)$$

Замечая, что

$$[w(\zeta)]^{-h} = \zeta^{-h} \left\{ 1 + \sum_{l \geq 2} lb_l \zeta^{l-1} \right\}^{-h}, \quad (I.12)$$

и разлагая второй множитель в (I.12) в ряд, находим окончательно

$$\beta_k = \sum_{\{n_l\}} (-1)^{\sum n_l - 1} \frac{(k-1 + \sum_l n_l)!}{k!} \prod_{l \geq 0} \frac{(lb_l)^{n_l}}{n_l!} \quad (I.13)$$

(суммирование ведется по целым положительным n_l , удовлетворяющим условию $\sum_l (l-1)n_l = k$).

Теперь легко получить вириальное разложение для давления. Имеем

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \int_0^z \sum_{l=1}^{\infty} lb_l z^{l-1} dz = \int_0^z \frac{w(z)}{z} dz, \quad (I.14)$$

откуда с использованием (I.7) находим

$$\frac{p}{kT} = \int_0^n \left(1 - n \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) dn = n - \sum_{h=1}^{\infty} k\beta_h \int_0^n n^h dn. \quad (I.15)$$

Окончательно приходим к следующему вириальному разложению для давления:

$$\frac{p}{kT} = n + \sum_{h \geq 2} B_h n^h, \quad (I.16)$$

где

$$B_h = -\frac{k-1}{k} \beta_{h-1}$$

— вириальные коэффициенты, общие выражения для которых даются формулой (I.13).

П р и л о ж е н и е II

ПОСТРОЕНИЕ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ЛИУВИЛЛЯ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ СОКРАЩЕННОМУ ОПИСАНИЮ

Уравнение Лиувилля (1.1.7) удобно записать в форме

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)}{\partial t} + iL(N)f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = 0, \quad (II.1)$$

где введен так называемый оператор Лиувилля $L(N)$, который однозначно определяется гамильтонианом системы. Для гамильтониана (3.3.1) оператор Лиувилля имеет вид

$$L(N) = -i \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + i \sum_{i < j}^N \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right). \quad (II.2)$$

Используя оператор Лиувилля, нетрудно записать решение уравнения (II.1):

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = e^{-i(t-t_0)L(N)} f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0). \quad (II.3)$$

Здесь $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0)$ — функция распределения в некоторый «начальный» момент времени t_0 . Если бы эта функция распределения была известна, то формула (II.3) позволила бы вычислить $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ в более поздние моменты времени $t > t_0$. Невозможно, однако, задать явный вид функции $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0)$, поскольку нам неизвестны детали начального состояния системы. Вместе с тем можно ожидать, что каковы бы ни были детали начального состояния, с течением времени они будут забываться и по прошествии характерного промежутка времени система будет описываться некоторым сокращенным набором переменных. Идея сокращенного описания динамических систем была впервые выдвинута и развита Н. Н. Боголюбовым [4]. Проще всего ее проиллюстрировать на примере газа малой плотности.

В разреженном газе молекулы большую часть времени двигаются свободно, а корреляции между ними возникают лишь вследствие редких столкновений, длительность которых значительно меньше времени свободного пробега. Можно ожидать, что после нескольких столкновений начальные корреляции (т. е. конкретный вид начального распределения) будут «забыты» и, следовательно, вся дальнейшая эволюция системы будет определяться изменением во времени одночастичной функции распределения (детали начального состояния содержатся лишь в высших функциях распределения). Поэтому в формуле (II.3) можно положить ¹⁾

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0) = \prod_{j=1}^N V^{-1} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t_0). \quad (\text{II.4})$$

В качестве другого примера рассмотрим жидкость, в которой распространяются гидродинамические возмущения. Состояние такой системы будет описываться, очевидно, средними плотностями числа частиц $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$, импульса $\langle p(\mathbf{x}) \rangle$ и энергии $\langle H(\mathbf{x}) \rangle$. Если не интересоваться деталями начального состояния (которые забываются на временах порядка времени корреляции), то можно считать, что начальное распределение будет функционалом средних плотностей, т. е. в формуле (II.3)

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0) = f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle n(\mathbf{x}) \rangle^{t_0}, \langle p(\mathbf{x}) \rangle^{t_0}, \langle H(\mathbf{x}) \rangle^{t_0}). \quad (\text{II.5})$$

Вид функционала (II.5) может быть найден на основе вариационного принципа для информационной энтропии.

Обобщая эти примеры, можно сказать, что для сокращенного описания динамической системы следует найти такие параметры P_m ($m = 1, 2, \dots, n$), средние значения $\langle P_m \rangle^{t_0}$ которых определяют процессы в рассматриваемой системе; при этом функция распределения в начальный момент времени является функционалом от этих параметров:

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0) = f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}) \equiv f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}); \quad (\text{II.6})$$

ее принято называть квазиравновесной (или локально равновесной) функцией распределения. Подробное исследование различных квазиравновесных распределений можно найти в работе [5].

Обсудим вопрос о выборе момента времени t_0 . Чтобы исключить все переходные процессы, связанные с забыванием начальных

¹⁾ Здесь и далее вместо нормировки (6.1.4) и соотношений (6.1.2) используется более удобная для наших целей нормировка $\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f^{(N)} = 1$, $\int d\mathbf{r}^l d\mathbf{p}^l f^{(l)} = V^l$ и соотношения $f^{(l)} = V^l \int d\mathbf{r}^{N-l} d\mathbf{p}^{N-l} f^{(N)}$. Множитель V^{-1} в правой части (II.4) введен для согласования нормировок обеих частей этого равенства.

корреляций, следовало бы рассматривать такие времена t , для которых $t - t_0 > \tau_{\text{корр}}$. Для того чтобы любой момент времени t удовлетворял этому условию, следует отодвинуть «начальный» момент времени t_0 в бесконечно удаленное прошлое, т. е. совершить в формуле (II.3) предельный переход $t_0 \rightarrow -\infty$. При этом, однако, возникнет формальная трудность, связанная с теоремой Пуанкаре о возвратах [6]. Движение консервативной системы, состоящей из конечного числа частиц, является почти периодическим, и поэтому предел при $t_0 \rightarrow -\infty$ в правой части (II.3), строго говоря, не будет существовать. Эту трудность можно обойти, если воспользоваться теоремой Абеля (см. [7]), согласно которой

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \psi(t_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} \psi(t_0), \quad (\text{II.7})$$

если предел левой части существует. Поэтому можно записать

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} e^{-i(t-t_0)L(N)} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}). \quad (\text{II.8})$$

Предельный переход $\varepsilon \rightarrow +0$ в этой формуле лишь подразумевается; его следует выполнить после термодинамического предельного перехода $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$ (к системе, состоящей из бесконечного числа частиц, теорема Пуанкаре уже неприменима, и поэтому предельный переход $\varepsilon \rightarrow +0$ будет определен корректно). Формула (II.8) позволяет построить N -частичную функцию распределения по заданному квазиравновесному распределению.

Если проинтегрировать формулу (II.8) по частям, то функцию распределения можно представить в форме

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^t) - \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} e^{-i(t-t_0)L(N)} \left(iL(N) + \frac{\partial}{\partial t_0} \right) f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}). \quad (\text{II.9})$$

Отсюда хорошо видно, что при $t \rightarrow -\infty$

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) \rightarrow f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^t).$$

Полезно записать формулу (II.8) в виде

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \int_{-\infty}^t dt_0 W(t, t_0) e^{-i(t-t_0)L(N)} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}), \quad (\text{II.10})$$

где

$$W(t, t_0) = \frac{1}{\tau} e^{-(t-t_0)/\tau}, \quad \tau = \varepsilon^{-1}.$$

Эти формулы можно истолковать следующим образом: в начальный момент t_0 система описывается квазиравновесной функцией распределения $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0})$, затем она эволюционирует как изолированная система с оператором Лиувилля $L(N)$ до момента t , после чего под влиянием взаимодействия с окружением (термостатом) она совершает случайный переход с вероятностью $W(t, t_0)$. Величина τ определяет средний промежуток между случайными переходами, которые подчиняются распределению Пуассона. Функция распределения $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$ получается после усреднения $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0})$ по всем начальным моментам времени с вероятностью $W(t, t_0)$. В окончательных результатах следует положить $\tau \rightarrow +\infty$.

Если продифференцировать формулу (II.8) по времени, то нетрудно получить уравнение, которому подчиняется функция распределения:

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)}{\partial t} + iL(N)f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = -\varepsilon [f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) - f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^t)]. \quad (\text{II.11})$$

Это уравнение отличается от уравнения Лиувилля (II.2) наличием в правой части бесконечно малого источника, нарушающего инвариантность уравнения (II.2) относительно инверсии времени $t \rightarrow -t$, $\mathbf{p}_j \rightarrow -\mathbf{p}_j$, $\mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_j$. Итак, бесконечно малый источник вводит необратимость в уравнение Лиувилля и задает граничное условие в бесконечно удаленном прошлом. Функция распределения (II.8) в пределе $\varepsilon \rightarrow +0$ удовлетворяет уравнению Лиувилля, и с ее помощью можно описывать неравновесные процессы в различных системах. В приложении III рассмотрен более подробно газ малой плотности, в приложении IV содержится строгий вывод уравнения Крамера — Фоккера — Планка для тяжелой частицы в жидкости, а в приложении V излагается статистическая теория процессов переноса в жидкостях.

П р и л о ж е н и е III

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА НА ОСНОВЕ ГРАНИЧНОГО УСЛОВИЯ ОСЛАБЛЕНИЯ КОРРЕЛЯЦИЙ

Уравнение Больцмана на основе граничного условия ослабления корреляций было выведено Н. Н. Боголюбовым [4, 8, 9]. Изложим эту теорию несколько иным методом, следуя работе [10].

