Ричард Фейнман

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА. Курс лекций

Предлагаемая книга представляет собой запись курса лекций лауреата Нобелевской премии проф. Р. Фейнмана, известного своими работами в области статистической физики, теории элементарных частиц и теории твердого тела.

Автор с большим педагогическим мастерством вводит читателей в круг проблем и методов этих областей физики, иллюстрируя основные принципы теории рядом удачно подобранных задач и примеров. При этом наиболее подробно рассматриваются те задачи, в решение которых большой вклад внес сам автор (метод интегрирования по путям, теория полярона, диаграммы Фейнмана, вихри в сверхтекучем гелии и т. д.).

Книга рассчитана на широкий круг читателей, интересующихся вопросами статистической физики; особый интерес она представляет для специалистов, активно работающих в этой области, а также для преподавателей аспирантов и студентов старших курсов университетов.

Оглавление

Предисловие редактора перевода 5

1. Введение в статистическую механику

§ 1. Статистическая сумма 7
§ 2. Линейные гармонические осцилляторы 16
§ 3. Излучение абсолютно черного тела 17
§ 4. Колебания в твердом теле 20
§ 5. Теплоемкость кристалла 25
§ 6. Эффект Мёссбауэра 31
§ 7. Квантовая статистика систем многих частиц 34
§ 8. Вычисление интегралов 39
§ 9. Идеальный газ Бозе—Эйнштейна 40
§ 10. Газ Ферми—Дирака 44
Литература 49

2. Матрицы плотности

§ 1. Введение 50
§ 2. Дополнительные свойства матрицы плотности 55
§ 3. Матрица плотности в статистической механике 58
§ 4. Матрица плотности для свободной частицы с одной степенью свободы 60
§ 5. Линейный гармонический осциллятор 62
§ 6. Ангармонический осциллятор 65
§ 7. Функция Вигнера 71
§ 8. Симметризованная матрица плотности для системы из N частиц 73
§ 9. Частичные матрицы плотности 78
§ 10. Разложение матрицы плотности в ряд теории возмущений 79
§ 11. Доказательство неравенства $F \le F_0 + < H - H_0 >_0$ 81

Литература 86

3. Интегралы по траекториям

§ 1. Введение матрицы плотности с помощью интеграла по траекториям 87
§ 2. Вычисление интегралов по траекториям 94
§ 3. Вычисление интегралов по траекториям с помощью теории возмущений 100
§ 4. Вариационный принцип для интеграла по траекториям 103
§ 5. Применение вариационной теоремы 105
Литература 114

4. Классические системы N частиц

§ 1, Введение 115
§ 2. Второй вириальный коэффициент 118
§ 3. Групповое разложение Майера 124
§ 4. Радиальная функция распределения 130
§ 5. Термодинамические функции 131
§ 6. Уравнение Борна—Грина для n_2 135
§ 7. Одномерный газ 136
§ 8. Одномерный газ с потенциалом вида $\exp(-|x|)$ 140
§ 9. Краткое обсуждение конденсации 145
Литература 147

5. Теория переходов порядок—беспорядок

§ 1. Введение 148
§ 2. Переход порядок-беспорядок в одномерном случае 151
§ 3. Приближенные методы для двумерного случая 153
§ 4. Проблема Онсагера 159
§ 5. Различные замечания 172
Литература 1/4

6. Операторы рождения и уничтожения

§ 1. Простая математическая задача 175
§ 2. Гармонический осциллятор 178
§ 3. Ангармонический осциллятор 181
§ 4. Система гармонических осцилляторов 182
§ 5. Фононы 184
§ 6. Квантование поля 187
§ 7. Система тождественных частиц 192
§ 8. Гамильтониан и другие операторы 203
§ 9. Основное состояние для ферми-системы 209
§ 10. Гамильтониан электрон-фононной системы 211
§11. Электрон-фотонное взаимодействие 217
§12. Фейнмановские диаграммы 220
Литература 224

7. Спиновые волны

§ 1. Спин-спиновое взаимодействие 225

§ 2. Алгебра спиновых операторов Паули 226
§ 3. Спиновые волны в решетке 230
§ 4. Квазиклассическая интерпретация спиновых волн 235
§ 5. Две спиновые волны 236
§ 6. Две спиновые волны (точное решение) 238
§ 7. Рассеяниэ двух спиновых волн 242
§ 8. Неортогональность спин-волновых состояний 245
§ 9. Операторный метод 247
§ 10. Рассеяние спиновых волн—сопоставление с осциллятором 249
Литература 251

8. Проблема полярона

§ 1. Введение 252
§ 2. Решение поляронной проблемы по теории возмущений 255
§ 3. Формулировка вариационного метода решения 262
§ 4. Вариационное решение 266
§ 5. Эффективная масса 275
Литература 275

9. Электронный газ в металле

§ 1. Введение. Волновая функция основного состояния 276
§ 2. Звуковые волны 279
§ 3. Вычисление парной функции P (R) 281
§ 4. Корреляционная энергия 283
§ 5. Плазменные колебания 285
§ 6. Приближение случайных фаз 288
§ 7. Вариационный метод 290
§ 8. Корреляционная энергия и фейнмановские диаграммы 290
§ 9. Вклады членов высшего порядка теории возмущений 298
Литература 301

10. Сверхпроводимость

§ 1. Экспериментальные результаты и первые теории 302
§ 2. Выбор гамильтониана 307
§ 3. Полезная теорема 311
§ 4. Основное состояние сверхпроводника 312
§ 5. Основное состояние сверхпроводника (продолжение) 316
§ 6. Возбуждения 319
§ 7. Конечные температуры 320
§ 8. Проверка существования спаренных состояний и энергетической щели 326
§ 9. Сверхпроводник с током 331
§ 10. Зависимость тока от поля 335
§ 11. Ток при конечной температуре 339
§ 12. Другая точка зрения 345
Литература 354

11. Сверхтекучесть

§ 1. Введение. Природа фазового перехода 355
§ 2. Сверхтекучесть. Ранние теории 363
§ 3. Определение волновой функции из интуитивных соображений. Основное состояние 366
§ 4. Фононы и ротоны 372
§ 5. Ротоны 373
§ 6. Критическая скорость 381
§ 7. Безвихревое сверхтекучее течение 382
§ 8. Вращение сверхтекучей жидкости 384
§ 9. Соображения, подтверждающие существование вихревых линий 388
§ 10. λ-переход в жидком гелии 392
Литература 401
Предметный указатель 402

Предметный указатель

Амплитуда рассеяния 246
Бозе-частицы 200, 238
Бозоны 196
Ветвь оптическая 252
Взаимодействие двух спиновых волн 249
— кулоновское 281
— между электроном и фононами 263
— спин-спиновое 225—228
— электрон-фотонное 217—219
Вихревые линии, существование 388—391
Возбуждения 319, 320
Волны звуковые 262, 279, 280
— спиновые 225—251
— — в решетке 230—235
— — квазиклассическая интерпретация 235. 236
Газ идеальный Бозе — Эйнштейна 40—44
— одномерный 136—140
— — с потенциалом exp(-|x|) 140—145
— твердых сфер 130
— Ферми — Дирака 44—49
— электронный в металле 276—301
Гамильтониан возмущения 245, 246
— гармонического осциллятора 178
— для осцилляторов 250
— — решетки 255
— — свободных частиц 89
— — — электронов 255
— — спиновых волн 242, 250
— электрон-фононной системы 211—217
Гелий газообразный 122
— жидкий, λ-переход 392
— - свойства 356—358, 363
— фазовая диаграмма 356
Детерминант слэтеровский 198
Диаграммы кольцевые 298—301
— Фейнмана 220—224, 290—297
— — для комптоновского рассеяния 223
Дисперсионные кривые в кристалле 252
Дисперсия 111
Дифракция нейтронов 131
— рентгеновских лучей 131

Диэлектрическая проницаемость высокочастотная 254
— — зависимость от частоты 253
— — статическая 254
Длина волны Томаса — Ферми 285
Закон излучения Планка 19
— Рэлея — Джинса 19
— Стефана — Больцмана 19
Излучение абсолютно черного тела 17—20
— черенковское 258
Импульс Ферми 279, 291, 344
Интегралы по траекториям 94—100
— — — вариационный принцип 103— 105
— — — вычисление с помощью теории возмущений 100—103
— — — для гармонического осциллятора 96
Квантование поля 187—192
Кластеры 127
Колебания в твердом теле 20—25
— нормальные (моды) 21—25
— плазменные 285—288
Конденсация 145—147
— Бозе — Эйнштейна 42, 238, 364
Коэффициенты вириальные 118—123, 249
Магнон (возбуждение спин-волновое) 237
Матрица плотности 50—58
— — введение с помощью интеграла по траекториям 87—94
— — в статистической механике 58— 60
— — для бозе-частиц 73
— — — системы *N* частиц 73—78
— — — ферми-частиц 73
— — — чистого состояния 54
— — разложение в ряд по теории возмущений 79, 80
— рассеяния 249
Матрицы плотности частичные 78—80
— спиновые Паули 228
Метод Бома — Пайнса 290
— вариационный 290
— — формулировка 262—266
— множителей Лагранжа 262—266
— операторный 247, 248
Методы приближенные для двумерного случая 153—158
Модель Изинга 151
— Томаса—Ферми 285
— ферромагнетика 150, 151
Моды (см. Колебания нормальные)
Неравенство Коши — Шварца 84, 93
Оператор плотности электрического тока 219
— рождения магнона 247
— — фононов 215, 254
— — фотонов 218
— уничтожения магнона 247
— — фононов 215, 254
— — фотонов 218
Операторы рождения 175—224, 255
— спиновые Паули 228—230, 247
— уничтожения 175—224, 255
Осциллятор ангармонический 65
— гармонический 10
— линейный 16, 17, 62—64
Осцилляторы 96, 98, 249, 250
Переход порядок — беспорядок в одномерном случае 151—153
— фазовый 173, 174
— — природа 355—365
Плазма 286, 290
Плазменная частота 286, 289
Плазменные колебания 288, 290
Плотность заряда 254
Плотность состояний, зависимость от энергии 46
— электронная 285

Поверхность Ферми 280, 286, 287, 289, 310, 316, 318, 328, 332, 343
Поляризация 54, 55, 253
— фонона 254
Поляроны 252—275
— теория возмущений 255—262
Постоянная Больцмана 7, 13
— Эйлера — Маскерони 273
Потенциал запаздывающий 266
— Леннарда-Джонса 123
— межмолекулярного взаимодействия 121
— при наличии притяжения и отталкивания 146
— притягивающий, общий вид 68
— Слэтера 123
Преобразования Галилея 341
Приближение Бардина — Купера — Шриффера 339
— Дебая 27
— дипольное 234
— Кирквуда 136
— случайных фаз 288, 289
Принцип Паули 226
Проблема Онсагера 159—173, 401
Процесс двухэлектронный 308, 309
— изменяющий свойства фонона 308
— рождения фонона 258
Радиус Бора 277, 278
Разложение групповое Манера 124—130, 135
Распределение гауссовское 111
— Ферми 317
Рассеяние двух квазичастиц 239
— — спиновых волн 242—244, 249
— комптоновское 222—224
— рентгеновского излучения 131, 132
— спиновых волн, сопоставление с осциллятором 249—251
Решетка Изинга 173 Ротоны 361, 374, 378—381, 391
— спектр возбуждения 361
Сверхпроводимость 302—354
Сверхпроводник, основное состояние 312-318
— с током 331—335
Сверхтекучая жидкость, вращение 384—388
Сверхтекучее течение безвихревое 382—384
Сверхтекучесть 363—366. 370—372
Свободная энергия 13
Сечение рассеяния 49, 221, 245
Система *N* частиц классическая 115—147
Скорость групповая 237
— фазовая 237
Соотношения коммутационные 235, 248
Состояния спаренные 326—331
— спин-волновые, неортогональность 245, 246
Спектр возбуждения ротонов 361
— — фононов 361
Статистика Бозе — Эйнштейна 35, 115, 195, 363
— квантовая система многих частиц 34—38
— Ферми —Дирака 115, 195, 198, 297
Статистическая сумма 7—16, 98, 133, 137
— — классическая 93, 115
— — метод вычисления 168—174
Сфера Ферми 213, 280, 286, 317
Температура Дебая 28
— критическая для конденсации Бозе — Эйнштейна 42
— Кюри 149
— Ферми 45
Теорема вариационная, применение 105-114
— вириала 134

— Гиббса 12
— Стокса 386, 387
— топологическая 167, 168
Теория Бардина — Купера — Шриффера 307, 318, 326, 327, 335, 339
— Бете 156
— возмущений 245, 292, 298—301, 337
— — решение поляронной проблемы 255—262
— конденсации Бозе — Эйнштейна 363
— Ландау двухжидкостная 358—363
— нестационарная 15
— переходов порядок — беспорядок 148—174
— рассеяния 245
Теплоемкость гелия вблизи λ-точки 355, 400
— кристалла 25—30
— сверхпроводника 325
Термодинамический потенциал 303
Ток, зависимость от поля 335—339
— при конечной температуре 339—345
Точка перехода, метод нахождения 162, 163
Уравнение Борна — Грина 135, 136
— Ван-дер-Ваальса 122
— движения Гейзенберга 235, 288
— Пуассона 286
— Шредингера 231, 236, 345, 367
— Эйлера 96, 97
Фермионы 196
Ферми-система, основные состояния 209—211
Фононы 237, 256, 308, 310, 361, 372—378
— рождение 258
— спектр возбуждения 361
Формфактор для рассеяния нейтронов в жидкости 377
Фотоны 237
Функция Вигнера 71—73
— волновая 366—372
— — основного состояния 276—279
— парная, вычисление 281—283
— распределения двухчастичная 131
— — радиальная 130—133
— термодинамическая 133—134
Щель энергетическая 326—331
Электромагнитное поле свободное, плотность лагранжиана 217
Электроны сверхпроводящие, плотность 344, 345
Энергия внутренняя 133
— возмущения 309
— квазичастиц 241
— корреляционная 283, 284, 290—297
— кулоновского взаимодействия 283
— осциллятора 19
— потенциальная ангармонического осциллятора 66
— спиновой волны 237
— Ферми 45, 277, 278, 285, 342
— фонона 308
— электрона 252
— электростатическая потенциальная 286
Энтропия 13, 15, 38, 57, 323
Эффективная масса 275
— — полярона 275
Эффект Мейсснера 303—307
— Мёссбауэра 31—34
— фонтанирования 357
— черенковский 259

Предисловие редактора перевода

Эта книга, принадлежащая перу лауреата Нобелевской премии, профессора Калифорнийского технологического института Ричарда Фейнмана, не нуждается в специальной рекомендации. Как и все написанное Фейнманом, она отличается оригинальностью, ясностью изложения и богатством физического содержания.

В основу книги положен курс лекций, прочитанных для сотрудников исследовательской лаборатории, что в значительной степени определило ее характер. В этих лекциях автор основное внимание уделяет не обсуждению принципов статистической механики, а показу того, как они применяются в действии, при решении конкретных задач. Рассматриваемые задачи решаются максимально подробным образом, так что читатель может проследить за всеми деталями выкладок, поэтому книга может быть полезна и студентам. Выбор самих задач в значительной мере определяется научными интересами автора, которые достаточно широки, — известно, что он внес значительный вклад в статистическую физику (метод интегрирования по траекториям, теория поляронов, теория сверхтекучести).

Лекции начинаются с формулировки распределения Гиббса как вершины статистической механики. Далее автора больше интересует, пользуясь его термином, не „восхождение на эту вершину" (об обосновании статистической механики говорится очень кратко), а „спуск с нее" — применение общих принципов к решению конкретных задач, что делается с большим мастерством. Читатели, которые приступают к изучению статистической физики по книге Фейнмана, должны уже иметь представление об основных идеях метода статистических ансамблей Гиббса, познакомиться с которым можно по одному из существующих учебников [1—3].

Изучение статистической механики требует от читателя активного овладения ее довольно абстрактными методами, особенно методом вторичного квантования, что служит серьезным препятствием для начинающего. В предлагаемых лекциях Фейнмана изложению общей теории почти всегда предшествует подробное решение простых конкретных задач, что заметно облегчает усвоение теории. Например, проведенное в гл. 1 рассмотрение системы гармонических осцилляторов, равновесного теплового излучения, дебаевской теории кристаллической решетки позволяет более естественно подойти в гл. 6 к обсуждению формализма вторичного квантования. Изложение теории матрицы плотности иллюстрируется на простых задачах, в которых проводится явное построение матрицы плотности для простых систем. Эти примеры, с одной стороны, помогают читателю лучше освоиться со сложным понятием матрицы плотности, а с другой — оказываются полезными в гл. 3 при рассмотрении метода интегралов по траекториям в применении к задачам квантовой статистики. Подобная тесная связь между различными разделами характерна для всей книги. Большое внимание в лекциях уделено методу функционального интегрирования, который обычно

не включается в учебники по статистической механике. Эти разделы, где метод фейнмановских интегралов по путям излагается самим автором, особенно интересны, как и его приложение к задаче о поляроне.

В лекциях содержится и более традиционный материал: теория классических неидеальных газов, майеровские разложения по степеням плотности, цепочки уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона (гл. 4), теория фазовых переходов порядок — беспорядок, одномерная и двумерная задачи Изинга (гл. 5).

Большое достоинство книги — очень ясное и подробное обсуждение метода вторичного квантования, основного языка квантовой статистической механики. В учебной литературе еще не было столь живого и доходчивого изложения этого метода. В качестве примеров применения общего метода рассмотрены операторы электрон-фононного взаимодействия и взаимодействия электромагнитного поля с электронами, а также диаграммы Фейнмана. Читатель, несомненно, сможет оценить красоту этого метода в изложении „из первых рук".

Для случая взаимодействий, выражаемых через спиновые операторы, рассмотрены обменные эффекты, приводящие к ферромагнетизму и антиферромагнетизму, и проблема спиновых комплексов Бете (гл. 7).

Довольно подробно освещена проблема полярона в диэлектрической среде, как для случая слабой связи, так и для промежуточной связи, на основе метода функционального интегрирования, по работам автора (гл. 8).

В гл. 9 изложена теория электронного газа, плазменных колебаний и распространения звука в нормальных металлах, а в гл. 10 — теория сверхпроводимости, включая эффект Джозефсона.

Последняя, гл. 11 посвящена теории сверхтекучести жидкого гелия, двухжидкостной теории этого эффекта и описанию вихревого движения в гелии. В этой области Фейнману принадлежат важные результаты (фейнмановские вихри, связь спектра элементарных возбуждений с корреляционной функцией плотностей, измеряемой методами дифракции нейтронов).

В лекциях содержится лишь небольшое количество ссылок, в основном на оригинальные статьи. При переводе были добавлены ссылки на учебники и монографии, изданные в Советском Союзе, где читатель может найти обсуждение некоторых деталей, связанных с рассматриваемыми задачами, и более полные ссылки на оригинальную литературу.

Остается заметить, что книга не лишена отдельных недостатков; изложение отличается известной фрагментарностью; не всегда удачен и целесообразен выбор обозначений, не освещены некоторые интересные современные методы.

Вместе с тем книга является ценным пособием, отражающим „творческую лабораторию" одного из крупнейших современных физиков, и мы надеемся, что она с интересом будет встречена широким кругом читателей, как изучающих статистическую физику, так и активно работающих в этой области.

Перевод выполнили Ю. Г. Рудой (гл. 1—5) и Н. М. Плакида (гл 6—11).

Д. Н. Зубарев

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хуанг К.*, Статистическая механика, изд-во „Мир", 1966.
2. *Кубо Р.*, Статистическая механика, изд-во „Мир", 1967.
3. *Исихара А.*, Статистическая физика, изд-во „Мир", 1973.

I

Введение в статистическую механику

§ 1

Статистическая сумма

Основной принцип равновесной статистической механики состоит в следующем.

Если равновесная система может находиться в одном из N состояний, то вероятность того, что она находится в состоянии n с энергией E_n, равна [1]

$$\frac{1}{Q} e^{-E_n/k_B T},$$

где

$$Q = \sum_{n=1}^{N} e^{-E_n/k_B T};$$

здесь k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Величину Q называют *статистической суммой*.

Если $|i\rangle$ — состояние с энергией E_i, а A — квантовомеханический оператор наблюдаемой физической величины, то среднее значение (математическое ожидание) этой величины равно

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_i \langle i | A | i \rangle e^{-E_i/k_B T}.$$

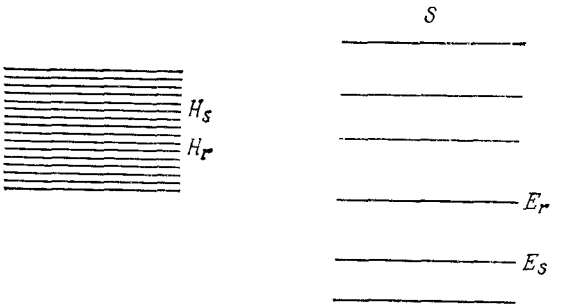
Это фундаментальное соотношение является вершиной статистической механики; остальное ее содержание есть либо спуск с вершины, когда основные принципы применяются к частным вопросам, либо восхождение на нее, когда выводятся основные соотношения и уточняются понятия теплового равновесия и температуры. Мы начнем с восхождения.

---

[1] Это распределение называется каноническим распределением Гиббса и справедливо для системы в термостате (см. [1], гл. III).— *Прим. ред.*

Если система очень слабо связана с термостатом при данной „температуре“, если характер этой связи является неопределенным или точно не известен, если связь действует в течение длительного времени и, наконец, если все „быстрые“ процессы уже произошли, а „медленные“—еще нет, то говорят, что система находится в состоянии *теплового равновесия*.

Например, если сосуд с газом поместить в термостат, то газ в конце концов может разрушить оболочку, однако этот процесс происходит сравнительно медленно, и до тех пор, пока оболочка не разрушена, газ находится в тепловом равновесии.



ФИГ. 1.1.

Уровни энергии в системе S и термостате H.

Рассмотрим два различных состояния r и s системы, имеющие равные энергии $E_r = E_s$. Тогда система с одинаковой вероятностью может находиться в любом из этих состояний; действительно, любое сколь угодно малое возмущение может заставить систему перейти из состояния r в другое состояние s с той же энергией (то же верно и для перехода из r в s). Поскольку система находится в контакте с термостатом в течение длительного времени, можно ожидать, что состояния с одинаковой энергией будут равновероятны. Аналогично следует ожидать, что состояния с различной энергией будут иметь различные вероятности.

Поскольку два состояния с одинаковой энергией равновероятны, вероятность того, что система будет находиться в состоянии с энергией E, зависит только от энергии этого состояния $P = P(E)$.

Рассмотрим теперь систему S, находящуюся в равновесии с большим термостатом H (фиг. 1.1). Опыт показывает, что поведение такой системы не зависит от природы термостата; поэтому термостат и его полную энергию E можно считать очень большими, а разрешенные уровни энергии термостата — квазинепрерывными.

Обозначим уровни энергии термостата через H_i; они, по предположению, распределены квазинепрерывно. Пусть E_j — уровни энергии системы S; тогда $H_i \gg E_j$ для всех значений i, j. Систему вместе с термостатом можно представлять себе как новую систему T, также находящуюся в состоянии теплового равновесия.

Система T обладает некоторой энергией, не имеющей строго фиксированного значения, так как термостат взаимодействует с внешним окружением. Поэтому мы можем считать, что энергия системы заключена в интервале $E_0 \pm \Delta$. Если величина Δ достаточно мала, можно считать, что состояния термостата в интервале $H_i \pm \Delta$ равновероятны [1]. Пусть $\eta(H_r)$ — число состояний термостата H, приходящихся на единичный интервал энергии вблизи H_r, т. е. плотность состояний.

Вероятность $P(E_r)$ того, что система S находится в состоянии с энергией E_r, пропорциональна числу способов, которыми система может получить соответствующую энергию. Иными словами, она пропорциональна величине $2\Delta\eta(E_0 - E_r)$ — числу состояний термостата H, при которых система T может иметь энергию в интервале $E_0 \pm \Delta$; тогда

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})} = \exp\left[\ln\eta(E_0 - E_r) - \ln\eta(E_0 - E_{r'})\right].$$

Вспомним теперь, что $E_r \ll E_0$. Если принять, что величина $(d/dE)\ln\eta(E) = \beta(E)$ почти не зависит от E в рассматриваемой области энергий [2], то можно записать

$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = e^{-\beta(E_r - E_{r'})};$$

---

[1] Такое распределение называется микроканоническим распределением Гиббса и справедливо для энергетически изолированной (с точностью до Δ) системы.— *Прим. ред.*

[2] Основное предположение, сделанное здесь, состоит в том, что рассматриваемая система обладает квазинепрерывным спектром в данной области энергий и не имеет какой-либо характеристической энергии. Если ε_1 и ε_2 — два значения энергии такой системы, определенные с точностью до аддитивной постоянной ε, имеем

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = \frac{f(\varepsilon_1 + \varepsilon)}{f(\varepsilon_2 + \varepsilon)},$$

где $f(\varepsilon)$ — вероятность реализации состояния с энергией ε. Полагая

$$f(\varepsilon) = g(\varepsilon - \varepsilon_2),$$

получаем

$$g(\varepsilon)\,g(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = g(0)\,g(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon);$$

это функциональное уравнение имеет единственное решение

$$g(\varepsilon) = g(0)\,e^{-\beta\varepsilon} \qquad (\beta = \text{const}),$$

так что

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}.$$

тогда

$$P(E_{r'}) \sim e^{-\beta E_{r'}}.$$

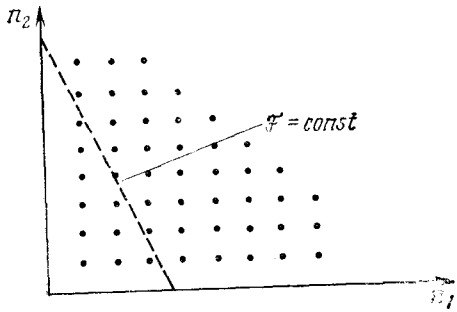
Из условия нормировки для вероятностей следует, что $P(E_i) = (1/Q)\, e^{-\beta E_i}$, где $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$.

Таким образом, фундаментальное соотношение кажется вполне правдоподобным. Однако для тех, кто сомневается в постоянстве функций $\beta(E)$, приведем некоторые примеры.

Прежде всего будем считать, что термостат состоит из N независимых гармонических осцилляторов. Тогда его энергия равна

$$\mathcal{F} = \sum_{i=1}^{N} n_i \hbar w_i,$$

где мы предполагаем, что числа n_i очень велики, и не учитываем энергию нулевых колебаний. Оценим число состояний, энергия которых ниже $\mathcal{F}$. Если $N = 2$, мы имеем ситуацию, изображенную на фиг. 1.2.



ФИГ. 1.2.

Состояния с энергией, меньшей $\mathcal{F}$, для двух гармонических осцилляторов.

Для этого случая искомое число состояний пропорционально площади треугольника. Очевидно, число состояний с энергией, не превосходящей $\mathcal{F}$, в случаях больших $\mathcal{F}$ пропорционально $\mathcal{F}^N$; тогда число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии, равно $\eta(\mathcal{F}) \sim (d/d\mathcal{F})\, \mathcal{F}^N \sim \mathcal{F}^{N-1}$, так что

$$\ln \eta(\mathcal{F}) = \text{const} + (N-1) \ln \mathcal{F},$$

$$\frac{d \ln \eta(\mathcal{F})}{d\mathcal{F}} = \frac{N-1}{\mathcal{F}} \approx \frac{N-1}{E_0} \quad (E_r \ll E_0).$$

Для больших N

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

где W — энергия в расчете на один осциллятор.

С другой стороны, можно вернуться к уравнению

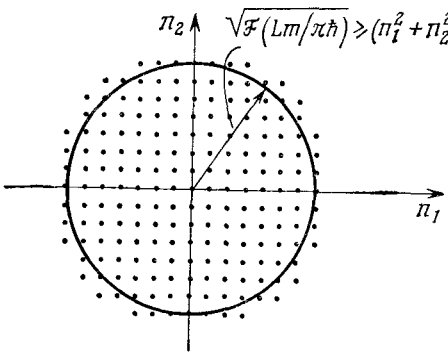
$$\frac{P(E_r)}{P(E_{r'})} = \frac{\eta(E_0 - E_r)}{\eta(E_0 - E_{r'})}$$

и непосредственно проследить зависимость последнего отношения от N. Имеем

$$\frac{\eta(E_0-E_r)}{\eta(E_0-E_{r'})} = \frac{(E_0-E_r)^{N-1}}{(E_0-E_{r'})^{N-1}} = \frac{(1-E_r/NW)^{N-1}}{(1-E_{r'}/NW)^{N-1}} \to \frac{e^{-E_r/W}}{e^{-E_{r'}/W}} \quad \text{при} \quad N \to \infty.$$

Задача. Объяснить, почему W не зависит от N.

В результате мы приходим к значению для β, совпадающему с ранее полученным.



ФИГ. 1.3.

Число состояний с энергией, меньшей $\mathcal{F}$, примерно равно площади изображенного круга

В качестве второго примера рассмотрим термостат, представляющий собой N частиц, находящихся в ящике. В этом случае

$$\mathcal{F} = \frac{P_{x_1}^2+P_{y_1}^2+P_{z_1}^2}{2m} + \frac{P_{x_2}^2+P_{y_2}^2+P_{z_2}^2}{2m} + \ldots + \frac{P_{x_N}^2+P_{y_N}^2+P_{z_N}^2}{2m}.$$

Предполагая периодические граничные условия, имеем

$$P_x = \frac{2\pi\hbar \text{ (целое число)}}{L} = \frac{2n_x\pi\hbar}{L},$$

где L — длина соответствующего ребра ящика. Тогда

$$\mathcal{F} = \frac{2\pi\hbar}{2Lm}\left[n_{x_1}^2 + n_{y_1}^2 + n_{z_1}^2 + n_{x_2}^2 + \ldots + n_{z_N}^2\right],$$

причем при наличии только двух величин n можно было бы вычислить β непосредственно с помощью фиг. 1.3.

Число состояний с энергией, меньшей $\mathcal{F}$, примерно равно площади круга радиусом $\sqrt{\mathcal{F}(Lm/\pi\hbar)}$; в случае N частиц

следует использовать гиперсферу в $3N$-мерном пространстве, и число состояний с энергией, не превосходящей $\mathcal{F}$, пропорционально $(\sqrt{\mathcal{F}})^{3N}$. Отсюда следует, что величина β почти постоянна и равна $(^2/_3 W)^{-1}$, где W — энергия, приходящаяся на одну частицу [1].

Рассмотрим две независимые системы S_A и S_B с уровнями энергии A_i и B_j. Вероятность того, что система S_A имеет энергию A_i, равна

$$P_A(A_i) = \frac{e^{-\beta A_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta A_j}}.$$

Приведем теперь системы S_A и S_B в контакт друг с другом (без каких-либо ограничений) и рассмотрим составную систему $S_T = S_A + S_B$ с энергиями $T_k = A_i + B_j$; тогда

$$P_T(T_k) = P_T(A_i + B_j) = \frac{e^{-\beta_T (A_i + B_j)}}{\sum\limits_i e^{-\beta_T A_i} \sum\limits_j e^{-\beta_T B_j}} = \frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta_T A_i}} \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum\limits_j e^{-\beta_T B_j}}.$$

Вероятность того, что составная система S_T находится в таком состоянии, в котором система S_A имеет энергию A_i, равна

$$P_T(A_i) = \sum_j \left[\frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta_T A_i}} \right] \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum\limits_j e^{-\beta_T B_j}} = \frac{e^{-\beta_T A_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta_T A_i}} = P_A(A_i).$$

Аналогично

$$P_B(B_j) = \frac{e^{-\beta_T B_j}}{\sum\limits_j e^{-\beta_T B_j}}.$$

Мы видим, что если две системы приводятся в контакт друг с другом (без каких-либо ограничений), то в состоянии равновесия они характеризуются одинаковым значением β. Аналогичным свойством обладает температура; эти величины связаны

---

[1] Приведенное доказательство того, что система в термостате обладает каноническим распределением Гиббса, т. е. теоремы Гиббса, основано на выборе модели термостата (система осцилляторов или идеальный газ). Можно доказать эту теорему, не прибегая к конкретной модели термостата, если рассматривать данную систему как подсистему большой системы той же природы. Это было сделано Ю. Крутковым [2] для классического случая. Обобщение доказательства на большой канонический ансамбль см. в [3]. Изложение этих доказательств см. в [4], стр. 31 и 36, а обобщение на квантовый случай см. там же, стр. 80 и 86. При этих доказательствах также требуется решать функциональное (или интегральное) уравнение для $\eta(E)$, но с дополнительным условием постоянства энергии полной системы. — *Прим. ред.*

общепринятым соотношением $\beta = 1/k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана [1].