В приложении II было показано, что для газа малой плотности в качестве квазиравновесного распределения можно взять

произведение одночастичных функций и записать уравнение Лиувилля (II.11) в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)}{\partial t} + iL(N) f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \\ = -\varepsilon \left[f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) - \prod_{j=1}^N V^{-1} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t) \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

Поскольку решение этого уравнения имеет вид

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\tau \varepsilon} e^{i\tau L(N)} \prod_{j=1}^N V^{-1} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t + \tau), \quad (\text{III.2})$$

можно заключить, что N -частичная функция распределения $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$ [и, следовательно, все приведенные функции распределения $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)$] зависит от времени через одночастичную функцию распределения, т. е.

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) \equiv f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}). \quad (\text{III.3})$$

Из уравнения Лиувилля (III.1) можно получить цепочку уравнений ББГКИ. Она имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(l)}}{\partial t} + iL(l) f^{(l)} + n \int d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \sum_{i=1}^l iL_{i, l+i} f^{(l+1)} = \\ = -\varepsilon \left[f^{(l)} - \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t) \right], \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

$$\begin{aligned} L(l) = -i \sum_{i=1}^l \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + i \sum_{i < j} \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right), \\ L_{i, l+1} = i \frac{\partial \varphi_{i, l+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{l+1}} \right) \end{aligned}$$

и отличается от цепочки уравнений (6.1.8) наличием бесконечно малых источников, задающих граничные условия к этим уравнениям. В первом уравнении цепочки (III.4) источник отсутствует, и поэтому для одночастичной функции распределения существует замкнутое кинетическое уравнение.

Предположим, что приведенные функции распределения $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$ являются аналитическими функциями плотности. Тогда можно разложить $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$ в ряд по степеням плотности:

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) = f_0^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + n f_1^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + \dots \quad (\text{III.5})$$

Подставляя это разложение при $l = 2$ в первое уравнение цепочки (III.4), получаем

$$\frac{\partial f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t)}{\partial t} = A_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) + nA_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) + \dots, \quad (\text{III.6})$$

где

$$\begin{aligned} A_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) &= -iL(1) f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t), \\ A_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) &= - \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 iL_{1,2} f_0^{(2)}(\mathbf{r}^2, \mathbf{p}^2 | f^{(1)}), \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

В уравнения (III.4) входит частная производная $\partial f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)/\partial t$, которая в силу (III.3) означает дифференцирование по времени функции $f^{(l)}$ с последующей заменой $\partial f^{(l)}/\partial t$ выражением (III.6). Поэтому можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})}{\partial t} &= D_0 f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + nD_1 f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + \\ &+ \dots = D_0 f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + n(D_0 f_1^{(l)}(|f^{(1)}) + D_1 f_0^{(l)}(|f^{(1)})) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

где через D_r обозначен оператор дифференцирования по времени функционального аргумента функции $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$ с последующей заменой $\partial f^{(l)}/\partial t$ на $A_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)})$. Подстановка (III.8) в (III.5) в l -е уравнение цепочки (III.4) позволяет получить систему функциональных уравнений для определения $f_r^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$:

$$\begin{aligned} D_0 f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + iL(l) f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + \varepsilon f_0^{(l)}(|f^{(1)}) &= \varepsilon \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t), \quad (\text{III.9}) \\ (D_0 + iL(l) + \varepsilon) f_1^{(l)}(|f^{(1)}) + D_1 f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + \\ &+ \int d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \sum_{j=1}^l iL_{j, l+1} f_0^{(l+1)}(|f^{(1)}) = 0. \end{aligned}$$

Поскольку $(\partial/\partial\tau) \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)} = -iL(1) \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)} \equiv \equiv A_0(\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1 | \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)})$ [см. (III.7)], то

$$D_0 f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) \equiv \frac{\partial}{\partial\tau} f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}). \quad (\text{III.10})$$

Поэтому замена функционального аргумента $f^{(1)} \rightarrow \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)}$ в первом из функциональных уравнений (III.9) позволяет свести его к дифференциальному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\tau} f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) + iL(l) f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) + \\ + \varepsilon f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) = \varepsilon \prod_{j=1}^l e^{-i\tau L(j)} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t), \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

которое имеет интегрирующий множитель $\exp(\varepsilon\tau + i\tau L(l))$ и по этому может быть представлено в виде

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \varepsilon e^{\varepsilon\tau} e^{i\tau L(l)} f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(l)} f^{(1)}|) = \varepsilon e^{\varepsilon\tau} e^{i\tau L(l)} \prod_{j=1}^l e^{-i\tau L(j)} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t).$$

Интегрируя обе части этого уравнения по τ от $-\infty$ до 0, получаем

$$f_0^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\varepsilon\tau} e^{i\tau L(l)} e^{-i\tau L^0(l)} \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t),$$

$$L^0(l) = -i \sum_{i=1}^l \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (\text{III.12})$$

Используя теорему Абеля, эту формулу можно представить также в виде

$$f_0^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) = \lim_{\tau \rightarrow -\infty} e^{i\tau L(l)} e^{-i\tau L^0(l)} \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t). \quad (\text{III.13})$$

Этот результат был впервые получен Н. Н. Боголюбовым [4]. Формула (III.13) позволяет найти интеграл столкновений с точностью до первого порядка по плотности:

$$A_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) = - \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 iL_{1,2} \times$$

$$\times \left[\lim_{\tau \rightarrow -\infty} e^{i\tau L(2)} e^{-i\tau L^0(2)} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; t) \right]. \quad (\text{III.14})$$

Покажем, что в пространственно однородных системах (III.14) совпадает с интегралом столкновений Больцмана. Поскольку в этом случае одночастичная функция распределения зависит только от импульса, $f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) = \varphi(\mathbf{p}_1; t)$, имеем

$$\lim_{\tau \rightarrow -\infty} e^{i\tau L(2)} e^{-i\tau L^0(2)} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; t) = \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t), \quad (\text{III.15})$$

где $\mathbf{P}_i = \lim_{\tau \rightarrow -\infty} \exp(i\tau L(2)) \mathbf{p}_i$ — начальные импульсы в задаче двух тел, приводящие при $\tau = 0$ к фазовым координатам $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2$. Поскольку

$$L(2) \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t) = 0, \quad (\text{III.16})$$

то (III.14) можно записать в виде

$$A_1(\mathbf{p}_1 | \varphi) = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 iL^0(2) \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t). \quad (\text{III.17})$$

Введем относительную скорость $\mathbf{g} = (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)/m$, $g = |\mathbf{g}|$, и относительную координату $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ (фиг. 6.1). Для интегрирования по \mathbf{r} перейдем к цилиндрической системе координат с нача-

лом в точке \mathbf{r}_1 , осью l , направленной вдоль \mathbf{g} , и полярными координатами b , ε в плоскости, перпендикулярной оси l . Тогда (III.17) можно записать в виде

$$A_1(\mathbf{p}_1 | \varphi) = \int d\mathbf{p}_2 g \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\varepsilon \int_{-\infty}^\infty dl \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t). \quad (\text{III.18})$$

Нетрудно выполнить интегрирование по l . На верхнем пределе мы получаем такие значения начальных импульсов \mathbf{P}_i при $\tau = -\infty$, которые должны привести при $\tau = 0$ к импульсам \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 и относительному расстоянию между частицами $l = \infty$. Очевидно, что $\mathbf{P}_i |_{l=\infty} = \mathbf{p}'_i$, где \mathbf{p}'_i — импульсы, предшествующие столкновению $(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \rightarrow (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$. Аналогично на нижнем пределе мы получаем такие значения начальных импульсов \mathbf{P}_i , которые приводят при $\tau = 0$ к импульсам \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 и относительному расстоянию между частицами $l = -\infty$. Ясно, что в этом случае частицы не сталкиваются, и поэтому $\mathbf{P}_i |_{l=-\infty} = \mathbf{p}_i$. Теперь (III.18) принимает больцмановский вид

$$A_1(\mathbf{p}_1 | \varphi) = \int d\mathbf{p}_2 \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\varepsilon g [\varphi(\mathbf{p}'_1; t) \varphi(\mathbf{p}'_2; t) - \varphi(\mathbf{p}_1; t) \varphi(\mathbf{p}_2; t)]. \quad (\text{III.19})$$

В пространственно неоднородных системах формула (III.14) в отличие от интеграла столкновений Больцмана учитывает различие координат сталкивающихся частиц.

Система функциональных уравнений (III.9) позволяет в принципе получить высшие члены разложения $f^{(n)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)$ по степеням плотности, учитывающие тройные и более сложные столкновения. Читатель может познакомиться с развитием идей Боголюбова по монографии [8] и статьям [9, 10].

П р и л о ж е н и е IV

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ФОККЕРА — ПЛАНКА ДЛЯ ТЯЖЕЛОЙ ЧАСТИЦЫ В ЖИДКОСТИ

Уравнение Фоккера — Планка для тяжелой частицы в равновесной жидкости было выведено в гл. 7, § 5. Дадим более строгий вывод этого уравнения с помощью метода, изложенного в приложении II.

Уравнение Лпувилля для системы броуновская частица — жидкость [уравнение (7.5.3)] имеет вид

$$\frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial t} - i(L + L_0) f^{(N+1)} = 0, \quad (\text{IV.1})$$

где операторы Лиувилля жидкости L и броуновской частицы L_0 даются выражениями (7.5.4)¹). Дополним уравнение (IV.1) граничным условием факторизации полной функции распределения $f^{(N+1)}$ при $t = -\infty$ на произведение функции распределения $f_{ж}$ равновесной жидкости в поле взаимодействия с броуновской частицей и функции распределения f_0 броуновской частицы. Это граничное условие можно наложить, следуя методу, изложенному в приложении II, добавив в правую часть уравнения (IV.1) соответствующий бесконечно малый источник:

$$\frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial t} - i(L + L_0)f^{(N+1)} = -\varepsilon(f^{(N+1)} - f_0 f_{ж}), \quad (IV.2)$$

где

$$f_{ж} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta(H_{ж} + V)} \quad (IV.3)$$

$H_{ж}$ — гамильтониан жидкости, $V = \sum_i \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R})$ — энергия взаимодействия броуновской частицы и жидкости,

$$f_0 = \int f^{(N+1)} \frac{d\{N\}}{N!} \quad (IV.4)$$

— функция распределения броуновской частицы.