Согласно основному принципу статистической механики, если известна статистическая сумма

$$Q = \sum_n e^{-E_n/k_B T},$$

то можно найти все термодинамические свойства. Свободная энергия F определяется следующим образом:

$$Q = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \equiv e^{-F/k_B T}, \tag{1.1}$$

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\sum_n e^{-E_n/k_B T} \right). \tag{1.2}$$

Соответственно для энтропии имеем

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n, \tag{1.3}$$

где

$$P_n = \frac{1}{Q} e^{-E_n/k_B T}. \tag{1.4}$$

---

[1] Более того, предположим, что спектр характеризуется плотностью состояний $n(\varepsilon)$, которая изменяет лишь масштаб при замене $\varepsilon \longrightarrow \beta\varepsilon$:

$$n(\varepsilon\beta) = n(\varepsilon)\, U(\beta). \tag{*}$$

Тогда, согласно формуле (1.7), $U(\beta) = C/\beta$ (см. стр. 17), и в величине C нетрудно узнать обычную (полную) теплоемкость, так что

$$\frac{C_1}{\beta_1} + \frac{C_2}{\beta_2} = \frac{C_1 + C_2}{\beta};$$

последняя формула совпадает с известным экспериментальным законом.

Уравнение (*) имеет единственное решение

$$n(\varepsilon) = A\varepsilon^n,$$

которое совпадает с полученным выше для микроскопических тел.

На основе формулы (1.7) нетрудно также показать, что

$$\frac{dU}{d\beta} = -\frac{1}{2Q^2} \sum_{n,\, m} (\varepsilon_n - \varepsilon_m)^2 e^{-\beta (\varepsilon_n + \varepsilon_m)} < 0,$$

так что U является убывающей функцией β. Предположим, что две системы с различными значениями β ($\beta_1 < \beta_2$) смешиваются друг с другом; после смешивания в них устанавливается общее значение β, которое определяется условием

$$U_1(\beta_1) + U_2(\beta_2) = U_1(\beta) + U_2(\beta).$$

В силу убывающего характера U имеем $\beta_1 < \beta < \beta_2$, и энергия переходит от тела с малым значением β к телу с более высоким значением β; это также согласуется с нашим интуитивным представлением о температуре.

Из уравнения (1.2) видно, что

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -k_B \sum_n \left[\frac{1}{Q} e^{-E_n/k_BT} \left\{-\frac{E_n}{k_BT} - \ln Q\right\}\right] = S, \quad (1.5)$$

тогда как давление P и средняя энергия U определяются выражениями

$$P = \sum_n \left(-P_n \frac{\partial E_n}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad (1.6)$$

$$U = \frac{1}{Q} \sum_n E_n e^{-E_n/k_BT}. \quad (1.7)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{k_BT^2} \sum_n e^{-E_n/k_BT},$$

и используя соотношения $S = -\partial F/\partial T$; $U = F + TS$, находим

$$U = \frac{k_BT^2}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial (1/T)}\frac{F}{T}, \quad (1.8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} - T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V. \quad (1.9)$$

Чтобы получить более ясное представление о физическом смысле давления, рассмотрим другое возможное определение. Гамильтониан системы зависит от объема, т. е. $H = H(V)$. В качестве оператора давления можно взять $\hat{P} = -\partial H/\partial V$; тогда

$$P = \frac{1}{Q} \sum_i \langle i | \hat{P} | i \rangle e^{-E_i/k_BT}.$$

Новое определение эквивалентно предыдущему, если

$$\left\langle i \left| \frac{\partial H}{\partial V} \right| i \right\rangle = \frac{\partial E_i}{\partial V}.$$

Кроме того, имеем

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = \lim_{V' \to V} \frac{E_{i'}(V') - E_i(V)}{V' - V} = \lim_{V' \to V} \frac{\langle i' | H' | i' \rangle - \langle i | H | i \rangle}{V' - V},$$

где $|i'\rangle$ — собственный вектор оператора $H' = H(V')$, соответствующий собственному вектору $|i\rangle$ оператора H. Поскольку $H' = H + (H' - H)$, можно использовать теорию возмущений, считая $H' - H \approx 0$; тогда имеем в первом порядке $\langle i' | H' | i' \rangle \approx \langle i | H | i \rangle + \langle i | H' - H | i \rangle$. Таким образом,

$$\frac{\partial E_i}{\partial V} = \lim_{V' \to V} \frac{\langle i | H' - H | i \rangle}{V' - V} = \left\langle i \left| \frac{\partial H}{\partial V} \right| i \right\rangle,$$

и оба определения давления оказываются эквивалентными.

Поскольку H может являться функцией не только объема, но и формы системы, наше определение давления должно учитывать, как именно изменяется объем. Вообще говоря, для любого параметра α можно определить обобщенную силу соотношением

$$\mathcal{F}_\alpha = \frac{1}{Q}\sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial \alpha}\right) e^{-E_i(\alpha)/k_B T},$$

причем

$$\frac{\partial E_i}{\partial \alpha} = \left\langle i \left| \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right| i \right\rangle.$$

Возможно и третье определение давления:

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}(V,\ S).$$

Его эквивалентность двум предыдущим легко установить, используя соотношение $U = F + TS$.

Уравнение $S = -(\partial F/\partial T)_V$ выполняется только в равновесии, когда определена величина F. При отклонении от равновесия энтропия S всегда возрастает с течением времени[1]. Чтобы показать это, заметим, что, согласно нестационарной теории возмущений

$$\frac{dP_m}{dt} = \sum_n \left(|V_{nm}|^2 P_n - |V_{mn}|^2 P_m\right),$$

где $|V_{nm}|^2$ — отнесенная к единице времени вероятность перехода системы из состояния n в состояние m, причем $|V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$. Тогда

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_i \left(\frac{dP_i}{dt} + \ln P_i \frac{dP_i}{dt}\right) = -k_B \sum_i \frac{dP_i}{dt} \ln P_i,$$

так как

$$\sum_i \frac{dP_i}{dt} = \frac{d}{dt}\sum_i P_i = \frac{dP}{dt} = 0.$$

Имеем, далее,

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{mn} |V_{nm}|^2 (P_n - P_m) \ln P_m =$$

$$= -\frac{k_B}{2} \sum_{mn} |V_{nm}|^2 (P_n - P_m)(\ln P_m - \ln P_n),$$

где каждое слагаемое в правой части отрицательно (знак $P_n - P_m$ противоположен знаку $\ln P_m - \ln P_n$); таким образом, $dS/dt > 0$.

[1] Более подробное обсуждение проблем, связанных со стремлением системы к равновесию, и других вопросов теории неравновесных процессов см., например, в [4, 5]. — *Прим. ред.*

Прежде чем переходить к вычислениям, заметим, что если система представляет собой набор нескольких независимых подсистем, причем $E_{\text{полн}}=E_n=\sum_i E_{n_i}$ (E_{n_i} — энергии подсистем), то

$$F=-k_BT\ln Q=-k_BT\ln\sum_n e^{-\beta E_n}=-k_BT\ln\sum_{n_1,\,n_2,\,\ldots} e^{-\beta\sum_i E_{n_i}}=$$

$$=-k_BT\ln\prod_i\left(\sum_{n_i}e^{-\beta E_{n_i}}\right)=-k_BT\sum_i\left[\ln\sum_{n_i}e^{-\beta E_{n_i}}\right]=\sum_i F_i.$$

Свободная энергия сложной системы равна сумме свободных энергий ее невзаимодействующих частей.

§ 2
Линейные гармонические осцилляторы

Рассмотрим систему гармонических осцилляторов, находящихся в тепловом равновесии. Чтобы найти статистическую сумму Q, свободную энергию F и среднюю энергию U этой системы, следует учесть, что осцилляторы не взаимодействуют друг с другом, но находятся в контакте с термостатом. Тогда, определив свободную энергию F_i для i-го осциллятора, имеем для M осцилляторов

$$F=\sum_{i=1}^{M}F_i.$$

Соответственно

$$Q_i=\sum_n e^{-E_n^i/k_BT}, \tag{1.10}$$

где, согласно квантовой механике,

$$E_n^i=\hbar\omega_i\left(n+\frac{1}{2}\right)\qquad(n=0,\,1,\,2,\,\ldots), \tag{1.11}$$

так что

$$Q_i=\sum_n e^{-\hbar\omega_i(n+1/2)/k_BT}=\frac{e^{-\hbar\omega_i/2k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega_i/k_BT}}, \tag{1.12}$$

$$\left[\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega_i/k_BT}}=1+e^{-\hbar\omega_i/k_BT}+e^{-2\hbar\omega_i/k_BT}+\ldots\right],$$

$$F_i=-k_BT\ln Q_i=\frac{\hbar\omega_i}{2}+k_BT\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/k_BT}\right). \tag{1.13}$$

Аналогично средняя энергия U_i, приходящаяся на каждый осциллятор в тепловом равновесии, равна

$$U_i = \frac{1}{Q_i}\sum_n E_n^i e^{-E_n^i/k_BT} = \frac{\partial}{\partial(1/T)}\frac{F_i}{T}, \tag{1.14}$$

так что

$$U_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i e^{-\hbar\omega_i/k_BT}}{1-e^{-\hbar\omega_i/k_BT}} = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}. \tag{1.15}$$

Тогда

$$\begin{aligned} F &= \sum_i F_i = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + k_BT\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_i/k_BT}\right)\right], \\ U &= \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}\right]. \end{aligned} \tag{1.16}$$

Принято определять среднее значение $\bar{n}_i$ чисел заполнения состояний n_i равенством

$$U_i = \left(\bar{n}_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i,$$

откуда

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}.$$

Возвращаясь к примеру, рассмотренному на стр. 10, мы видим, что для очень высоких температур (и значений U) величина

$$W \approx U_i \approx k_BT = \frac{1}{\beta}$$

действительно не зависит от U.

Заметим, что вклад от i-го осциллятора в F пренебрежимо мал, если $\hbar\omega_i \gg k_BT$ (это не относится к слагаемому $\hbar\omega_i/2$). При низких температурах высокочастотные моды колебаний „заморожены“ и не дают вклада в теплоемкость.

§ 3
Излучение абсолютно черного тела

В вопросе об излучении абсолютно черного тела примем следующую точку зрения. В полости, которая представляет собой модель абсолютно черного тела, имеется большое число типов колебаний (колебательных мод). Число этих мод в

расчете на единицу объема и единичный интервал частот определяются классическими соотношениями. Однако каждая мода в отдельности ведет себя как независимый квантовомеханический осциллятор, так что $E_n = n\hbar\omega$ (мы опускаем лишь слагаемое $\hbar\omega/2$).

Слагаемое $\hbar\omega/2$ приводит к появлению бесконечной энергии при наличии бесконечно большого числа мод; чтобы избавиться от этой трудности, введем гамильтониан

$$H_i = \frac{1}{2}(P_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) - \frac{\hbar\omega_i}{2}.$$

В этих предположениях нетрудно получить выражение для энергии, приходящейся на единицу объема и единичный интервал частот (или волновых чисел); найдем сначала соответствующее число мод.

Представим себе гигантский ящик с линейными размерами a, b, c и наложим требование, чтобы на стенках ящика выполнялись периодические граничные условия. Тогда $1/\lambda_x$ представляет собой число волн на единицу длины в направлении оси x, а a/λ_x — полное число волн в ящике в направлении оси x. В силу требования периодичности граничных условий отношение $a/\lambda_x = n_x$ представляет собой целое число.

Пусть $k_x = 2\pi/\lambda_x$; тогда

$$\frac{ak_x}{2\pi} = n_x$$

и аналогично

$$\frac{bk_y}{2\pi} = n_y, \qquad \frac{ck_z}{2\pi} = n_z,$$

$$\frac{adk_x}{2\pi} = dn_x, \qquad \frac{bdk_y}{2\pi} = dn_y, \qquad \frac{cdk_z}{2\pi} = dn_z,$$

$$d^3n = dn_x\, dn_y\, dn_z = abc\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = abc\,\frac{dk_x\, dk_y\, dk_z}{(2\pi)^3}.$$

Для каждого значения k возможны две различные поляризации. Таким образом, число мод с волновым вектором, лежащим в интервале между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$, в расчете на единицу объема определяется соотношением

$$\frac{2d^3n}{(abc)} = 2\,\frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

Учтем теперь, что $\omega = kc$, где c — скорость света, и число мод столь велико, что можно перейти от суммы к интегралу. Имеем тогда

$$\frac{F}{V} = k_B T \iiint \ln\left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}\right]\right)\frac{2d^3k}{(2\pi)^3}. \qquad (1.17)$$

(Напомним, что член $\hbar\omega/2$ опущен.) Далее, из соображений симметрии получаем

$$\frac{F}{V}=2k_BT\int\ln\left(1-\exp\left[-\frac{\hbar\omega(k)}{k_BT}\right]\right)\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3},$$
$$\frac{U}{V}=2\int\frac{\hbar\omega(k)\exp\left[-\hbar\omega(k)/k_BT\right]}{1-\exp\left[-\hbar\omega(k)/k_BT\right]}\frac{4\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3}. \qquad (1.18)$$

Обозначим $x=\hbar\omega/k_BT=\hbar kc/k_BT$; тогда

$$\frac{U}{V}=\frac{8\pi}{(2\pi)^3}\frac{(k_BT)^4}{\hbar^3c^3}\int_0^\infty\frac{e^{-x}}{1-e^{-x}}x^3dx=\frac{\pi^2(k_BT)^4}{15\hbar^3c^3}=\sigma T^4,$$
$$\sigma=\frac{\pi^2k_B^4}{15\hbar^3c^3}. \qquad (1.19)$$

Полученные результаты можно записать в более привычной форме, заменяя $\hbar\omega$ на $h\nu$.

Число мод в расчете на единицу объема в интервале от $\mathbf{k}$ до $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$ равно

$$2\,\frac{4\pi k^2dk}{(2\pi)^3}=\frac{k^2dk}{\pi^2}=\frac{8\pi\nu^2\,d\nu}{c^3},$$

так как $k=2\pi\nu/c$. Средняя энергия осциллятора с частотой ν равна $h\nu/(e^{h\nu/k_BT}-1)$; тогда энергия, приходящаяся на единицу объема для мод в интервале от ν до $\nu+d\nu$, равна

$$U_\nu\,d\nu=\frac{dU}{V}=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu\,d\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1}. \qquad (1.20)$$

Эта формула совпадает с (1.18) и представляет собой *закон излучения Планка.*

Соответственно формула

$$\int U_\nu d\nu=\sigma T^4$$

представляет собой *закон Стефана—Больцмана.*

Для очень высоких T ($k_BT\gg h\nu$) имеем

$$U_\nu\,d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu\,d\nu}{1+(h\nu/k_BT)-1}=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_BT\,d\nu; \qquad (1.21)$$

эта формула представляет собой *закон Рэлея—Джинса.* Обозначая $F^*=F/V$ и $U^*=U/V$, получаем для теплоемкости газа фотонов, находящихся в равновесии с полостью,

$$C_V=\frac{dU^*}{dT}=4\sigma T^3.$$

Если осциллятор (или колебательная мода) возбужден до N-го уровня, так что $E=\hbar\omega_iN$, то говорят, что имеется

N фотонов с энергией $\hbar\omega_i$. Тем самым фотоны определяются как степень возбуждения моды, поэтому их перестановку нельзя рассматривать как новое состояние; иными словами, фотоны неразличимы. Этот факт, на котором основана квантовая статистика, будет использован в дальнейшем.

§ 4
Колебания в твердом теле

Поставим задачу найти теплоемкость твердого тела. При этом мы получим важные результаты, которые окажутся полезными во многих других случаях; в первую очередь это вычисление нормальных колебаний (нормальных колебательных мод) кристалла.

Программа наших действий такова:

1. Будем рассматривать твердое тело как кристаллическую решетку атомов, каждый из которых подобен гармоническому осциллятору; разумеется, эти осцилляторы связаны между собой.
2. Найдем нормальные колебания системы. Их число равно числу степеней свободы кристалла, именно $3(AN)$, где (AN) — число атомов в кристалле. Нормальные моды ведут себя как независимые квантовые осцилляторы.
3. Вычислим свободную энергию F, зная нормальные моды.
4. Зная F, найдем C_V и любую другую термодинамическую величину, представляющую интерес. В частности, нетрудно найти энергию системы U, откуда в дальнейшем мы непосредственно и получим C_V.

Система обозначений. Рассмотрим кристалл с A атомами в элементарной ячейке. Предположим для удобства, что элементарная ячейка представляет собой прямоугольный параллелепипед с линейными размерами a, b, c вдоль трех взаимно перпендикулярных осей x, y, z. Пусть начало координат находится в „центре“ ячейки; поставим в соответствие этой ячейке тройку чисел (0, 0, 0). Ячейка, располагающаяся на оси x справа от рассмотренной, будет обозначаться (1, 0, 0) и т. д. Таким образом, любая ячейка может быть обозначена вектором $\mathbf{N}=n_x\mathbf{a}+n_y\mathbf{b}+n_z\mathbf{c}$, где $\mathbf{a}=a\mathbf{i}$, $\mathbf{b}=b\mathbf{j}$, $\mathbf{c}=c\mathbf{k}$. Если на каждую ячейку приходится A атомов, понадобится $3A$ дополнительных координат для указания местоположения каждого из них; обозначим через α одну из соответствующих $3A$ координат.

Обозначим через $Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}$ отклонение координаты α в N-й ячейке от равновесного значения (массу атома m будем в дальнейшем

считать равной единице или включим ее в Z); величина $Z_{\alpha,\,\mathbf{N}+\mathbf{M}}$ характеризует такое же отклонение в ячейке, близкой к ячейке $\mathbf{N}$.

Если, например, в элементарной ячейке имеются два атома A_1 и A_2, то смещение атома A_1 в направлении оси x обозначается через $Z_{1,\mathbf{N}}$, атома A_2 (в той же ячейке)—через $Z_{2,\mathbf{N}}$, а атома A_1 в одной из смежных ячеек—через $Z_{1,\,\mathbf{N}+\mathbf{l}}$, где $\mathbf{l}=(1,\,0,\,0)$, или $(0,\,1,\,0)$, или $(0,\,0,\,1)$.

Нормальные колебания (моды). Кинетическая и потенциальная энергия определяются соответственно выражениями

$$T=\frac{1}{2}\sum_{\substack{\text{по частицам}\\ \text{и направлениям}}}\dot{Z}^2_{\alpha,\,\mathbf{N}}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\,\mathbf{N}}\dot{Z}^2_{\alpha,\,\mathbf{N}}, \tag{1.22}$$

$$V=V(0)+\sum_{\alpha,\,\mathbf{N}}\left(\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}}\right)_{Z=0}Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}+ \\ +\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\,\beta,\,\mathbf{N},\,\mathbf{M}}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}\partial Z_{\beta,\,\mathbf{N}+\mathbf{M}}}\right)_{Z=0}Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}Z_{\beta,\,\mathbf{N}+\mathbf{M}}+\ldots. \tag{1.23}$$

Предположим, что электроны в кристалле всегда успевают следовать за конфигурацией, отвечающей минимальной энергии (даже в том случае, когда атомы кристалла колеблются [1]). В этой конфигурации действующая на ядро результирующая сила равна нулю, если смещение $Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}$ равно нулю, т. е.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}}\right)_{Z=0}=0.$$

Аддитивная константа $V(0)$ не повлияет на наши результаты, так что ее можно без ущерба опустить. Обозначим

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}\partial Z_{\beta,\,\mathbf{N}+\mathbf{M}}}\right)_{Z=0}=C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta},$$

причем $C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta}=C^{-\mathbf{M}}_{\beta\alpha}$, так что величины $C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta}$ зависят лишь от относительного расположения ячеек двух атомов (но не от их абсолютных положений). Пренебрегая высшими членами разложения, запишем потенциальную энергию в виде

$$V=\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\,\beta,\,\mathbf{N},\,\mathbf{M}}C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta}Z_{\alpha,\,\mathbf{N}}Z_{\beta,\,\mathbf{N}+\mathbf{M}}. \tag{1.24}$$

При низких температурах отбрасывание членов высших порядков представляется достаточно оправданным, так как расстояние между атомами имеет порядок 1Å, а амплитуды коле-

[1] Соответствующее приближение называют иногда адиабатическим.— *Прим. перев.*

баний при комнатной температуре имеют порядок 0,1Å. Однако не следует слишком удивляться, если эксперимент не подтвердит наши идеализированные представления. Вообще в подобных вопросах мы всегда должны сначала идеализировать задачу, а затем попытаться найти поправки, которые улучшат результат.

Чтобы обосновать процедуру, используемую далее для нахождения колебаний кристалла, рассмотрим классическую задачу о колебаниях связанных осцилляторов. Пусть гамильтониан имеет вид

$$H=\sum_i \frac{P_i'^2}{2M_i}+\sum_{ij}\frac{1}{2}C_{ij}'q_i'q_j',$$

где q_i' — координаты смещений из положений равновесия, $P_i'=M_i\dot{q}_i'$ — импульс, $C_{ij}'=C_{ji}'$ — константы. Для исключения постоянных величин M_i сделаем замену

$$q_i=q_i'\sqrt{M_i}\quad\text{и}\quad C_{ij}=\frac{C_{ij}'}{\sqrt{M_iM_j}},$$

$$P_i=\frac{\partial\mathscr{L}}{\partial\dot{q}_i}=\frac{1}{\sqrt{M_i}}P_i',$$

где $\mathscr{L}$ — лагранжиан системы. Тогда получаем

$$H=\sum_i\frac{P_i^2}{2}+\frac{1}{2}\sum_{ij}C_{ij}q_iq_j; \tag{1.25}$$

уравнения движения имеют вид

$$\dot{q}_i=\frac{\partial H}{\partial P_i}=P_i,\qquad \dot{P}_i=-\frac{\partial H}{\partial q_i}=-\sum_j C_{ij}q_j.$$

Разложим теперь движение системы на моды, каждая из которых имеет свою частоту; тогда полное движение системы можно представить в виде суммы отдельных мод. Пусть мода α имеет частоту ω_α, так что

$$q_i^{(\alpha)}=e^{-i\omega_\alpha t}a_i^{(\alpha)},$$

где $a_i^{(\alpha)}$ не зависит от времени. Тогда

$$\omega_\alpha^2 a_i^{(\alpha)}=\sum_j C_{ij}a_j^{(\alpha)}.$$

Классическая задача о колебаниях связанных осцилляторов свелась, таким образом, к задаче нахождения собственных значений и собственных векторов действительной симметричной матрицы $\|C_{ij}\|$. Для отыскания частот ω_α нужно решить уравнение

$$\mathrm{Det}\,\|C_{ij}-\omega^2\delta_{ij}\|=0; \tag{1.26}$$

после этого можно найти и собственные векторы $a_i^{(\alpha)}$. Последние могут быть выбраны так, что

$$\sum_i a_i^{(\alpha)} a_i^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}.$$

Общее решение для смещений q_i имеет вид

$$q_i = \sum_\alpha C_\alpha q_i^{(\alpha)},$$

где C_α — произвольные постоянные. Вводя $Q_\alpha = C_\alpha \exp(-i\omega_\alpha t)$, получаем $q_i = \sum_\alpha a_i^{(\alpha)} Q_\alpha$, откуда следует

$$\sum_i a_i^{(j)} q_i = \sum_{\alpha, i} a_i^{(j)} a_i^{(\alpha)} Q_\alpha = \sum_\alpha \delta_{\alpha j} Q_\alpha = Q_j.$$

Производя замену переменных $Q_j = \sum_i a_i^{(j)} q_i$, находим $H = \sum_\alpha H_\alpha$, где

$$H_\alpha = \frac{1}{2} P_\alpha^2 + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2.$$

Этому гамильтониану соответствуют решения $Q_\alpha = C_\alpha \exp(-i\omega_\alpha t)$.

Пусть теперь нам нужно решить квантовомеханическую задачу о связанных осцилляторах. Имеем опять

$$H = \sum_i \frac{P_i'^2}{2M_i} + \sum_{ij} C_{ij}' q_i' q_j',$$

где в этом случае

$$P_i' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i'}.$$

Производя ту же самую замену переменных, получаем

$$Q_\alpha = \sum_i a_i^{(\alpha)} q_i = \sum_i a_i^{(\alpha)} \sqrt{M_i} q_i',$$

$$H = \sum_\alpha H_\alpha,$$

где

$$H_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_\alpha^2} + \frac{1}{2} \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2.$$

Отсюда непосредственно следует, что собственными значениями исходного гамильтониана являются величины $E = \sum_\alpha (N_\alpha + {}^1/_2)\, \hbar\omega_\alpha$.

Искомое решение для квантовомеханической системы связанных осцилляторов становится травиальным, если решено уравнение

$$\mathrm{Det} \| C_{ij} - \omega^2 \delta_{ij} \| = \mathrm{Det} \left\| \frac{C_{ij}'}{\sqrt{M_i M_j}} - \omega\delta_{ij} \right\| = 0.$$

При наличии произвольного твердого тела с $^1/_3 \cdot 10^{23}$ атомами нам следует, очевидно, искать собственные значения $10^{23} \times 10^{23}$-матрицы. Однако, если твердое тело представляет собой кристалл, задача существенно упрощается. Классический гамильтониан для кристалла имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\ \mathbf{N}} \dot{Z}^2_{\alpha,\mathbf{N}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\ \beta,\ \mathbf{N},\ \mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{\alpha,\ \beta} Z_{\alpha,\mathbf{N}} Z_{\beta,\mathbf{N}+\mathbf{M}},$$

а соответствующее классическое уравнение движения (с учетом того, что $C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta} = C^{-\mathbf{M}}_{\beta\alpha}$) записывается следующим образом:

$$\ddot{Z}_{\alpha,\mathbf{N}} = -\sum_{\mathbf{M},\ \beta} C^{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta} Z_{\beta,\mathbf{N}+\mathbf{M}}.$$

Естественно предположить (для данной моды колебаний), что если одна из ячеек кристалла колеблется определенным образом, то и все остальные колеблются так же, но с различными фазами. Соответственно будем искать решение в виде

$$Z_{\alpha,\mathbf{N}} = a_\alpha(\mathbf{K})\, e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}},$$

где $\mathbf{K}$ выражает относительный сдвиг фаз между ячейками, так что множитель $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}$ описывает волновое движение.

Найдем теперь дисперсионное соотношение $\omega = \omega(\mathbf{K})$, решая уравнение

$$\omega^2 a_\alpha e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}} = \sum_{\mathbf{M},\ \beta} \left(C^{\mathbf{M}}_{\alpha,\beta} a_\beta e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}}\right) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}.$$

Положим

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}},$$

причем матрица $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ эрмитова (см. ниже стр. 27). Тогда $\omega^2 a_\alpha = \sum_\beta \gamma_{\alpha\beta} a_\beta$, и мы должны решить характеристическое уравнение для $3A \times 3A$-матрицы:

$$\mathrm{Det} \,\|\, \gamma_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \,\| = 0. \tag{1.27}$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\omega^{(r)}(\mathbf{K}) \equiv \omega^{(r)}_{\mathbf{K}},$$

где r пробегает значения от 1 до $3A$. Соответствующая мода описывается выражением

$$Z^{(r)}_{\alpha,\ \mathbf{N}}(\mathbf{K}) = a^{(r)}_\alpha(\mathbf{K})\, e^{-i\omega^{(r)}(\mathbf{K})t} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}},$$

где

$$\sum_\alpha a^r_\alpha a^{*r'}_\alpha = \delta_{rr'}.$$

Тогда получаем следующее выражение, описывающее общее движение:

$$Z_{\alpha,\mathbf{N}} = \sum_{\mathbf{K},r} \frac{C_r(\mathbf{K})}{\sqrt{\eta}}\, a_\alpha^r(\mathbf{K})\, e^{-i\omega^{(r)}(\mathbf{K})\,t}\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}},$$

где $C_r(\mathbf{K})/\sqrt{\eta}$ — произвольные постоянные, η — полное число элементарных ячеек. (Множитель $1/\sqrt{\eta}$ введен с целью более изящной записи дальнейших формул, однако без него можно и обойтись.)

Пусть величина $Q_r(\mathbf{K}) = C_r(\mathbf{K}) \exp[-i\omega^{(r)}(\mathbf{K})\,t]$ описывает данную моду колебаний; тогда

$$Z_{\alpha,\mathbf{N}} = \sum_{\mathbf{K},\,r} Q_r(\mathbf{K})\, a_\alpha^r(\mathbf{K})\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}} \frac{1}{\sqrt{\eta}}, \tag{1.28}$$

так что

$$Q_r(\mathbf{K}) \sim \sum_{\alpha,\,\mathbf{N}} Z_{\alpha,\mathbf{N}}\, a_\alpha^{*r}(\mathbf{K})\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}, \tag{1.29}$$

и гамильтониан системы принимает вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\,\mathbf{N}} \left[\dot{Z}^2_{\alpha,\,\mathbf{N}} + \sum_{\beta,\,\mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta} Z_{\alpha,\mathbf{N}} Z_{\beta,\,\mathbf{N}+\mathbf{M}}\right] =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{K},\,r} \left[|\dot{Q}_r(\mathbf{K})|^2 + \omega^{(r)\,2}(\mathbf{K})\,|Q_r(\mathbf{K})|^2\right], \tag{1.30}$$

$$\omega^{(r)\,2}(\mathbf{K}) = [\omega^{(r)}(\mathbf{K})]^2.$$

Если рассматривать $Q_r(\mathbf{K})$ и комплексно сопряженную величину как независимые переменные, то те же уравнения движения можно получить с помощью гамильтониана

$$H = \sum_{\mathbf{K},\,r} \left[|\dot{Q}_r(\mathbf{K})|^2 + \omega^{(r)\,2}(\mathbf{K})\,|Q_r(\mathbf{K})|^2\right]. \tag{1.31}$$

§ 5
Теплоемкость кристалла

Для нахождения свободной энергии F следует произвести суммирование по всем возможным модам. Для одной моды $F = k_B T \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}/k_B T)]$. Значения $\mathbf{K}$ пробегают квазинепрерывный спектр, и для каждого $\mathbf{K}$ имеются 3 A частот $\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}$. Пусть кристалл имеет объем V; кроме того, будем считать, что наложены периодические граничные условия, тогда в интервале

между $\mathbf{K}$ и $\mathbf{K}+d\mathbf{K}$ имеется примерно $Vd^3\mathbf{K}/(2\pi)^3$ мод с данным значением p. Таким образом,

$$\frac{F}{V}=k_BT\int_{\mathbf{K}}\sum_p\frac{\hbar\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}}{2}+k_BT\ln\left[1+e^{-\hbar\omega_{\mathbf{K}}^{(p)}/k_BT}\right]\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}. \qquad (1.32)$$

Здесь $d^3\mathbf{K}=dK_x\,dK_y\,dK_z$, а $\int\limits_{\mathbf{K}}$ служит сокращенным обозначением для тройного интеграла

$$\int\limits_{-\pi/a}^{\pi/a}\int\limits_{-\pi/b}^{\pi/b}\int\limits_{-\pi/c}^{\pi/c}.$$

Выбор в качестве пределов интегрирования $-\pi/a$ и π/a обусловлен следующим условием. Вектор $\mathbf{K}$ входит в показатель экспоненты $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}$, так что

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}=e^{iK_xn_xa}e^{iK_yn_yb}e^{iK_zn_zc},$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа. При этом

$$e^{iK_xn_xa}=e^{i(K_x+2\pi/a)n_xa}=e^{iK_xn_xa}e^{2\pi i}$$

и выход $\mathbf{K}$ за указанные пределы не приводит к появлению каких-либо новых мод.

Покажем теперь, что теплоемкость кристалла, найденная этим методом, согласуется с экспериментом: именно, при высоких температурах $C_V=3R$, а при низких теплоемкость C_V стремится к нулю пропорционально T^3.