Принтегрировав уравнение (IV.2) по переменным жидкости, получим

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{R}} = - \int M \mathbf{X} \cdot \frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\{N\}}{N!}. \quad (IV.5)$$

Формальное решение уравнения (IV.2) имеет вид

$$\begin{aligned} f^{(N+1)}(t) &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{-i(L+L_0)t_1} f_0(t+t_1) f_{ж} dt_1 = \\ &= f_0(t) f_{ж} - \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{-i(L+L_0)t_1} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} - i(L+L_0) \right) f_0(t+t_1) f_{ж} dt_1. \end{aligned} \quad (IV.6)$$

Подставляя это решение в уравнение (IV.5), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{R}} &= - \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \int M \mathbf{X} f_{ж} \frac{d\{N\}}{N!} + \\ + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} M \mathbf{X} e^{-i(L+L_0)t_1} &\left(\frac{\partial}{\partial t_1} - i(L+L_0) \right) f_0(t+t_1) f_{ж} dt_1 \frac{d\{N\}}{N!}. \end{aligned} \quad (IV.7)$$

Первый член в правой части этого уравнения представляет собой среднюю силу, которая в равновесном состоянии жидкости равна

¹) В приложении II оператор Лиувилля определен с обратным знаком.

нулю. Выражение под интегралом во втором члене правой части (IV.7) можно упростить, учитывая, что член $[\partial/\partial t + (\mathbf{p}/M)\partial/\partial \mathbf{R}]f_0$ не дает вклада [в чем можно убедиться путем итерации уравнения (IV.7)]. Тогда

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{R}} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \int_{-\infty}^0 \int e^{\varepsilon t_1} M \mathbf{X} \cdot e^{-i(L+L_0)t_1} f_{jk} M \mathbf{X} \cdot \left(\frac{\partial f_0(t+t_1)}{\partial \mathbf{p}} + \beta \frac{\mathbf{p}}{M} f_0(t+t_1) \right) dt_1 \frac{d\{N\}}{N!}. \quad (\text{IV.8})$$

Мы получили для f_0 замкнутое интегро-дифференциальное уравнение. Его можно еще более упростить, если учесть, что L_0 можно считать малым по сравнению с L (это означает, что в низшем порядке по отношению массы молекулы жидкости к массе броуновской частицы мы пренебрегаем подвижностью броуновских частиц по сравнению с подвижностью молекул жидкости). В этом же приближении мы вправе считать, что состояние броуновской частицы мало меняется за время затухания корреляции сил; следовательно, можно вынести $\partial f_0(t+t_1)/\partial \mathbf{p} + \beta (\mathbf{p}/M) f_0(t+t_1)$ из-под знака интеграла, положив $t_1 = 0$ в $f_0(t+t_1)$. Тогда будем иметь

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{R}} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{M}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) f_0, \quad (\text{IV.9})$$

где

$$\boldsymbol{\gamma} = \beta M \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} \langle \mathbf{X} e^{-iL t_1} \mathbf{X} \rangle dt_1 \quad (\text{IV.10})$$

— тензор коэффициента трения броуновской частицы.

Приложение V

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ

С помощью теории линейной реакции в гл. 13 были получены выражения для кинетических коэффициентов, в том числе для коэффициента сдвиговой вязкости в жидкости. Ниже мы даем статистический вывод кинетических уравнений, основанный на методе неравновесной функции распределения (см. приложение II) и приводящий к аналогичным выражениям для всех кинетических коэффициентов.

Пусть состояние жидкости в каждый момент времени характеризуется средними плотностями энергии $\langle H(\mathbf{x}) \rangle$, импульса

$\langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle$ и числа частиц $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$, где

$$\begin{aligned} H(\mathbf{x}) &= \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \right) \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}), \\ \mathbf{p}(\mathbf{x}) &= \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}), \\ n(\mathbf{x}) &= \sum_i \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

В выражениях (V.1) \mathbf{x}_i и \mathbf{p}_i обозначают, как обычно, координату и импульс i -й частицы, m — масса частицы, $\Phi(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$ — потенциал взаимодействия i -й и j -й частиц. Такое сокращенное описание справедливо для жидкости, находящейся вблизи состояния полного термодинамического равновесия, так что средние плотности являются медленно меняющимися функциями пространственных координат и времени. Квазиравновесная функция распределения такого состояния может быть получена из условия экстремальности энтропии

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int f_q^{(N)}(\langle H(\mathbf{x}) \rangle, \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle, \langle n(\mathbf{x}) \rangle; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) \times \\ &\quad \times \ln f_q^{(N)}(\langle H(\mathbf{x}) \rangle, \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle, \langle n(\mathbf{x}) \rangle; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\Gamma_N \end{aligned} \quad (\text{V.2})$$

при заданных средних плотностях (V.1). Здесь $d\Gamma_N = d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N / h^{3N} N!$. Итак, будем искать экстремум S при заданных $\langle H(\mathbf{x}) \rangle$, $\langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle$, $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$ и заданной нормировке функции распределения. Это эквивалентно нахождению абсолютного экстремума функционала

$$\begin{aligned} S_1 &= S - \int d\Gamma_N \int d\mathbf{x} \left\{ \beta(\mathbf{x}, t) H(\mathbf{x}) - \beta(\mathbf{x}, t) \left(\mu(\mathbf{x}, t) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t)}{2} \right) n(\mathbf{x}) - \right. \\ &\quad \left. - \beta(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{x}) \right\} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) - \lambda \int d\Gamma_N f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t), \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

где для краткости мы не выписываем функциональную зависимость функции распределения от средних плотностей. Варьируя функционал S_1 по $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ и приравнивая вариацию нулю, находим

$$\begin{aligned} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) &= \frac{1}{Q_q} \exp \left\{ - \int \beta(\mathbf{x}, t) \left[H(\mathbf{x}) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(\mu(\mathbf{x}, t) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t)}{2} \right) n(\mathbf{x}) - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{V.4})$$

где

$$\begin{aligned} Q_q &= \int \exp \left\{ - \int \beta(\mathbf{x}, t) \left[H(\mathbf{x}) - \left(\mu(\mathbf{x}, t) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t)}{2} \right) n(\mathbf{x}) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} \right\} d\Gamma_N \end{aligned}$$

— статистическая сумма.

Здесь $\beta(x, t)$ имеет смысл обратной локальной температуры, $v_i^*(x, t)$ — локальной скорости, а $\mu(x, t)$ — локального химического потенциала в момент времени t . Это можно установить, переходя в каждой точке жидкости в локально сопровождающую систему координат с помощью преобразования Галилея

$$x_i = x_i', \quad p_i = p_i' + mv(x, t) \quad (V.5)$$

и рассматривая зависимость термодинамического потенциала $-k_B \ln Q_q$ (см. [5]) от $\beta(x, t)$, $\mu(x, t)$. В сопровождающей системе координат локально имеют место обычные термодинамические соотношения. Лагранжев множитель при $n(x)$ выбран так, чтобы при переходе в сопровождающую систему координат он переходил в химический потенциал $\mu(x, t)$.

Найдем теперь неравновесную функцию распределения, которая связана с $f_q^{(N)}(r^N, p^N, t)$ с помощью интегрального соотношения (II.8). Для удобства проинтегрируем по частям:

$$f_q^{(N)}(r^N, p^N, t) = f_q^{(N)}(r^N, p^N, t) - \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} \times \\ \times e^{-i(t-t_0)L(N)} \left[\frac{\partial}{\partial t_0} + iL(N) \right] f_q^{(N)}(r^N, p^N, t_0). \quad (V.6)$$

Выполним дифференцирование в подынтегральном выражении и перейдем к потокам, используя локальные законы сохранения энергии, импульса и числа частиц:

$$\begin{aligned} \dot{H}(x) &= iL(N) H(x) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_H(x), \\ \dot{p}(x) &= iL(N) p(x) = -\nabla \cdot T(x), \\ \dot{n}(x) &= iL(N) n(x) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(x), \end{aligned} \quad (V.7)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_H(x) &= \sum_i \left(\frac{p_i p_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(|x_i - x_j|) U + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} x_{ij} F_{ij} \right) \cdot \frac{p_i}{m} \delta(x_i - x), \\ T_{\beta\alpha}(x) &= \sum_i \left(\frac{1}{m} p_i^\alpha p_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta \right) \delta(x_i - x), \\ \mathbf{j}(x) &= \frac{1}{m} p(x) \end{aligned} \quad (V.8)$$

— плотности потоков энергии, импульса и числа частиц, соответственно. Здесь $x_{ij} = x_i - x_j$, U — единичный тензор,

$$F_{ij}^\alpha = -\frac{\partial \Phi(|x_{ij}|)}{\partial |x_{ij}|} \frac{x_{ij}^\alpha}{|x_{ij}|}.$$

Далее, интегрируя по частям по пространственным координатам и пренебрегая поверхностными интегралами, получаем окончательно:

$$\begin{aligned}
 f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) &= f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) + \\
 &+ \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} \int d\mathbf{x} \left\{ \mathbf{j}_H(\mathbf{x}, t_0-t) \cdot \nabla \beta(\mathbf{x}, t_0) + H(\mathbf{x}, t_0-t) \frac{\partial \beta(\mathbf{x}, t_0)}{\partial t_0} - \right. \\
 &\quad - \mathbf{j}(\mathbf{x}, t_0-t) \cdot \nabla \beta(\mathbf{x}, t_0) \left(\mu(\mathbf{x}, t_0) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t_0)}{2} \right) + \\
 &\quad + n(\mathbf{x}, t_0-t) \frac{\partial}{\partial t_0} \beta(\mathbf{x}, t_0) \left(\mu(\mathbf{x}, t_0) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t_0)}{2} \right) - \\
 &\quad - T(\mathbf{x}, t_0-t) : \nabla \beta(\mathbf{x}, t_0) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t_0) - \\
 &\quad \left. - \mathbf{p}(\mathbf{x}, t_0-t) \cdot \frac{\partial}{\partial t_0} \beta(\mathbf{x}, t_0) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t_0) \right\} e^{-i(t-t_0)L(N)} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t_0). \quad (V.9)
 \end{aligned}$$

Здесь временной аргумент у плотностей и потоков означает динамическую эволюцию всех канонических координат согласно уравнениям движения. Например, $\mathbf{j}_H(\mathbf{x}, t) = e^{iL(N)t} \mathbf{j}_H(\mathbf{x})$.