Нам будет удобнее работать с U, чем с F. Заметим прежде всего, что в спектре существует максимальная частота ω_M. Разность фаз колебаний двух смежных атомов не может превосходить 180°, так что минимальная длина волны должна быть порядка удвоенного расстояния между атомами (обозначим его $2a$). Отсюда находим, что $K_{\text{макс}}=K_M\approx 2\pi/2a$ и $\omega_M=\omega^{(p)}(K_M)$.

Рассмотрим сначала высокотемпературный предел. При $k_BT\gg\hbar\omega_M$ все возбужденные моды обладают примерно одной и той же энергией; точнее, если имеется N атомов, то

$$U=\sum_i\frac{\hbar\omega_i}{2}+\sum_i\frac{\hbar\omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/k_BT)-1}\approx\frac{\hbar}{2}\sum_i\omega_i+\sum_i k_BT=$$
$$=U_0+3Nk_BT=U_0+3RT \qquad (1.33)$$

(где N — число Авогадро). Отсюда получаем $C_V=3R$ для больших T; заметим, что при этом мы могли вообще опустить энергию нулевых колебаний U_0.

Для очень малых значений $T\,(k_BT \ll \hbar\omega_M)$ поведение C_V также можно приближенно определить. Опуская слагаемое U_0, видим, что вклад высокочастотных мод в U мал, так как

$$\frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_BT)-1} \approx 0,$$

если $\hbar\omega \gg k_BT$. Мы знаем также, что при $\mathbf{K}=0$ существуют три моды с нулевой частотой, которые соответствуют сдвигу (трансляции) кристалла как целого. Для малых значений $\mathbf{K}$ должно быть три моды с очень низкими частотами. Для изучения их зависимости от $\mathbf{K}$ рассмотрим $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K})$ в пределе малых $\mathbf{K}$. Поскольку

$$\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{\alpha,\,\beta}\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}},$$

где $C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta}$ — действительные числа, имеем

$$\gamma^*_{\beta\alpha}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{\beta,\,\alpha}\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}} = \sum_{\mathbf{M}} C^{-\mathbf{M}}_{\beta,\,\alpha}\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}} = \gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}).$$

Аналогично для действительных $\mathbf{K}$ имеем $\gamma^*_{\beta\alpha}(\mathbf{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\mathbf{K})$, так что $\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) = \gamma_{\beta\alpha}(-\mathbf{K})$ и

$$f(\omega, \mathbf{K}) = \mathrm{Det}\,\|\,\gamma_{\alpha\beta}(\mathbf{K}) - \omega^2\delta_{\alpha\beta}\,\| = \mathrm{Det}\,\|\,\gamma_{\beta\alpha}(\mathbf{K}) - \omega^2\delta_{\beta\alpha}\| =$$
$$= \mathrm{Det}\,\|\,\gamma_{\alpha\beta}(-\mathbf{K}) - \omega^2\delta_{\alpha\beta}\,\| = f(\omega^2, -\mathbf{K}).$$

Далее, поскольку f является четной функцией $\mathbf{K}$, имеем

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{K}}(\omega^2, 0) = 0.$$

Ввиду того что характеристическое уравнение должно иметь решение $\omega = 0$ при $K = 0$, значение $f(0, 0) = 0$. Характеристическое уравнение принимает вид

$$\omega^2 \frac{\partial f}{\partial \omega^2} - \frac{1}{2!}\sum_{i,\,j} K_iK_j \left(\frac{\partial^2 f}{\partial K_i \partial K_j}\right)_0 + \text{Члены высших порядков} = 0,$$

так что при малых ω и $|\mathbf{K}|$ имеем

$$\omega = |\mathbf{K}| \left[\frac{\cos\alpha_i \cos\alpha_j (\partial^2 f/\partial K_i\, \partial K_j)_0}{2\partial f/\partial\omega^2}\right]^{1/2},$$

где $\cos\alpha_i$ — направляющие косинусы вектора $\mathbf{K}$.

Иными словами, $\omega = |\mathbf{K}|\,v$, где v — скорость звука, которая может зависеть от направления $\mathbf{K}$, если не все величины $(\partial^2 f/\partial K_i\, \partial K_j)_0$ равны друг другу. При достаточно малых частотах v не зависит от частоты; в этом состоит *приближение Дебая.*

Для удобства будем считать в дальнейшем, что все три скорости звука совпадают, так что $\omega = v_0 K$. Тогда

$$U = \sum_i \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_BT} - 1} \right] =$$

$$= \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} + 3 \int_0^{K_M} \frac{\hbar\omega(K)}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK, \quad K = \frac{\omega}{v_0}.$$

Множитель 3, стоящий перед интегралом, учитывает, что для каждого K существуют три низкочастотных колебания. Имеем далее

$$U = U_0 + \frac{3\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_M} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1} d\omega, \quad \text{где} \quad \omega_M = v_0 K_{\text{макс}}. \quad (1.34)$$

Найти значения $K_{\text{макс}}$ можно, приравняв полное число мод его точному значению, равному $3AN$, где AN — полное число атомов в кристалле:

$$3AN = \int_0^{K_{\text{макс}}} \frac{3Vd^3K}{(2\pi)^3} = \int_0^{K_{\text{макс}}} \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi K^2 dK = \frac{K_M^3 V}{2\pi^2};$$

тогда

$$K_M = (6\pi^2\rho)^{1/3},$$

где ρ — число атомов в единице объема. Положим

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_BT} = \frac{\Theta}{T}, \qquad \omega = \frac{k_BTx}{\hbar},$$

$$\omega^3 d\omega = \frac{k_B^3 T^3 x^3}{\hbar^3} \frac{k_BT\,dx}{\hbar}, \qquad \Theta = \frac{\hbar K v_0}{k_B}.$$

Тогда

$$\frac{U}{V} = \frac{U_0}{V} + \frac{3k_B^4 T^4}{2\pi^2\hbar^3 v_0^3} \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{U_0}{V} + AT^4; \quad (1.35)$$

здесь Θ — *температура Дебая*. Таким образом, теплоемкость C_V при низких температурах пропорциональна T^3:

$$C_V = 4AT^3, \quad (1.36)$$

где $A \to \pi^2 k_B^4/10\hbar^3 v_0^3$ при $T/\Theta \to 0$.

Убедиться в справедливости этой зависимости можно более наглядным образом, если предположить, что вклад в среднюю энергию тех мод, для которых $\hbar\omega_i > k_BT$, пренебрежимо мал,

тогда как вклады всех мод, для которых $\hbar\omega_i < k_BT$, одинаковы и равны k_BT.

Число мод с волновым числом, не превосходящим K, равно

$$3V\int_0^K \frac{4\pi k^2}{(2\pi)^3}\,dk = \frac{K^3V}{2\pi^2}.$$

При низких температурах величина $K=\omega/v_0$; следовательно, число мод n, частота которых не превосходит ω_c, равно $\omega_c^3V/2\pi^2v_0^3$. Учитывая, что $\hbar\omega_c = k_BT$, или $\omega_c = k_BT/\hbar$, имеем

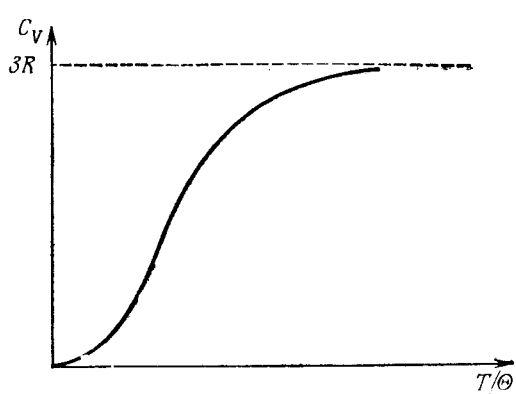
$$n = \frac{k_B^3T^3V}{2\pi^2v_0^3\hbar^3}.$$

Зависимость энергии от температуры дается формулой

$$\frac{U}{V} = \frac{k_B^3T^3}{2\pi^2\hbar^3v_0^3}(k_BT) = \frac{k_B^4T^4}{2\pi^2\hbar^3v_0^3},$$

так что теплоемкость C_V пропорциональна T^3 (численный множитель, разумеется, неверен).

Если мода с частотой ω_i возбуждена на n-й уровень и ее энергия $E_i = \hbar\omega_i(n+{}^1/_2)$, то говорят, что в кристалле имеется n фононов с частотой ω_i и энергией $\hbar\omega_i$.



ФИГ. 1.4.

Теплоемкость твердого тела.

На фиг. 1.4 изображена общая форма зависимости теплоемкости твердого тела от температуры.

Пример. Пусть элементарная ячейка является кубической и содержит один атом (фиг. 1.5). Каждый атом ведет себя как гармонический осциллятор с коэффициентами упругости k_1 (между ближайшими соседями) и k_2 (между соседями, следующими за

ближайшими). Этот случай достаточно прост, так что мы можем упростить систему обозначений ($\alpha = 1, 2, 3$), а именно положить

$$Z_{1,\mathbf{N}} = X_{\mathbf{N}}, \qquad Z_{2,\mathbf{N}} = Y_{\mathbf{N}}, \qquad Z_{3,\mathbf{N}} = Z_{\mathbf{N}}.$$

Чтобы найти три собственные частоты, связанные с каждым $\mathbf{K}$, следует сначала определить $C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta}$ и $\gamma_{\alpha\beta}$. Используя комплексные координаты, имеем

$$\tilde{V} = \sum_{\alpha,\,\beta} V_{\alpha\beta},$$

где

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{N},\,\mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{\alpha\beta} Z^{*}_{\alpha,\mathbf{N}} Z_{\beta,\mathbf{N}+\mathbf{M}}. \tag{1.37}$$

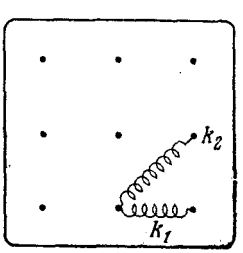
Например,

$$V_{11} = \sum_{\mathbf{N},\,\mathbf{M}} C^{\mathbf{M}}_{11} X^{*}_{\mathbf{N}} X_{\mathbf{N}+\mathbf{M}}. \tag{1.37'}$$

Если обозначить смещение атома $\mathbf{N}$ из положения равновесия через $\mathbf{X}_{\mathbf{N}}$, то потенциальная энергия за счет деформации „пружины“, соединяющей атомы $\mathbf{N}$ и $\mathbf{M}$, равна

$$\frac{1}{2} K_{\mathbf{M}} \left[(\mathbf{X}_{\mathbf{N}} - \mathbf{X}_{\mathbf{N}+\mathbf{M}}) \cdot \frac{\mathbf{M}}{|\mathbf{M}|} \right]^2,$$

причем $K_{\mathbf{M}} = k_1$, если атом $\mathbf{N}+\mathbf{M}$ является ближайшим первым соседом атома $\mathbf{N}$, и $K_{\mathbf{M}} = k_2$, если он является соседом, следующим за ближайшим.



ФИГ. 1.5.

Кубическая решетка с одним атомом на элементарную ячейку.

Для получения полной потенциальной энергии следует просуммировать по всем $\mathbf{N}$ и $\mathbf{M}$ и затем разделить результат пополам, чтобы не учитывать каждую связь („пружину“) дважды. Однако при использовании комплексных координат следует умножить V на два для получения правильных уравнений движения:

$$\tilde{V} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{N},\,\mathbf{M}} K_{\mathbf{M}} \left| (\mathbf{X}_{\mathbf{N}} - \mathbf{X}_{\mathbf{N}+\mathbf{M}}) \cdot \frac{\mathbf{M}}{|\mathbf{M}|} \right|^2, \tag{1.38}$$

$$V_{11}=\frac{1}{2}\sum_{N,\,M}K_M\left(\frac{M_X}{|M|}\right)^2(X_N^*-X_{N+M}^*)(X_N-X_{N+M})=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{N,\,M}K_M\left(\frac{M_X}{|M|}\right)^2\left[(X_N^*X_N+X_{N+M}^*X_{N+M})-\right.$$

$$\left.-(X_N^*X_{N+M}+X_{N+M}^*X_N)\right]=$$

$$=\sum_{N,\,M}K_M\left(\frac{M_X}{|M|}\right)^2\left[X_N^*X_N-X_N^*X_{N+M}\right]. \qquad (1.38')$$

Сопоставляя выражения (1.37′) и (1.38′), мы видим, что

$$C_{11}^0=\sum_M K_M\left(\frac{M_X}{|M|}\right)^2, \qquad C_{11}^{M\neq 0}=-K_M\left(\frac{M_X}{|M|}\right)^2. \qquad (1.39)$$

Здесь величина $(M_X/|M|)^2$ равна 1 при $M=(\pm 1,\ 0,\ 0)$ и $^1/_2$ при $M=(\pm 1,\ \pm 1,\ 0)$ или $M=(\pm 1,\ 0,\ \pm 1)$; во всех остальных случаях эта величина равна нулю. Таким образом,

$$C_{11}^0=2k_1+4k_2; \qquad C_{11}^{\pm(1,\,0,\,0)}=-k_1 \text{ и т. д.},$$

и все $C_{\alpha,\beta}^M$ могут быть найдены аналогично. После этого можно вычислить

$$\gamma_{\alpha\beta}(K)=\sum_M C_{\alpha\beta}^M\left[e^{iK\cdot M}\right]$$

и затем решить уравнение $\mathrm{Det}\,\|\gamma_{\alpha\beta}-\omega^2\delta_{\alpha\beta}\|=0$. Для каждого K мы получим три корня, так что в результате будет найдено $3N$ значений собственных частот $\omega^{(p)}(K)$.

§ 6
Эффект Мёссбауэра

Если свободное возбужденное ядро переходит в основное состояние, излучая фотон, то энергия фотона меньше энергии возбуждения из-за того, что ядро испытывает отдачу. Однако, если возбужденное ядро находится в кристалле, существует конечная вероятность того, что оно излучит фотон с энергией, в точности равной энергии возбуждения. Иными словами, существует отличная от нуля вероятность того, что состояние кристалла после излучения в точности совпадает с начальным состоянием. Аналогично существует конечная вероятность того, что состояние кристалла не изменится в результате поглощения фотона. Это явление носит название *эффекта Мёссбауэра*; его

можно объяснить, рассматривая колебательные моды кристалла. Пусть, например, температура равна абсолютному нулю. Тогда перед излучением фотона кристалл должен находиться в основном колебательном состоянии. Найдем вероятность того, что кристалл будет находиться в том же (основном) состоянии и после излучения.

Пусть $\mathbf{R}$ определяет положение возбужденного атома, а $\mathbf{P}$ — импульс излученного фотона. Примем без доказательства, что амплитуда вероятности обнаружить кристалл в заданном конечном (final) состоянии $\langle \text{fin}|$ равна

$$a = \langle \text{fin} | \, A e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \, | \text{in} \rangle,$$

где $|\text{in}\rangle$ означает начальное (initial) состояние кристалла.

Кроме того, будем рассматривать лишь колебательные состояния кристалла и пренебрежем всеми эффектами, связанными с изменением состояния ядра.

Пусть фотон излучается атомом M, среднее положение которого дается вектором $\mathbf{R}_{0,M}$, а смещение из него — вектором $\mathbf{Z}_M$:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{0,M} + \mathbf{Z}_M.$$

Если совместить начало координат со средним положением возбужденного атома, то имеем $\mathbf{R}_{0,M} = 0$.

Основное состояние одномерного гармонического осциллятора описывается волновой функцией

$$\psi = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\omega (Q^2/2\hbar)},$$

где Q — расстояние, измеренное в системе единиц, в которой $m = 1$ (m — масса осциллятора). Волновая функция кристалла в основном состоянии равна произведению волновых функций каждой моды колебаний:

$$\psi_{\text{крист}} = \prod_{\mathbf{K}, r} \left(\frac{\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[\frac{-\omega^{(r)}(\mathbf{K}) \, | \, Q_r^2(\mathbf{K}) \, |}{2\hbar}\right].$$

Нам нужно вычислить величину

$$f = C \left| \iiint \psi^*_{\text{крист}} \, e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{Z}_M/\hbar} \psi_{\text{крист}} \right|^2, \qquad (1.40)$$

где f — вероятность того, что кристалл останется в основном состоянии, C — константа, не зависящая от $\mathbf{P}$. При $\mathbf{P} \to 0$ величина f должна стремиться к единице. Именно, с помощью этого условия может быть определена константа C, даже если полученное выражение для f первоначально не содержит правильного множителя. [В дальнейшем мы не будем выписывать явно множители A и $(\omega/\pi\hbar)^{1/4}$.]

Пусть $Z_{\alpha,\text{м}} = Z_{\alpha,0}$ — смещение ядра, излучающего фотон; примем для простоты, что импульс фотона направлен по оси α. Тогда нам следует вычислить величину

$$f^{1/2} \sim \iiint \left(\prod \exp \left[\frac{-\omega^{(r)}(\mathbf{K})\, Q_r^2(\mathbf{K})}{2\hbar} \right] \right) \times$$
$$\times \left(\exp \left[\frac{iPZ_{\alpha,0}}{\hbar} \right] \right) \left(\prod \exp \left[\frac{-\omega^{(r')}(\mathbf{K}')\, Q_{r'}^2(\mathbf{K}')}{2\hbar} \right] \right).$$

Учитывая, что

$$Z_{\alpha,0} = \sum_{\mathbf{K},r} Q_r(\mathbf{K})\, a_\alpha^r(\mathbf{K}) \frac{1}{\sqrt{\eta}},$$

имеем

$$f^{1/2} \sim \prod_{\mathbf{K},r} \left\{ \int \exp \left[\frac{-\omega^{(r)}(\mathbf{K}) \mid Q_r^2(\mathbf{K}) \mid}{\hbar} \right] \times \right.$$
$$\left. \times \exp \left[i \left(\frac{P}{\hbar \sqrt{\eta}} \right) Q_r(\mathbf{K})\, a_\alpha^r(\mathbf{K}) \right] dQ_r(\mathbf{K}) \right\} \sim$$
$$\sim \prod_{\mathbf{K},r} \exp \left[\frac{-P^2 \mid a_\alpha^r(\mathbf{K}) \mid^2}{4\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})\,\eta} \right] = \exp \left[-\sum_{\mathbf{K},r} \frac{P^2 \mid a_\alpha^r(\mathbf{K}) \mid^2}{4\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})\,\eta} \right].$$

Заметим, что

$$\langle (Z_{\alpha,\text{N}})^2 \rangle = \left\langle \sum_{\substack{\mathbf{K},r \\ \mathbf{K}',r'}} a_\alpha^{(r)} [a_\alpha^{(r')}]^* Q_r(\mathbf{K})\, Q_{r'}^*(\mathbf{K}')\, e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\cdot \text{N}} \frac{1}{\eta} \right\rangle =$$
$$= \sum_{\mathbf{K},r} \mid a_\alpha^r(\mathbf{K}) \mid^2 \langle Q_r^2(\mathbf{K}) \rangle \frac{1}{\eta} = \sum_{\mathbf{K},r} \frac{\hbar \mid a_\alpha^r(\mathbf{K}) \mid^2}{2\eta\omega^{(r)}(\mathbf{K})}.$$

Тогда можно записать

$$f \sim \exp \left[-\left(\frac{P^2}{\hbar^2} \right) \langle Z_{\alpha,\text{м}}^2 \rangle \right],$$

и далее, учитывая, что $f = 1$ при $P = 0$, имеем окончательно

$$f = \exp \left[-\left(\frac{P^2}{\hbar^2} \right) \langle Z_{\alpha,\text{м}}^2 \rangle \right]. \qquad (1.41)$$

Можно найти выражение для f и при конечных температурах. Для этого следует вычислить величины

$$f_i = |\langle i \mid e^{iPZ_{\alpha,0}/\hbar} \mid i \rangle|^2,$$

где i — индекс состояния кристалла; тогда

$$f = \frac{1}{Q} \sum_i f_i e^{-E_i/k_B T};$$

$$f_i e^{-E_i/k_B T} = \prod_{\mathbf{K},r} \left| \langle n \mid \exp \left[\frac{iP}{\hbar \sqrt{\eta}} Q_r(\mathbf{K})\, a_\alpha^r(\mathbf{K}) \right] \mid n \rangle \right|^2 \times$$
$$\times \exp \left[\frac{-(n+1/2)\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{k_B T} \right],$$

где $|n\rangle$ обозначает n-е состояние одномерного гармонического осциллятора с частотой $\omega^{(r)}(\mathbf{K})$. Поскольку η—очень большая величина, можно записать

$$f_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \prod_{\mathbf{K},r} \left| 1 - \frac{1}{2!}\frac{P^2}{\eta\hbar^2} \langle Q_r^2(\mathbf{K})\rangle_n |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 + \ldots \right|^2 \times$$

$$\times \exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega^r(\mathbf{K})}{k_B T}\right] \approx$$

$$\approx \prod_{\mathbf{K},r} \left| 1 - \frac{1}{2}\frac{P^2(2n+1)\hbar}{2\omega^{(r)}(\mathbf{K})\eta\hbar^2} |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 \right|^2 \exp\left[-\frac{(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{2k_B T}\right],$$

$$f \sim \sum \prod \left[1 - \frac{P^2(2n+1)}{2\omega^{(r)}(\mathbf{K})\eta\hbar} |a_\alpha^{(r)}(\mathbf{K})|^2\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)\hbar\omega^{(r)}(\mathbf{K})}{2k_B T}\right] =$$

$$= \prod_{\mathbf{K},r} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \frac{P^2(2n+1)}{2\omega\eta\hbar} |a_\alpha^r|^2\right] \exp\left[-\frac{(2n+1)\hbar\omega}{2k_B T}\right] \sim$$

$$\sim \prod_{\mathbf{K},r} \left[1 - \frac{P^2}{2\omega\eta\hbar} |a_\alpha^r|^2 \frac{1+e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1-e^{-\hbar\omega/k_B T}}\right] \approx$$

$$\approx -\sum_{\mathbf{K},r} \left[\frac{P^2}{2\omega\eta\hbar} |a_\alpha^r(\mathbf{K})|^2 \frac{1+e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1-e^{-\hbar\omega/k_B T}}\right].$$

В результате, как и ранее, получаем[1)]

$$f = \exp\left[-\frac{P^2}{\hbar^2}\langle Z_{\alpha,\,\mathrm{м}}^2\rangle\right].$$

§ 7

Квантовая статистика систем многих частиц

Рассмотрим систему из N тождественных частиц и предположим, что между ними отсутствует взаимодействие. Две любые конфигурации, отличающиеся только перестановкой двух или более тождественных частиц, считаются одинаковыми состояниями. Таким образом, состояние системы определяется указанием числа частиц n_a с энергией ε_a.

[1)] Читателям, которых интересуют физические следствия из формулы (1.41) для вероятности эффекта Мёссбауэра, рекомендуем вступительную статью Ю. Кагана в сборнике [6]. — *Прим. ред.*

Задача состоит в вычислении статистической суммы Q с дополнительным условием $\sum n_a = \text{const}$. При этом разрешены следующие значения чисел n_a:

а) $n_a = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$ (статистика Бозе—Эйнштейна),

б) $n_a = 0, 1$ (статистика Ферми—Дирака).

Статистика Бозе—Эйнштейна применяется для частиц с целым спином (например, для He^4), а статистика Ферми—Дирака — для частиц с полуцелым спином (например, электронов). В случае бозе-частиц данное состояние может быть занято любым числом частиц, тогда как в случае ферми-частиц в каждом состоянии может находиться не более одной частицы (принцип Паули).

Состояние системы описывается набором чисел n_a, которые могут принимать только значения, разрешенные типом статистики и ограниченные условием $\sum_a n_a = N$; тогда

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left(-\beta \sum_a n_a \varepsilon_a\right). \tag{1.42}$$

При отсутствии ограничения на число частиц можно было бы написать

$$Q = \prod_a \left(\sum_{n_a} e^{-\beta n_a \varepsilon_a}\right); \tag{1.43}$$

тогда в случае статистики Бозе—Эйнштейна мы имели бы

$$Q = \prod_a \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_a}}\right),$$

а в случае статистики Ферми—Дирака

$$Q = \prod_a (1 + e^{-\beta\varepsilon_a}).$$

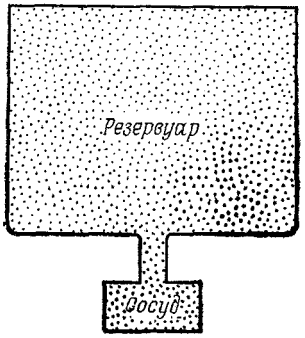
К сожалению, выражение (1.43) несправедливо ввиду наличия дополнительного условия $\sum_a n_a = N = \text{const}$, которое делает задачу нахождения Q значительно более трудной. Оказывается, однако, что эту трудность можно обойти, если рассматривать систему частиц, находящихся в сосуде, соединенном с большим резервуаром частиц (фиг. 1.6), и предполагать, что частицы могут переходить из сосуда в резервуар и обратно[1].

Предположим далее, что статистическая механика всей системы такова, как если бы для перевода частицы из сосуда в резервуар ей следовало бы сообщить энергию μ. Например, для случая электронов в металле величина μ представляет

[1] Рассмотрение такой системы означает переход от канонического ансамбля Гиббса к большому каноническому ансамблю Гиббса.— *Прим. ред.*

собой работу выхода; соответствующую энергию можно сообщить электронам с помощью внешнего источника напряжения. Вообще говоря, с ростом μ возрастает среднее значение $\langle N\rangle$ частиц в сосуде. Если удастся найти зависимость $\langle N\rangle$ от μ, то в принципе всегда можно подобрать μ так, чтобы в сосуде находилось любое желаемое число частиц.

При данном значении μ уровни энергии частицы в сосуде становятся равными $\varepsilon_a-\mu$ вместо ε_a.



ФИГ. 1.6.

Система частиц, находящихся в ящике, соединенном с большим резервуаром.

Применим к системе в сосуде основной принцип статистической механики, согласно которому вероятность того, что газ обладает энергией $E=\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)$, пропорциональна $e^{-\beta E}$. Тогда

$$Q^{(\mu)}=\sum_{n_1,\,n_2,\,\ldots}\exp\{-\beta[\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)]\}. \tag{1.44}$$

Здесь на суммирование не налагается никаких ограничений. Покажем теперь, каким образом число N определяет величину μ и как термодинамические величины зависят от $Q^{(\mu)}$ или $g\equiv-(1/\beta)\ln Q^{(\mu)}$. Имеем

$$e^{-\beta g}=Q^{(\mu)}=\sum_{n_1,\,n_2,\,\ldots}\exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)\right]\right\}. \tag{1.45}$$

Пусть $N=\sum_a n_a$; тогда

$$\frac{\partial Q^{(\mu)}}{\partial\mu}=\sum\beta\left(\sum_a n_a\right)\exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)\right]\right\}=$$
$$=\sum\beta N\exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)\right]\right\}. \tag{1.46}$$

Однако, по определению,

$$\langle N\rangle=\frac{1}{Q^{(\mu)}}\sum N\exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a-\mu)\right]\right\}, \tag{1.47}$$

так что

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta Q^{(\mu)}}\frac{\partial Q^{(\mu)}}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\ln Q^{(\mu)} = -\frac{\partial g}{\partial \mu}.$$

Последнее уравнение дает искомую зависимость $\langle N\rangle = \langle N(\mu)\rangle$; обращая ее, находим μ как функцию $\langle N\rangle$.

Задача. Функция $f(\mu) = \sum_v \{[\exp\beta(\varepsilon_v - \mu)] - 1\}^{-1}$ во многих точках обращается в плюс (или минус) бесконечность, так что уравнение $f(\mu) = N$ имеет много решений. Что позволяет нам все же говорить о единственном значении химического потенциала для бозонов?

Аналогично пусть $\langle n_a\rangle$ является средним значением n_a при данном значении μ (или $\langle N\rangle$); тогда $\langle n_a\rangle = \partial g/\partial f_a$ и $\langle N\rangle = \sum_a \langle n_a\rangle$.

При вычислении вероятности состояний мы считали, что система ведет себя так, как если бы она обладала энергией $E = \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)$. При этом величина μ была введена только для того, чтобы обеспечить весовой множитель, учитывающий различные вероятности для различных значений числа частиц в системе. Однако при вычислении других характеристик системы, например давления P, мы не рассматриваем μ как часть энергии системы; так, имеем

$$U = \frac{1}{Q}\sum_{n_1, n_2, \ldots}\left(\sum_a n_a\varepsilon_a\right)\exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right\} = \frac{\partial \beta g}{\partial \beta} + \mu\langle N\rangle, \tag{1.48}$$

$$P = \frac{1}{Q}\sum_{n_1, n_2, \ldots}\left(-\frac{\partial}{\partial V}\sum_a n_a\varepsilon_a\right)\exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right\}.$$

Величину μ можно считать независимой переменной или функцией V и $\langle N\rangle$. В первом случае $g = g(V, \mu)$, и мы получаем

$$P = -\left.\frac{\partial g}{\partial V}\right|_{\mu = \text{const}}.$$

Если же считать μ и g функциями V и $\langle N\rangle$, так что $g = g[V, \mu(V, \langle N\rangle)]$, то, как легко показать,

$$-\left.\frac{\partial g}{\partial V}\right|_{\langle N\rangle = \text{const}} = P + \langle N\rangle\frac{\partial \mu}{\partial V},$$

а также

$$\frac{\partial g}{\partial N}\Big|_V = -\langle N\rangle \frac{\partial \mu}{\partial \langle N\rangle}\Big|_V.$$

Аналогично если $F = F(V, \langle N\rangle) = g[V, \mu(V, \langle N\rangle)] + \langle N\rangle \mu(V, \langle N\rangle)$, то для давления P и энтропии S соответственно имеем

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{\langle N\rangle = \text{const}}, \qquad \mu = \frac{\partial F}{\partial \langle N\rangle}\Big|_{V=\text{const}},$$

$$S = -k_B \sum_{n_1, n_2, \ldots} P_{n_1, n_2, \ldots} \ln P_{n_1, n_2, \ldots},$$

где

$$P_{n_1, n_2, \ldots} = \frac{1}{Q^{(\mu)}} \exp\left[-\beta \sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right].$$

Нетрудно показать, что

$$S = -\frac{\partial g}{\partial T}\Big|_{\mu, V=\text{const}}.$$

Таким образом, имеем

$$g = -\frac{1}{\beta} \ln Q^{(\mu)} = -\frac{1}{\beta} \ln \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right\}, \tag{1.49}$$

$$\langle n_a\rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a}, \tag{1.50}$$

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \sum_a \langle n_a\rangle, \tag{1.51}$$

$$U = \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \ldots} \left(\sum_a n_a \varepsilon_a\right) \exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right\} = \frac{\partial \beta g}{\partial \beta} + \mu\langle N\rangle, \tag{1.52}$$

$$P = \frac{1}{Q} \sum_{n_1, n_2, \ldots} \left(-\frac{\partial}{\partial V}\sum_a n_a \varepsilon_a\right) \exp\left\{-\beta\left[\sum_a n_a(\varepsilon_a - \mu)\right]\right\} = -\frac{\partial g}{\partial V}\Big|_\mu, \tag{1.53}$$

$$S = -\frac{\partial g}{\partial T}\Big|_{\mu, V}. \tag{1.54}$$

Вскоре мы сможем найти g для идеального бозе-газа, а затем и для идеального ферми-газа. Однако сначала вычислим некоторые интегралы.

§ 8
Вычисление интегралов

Нам вскоре понадобятся интегралы вида $\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}dx$ и $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-ax^2}\,dx$. Поэтому сделаем краткий перерыв и займемся их вычислением. Имеем:

$$\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx\right]^2 = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}dy = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy =$$

$$= \int\limits_{0}^{2\pi}\int\limits_{0}^{\infty} e^{-r^2}\,r\,dr\,d\theta =$$

$$= -\frac{1}{2}\int\limits_{0}^{2\pi}\int\limits_{0}^{\infty} e^{-r^2}\,(-2r\,dr)\,d\theta = \left[\sqrt{\pi}\right]^2, \qquad (1.55)$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\pi}, \qquad (1.56)$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{\sqrt{a}}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} \quad (y = \sqrt{a}x), \qquad (1.57)$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-ax^2}\,dx = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{da}e^{-ax^2}\,dx =$$

$$= -\frac{d}{da}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = -\frac{d}{da}\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} = \frac{1}{2}a^{-3/2}\sqrt{\pi}, \qquad (1.58)$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^3e^{-ax^2}\,dx = 0 \quad (x^3 \text{ — нечетная функция}), \qquad (1.59)$$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^4e^{-ax^2}\,dx = \frac{d^2}{da^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-ax^2}\,dx = \frac{3}{4}a^{-5/2}\sqrt{\pi} \qquad (1.60)$$

и т. д.