Итак, неравновесная функция распределения выражается через производные от термодинамических параметров $\beta(\mathbf{x}, t)$, $\mu(\mathbf{x}, t)$ и $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ и квазиравновесную функцию распределения, зависящую в свою очередь от тех же параметров. Динамические переменные (плотности) и потоки заданы в явном виде [см. формулы (V.1) и (V.8)]. Таким образом, для полного определения $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ необходимо задать термодинамические параметры. Последние определяются из условия совпадения неравновесных и квазиравновесных средних плотностей динамических переменных

$$\begin{aligned}
 \langle H(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle H(\mathbf{x}) \rangle_q^t, \\
 \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle_q^t, \\
 \langle n(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t,
 \end{aligned} \quad (V.10)$$

где

$$\begin{aligned}
 \langle \dots \rangle^t &= \int \dots f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\Gamma_N, \\
 \langle \dots \rangle_q^t &= \int \dots f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\Gamma_N.
 \end{aligned}$$

Теперь мы можем, по крайней мере в принципе, вычислять средние от любых функций фазовой точки. Усредним, в частности

ств, соотношения (V.6). Используя уравнение Ливуилля и соотношения (V.10), получаем уравнения

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \langle H(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= -\nabla \cdot \langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= -\nabla \cdot \langle T(\mathbf{x}) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= -\nabla \cdot \langle \mathbf{j}(\mathbf{x}) \rangle^t,\end{aligned}\quad (\text{V.11})$$

которые представляют собой обобщенные уравнения гидродинамики однокомпонентной жидкости. Квазиравновесные средние в левой части этих уравнений выражаются через искомые гидродинамические поля [например, $\rho(\mathbf{x}, t) = m \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t$, $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ и $T(\mathbf{x}, t) = 1/\beta(\mathbf{x}, t)$], а неравновесные средние в правой части являются функционалами от этих полей. Последнее из уравнений (V.11) есть уравнение непрерывности, так как

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{x}) \rangle^t = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle^t = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle_q^t = \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t \mathbf{v}(\mathbf{x}, t). \quad (\text{V.12})$$

Последнее соотношение в (V.12) можно получить, совершая преобразование Галилея (V.5) в выражении для плотности импульса (V.1) и учитывая, что плотность импульса в локально сопровождающей системе отсчета равна нулю.

Далее, вычисляя неравновесные средние $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle^t$ и $\langle T(\mathbf{x}) \rangle^t$ в линейном по градиентам термодинамических параметров приближении, получим линейные соотношения переноса (т. е. соотношения между средними потоками и термодинамическими силами). Если затем эти соотношения подставить в первые два уравнения (V.11) [и, конечно, перейти к соответствующим переменным в левых частях (V.11)], то получим уравнение теплопроводности и уравнение Навье — Стокса.

Перейдем к получению уравнений переноса. Прежде всего необходимо исключить временные производные от термодинамических параметров в выражении для неравновесной функции распределения (V.9) в линейном по градиентам приближении. Для этой цели воспользуемся первым приближением к уравнениям (V.11), в котором при вычислении средних $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle^t$ и $\langle T(\mathbf{x}) \rangle^t$ оставлены только низшие по градиентам члены, т. е. квазиравновесные средние $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ и $\langle T(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ [см. выражение (V.9)]. В локально сопровождающей системе отсчета имеем (см. [5])

$$\begin{aligned}\langle H(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= u(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \rho(\mathbf{x}, t) v^2(\mathbf{x}, t), \\ \langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= \left\{ u(\mathbf{x}, t) + p(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \rho(\mathbf{x}, t) v^2(\mathbf{x}, t) \right\} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t); \\ \langle T(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= U p(\mathbf{x}, t) + \rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t).\end{aligned}\quad (\text{V.13})$$

Здесь $u(\mathbf{x}, t) = \langle H'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ — плотность внутренней энергии, $p(\mathbf{x}, t) = \langle T'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$: U — давление, $\rho(\mathbf{x}, t) = m \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ — плотность. Штрихи над плотностями динамических переменных и потоков означают, что соответствующая величина берется в локально сопровождающей системе координат. Отметим, что $\langle j'_u(\mathbf{x}) \rangle_q^t$, $\langle \mathbf{p}'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ и диагональные элементы $\langle T'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ обращаются в нуль в силу свойств симметрии относительно обращения времени. Угловые скобки $\langle \dots \rangle_q^t$ означают усреднение по квазиравновесной функции распределения в локально сопровождающей системе отсчета:

$$f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = \frac{1}{Q_q} \exp \left\{ - \int \beta(\mathbf{x}, t) [H'(\mathbf{x}) - \mu(\mathbf{x}, t) n'(\mathbf{x})] d\mathbf{x} \right\}. \quad (V.14)$$

Подставляя (V.12) и (V.13) в (V.11), получим уравнения гидродинамики идеальной жидкости

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -(u + p) \operatorname{div} \mathbf{v}, \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p, \\ \frac{d\rho}{dt} &= -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (V.15)$$

где $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$. Теперь, совершая переход от переменных u , ρ и \mathbf{v} к переменным β , $\beta\mu$ и \mathbf{v} с помощью обычных термодинамических соотношений, которые справедливы и в квазиравновесии, приходим к искомым уравнениям первого приближения

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} &= \beta \left(\frac{\partial p}{\partial u} \right)_\rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \\ \frac{d(\beta\mu)}{dt} &= -m\beta \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_u \operatorname{div} \mathbf{v}, \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{u+p}{\beta\rho} \nabla\beta - \frac{1}{m\beta} \nabla(\beta\mu). \end{aligned} \quad (V.16)$$

Выразим временные производные в (V.9) через градиенты с помощью (V.16) и, пренебрегая высшими по градиентам членами, вместо множителя $e^{-i(t-t_0)L(N)}$ будем писать 1.

Далее, проделывая несложные преобразования в подынтегральном выражении (V.8), которые мы здесь не приводим (см. [5]), получаем следующие выражения для неравновесных средних от потоков:

$$\begin{aligned} \langle j^m(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle j^m(\mathbf{x}) \rangle_q^t + \sum_{n=0, 1} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t-t')} \times \\ &\times \langle j^m(\mathbf{x}) (j^n(\mathbf{x}', t' - t) - \langle j^n(\mathbf{x}', t' - t) \rangle_q^{t'}) \rangle_q^{t'} \cdot X_n(\mathbf{x}', t'), \end{aligned} \quad (V.17)$$

где введены необратимые потоки

$$j^0(x) = j_H(x) - \frac{u+p}{\rho} p(x),$$

$$j^1(x) = T(x) - U \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial u} \right)_\rho H(x) - \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_u mn(x) \right\} \quad (V.18)$$

и термодинамические силы

$$X_0(x, t) = \nabla \beta(x, t), \quad X_1(x, t) = -\beta(x, t) \nabla v(x, t).$$

Потоки j^0 и j^1 характеризуют необратимые процессы в однокомпонентной жидкости, а именно они являются потоком тепла и тензором потока импульса, соответственно. Квазиравновесные средние в (V.17) вычисляются с функцией распределения (V.14), в которую подставлены $H(x)$ и $n(x)$ вместо $H'(x)$ и $n'(x)$ [5]. Вычитание $\langle j^n(x', t' - t) \rangle'_q$ в подынтегральных выражениях (V.17) возникает в силу разложения Q_q по градиентам. Коэффициенты при $\nabla \mu(x, t)$ обращаются в нуль, что связано с отсутствием процессов диффузии в однокомпонентной жидкости.

Соотношения (V.17) являются нелокальными и запаздывающими, что имеет глубокие физические причины. Дело в том, что процесс установления определенной величины потока в ответ на изменение соответствующего градиента происходит не мгновенно, а имеет некоторую длительность. Пространственная же нелокальность обусловлена взаимодействием частиц жидкости, приводящим к зависимости потока в данной точке от градиента не только в данной, но и в соседних точках.

Однако, если мы интересуемся достаточно крупномасштабными явлениями, то нелокальностью и запаздыванием можно пренебречь. Пусть термодинамические функции мало меняются на расстояниях порядка радиуса корреляции и на временах порядка времени корреляции (т. е. на масштабах, где корреляционные функции $\langle j^n(x) (j^m(x', t' - t) - \langle j^m(x', t' - t) \rangle'_q) \rangle'_q$ существенно отличны от нуля). Тогда термодинамические силы можно вынести за знак интегралов, что приводит к обычным алгебраическим соотношениям:

$$\langle j^m(x) \rangle^t = \langle j^m(x) \rangle_q^t + \sum_{n=0, 1} \left\{ \int dx' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \times \right.$$

$$\left. \times \langle j^m(x) (j^n(x', t' - t) - \langle j^n(x', t' - t) \rangle'_q) \rangle'_q \right\} \cdot X_n(x, t), \quad m=0, 1.$$

(V.19)

Эти соотношения можно еще более упростить, если использовать свойства симметрии среды (однородность и изотропность). Кроме того, усреднение по квазиравновесной функции распределения

в корреляционных функциях можно заменить в линейном по градиентам приближении усреднением по равновесному большому каноническому ансамблю. Окончательно получим:

$$\begin{aligned} \langle j_Q \rangle^t &= -\lambda \nabla T, \quad \left(T = \frac{1}{\beta} \right), \\ \langle \pi_{\alpha\beta} \rangle^t &= -\eta \left\{ \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{v} \right\}, \\ \langle \Pi \rangle^t &= -\zeta \operatorname{div} \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (\text{V.20})$$

где $j_Q(\mathbf{x}) = j_Q^0(\mathbf{x})$, $\pi(\mathbf{x}) = T(\mathbf{x}) - \langle T(\mathbf{x}) \rangle_Q^t$ — тензор вязких напряжений, $\pi(\mathbf{x})$ — его бездивергентная часть, а $\Pi(\mathbf{x}) = = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{x})$. Кинетические коэффициенты теплопроводности λ , сдвиговой вязкости η и объемной вязкости ζ выражаются через корреляционные функции необратимых потоков с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{k_B T^2} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle j_Q^x(\mathbf{x}) j_Q^x(\mathbf{x}', t) \rangle_0, \\ \eta &= \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle \pi_{xy}(\mathbf{x}) \pi_{xy}(\mathbf{x}', t) \rangle_0, \\ \zeta &= \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\langle \Pi(\mathbf{x}) \left\{ \Pi(\mathbf{x}', t) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(\frac{\partial p}{\partial u} \right)_\rho (H(\mathbf{x}', t) - \langle H(\mathbf{x}', t) \rangle_0) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_u (m n(\mathbf{x}', t) - \langle m n(\mathbf{x}', t) \rangle_0) \right\} \right\rangle_0. \end{aligned} \quad (\text{V.21})$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle_0$ обозначают усреднение по равновесному состоянию, T — температура, соответствующая этому состоянию. Эти формулы были впервые получены в работах Грина [11], Кубо и др. [12] и Мори [13].