§ 9
Идеальный газ Бозе—Эйнштейна

В соответствии с (1.45) имеем

$$e^{-\beta g}=\sum_{n_1,\,n_2,\,\ldots}\exp\{-\beta\,[n_1(\varepsilon_1-\mu)+n_2(\varepsilon_2-\mu)+\ldots]\}=$$
$$=\sum_{n_1}\exp\,[-\beta n_1(\varepsilon_1-\mu)]\sum_{n_2}\exp\,[-\beta n_2(\varepsilon_2-\mu)]\ldots. \quad (1.61)$$

В случае газа Бозе—Эйнштейна с $n_a=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ получаем

$$\sum_{n_i}e^{-\beta n_i(\varepsilon_i-\mu)}=\frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}}, \quad (1.62)$$

$$e^{-\beta g}=\prod_i\frac{1}{1-e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}}, \quad (1.63)$$

$$g=\frac{1}{\beta}\sum_i\ln\left(1-e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\right). \quad (1.64)$$

Рассмотрим частицу, находящуюся в ящике и не взаимодействующую с другими частицами. Число мод в ящике, у которых импульс заключен в трехмерной области d^3p, равно $s\,(d^3k/(2\pi)^3)\,V$, где V—объем, а s—число возможных спиновых состояний [например, для спина 1 и отличной от нуля массы покоя $s=3$, тогда как для спина 1 и массы покоя, равной нулю (фотон), $s=2$]. Энергия частицы равна

$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{\hbar^2k^2}{2m};$$

мы аппроксимировали дискретный набор мод непрерывным спектром (что справедливо, строго говоря, только для случая совершенно свободной частицы). Тогда сумму при вычислении g можно заменить интегралом

$$g=s\frac{1}{\beta}\int\ln\left(1-e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}\right)\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}V, \quad (1.65)$$

$$\rho=\frac{\langle N\rangle}{V}=-\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial\mu}=s\int\frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1-e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.66)$$

Для упрощения расчетов положим $\alpha = e^{\beta\mu}$ и $x^2 = \beta p^2/2m$; тогда $p^2 = 2mx^2/\beta$, а $dp = (2m/\beta)^{1/2}\,dx$. Имеем

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\,d^3p \to \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{x^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} dx,$$

$$\rho = s\int_0^\infty \frac{e^{-x^2}\alpha}{1-e^{-x^2}\alpha}\left[\frac{x^2}{2\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\right]dx =$$

$$= s\frac{1}{4\pi^2\hbar^3}\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}\left[\int x^2\,(\alpha e^{-x^2}\,dx + \alpha^2 e^{-2x^2}\,dx + \ldots)\right] =$$

$$= s\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2^{3/2}} + \frac{\alpha^3}{3^{3/2}} + \ldots\right); \qquad (1.67)$$

мы использовали здесь значение интеграла (1.58). Полагая

$$\zeta_r(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha^n}{n^r},$$

имеем окончательно

$$\rho = s\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta_{3/2}(\alpha). \qquad (1.68)$$

Таким образом, при заданном ρ мы можем (в принципе) определить $\alpha = e^{\beta\mu}$, решая уравнение

$$\zeta_{3/2}(\alpha) = \frac{1}{s}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\right)^{3/2}\frac{\rho}{T^{3/2}}.$$

Для полной энергии системы имеем

$$U = \frac{\partial(\beta g)}{\partial\beta} + \mu\langle N\rangle =$$

$$= s\int\frac{(e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu})\,p^2/2m}{1-e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\,V\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} =$$

$$= s\,\frac{3}{2}\,k_BT\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}V\zeta_{5/2}(\alpha). \qquad (1.69)$$

При очень малых значениях ρ или высоких T (или и том и другом условии одновременно) отношение $\rho/T^{3/2}$ очень мало; тогда мала соответственно и величина $\zeta_{3/2}(\alpha)$ и, следовательно, мала сама величина α. В этом случае $\zeta_{3/2}(\alpha) \approx \alpha$, $\zeta_{5/2}(\alpha) \approx \alpha$, так что

$$\frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)} \approx 1$$

и $U/V \approx {}^3/_2 k_BT\rho$. Это условие соответствует, таким образом, классическому пределу.

Рассмотрим теперь противоположный предел. При понижении температуры T и при фиксированном значении ρ величина $\zeta_{3/2}(\alpha)$ возрастает, и α приближается к единице; если $\alpha > 1$, то ζ-функция расходится. Для $\alpha = 1$ имеем

$$\zeta_{3/2}(1) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \ldots = 2{,}612,$$

$$\zeta_{5/2}(1) = 1 + \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} + \ldots = 1{,}341.$$

Температура T_c, при которой $\alpha = 1$, называется *критической температурой* для конденсации Бозе—Эйнштейна. При этой температуре

$$\frac{\langle N\rangle}{V} = \rho = s\left(\frac{mk_BT_c}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot 2{,}612, \tag{1.70}$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}\left(\frac{\rho/s}{2{,}612}\right)^{2/3}. \tag{1.71}$$

Возникает вопрос: почему наше рассмотрение теряет применимость при $T = T_c$? Ответ на него заключается в том, что при столь низких температурах ($T < T_c$) сумму в (1.64) нельзя заменять интегралом, как это сделано в (1.65).

Возвращаясь к исходным выражениям для g и $\langle N\rangle$ (до замены суммирования интегрированием), напомним, что

$$g = \frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}e^{\beta\mu}\right) = \frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}\alpha\right),$$

$$N = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = \sum_i \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}\alpha}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i}\alpha} = \sum_i \frac{1}{\alpha^{-1}e^{-\beta\varepsilon_i} - 1} = \sum_i \frac{1}{e^{-\beta\mu}e^{\beta\varepsilon_i} - 1}.$$

При малых α величина $e^{-\beta\mu}$ велика; слагаемые с низшими значениями ε_i не дают большого вклада в сумму, и ее можно заменить интегралом. В том случае, когда величина $e^{-\beta\mu}$ мала, эта замена некорректна, так как несколько низших дискретных уровней вносят важный вклад в сумму. Тогда

$$\langle n_a\rangle = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon_a} = \frac{1}{\left(e^{-\beta\mu}e^{\beta\varepsilon_a}\right) - 1},$$

и, поскольку $\langle n_a\rangle$ — положительная величина, разность $(\varepsilon_a - \mu)$ должна быть также положительной. Чтобы величина $\langle N\rangle$ была больше, чем при $T = T_c$, разность $(\varepsilon_a - \mu)$ должна быть не только положительной, но и очень малой, так как тогда слагаемые с низкими энергиями будут давать заметный вклад в $\langle N\rangle$. Предполагая, что основное состояние не имеет случайного вырожде-

ния (т. е. $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_1$), можно сделать вывод, что для достаточно низких температур

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} - 1} \ll \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} - 1} = \langle n_0 \rangle.$$

Не теряя общности, можно выбрать значение ε_0 за начало отсчета энергии.

Тогда из формулы

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

имеем

$$\mu = -k_B T \ln\left(1 + \frac{1}{\langle n_0 \rangle}\right),$$

откуда при больших $\langle n_0 \rangle$ получаем

$$\mu \approx -\frac{k_B T}{\langle n_0 \rangle}.$$

При низких температурах значение μ очень близко к нулю, так что для состояний с энергиями, превышающими ε_0, можно пренебречь величиной μ. Сумму для $\langle N - n_0 \rangle$ можно аппроксимировать интегралом

$$N_{\text{возб}} = \langle N - n_0 \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \approx sV \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{p^2/2mk_BT} - 1} =$$

$$= 2{,}612 \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} sV = \langle N \rangle \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}.$$

Нетрудно видеть, что, согласно нашему определению критической температуры, при $T < T_c$ в основном состоянии должна находиться заметная доля общего числа частиц:

$$\langle n_0 \rangle = \langle N \rangle - N_{\text{возб}} = \langle N \rangle \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right].$$

При $T < T_c$ полная энергия равна

$$U = \frac{3}{2} k_B T s \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V \zeta_{5/2}(1) =$$

$$= \frac{3}{2} k_B T N_{\text{возб}} \frac{\zeta_{5/2}(1)}{\zeta_{3/2}(1)} = \frac{3}{2} k_B T N_{\text{возб}} (0{,}5134) =$$

$$= \frac{3}{2} k_B T (0{,}5134) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \langle N \rangle. \qquad (1.72)$$

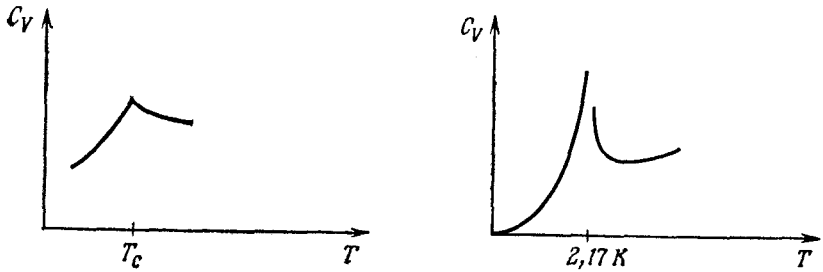
Тогда теплоемкость $C_V = \partial U / \partial T$ пропорциональна $T^{3/2}$ при достаточно низких температурах.

При $T > T_c$ имеем $\langle N \rangle = (mk_BT/2\pi\hbar^2)^{3/2} \zeta_{3/2}(\alpha)\, sV$; используя определение T_c, имеем также $\zeta_{3/2}(\alpha) = 2{,}612\,(T_c/T)^{3/2}$. Это урав-

нение определяет α как функцию $\langle N\rangle$ и T, так что

$$U=\frac{3}{2}k_BT\langle N\rangle\frac{\zeta_{5/2}(\alpha)}{\zeta_{3/2}(\alpha)}. \tag{1.73}$$

Поведение теплоемкости газа Бозе—Эйнштейна вблизи T_c весьма напоминает поведение теплоемкости жидкого гелия вблизи так называемой λ-точки (фиг. 1.7); вычисление скачка величины



ФИГ. 1.7.
Поведение газа Бозе—Эйнштейна вблизи T_c (слева) и жидкого гелия вблизи λ-точки (справа).

$(\partial C_V/\partial T)_V$ в точке перехода см. в [1]. При данном ρ критическая температура T_c и λ-точка очень близки друг другу (λ-точка лежит при нескольких градусах Кельвина). Из-за наличия сил взаимодействия между частицами жидкий гелий, безусловно, нельзя считать идеальным бозе-газом, однако, по-видимому, явление λ-перехода, хотя бы частично, объясняется бозе-конденсацией.

Более точно поведение теплоемкости жидкого гелия вблизи λ-точки описывается эмпирической формулой

$$C_V\approx\begin{cases}a+b\ln|T-T_\lambda|, & T<T_\lambda,\\ a'+b\ln|T-T_\lambda|, & T>T_\lambda.\end{cases}$$

Объяснить это явление мы предоставляем читателю в качестве самостоятельного упражнения. Если вам это удастся, опубликуйте!

§ 10
Газ Ферми—Дирака

Для ферми-газа все рассуждения в точности повторяют рассуждения для бозе-газа вплоть до момента вычисления величины

$$e^{-\beta g}=\sum_{n_1}e^{-\beta n_1(\varepsilon_1-\mu)}\sum_{n_2}e^{-\beta n_2(\varepsilon_2-\mu)}\ldots. \tag{1.74}$$

Здесь $n_1=0,\ 1;\ n_2=0,\ 1$; то же и для других n_i. Таким образом,

$$e^{-\beta g}=\prod_i\left(1+e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\right), \tag{1.75}$$

$$g=-\frac{1}{\beta}\sum_i \ln\left(1+e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)}\right). \tag{1.76}$$

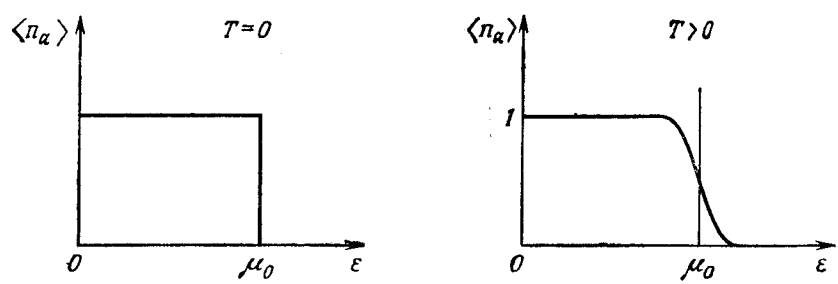
Здесь мы вновь можем перейти от сумм к интегралам, причем на этот раз отсутствует опасность того, что заметная доля частиц будет находиться на нижнем уровне (в основном состоянии). Рассмотрим газ электронов, так что $s=2$; тогда

$$g=-\left(\frac{1}{\beta}\right)\int \ln\left(1+e^{-\beta(p^2/2m-\mu)}\right)\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}V, \tag{1.77}$$

$$\rho=\frac{\langle N\rangle}{V}=-\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial\mu}=\int\frac{e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}{1+e^{-\beta p^2/2m}e^{\beta\mu}}\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{1.78}$$

$$\langle n_a\rangle=\frac{\partial g}{\partial\varepsilon_a}=\frac{e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)}}{1+e^{-\beta(\varepsilon_a-\mu)}}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)}+1}. \tag{1.79}$$

Кривые для $\langle n_a\rangle$ при $T=0$ и произвольных $T>0$ показаны на фиг. 1.8. Мы видим, что при нулевой температуре $\langle n_a\rangle=1$, если $\varepsilon_a<\mu$, и $\langle n_a\rangle=0$, если $\varepsilon_a>\mu$. Пусть $\mu=\mu_0$ при $T=0$;

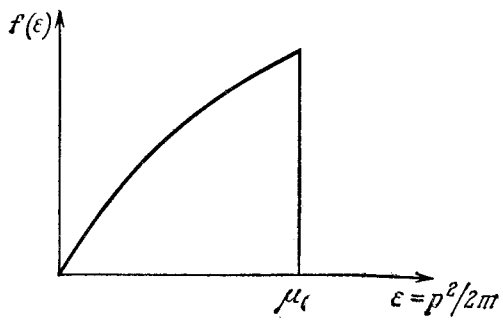


ФИГ. 1.8.
Заполнение состояний при $T=0$ и при $T>0$.

иными словами, при $T=0$ все состояния с энергиями, меньшими μ_0, заняты, а состояния с энергиями, превосходящими μ_0, свободны. Величина μ_0 называется *энергией Ферми*, а μ_0/k_B — *температурой Ферми*. При этом

$$\rho=\int_0^{p_0}2\left[\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\right]dp=2\left(\frac{4\pi p_0^3}{3}\right)\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{1.80}$$

где $\mu_0 = p_0^2/2m$. Как правило, $\mu_0 \gg k_B T$ для „разумных" значений μ_0 и T (например, для меди $\mu_0/k_B = 82\,000$ K)[1].



ФИГ. 1.9.

Зависимость плотности состояний от энергии.

Ввиду того, что

$$2\,\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi\,(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon,$$

плотность состояний (по шкале энергий) имеет вид

$$f(\varepsilon) = \frac{4\pi\,(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon};$$

эта функция изображена на фиг. 1.9. Далее

$$u \equiv \frac{U}{V} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial \beta g}{\partial \beta} + \mu N\right) = \int \left(\frac{p^2}{2m}\right) \frac{e^{-\beta\,(p^2/2m-\mu)}}{1+e^{-\beta\,(p^2/2m-\mu)}}\,\frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (1.81)$$

При $T = 0$

$$u(0) = \int_0^{p_0}\left(\frac{p^2}{2m}\right) 2\left(\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}\right) = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{1}{2m}\,2\left(\int_0^{p_0} p^4\,dp\right) =$$

$$= \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\,2\,\frac{1}{2m}\,\frac{1}{5}\,p_0^5, \qquad (1.82)$$

$$\frac{u(0)}{\rho} = \frac{\left[\dfrac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\left(\dfrac{1}{2m}\right)\dfrac{2}{5}\,p_0^5\right]}{\left[\dfrac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}\,\dfrac{2}{3}\,p_0^3\right]} = \frac{3}{5}\left(\frac{p_0^2}{2m}\right) = \frac{3}{5}\,\mu_0. \qquad (1.83)$$

Займемся теперь случаем конечных температур. Какова величина μ, теплоемкости и т. п. при $T \neq 0$? Имеем [см. (1.78) и

[1] Заметим, что для вещества, находящегося в сильно конденсированном состоянии (например, в нейтронной звезде), μ/k_B для нейтронной, протонной и электронной жидкостей имеет величину порядка $\sim 10^{10} - 10^{11}$ K, тогда как $T \sim 10^8$ K.