Отметим, что в выражениях (V.21) подразумевается предельный переход $\varepsilon \rightarrow +0$ после термодинамического предельного перехода, причем эти предельные переходы не перестановочны. Следует подчеркнуть, что те или иные математические операции под знаком корреляционной функции в (V.21) корректны лишь при $\varepsilon \neq 0$.

Выражение (V.21) для сдвиговой вязкости совпадает с выражением, полученным в гл. 13. Однако следует иметь в виду, что метод теории линейной реакции обоснован лишь в случае механических возмущений. Последними же не всегда удается обойтись

при получении кинетических коэффициентов в жидкостях. Попытки обобщения теории линейной реакции на случай термических возмущений путем введения последних в гамильтониан являются неоправданными и могут приводить к неправильным результатам. В частности, некоторые авторы (см., например, [14]) дают неправильное выражение для объемной вязкости.

П р и л о ж е н и е VI

ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

В гл. 15, § 9 дано очень краткое изложение теории сверхпроводимости, для понимания которого читателю нужно обращаться к оригинальным источникам. Большинство работ по теории сверхпроводимости требует знакомства с современной квантостатистической теорией многих тел, в частности с теорией функций Грина. Поэтому мы приведем, следуя работе [15], простой вариант теории сверхпроводимости, который позволяет получить все основные результаты.

Электроны с противоположно направленными спинами и импульсами вблизи поверхности сферы Ферми испытывают притяжение вследствие обмена фононами. Если влияние этого притяжения больше, чем влияние кулоновского отталкивания, уменьшенного вследствие эффекта экранирования, то возможно образование связанных, коррелированных пар электронов, что и является причиной перехода в сверхпроводящее состояние.

Этот эффект можно учесть, как это сделали Бардин, Купер и Шриффер, если заметить взаимодействие с фононным полем прямым взаимодействием между электронами (см. гл. 14, § 7) и оставить лишь взаимодействия пар с противоположно направленными импульсами и спинами. Тогда мы приходим к модельному гамильтониану

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + H_{\text{вз}} = \sum_f T_f a_f^\dagger a_f - \frac{1}{2V} \sum_{f, f'} I(f, f') a_f^\dagger a_{-f}^\dagger a_{-f'} a_{f'}, \quad (\text{VI.1})$$

где $f = (\mathbf{k}, \sigma)$, $-f = (-\mathbf{k}, -\sigma)$, σ — спиновый индекс, принимающий два значения $\pm 1/2$, \mathbf{k} — импульс электрона, $T_f = (\hbar^2 k^2 / 2m - \mu)$, μ — химический потенциал, a_f , a_f^\dagger — операторы, удовлетворяющие фермиевским перестановочным соотношениям

$$\begin{aligned} a_f a_{f'}^\dagger + a_{f'}^\dagger a_f &= \delta_{ff'}, \\ a_f a_{f'} + a_{f'} a_f &= a_f^\dagger a_{f'}^\dagger + a_{f'}^\dagger a_f^\dagger = 0. \end{aligned} \quad (\text{VI.2})$$

Функция $I(f, f')$ вещественна и обладает свойствами

$$I(-f, f') = -I(f, f'), \quad I(f, f') = I(f', f),$$

$$I\left(\mathbf{k}, \frac{1}{2}; \mathbf{k}', \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') > 0.$$

В гамильтониан (VI.1) включен член с химическим потенциалом $-\mu N$. Заметим, что если пользоваться обычной теорией возмущений, принимая за нулевое приближение гамильтониан невзаимодействующих частиц \mathcal{H}_0 , то $H_{вз}$ дает асимптотически малый вклад (при $V \rightarrow \infty$) в энергию системы в любом порядке теории возмущений. Это связано с тем, что в гамильтониане взаимодействия $H_{вз}$ содержится лишь двойное суммирование по k , в то время как обычно в операторе взаимодействия содержится тройное суммирование. Однако, как мы увидим ниже, $H_{вз}$ дает конечный пропорциональный объему V вклад в энергию, что указывает на неприменимость к данному случаю теории возмущений в обычной форме.

Следуя далее работе [15], введем некоторые вещественные функции A_f и представим гамильтониан (VI.1) в виде

$$\mathcal{H} = U + H_0 + H_1, \tag{VI.3}$$

где

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{f, f'} I(f, f') A_f A_{f'}, \tag{VI.3a}$$

$$H_0 = \sum_f H_f = \sum_f \left\{ T_f a_f^\dagger a_f + \frac{1}{2} C_f (a_f^\dagger a_{-f}^\dagger + a_{-f} a_f) \right\}, \tag{VI.3б}$$

$$H_1 = -\frac{1}{2V} \sum_{ff'} I(f, f') B_f B_{f'}, \tag{VI.3в}$$

$$B_f = a_{-f} a_f - A_f, \quad B_f^\dagger = a_f^\dagger a_{-f}^\dagger - A_f \quad (A_f = -A_{-f}) \tag{VI.3г}$$

здесь введено также обозначение

$$C_f = -\frac{1}{V} \sum_{f'} I(f, f') A_{f'}. \tag{VI.4}$$

Преобразования (VI.3) — (VI.3г) являются тождественными. Мы просто произвели вычитание из операторов $a_{-f} a_f$ и $a_f^\dagger a_{-f}^\dagger$, входящих в $H_{вз}$, некоторых вещественных функций A_f и добавили компенсирующие члены. Функции A_f, C_f определим далее из условия, чтобы оператор H_1 (VI.3в) давал асимптотически малый вклад в термодинамические функции.

Оператор (VI.3б) представляет собой квадратичную форму относительно операторов a_f, a_f^\dagger . Приведем его к диагональному

виду с помощью канонического преобразования

$$a_f = u_f \alpha_f + v_f \alpha_{-f}^\dagger, \quad a_f^\dagger = u_f \alpha_f^\dagger + v_f \alpha_{-f}, \quad (\text{VI.5})$$

где α_f , α_f^\dagger — новые ферми-операторы, а u_f , v_f — обычные вещественные функции, связанные соотношением

$$u_f^2 + v_f^2 = 1 \quad (u_f = u_{-f}, v_f = -v_{-f}). \quad (\text{VI.6})$$

Условие (VI.6) получается из требования, чтобы операторы α_f , α_f^\dagger так же удовлетворяли фермиевским перестановочным соотношениям (VI.2), как и исходные операторы. Каноническое преобразование (VI.5) называется $u-v$ -преобразованием Боголюбова и лежит в основе теории сверхпроводимости [16]. Из условия диагональности гамильтониана, выраженного через операторы α_f , α_f^\dagger , следует уравнение для u_f и v_f :

$$T_f u_f v_f + \frac{C_f}{2} (u_f^2 - v_f^2) = 0,$$

откуда с учетом (IV.6) получаем

$$u_f^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_f}{E_f} \right), \quad v_f^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{T_f}{E_f} \right), \quad u_f v_f = -\frac{C_f}{2E_f}, \quad (\text{VI.7})$$

где

$$E_f = \sqrt{T_f^2 + C_f^2} \quad (\text{VI.8})$$

и

$$H_0 = \sum_f \left\{ T v_f^2 + C_f u_f v_f \right\} + \sum_f E_f \alpha_f^\dagger \alpha_f. \quad (\text{VI.9})$$

Выберем функцию A_f из условия

$$\langle B_f \rangle = 0,$$

где усреднение берется по большому каноническому ансамблю

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Sp} \{ e^{-H_0/\Theta} \}}{\text{Sp} e^{-H_0/\Theta}}.$$

Тогда из (VI.3г) получим

$$A_f = \langle a_{-f} a_f \rangle = u_f v_f (1 - 2v_f) = -\frac{C_f}{E_f} \text{th} \frac{E_f}{2\Theta}, \quad (\text{VI.10})$$

$$v_f = \langle \alpha_f^\dagger \alpha_f \rangle = \{ 1 - e^{E_f/\Theta} \}^{-1},$$

и вклад от оператора H_1 при $V \rightarrow \infty$ становится пренебрежимо малым по сравнению с вкладом от $U + H_0$ (доказательство этого см. в работах [15—17]). Следовательно, система описывается

гамильтоном H_0 , а E_f [соотношение (VI.8)] есть энергия элементарных возбуждений системы. Функция ν_f дает среднее число элементарных возбуждений при температуре Θ . Математически строгое доказательство асимптотической точности (при $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$) решения (VI.9), (VI.10) при $\Theta = 0$ дано Н. Н. Боголюбовым в работе [18], а при $\Theta \neq 0$ в работах Н. Н. Боголюбова (мл.) [19].

С учетом (VI.4), (VI.10) получим для C_f интегральное уравнение

$$C_f = \frac{1}{2V} \sum_{f'} I(f, f') \text{th} \left(\frac{E_{f'}}{2\Theta} \right) \frac{C_{f'}}{E_{f'}}, \quad (\text{VI.11})$$

которое является основным в теории сверхпроводимости. Зависимость от спинов можно исключить, положив $C_f = C_k (-1)^{\sigma-1/2}$. Следовательно,

$$C_k = \frac{1}{2V} \sum_{k'} J(k, k') \text{th} \left(\frac{E_{k'}}{2\Theta} \right) \frac{C_{k'}}{E_{k'}}. \quad (\text{VI.12})$$

Уравнение (VI.12) — основное интегральное уравнение для определения энергетической щели в спектре сверхпроводника [в книге Исихары ему соответствует уравнение (15.9.12)]. Это уравнение имеет нетривиальное решение $C_f \neq 0$ при температуре ниже некоторой критической Θ_0 и лишь тривиальное при $\Theta > \Theta_0$. Можно показать, что тривиальное решение при $\Theta < \Theta_0$ не удовлетворяет некоторому критерию устойчивости и поэтому должно быть отброшено [17]. Решение уравнения (VI.11) рассмотрено в работах [15, 16, 21, 22]. Рассмотрим наиболее простой случай, когда ядро интегрального уравнения (VI.12) постоянно и равно J в слое шириной 2ω вблизи поверхности Ферми. Тогда интегральное уравнение сводится к трансцендентному уравнению для параметра энергетической щели $C = C(\xi = 0) = \Delta$:

$$1 = \rho \int_0^\omega \text{th} \left(\frac{\sqrt{\xi^2 + C^2}}{2\Theta} \right) \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + C^2}}, \quad (\text{VI.13})$$

где

$$\rho = J \left(\frac{dn}{dE} \right)_{\xi=0} = \frac{Jk_0 m}{2\pi^2}$$

— безразмерная константа взаимодействия, $(dn/dE)_{\xi=0}$ — плотность состояний на поверхности Ферми, которая считается сферической, k_0 — граничное волновое число.

Полагая в (VI.13) $\Theta = 0$, найдем величину энергетической щели при нулевой температуре

$$C = \Delta = \omega e^{-1/\rho}. \quad (\text{VI.14})$$

Энергетическая щель C обращается в нуль при критической температуре

$$\Theta_c = 1,13\omega e^{-1/\rho}, \quad (\text{VI.15})$$

что следует из (VI.13) при $C = 0$.

Поскольку гамильтониан H_0 диагонален, легко вычислить все термодинамические функции. Для термодинамического потенциала получим

$$\begin{aligned} \Omega = & -\Theta \ln \text{Sp} \{e^{-(U+H_0)/\Theta}\} = \sum_k T_k \left(1 - \frac{T_k}{\varepsilon_k}\right) - \\ & - \sum_k \frac{C_k^2}{2\varepsilon_k} \text{th} \frac{\varepsilon_k}{2\Theta} - 2\Theta \sum_k \ln \{1 + e^{\varepsilon_k/\Theta}\}. \end{aligned} \quad (\text{VI.16})$$

Легко заметить, что термодинамический потенциал (VI.16) минимален по переменным u_j, v_j , как и должно быть для точного решения. Поэтому при вычислении энтропии нужно учитывать лишь явную зависимость Ω от температуры Θ ; члены, которые соответствуют зависимости u_j, v_j от температуры, автоматически выпадают. Поэтому получается выражение для энтропии, по форме совпадающее с энтропией идеального газа элементарных возбуждений

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial \Theta} = -2 \sum_k \{v_k \ln v_k + (1 - v_k) \ln (1 - v_k)\}. \quad (\text{VI.17})$$

Такая простая формула имеет место лишь для функции распределения элементарных возбуждений v_k , но не для действительной функции распределения по импульсам.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kahn B.*, Dissertation, Utrecht, 1938, в книге *Studies in Statistical Mechanics*, V. 3, Amsterdam. 1963.
2. *Оно S.*, Journ. Chem. Phys., 19, 504 (1951).
3. *Зубарев Д. Н.*, ДАН СССР, 118, 903 (1958).
4. *Боголюбов Н. Н.*, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946.
5. *Зубарев Д. Н.*, Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.
6. *Кац М.*, Вероятность и смежные вопросы в физике, М., 1965.
7. *Диткин В. А.*, *Прудников А. П.*, Интегральные преобразования и операционное исчисление., М., 1961.
8. *Уленбек Дж.*, *Форд Дж.*, Лекции по статистической механике, ИЛ, 1965.
9. *Cohen E. G. D.*, Physica, 28, 1025, 1045, 1060 (1962).
10. *Зубарев Д. Н.*, *Новиков М. Ю.*, ТМФ, 13, № 3 (1972).
11. *Green M. S.*, Journ. Chem. Phys., 20, 180 (1952); 22, 398 (1954).
12. *Kubo R.*, *Yokota M.*, *Nakajima S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 1203 (1957).
13. *Mori H.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 11, 1029 (1956); Phys. Rev., 112, 1829 (1958); 115, 298 (1959).
14. *Kadanoff L. P.*, *Martin P. C.*, Ann. Phys. (N. Y.), 24, 419 (1963).

15. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А., ДАН СССР, 117, 788 (1957).
16. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В., Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.
17. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А., ЖЭТФ, 39, № 7 (1960).
18. Боголюбов Н. Н., К вопросу о модельном гамильтоняне в теории сверхпроводимости, препринт ОИЯИ, Р-511, 1960 (см. Боголюбов Н. Н., Избранные труды, т. 3, Киев, 1971).
19. Боголюбов Н. Н. (мл.), Модельные гамильтонианы и принцип минимакса в задачах статистической механики, М., 1973.
20. Bardeen F., Cooper L. N., Schrieffer F. R., Phys. Rev., 106, 162; 108, 1175 (1957).
21. Боголюбов Н. Н., ЖЭТФ, 34, 58 (1958);
22. Зубарев Д. Н., Усп. физич. наук, 71, 71 (1960).

- Гамма (Γ)-пространство 45
 Гантелеобразная молекула 122
 Гармонический осциллятор, см. Осциллятор
 Гейзенберга модель 219, 253
 Гельмгольца свободная энергия, см. Свободная энергия
 Генри закон 130
 — постоянная 153
 Гиббса ансамблей метод 62
 — неравенство 45, 54, 149
 — парадокс 63
 — свободная энергия, см. Свободная энергия
 — H -теорема 40
 Гиперцепное приближение 178
 Граф связный 126
 Грина функция 217, 288, 361, 408
 — — временная 421
 — — дифференциальное уравнение 199, 410, 429—430
 — — для решетки 251
 — — запаздывающая 425
 — — температурная 426, 428
 Группа Лоренца 406
 — ортогональная 406
 — преобразований 36
 Групповые разложения 119, 128, 142, 152, 174, 213, 241, 294, 311, 313, 377
 Грюнайтзена — Блоха формула 354
- Давление нулевое 101
 — осмотическое 153
 Дайсона упорядочивающий оператор 409, 416
 Дальний порядок 270
 Дебая модель 85, 245
 — функция 87
 — характеристическая температура 86, 88, 104, 249
 Дебая — Хюккеля постоянная экранирования 140
 — — распределения функция 140, 321
 — — — поправка к ней 325
 Де Бройля длина тепловой волны 71, 93, 285, 329
 Де Гааза — Ван Альфена эффект 110
 Детального баланса условие 14, 53, 160, 352
 Джоули — Томсона эффект 125
 Диаграммы цепочечные, см. Цепочечные диаграммы
 Дипольный момент наведенный 144
 Диффузии уравнение 189, 217
 Диффузия 24, 190, 217, 277, 370
 — в импульсном пространстве 163, 212
 Диэлектрическая проницаемость 209, 427, 428
 — — плазмы 401, 402
 Доплеровское уширение, см. Уширение линии
 Дуальности принцип 226
 Дюлонга — Пти закон 84, 87
- Закон одной второй 260
 — — трети 260, 266
 — равномерного распределения энергии по степеням свободы 18, 206
 Замедление критическое 277
 Запаздывающая функция Грина, см. Грина функция
- Излучение абсолютно черного тела 80
 — замкнутой полости 80
 Изотопический эффект 431
 Интеграл групповой 125, 133
 — — f -связи 126
 — конфигурационный 119, 126, 131, 259
 — неприводимый 132, 133
 — столкновений 338
- Канонический ансамбль, см. Ансамбль
 Каноническое распределение, см. Распределения функция
 Квазичастица 105, 268, 344, 423, 434
 Квазиэргодическая гипотеза 33
 Квазиэргодичность 39
 Квантование вторичное 151, 384
 Кинетическая теория 11, 26
 Кинетическое уравнение, см. Больцмана уравнение и Основное кинетическое уравнение
 Кирквуда — Боггса уравнение 184
 Кирхгофа закон 80
 Клаузиуса вириала теорема 26, 168
 Клаузиуса — Моссотти формула 148
 Кольево приближение 139, 297
 Конволюционное приближение 179
 Конденсация 93, 96, 115, 140, см. также Бозе — Эйнштейна конденсация
 Кооперативные явления 269
 Корреляций энергия 306, 394
 Корреляционная функция 160, 256
 — — временная 374, 377
 — — плотность — плотность 173, 210
 — — пространственно-временная 208
 — — спиновая 235
 Коши — Шварца неравенство 156
 Крамерса — Кронига соотношение 199, 365
 Критическая опалесценция 171
 — расходимость 261—263, 275, 277
 — точка 144, 258, 277, 431, 434
 Критические показатели 260—263
 Критический провал 277
 Критическое замедление 277
 Кумулянтное разложение, см. Теорема о кумулянтах
- Ланжевена уравнение 163, 196, 199, 206
 Лемана представление 419
 Леннарда-Джонса потенциал 121, 180
 Лиувилля оператор 200, 361
 — теорема 26, 30, 34
 — уравнение 30, 157, 159, 166, 200, 361
 Лоренца группа 406
 Лошмидта число 20
- Магнот 254, 344
 Максвелла — Больцмана распределение 15, 20, 196
 Максвелла правило равных площадей 259
 Маркова метод 187, 189
 Марковская цепь 211
 Марковский процесс 211
 Матрица плотности 279
 Мейснера — Оксенфельда эффект 431
 Мэйлера оператор 309
 Метрическая неразложимость 34, 35
 Микроканонический ансамбль, см. Ансамбль
 Микроканоническое распределение, см. Распределения функция
 Множитель больцмановский 60, 287
- Изинга решетка 219
 — — многоугольники замкнутые 224

- Найквиста соотношение 382
 Намагниченность спонтанная 234, 236, 240
 Напряженный тензор 161, 164, 371
 Натяжение поверхности 169
 Неся температура 264
 Необратимость 48, 52, 201, 202, 212, 360, 366, 378
 Необратимые процессы 21, см. также Переноса процессы
 Нернста формула 218
 Нормальный процесс 354
 Нулевые колебания, см. Энергия
- Обменная энергия 306, 393
 Обратимость динамическая 25 1
 Огрубления процедура 45
 Озесна формула 193
 Онсагера соотношения 366
 Опалесценция, см. Критическая опалесценция
 Орнштейна — Цернике уравнение 178
 Ортогональная группа, см. Группа
 Осмотическое давление 153
 Основное кинетическое уравнение 51, 53, 378
 Осциллятор ангармонический одномерный 78
 — гармонический 81, 84, 286, 403
 Отклика функция, см. Реакции функция
 Охлаждение с помощью He^3 267
- Паули неравенство 152
 Парастатистика 114, 405
 Паули уравнение 51, 378
 Переброса процесс 354
 Переноса процессы 21—24, 107—110, 277, 338, 343, 360
 Пересечение в двумерной решетке 229
 Перехода вероятность 51, 191, 211, 339, 349, 352, 356, 380
 Перкуса — Певика приближение 179
 Плавление ДНК 222
 Плазма 163, 401
 Плазменный параметр 321
 Планка закон 82
 Плотность состояний 92
 — спектральная 86, 205, 246, 345
 Подвижность 198
 Поляризация 395
 Поляризуемость 146
 Поляризующийся газ 144
 Поляроа 395
 Потенциал Леннарда-Джонса 121, 180
 — средней силы 181
 — термодинамический 69, 151, 409
 — химический 70, 267
 Правило f -сумм 399, 400
 Представление взаимодействия 416, 419
 — Лемана 419
 Проводимость 78, 277, 352, 369, 375, 427
 Пропагатор 279, 288, 311
 — собственные значения 300, 301
 Псевдопотенциал 209, 329
 Пуанкаре теорема о возврате 25
 Пуассона — Больцмана уравнение 155
 Пфаффиан 230
- Разложение виртуальное 131, 174
 — групповое 119, 128, 142, 152, 174, 213, 241, 294, 311, 313, 377
 — по числу узловых точек 176
 Распределения функция 29, 42, 157, 166, 173, 311
 — — вигнеровская 282
- Распределения функция в фазовом пространстве 29, 282
 — — Дебая — Хюккеля 140, 321
 — — каноническая 42, 367
 — — микроканоническая 28
 — — огрубленная 46
 — — одночастичная 159, 166, 378
 — — парная 164, 167, 200, 208, 312, 313, 319
 — — для газа твердых сфер 329, 333
 — — — идеального квантового 276, 315, 332, 335
 — — — классического электронного 321, 337
 — — — фермионов 336
 — — по скоростям 12, 282
 — — приведенная 49, 158, 161, 167
 — — радиальная 164, 170
 — — сглаженная по времени 203
 — — точная 46, 48
 — — трехчастичная 316
 Рассеяние нейтронов 99, 173, 190, 207, 249, 267
 — релеевское 117, 350
 — рентгеновских лучей 167, 169, 180
 — ротон-ротонное 351
 — фонон-ротонное 351
 — фонон-фононное 348
 Раствор 154, 267
 — жидкий 152, 265, 267
 — идеальный 155
 Расходимость критическая, см. Критическая расходимость
 — логарифмическая 234, 261, 357
 Реакции функция 199, 362, 425
 — — диссипативная часть 364
 — — свойства симметрии 366
 Релаксация время 350, 353, 357, 360
 Релятивистский газ 116
 Решетка дуальная 225
 — Изинга 219
 Решетки дефекты 76, 253
 — динамика 83
 — колебания 83, 245, 388
 — спектр частот 245
 Решеточный газ 238, 255, 269
 Ридберга единица 306, 384
 Рождения оператор 358
 Ротон 99, 348
- Самодуальность 225
 Сверхпроводимость 430
 Сверхтекучесть 268, 331
 Свободная энергия Гельмгольца 44, 45, 62, 64, 71, 100, 117
 — — Гиббса 44, 69
 — — неравенства 151
 — — статистическое определение 43
 Свободного пробегса длина 20
 — — средняя 20, 108, 109
 Сеченне рассеяния 13, 209, 338, 343, 351, 353
 Сжимаемость изотермическая 173, 262, 274, 276
 Скорости градиент 193, 371
 Скорости наиболее вероятная 18
 — среднеквадратичная 18
 — средняя 17, 108, 158
 Случайная переменная 204
 Случайное блуждание, см. Блуждание
 Смесь бинарная 152, 265
 — гелия-3 с гелием-4 267
 — идеальных газов 72, 131, 154
 — полимерная 154
 — регулярная 154
 Соответственных состояний закон 88, 122 259

- Состояние смешанное 280
— чистое 280
Состояний плотность 92
— число 82, 91, 92, 110
Состояния уравнение Бернулли 93
— — Ван-дер-Ваальса 121
— — вириальное 168
— — идеального газа 16
— — квантового газа 83, 92, 93, 95, 102, 103
— — неидеального газа 120, 128, 131, 132, 293, 335
Спаривание 412
Спектральная плотность 205, 345
Спектральное уширение, см. Уширение линии
Спектр белый 207
— решетки 245
— фононный 98, 328, 348, 389
Спин и статистика 403
Спиновые волны 254
— корреляции, см. Корреляционная функция
Спираль — клубок переход, см. Фазовый переход
Сплав 272, 277
Среднее по ансамблю 33, 35, 62, 65
— — времени 32, 33, 37, 65
Статистическая сумма 60, 61, 84, 90, 117, 119, 212, 220, 283, 287
— — большая 67, 68, 90, 128, 129, 147, 152, 168, 239, 295, 300, 415, 418
Стефана — Больцмана закон 83
Стирлинга формула 58, 115
Стокса трение 163, 194
Столкновение обратное 13
Столкновений интеграл 338
— цилиндр 12, 13
Столкновительный член 159
Сумма по состояниям 60
Суперпозиционное приближение 182
Сферическая модель 252
- Твердых сфер газ 183, 222
— — Бозе 328
— — Ферми 332
Теорема о кумулянтах 138; см. также
Тяля семинварианты
Н-теорема 14, 39—41, 47, 51, 53
— Больцмана 14, 25, 40
— Гиббса 40
Теплоемкость удельная 23, 63, 84, 100, 103, 106, 184, 234, 250, 255, 261, 264, 265, 308, 394
— — многоатомных газов 24
— — решетки Изинга 234
— — твердых тел 83, 250
— — ферми-жидкости 105
— — электронная 103, 104, 105, 109, 308
Теплопроводности коэффициент 23, 109, 277, 340, 345, 346, 352, 355
Термодинамики закон второй 44, 62
— — первый 44
Термодинамический потенциал 69, 151, 409
— предел 142, 380
Тяля семинварианты 129, 137, 150, 213
Томаса — Ферми константа экранирования 326, 327, 397
Тонкса уравнение 222
Торон 293
Трения коэффициент 163, 196, 200, 371
- Узловая точка 176
Улинга — Уленбека уравнение 338
Уничтоженный оператор 385
- Упругость резины 73, 189
Уширение линии доплеровское 19
— — за счет давления 19
- Фазовая точка 29, 36
Фазовое пространство 29, 47
— — инвариантная часть 33
— — распределение в нем 29, 282
Фазовый объем 65
— переход второго рода 258, 431
— — первого рода 143, 258, 431
— — порядок — беспорядок 266, 269
— — спираль — клубок 222
— — третьего рода 96
Ферми-газ 89, 100, 108, 332, 343
Ферми — Дирака распределение 91, 106
— 304, 325, 344, 352, 356, 418
— — статистика 89, 114, 290, 339, 403
Ферми-жидкость 100, 105, 344
Ферми импульсы 101, 304, 435
— сфера 101
— функция 342
— энергия 306
Фермион 89, 91, 284, 304, 319, 325, 344, 417, 424, 426
— заряженный 325
Ферризматизм 219
Ферромагнетизм 219, 220, 254, 263, 271
Флуктуации 72, 73, 154
— плотности 171, 173, 273, 402, 427
— спиновые 344
Флуктуирующая сила 196, 202, 204
Фоккера — Планка уравнение 203, 211
Фононные возбуждения 331, 335, 348, 392
Фононный спектр 98, 328, 348, 389
Форм-фактор динамический 399
— статический 400
Френкеля дефекты 77
Фугативность 70
- Хаос молекулярный 12, 379
Химический потенциал 70, 267
— — растворителя 154
- Цепочечные диаграммы 177, 318, 319
- Чепмена — Колмогорова уравнение 211
Черное излучение, см. Излучение абсолютно черного тела
Числа частиц оператор 385
Число состояний, см. Состояний число
Чистое состояние 280
- Шоттки дефекты 77
- Эйнштейна модель 84
— соотношение 198, 371
— формула для вязкости 194, 196
— функция 84, 85
— Характеристическая температура 84
Экстенсивные переменные 65
Электронная теплоемкость 103
— — удельная 104
Электронный газ 139, 320, 392
Электрон-фононное взаимодействие, см. Взаимодействие
Энергетическая цель 434
Энергии плотность 83
— — спектральная 82

- Энергия внутренняя 43, 62, 84, 96, 115,
116, 168, 270, см. также Внутренняя
энергия
- корреляций 306, 394
 - нулевых колебаний 81
 - обменная 306, 393
 - основного состояния 255, 306, 308,
330, 335, 394, 422
 - свободная 44, 45, 62, 64, 71, 100, 117,
см. также Свободная энергия
- Энергия Ферми 306
- Энтальпия 125
- Энтропия 44, 64, 270
- возрастание 45
 - статистическое определение 42, 48
- Эргодическая гипотеза 33
- теорема индивидуальная 33
 - — о среднем 33
 - теория 32, 33, 205

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие	9

Часть I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

<i>Глава 1. Кинетическая теория</i>	11
§ 1. Уравнение Больцмана	11
§ 2. Функции распределения Максвелла — Больцмана	15
§ 3. Вычисление средних	17
§ 4. Эффект Доплера и спектральное уширение	19
§ 5. Средняя длина свободного пробега	20
§ 6. Элементарная теория явлений переноса	21
§ 7. Больцман и Гиббс	25
Литература	27
<i>Глава 2. Принципы статистической механики</i>	28
§ 1. Фазовое пространство и теорема Лиувилля	28
§ 2†. Эргодические теории	32
§ 3. <i>H</i> -теорема для равновесных систем	39
§ 4. Физический смысл постоянных в канонической функции распределения	42
§ 5. Процедура огрубления	45
§ 6. Приближенная факторизация функции распределения	49
§ 7. Основное кинетическое уравнение и <i>H</i> -теорема	51
Задачи	54
Литература	55
<i>Глава 3. Статистические суммы</i>	57
§ 1. Статистика Больцмана	57
§ 2. Статистическая сумма	60
§ 3. Парадокс Гиббса	63
§ 4. Большой канонический ансамбль	66
§ 5. Связь между статистическими суммами канонического и большого канонического ансамблей	68
§ 6. Флуктуации	72
§ 7. Упругость резины	73
§ 8. Дефекты решетки	76
Задачи	78
Литература	79
<i>Глава 4. Идеальные газы бозонов и фермионов</i>	80
§ 1. Излучение абсолютно черного тела	80
§ 2. Удельная теплоемкость твердых тел	83
§ 3. Квантовая статистика идеальных газов	89

§ 4. Конденсация Бозе — Эйнштейна	93
§ 5. Фононы и ротоны	98
§ 6. Теплоемкость ферми-газа и ферми-жидкости	100
§ 7. Элементарная теория явлений переноса в вырожденных газах	107
§ 8. Эффект де Гааза — ван Альфена	110
§ 9†. Парастатистика	114
Задачи	116
Литература	118

Часть II

КЛАССИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 5. Разложение по связным группам	119
§ 1. Второй вирпальный коэффициент	119
§ 2. Групповое разложение	125
§ 3. Вирпальное разложение	131
§ 4. Неприводимые интегралы	133
§ 5. Кумулянтное разложение	136
§ 6. Кольцевое приближение для классического электронного газа	139
§ 7. Теория конденсации	140
§ 8. Поляризующиеся газы	144
§ 9. Неравенства для свободной энергии	149
§ 10†. Групповые разложения для бинарных смесей	152
Задачи	155
Литература	156
Глава 6. Функции распределения	157
§ 1. Приведенное уравнение Лиувилля и уравнение Больцмана	157
§ 2. Тензор напряжений неравновесного газа или жидкости	161
§ 3. Коэффициент вязкости жидкостей и газов	162
§ 4. Плазма	165
§ 5. Вирпальное уравнение состояния	167
§ 6. Определение структуры жидкости или газа	169
§ 7. Критическая опалесценция	171
§ 8. Разложения для функций распределения	173
§ 9†. Разложение по числу узловых точек	176
§ 10†. Гиперцепное приближение и приближение Перкуса — Йевики	178
§ 11†. Теория Борна — Грина	181
Задачи	183
Литература	184
Глава 7. Броуновское движение	186
§ 1. Случайные блуждания и броуновское движение	187
§ 2†. Случайные блуждания на решетках	190
§ 3†. Стоксовское трение и вязкость Эйнштейна	192
§ 4. Уравнение Ланжевена	196
§ 5. Коэффициент трения броуновской частицы	200
§ 6. Автокорреляционная функция	204
§ 7. Рассеяние нейтронов	207
§ 8. Уравнение Фоккера — Планка	211
§ 9†. Задача о блуждании без пересечений	213
Задачи	217
Литература	218

Глава 8. Статистика решетки	219
§ 1. Одномерная решетка	220
§ 2†. Переход спираль — клубок в полипептидах и «плавленце» ДНК	222
§ 3. Принцип дуальности	224
§ 4†. Строгая теория двумерной прямоугольной решетки	227
§ 5. Спиновые корреляционные функции	235
§ 6. Решеточный газ	238
§ 7. Распределение нулей большой статистической суммы	241
§ 8. Спектр частот	245
§ 9†. Функции Грина для решетки	250
§ 10†. Сферическая модель	252
§ 11†. Модель Гейзенберга	253
Литература	256
Глава 9. Явления вблизи критической точки	258
§ 1. Критическая точка жидкости или газа	258
§ 2. Соотношения между критическими показателями	262
§ 3. Фазовые переходы в магнетиках	263
§ 4. Бинарные смеси	265
§ 5. Раствор квантовых жидкостей	267
§ 6. Теория переходов порядок — беспорядок	269
§ 7. Флуктуации плотности вблизи критической точки	273
§ 8. Пространственные корреляции в бозе-газе вблизи температуры конденсации	275
§ 9. Кинетические коэффициенты вблизи критической точки	277
Литература	278

Часть III

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 10. Пропагаторные методы вычисления статистической суммы	279
§ 1. Матрица плотности	279
§ 2. Матрица плотности в каноническом ансамбле	282
§ 3. Простые примеры матрицы плотности	285
§ 4. Пропагатор в пространстве $r - \beta$	288
§ 5. Диаграммное представление пропагаторов	292
§ 6. Неприводимое групповое разложение для уравнения состояния	294
§ 7. Уравнение состояния в приближении кольцевых диаграмм	297
§ 8†. Собственные значения квантовых пропагаторов	301
§ 9. Энергия корреляций в электронном газе	306
Задачи	308
Литература	309
Глава 11. Пропагаторные методы вычисления функций распределения	311
§ 1. Неприводимые групповые разложения функций распределения	311
§ 2. Функции распределения для идеальных квантовых газов	314
§ 3. Трехчастичная функция распределения	316
§ 4. Приближение цепочечных диаграмм	318
§ 5. Классический электронный газ	320
§ 6†. Заряженные фермионы	325
§ 7†. Заряженные бозоны	327

§ 8†. Фононный спектр и пространственные корреляции в бозе-газе из твердых сфер	328.
§ 9†. Ферми-газ из твердых сфер	332.
Задачи	336
Литература	337
Глава 12. Процессы переноса в вырожденных системах	338.
§ 1. Уравнение Уллина — Уленбека	338.
§ 2. Кинетические коэффициенты	341
§ 3. Процессы переноса в вырожденных системах	343
§ 4. Фонон-фононное рассеяние	348.
§ 5. Электропроводность металлов	352
§ 6†. Минимум сопротивления в металлах с малой концентрацией магнитных примесей	355
Задачи	358
Литература	359
Глава 13. Необратимость в кинетические коэффициенты	360
§ 1. Реакция на действие внешних сил	361
§ 2. Соотношения Крамера — Кронига для функции реакции	364
§ 3. Свойства симметрии функции реакции	366.
§ 4. Функция реакции для канонического ансамбля	367
§ 5. Кинетические коэффициенты	369
§ 6. Преобразование выражений для кинетических коэффициентов	373
§ 7†. Групповые разложения временных корреляционных функций	377
§ 8†. Основное кинетическое уравнение	378.
Задачи	381
Литература	382
Глава 14. Вторичное квантование	384
§ 1. Оператор числа частиц	385
§ 2. Гамильтониан взаимодействия	387
§ 3. Колебания решетки	388
§ 4. Спектр фононов вырожденного бозе-газа	389
§ 5. Электронный газ	392
§ 6. Электрон-фононное взаимодействие	395
§ 7. Взаимодействие электронов через фононы	398
§ 8. Правило f -сумм	399
§ 9. Диэлектрическая проницаемость плазмы	401
§ 10†. Спин и статистика	403
Задачи	406
Литература	406
Глава 15. Функции Грина	408
§ 1. Температурная функция Грина	408
§ 2. Свойства функции Грина	410
§ 3. Спаривание	412
§ 4. Вычисление большой статистической суммы по теории возмущений	415
§ 5. Представление взаимодействия и представление Лемана	419
§ 6. Применения одночастичной временной функции Грина	421
§ 7. Функция реакции	425

§ 8. Уравнения движения	429
§ 9†. Сверхпроводимость	430
Литература	435

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Виральные разложения	437
II. Построение решений уравнения Лиувилля соответствующих сокращенному описанию	439
III. Вывод уравнения Больцмана на основе граничного условия ослабления корреляций	442
IV. Вывод уравнения Фоккера — Планка для тяжелой частицы в жидкости	446
V. Статистическая теория процессов переноса в жидкостях	448
VI. Теория сверхпроводимости	456
Литература	460
Предметный указатель	462

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу:

129820, Москва,
И-110, ГСП,
1-й Рижский пер., д. 2.
Издательство «Мир»

А. Исихара СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Редактор *И. Г. Нахимсон*

Художник Г. М. Берштейн. Художественный редактор Е. Н. Урусов.

Технические редакторы Е. С. Герасимова, Г. Б. Алюлина. Корректор Т. С. Лаврова

Сдано в набор 31/V 1973 г. Подписано к печати 24/X 1973 г.

Бум. кн. журн. 60×90¹/₁₆=14,75 бум. л. 29,50 печ. л. Уч.-изд. л. 26,29. Изд. № 2/6720.

Цена 2 р. 02 к. Зак. 01062.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного знамени Московская типография № 7
«Искра революции» Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

04

12520