(1.81)]

$$\rho = \frac{\langle N\rangle}{V} = -\frac{1}{V}\frac{\partial g}{\partial \mu} = \int \frac{e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}}{1+e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}} \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3};$$

$$u = \int \frac{(p^2/2m)\, e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}}{1+e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu}} \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Для удобства выразим подынтегральные выражения через энергию ε:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}, \qquad \sqrt{2m\varepsilon} = p, \qquad dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\, d\varepsilon,$$

тогда d^3p переходит в

$$4\pi p^2\, dp = 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon,$$

так что

$$\rho = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon = a\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{1.84}$$

и

$$u = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon = a\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}, \tag{1.85}$$

где

$$a = \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

В обоих случаях следует вычислить интеграл вида

$$I = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1},$$

где $g(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$ для ρ и $g(\varepsilon) = a\varepsilon^{3/2}$ для u. Этот интеграл можно записать в виде

$$I = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} + \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1}.$$

Положим $x = \beta(\varepsilon-\mu)$ в первом слагаемом и $x = -\beta(\varepsilon-\mu)$ в третьем. Тогда

$$I = \int_0^\mu g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \int_0^\infty \frac{g(\mu+x/\beta)}{e^x+1}\frac{dx}{\beta} - \int_0^{\beta\mu} \frac{g(\mu-x/\beta)}{e^x+1}\frac{dx}{\beta}. \tag{1.86}$$

Для тех значений ρ и T, которые мы назвали „разумными“, можно, не делая большой ошибки, заменить $g(\mu \pm x/\beta)$ значением $g(\mu) \pm (x/\beta) g'(\mu)$, а интеграл $\int_0^{\beta\mu}$ — интегралом $\int_0^{\infty}$. Тогда имеем

$$I \approx \int_0^{\mu} g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{2}{\beta^2} g'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{x\, dx}{e^x + 1} = \int_0^{\mu} g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2 g'(\mu)}{6\beta^2}. \quad (1.87)$$

[Интеграл

$$\int_0^{\infty} \frac{x\, dx}{e^x + 1}$$

можно вычислить, разлагая $xe^{-x}/(1+e^{-x})$ в степенной ряд, затем интегрируя почленно и суммируя; значение интеграла равно $\pi^2/12$.] Итак,

$$I = \int_0^{\mu} g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 g'(\mu). \quad (1.88)$$

Вспоминая, что $g(\varepsilon) = a\sqrt{\varepsilon}$ для $I = \rho$ и $g(\varepsilon) = a\varepsilon^{3/2}$ для $I = u$, имеем

$$\rho = a \int_0^{\mu} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{a}{2\sqrt{\mu}} = \left(\frac{2a}{3}\right) \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{a}{2\sqrt{\mu}}. \quad (1.89)$$

Однако, согласно (1.80), имеем также $\rho = (2a/3)\mu_0^{3/2}$; таким образом,

$$\mu \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k_B^2 T^2}{\mu_0^2}\right), \quad (1.90)$$

$$\begin{aligned} u &\approx a \int_0^{\mu} \varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3a}{2} \sqrt{\mu} = \\ &= \frac{2}{5} a\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3a}{2} \sqrt{\mu} \approx \\ &\approx \frac{2}{5} a\mu_0^{5/2} - a\mu_0^{5/2} \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\mu_0^2} + \frac{a\pi^2}{4} (k_B T)^2 \sqrt{\mu_0} = \\ &= u_0 + \frac{a\pi^2}{6} \sqrt{\mu_0} (k_B T)^2 = u_0 + \gamma T^2, \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$\gamma = \frac{a\pi^2}{6} \sqrt{\mu_0}\, k_B^2, \qquad u = u_0 + \gamma T^2,$$

$$U = uV = U_0 + \gamma V T^2 = U_0 + \gamma' T^2, \qquad C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 2\gamma' T.$$

Для металла при низких температурах имеем

$$C_V = 2\gamma' T + \alpha T^3,$$

где первый член представляет собой вклад электронов, а второй — вклад колебаний решетки. При очень низких температурах член $\gamma' T$ доминирует, т. е. электронный газ дает заметный вклад в теплоемкость.

При высоких температурах для теплоемкости металла имеем $C_V = 2\gamma' T + 3R$; при этом часть теплоемкости, связанная с колебаниями решетки, постоянна, так что электронную часть теплоемкости вновь можно выделить.

Заметим, что при очень высоких температурах следует учитывать высшие члены в разложении $g(\varepsilon)$, так что электронная часть теплоемкости уже не будет пропорциональна T.

В том, что внутренняя энергия пропорциональна T^2, можно убедиться более простым путем, чем это сделано выше. При любой температуре ниже фермиевской почти все состояния с энергией ниже фермиевской заняты, тогда как почти все состояния с более высокой энергией пусты. Когда температура электронного газа повышается от нуля до T, средняя энергия, которую *можно* сообщить одному электрону, по порядку величины становится равной $k_B T$.

Кроме того, возбуждаются лишь те электроны, энергии которых отстоят от уровня Ферми на расстоянии порядка $k_B T$ (электронам с меньшей энергией некуда переходить — все состояния заняты). Число электронов, энергии которых лежат между μ_0 и $\mu_0 - k_B T$, равно

$$N = \int\limits_{\mu_0 - k_B T}^{\mu_0} a\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon.$$

При $\mu_0 \gg k_B T$ число N пропорционально $k_B T$, так что добавочная внутренняя энергия пропорциональна $(k_B T)\, k_B T = k_B^2 T^2$.

ЛИТЕРАТУРА [1]

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, М., 1964, § 9.
2*. *Крутков Ю.*, ДАН СССР, **1**, 3 (1933).
3*. *Шубин С.*, ДАН СССР, **1**, 301 (1935).
4*. *Зубарев Д. Н.*, Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.
5*. *Честер Дж.*, Теория необратимых процессов, М., 1966.
6*. Эффект Мессбауэра, сб. статей, ИЛ, 1962.

[1] Здесь и далее литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода. — *Прим. ред.*

2
Матрицы плотности

§ 1
Введение

Решая квантовомеханическую задачу, мы по существу делим Вселенную на две части: изучаемую систему и остальную часть Вселенной. Далее мы действуем так, как если бы интересующая нас система составляла всю Вселенную. Чтобы обосновать применение матриц плотности, рассмотрим, что происходит, когда мы включаем в рассмотрение остальную часть Вселенной.

Пусть переменная x описывает координаты системы, а переменная y — координаты остальной части Вселенной. Пусть $\varphi_i(x)$ представляет собой полный набор волновых функций. В наиболее общем виде волновая функция может быть записана так:

$$\psi(x, y) = \sum_i C_i(y)\,\varphi_i(x). \tag{2.1}$$

Перейдем теперь к обозначениям Дирака.

Пусть $|\varphi_i\rangle$ есть полный набор векторов в векторном пространстве, описывающем систему, а $|\theta_i\rangle$ — соответствующий набор для остальной части Вселенной:

$$\varphi_i(x) = \langle x|\varphi_i\rangle, \qquad \theta_i(y) = \langle y|\theta_i\rangle.$$

Тогда волновая функция в наиболее общем виде может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_{ij} C_{ij}\,|\varphi_i\rangle\,|\theta_j\rangle, \\ \psi(x, y) &= \langle y|\langle x|\psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij}\langle x|\varphi_i\rangle\langle y|\theta_j\rangle. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Выражение (2.1) можно получить, полагая

$$C_i(y) = \sum_j C_{ij} \langle y \mid \theta_j \rangle.$$

Пусть A — оператор, действующий только на систему, т. е. A не действует на функции $|\theta_j\rangle$. При действии A на произведения волновых функций (например, $|\psi\rangle$) мы считаем, что $A|a\rangle|b\rangle \equiv (A|a\rangle)|b\rangle$. В этом случае оператор A определяется не выражением

$$\sum_{ii'} A_{ii'} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_{i'}|,$$

а выражением

$$\sum_{ii'j} A_{ii'} |\varphi_i\rangle|\theta_j\rangle\langle\theta_j|\langle\varphi_{i'}|.$$

Тогда для среднего значения имеем

$$\langle A\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = \sum_{\substack{ij\\ i'j'}} C^*_{ij} C_{i'j'} \langle\theta_j|\langle\varphi_i|A|\varphi_{i'}\rangle|\theta_{i'}\rangle =$$

$$= \sum_{iji'} C^*_{ij} C_{i'j} \langle\varphi_i|A|\varphi_{i'}\rangle = \sum_{ii'} \langle\varphi_i|A|\varphi_{i'}\rangle \rho_{i'i}, \qquad (2.3)$$

где

$$\rho_{i'i} = \sum_j C^*_{ij} C_{i'j} \qquad (2.4)$$

представляет собой матрицу плотности. Определим оператор ρ так, что $\rho_{i'i} = \langle\varphi_{i'}|\rho|\varphi_i\rangle$, причем ρ действует только на переменные x, описывающие систему. Имеем

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \sum_i \Big\langle\varphi_i\Big|A\sum_{i'}\Big|\varphi_{i'}\Big\rangle\langle\varphi_{i'}|\rho|\varphi_i\rangle = \sum_i \langle\varphi_i|A\rho|\varphi_i\rangle = \mathrm{Sp}\,\rho A. \qquad (2.5)$$

Мы использовали здесь свойство полноты

$$\sum_{i'} |\varphi_{i'}\rangle\langle\varphi_{i'}| = 1.$$

Из выражения (2.4) следует, что ρ — эрмитов оператор. Следовательно, он может быть диагонализован, причем его собственные значения w_i действительны, а собственные векторы $|i\rangle$ образуют полный ортонормированный набор:

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i|. \qquad (2.6)$$

Полагая A равным единичному оператору, имеем

$$\sum_i w_i = \mathrm{Sp}\,\rho = \langle A\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1. \qquad (2.7)$$

Если положить A равным $|i'\rangle\langle i'|$, то получаем

$$w_{i'} = \mathrm{Sp}\,\rho A = \langle A\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle = \sum_j (\langle\psi|i'\rangle|\theta_j\rangle)(\langle\theta_j|\langle i'|\psi\rangle) = \sum_j |(\langle i'|\langle\theta_j|)|\psi\rangle|^2, \tag{2.8}$$

откуда

$$w_i \geqslant 0, \qquad \sum_i w_i = 1. \tag{2.9}$$

Рассмотрим теперь понятие матрицы плотности, не используя приведенные выше соображения. Прежде всего сформулируем основные положения квантовой механики.

Любая система описывается матрицей плотности ρ, где ρ имеет вид $\sum_i w_i |i\rangle\langle i|$, причем

1) векторы $|i\rangle$ образуют полный ортонормированный набор;
2) $w_i \geqslant 0$;
3) $\sum_i w_i = 1$;

4) среднее значение данного оператора A определяется следующим образом:

$$\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\,\rho A.$$

Заметим, что

$$\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\,\rho A = \sum_{i'} \langle i'|\rho A|i'\rangle = \sum_{i'i} w_i \langle i'|i\rangle\langle i|A|i'\rangle = \sum_i w_i \langle i|A|i\rangle. \tag{2.10}$$

Поскольку $\langle i|A|i\rangle$ представляет собой среднее значение оператора A по состояниям $|i\rangle$, из свойств 2, 3 и выражения (2.10) с очевидностью следует, что величины w_i можно интерпретировать как вероятности того, что система находится в состоянии i. Если все w_i, кроме одного, равны нулю, мы говорим, что система находится в *чистом состоянии*; в противном случае она находится в *смешанном состоянии*. Нетрудно показать, что необходимое и достаточное условие того, чтобы состояние было чистым, состоит в выполнении равенства $\rho = \rho^2$. Если система находится в чистом состоянии $|i_{\text{чист}}\rangle$, матрицу плотности можно представить в виде

$$\rho = |i_{\text{чист}}\rangle\langle i_{\text{чист}}|,$$
$$\rho_{ij} = \langle\varphi_i|\rho|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|i_{\text{чист}}\rangle\langle i_{\text{чист}}|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|i_{\text{чист}}\rangle(\langle\varphi_j|i_{\text{чист}}\rangle)^*. \tag{2.11}$$

В более общем случае

$$\rho_{ij} = \sum_k w_k \langle \varphi_i | k \rangle \langle \varphi_j | k \rangle^*. \tag{2.11a}$$

Если допустимо описывать систему в x-представлении, можно ввести определение

$$\rho(x', x) = \langle x' | \rho | x \rangle = \sum_i w_i \langle x' | i \rangle \langle i | x \rangle = \sum_i w_i i(x') i^*(x); \tag{2.12}$$

в частном случае чистого состояния $|i\rangle$ это выражение принимает вид

$$\rho(x', x) = i(x') i^*(x). \tag{2.13}$$

Соответственно в x-представлении

$$\langle A \rangle = \mathrm{Sp}\, \rho A = \int dx \langle x | \rho A | x \rangle,$$

Однако

$$\langle x | \rho A | x \rangle = \left\langle x \middle| \rho \left(\int dx' \middle| x' \right\rangle \left\langle x' \right| \right) A \middle| x \right\rangle =$$

$$= \int dx' \langle x | \rho | x' \rangle \langle x' | A | x \rangle = \int dx' \rho(x, x') A(x', x), \tag{2.14}$$

$$\langle A \rangle = \int dx\, dx' \rho(x, x') A(x', x).$$

Возвращаясь вновь к задаче о системе и остальной части Вселенной, нетрудно показать, что

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(x', y) A(x', x) \psi(x, y)\, dx\, dx'\, dy;$$

в этом случае, как легко видеть,

$$\rho(x, x') = \int \psi(x, y) \psi^*(x', y)\, dy. \tag{2.15}$$

Рассмотренный пример, в котором мы разделили Вселенную на две части, показывает, что чистых состояний недостаточно для описания квантовомеханической системы, являющейся лишь частью (подсистемой) Вселенной. Находится ли вся Вселенная в чистом состоянии — неизвестно. Чтобы сформулировать квантовую механику на более общем языке матриц плотности, удобно найти уравнение движения для ρ. Однако сначала в качестве простого примера применения матрицы плотности попытаемся описать поляризованный свет.

Рассмотрим пучок света, распространяющийся в направлении z. Введем следующие волновые функции:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{—волновая функция состояния поляризации вдоль оси } x;$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{—волновая функция состояния поляризации вдоль оси } y. \tag{2.16}$$

Любое чистое состояние может быть записано в виде линейной комбинации двух состояний (2.16):

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{2.17}$$

где

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

Используя (2.11), можно записать матрицу плотности для чистого состояния (2.17) в виде

$$\rho = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix}; \tag{2.18}$$

при этом мы считали, что

$$|\varphi_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |\varphi_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим теперь четыре чистых состояния и соответствующие им матрицы плотности.

Состояние поляризации вдоль оси x: пусть $a = 1$ и $b = 0$ в уравнении (2.17). Тогда из (2.18) имеем

$$\rho_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2.19}$$

Состояние поляризации вдоль оси y: пусть $a = 0$ и $b = 1$; тогда

$$\rho_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.20}$$

Состояние поляризации под углом 45°: пусть $a = 1/\sqrt{2}$ и $b = 1/\sqrt{2}$; тогда

$$\rho_{45^\circ} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.21}$$

Состояние поляризации под углом 135°: пусть $a = -1/\sqrt{2}$ и $b = 1/\sqrt{2}$; тогда

$$\rho_{135^\circ} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.22}$$

Четыре последних выражения для ρ относятся к чистым состояниям. Рассмотрим теперь следующие два смешанных состояния:

1. Смесь 50% состояний поляризации вдоль оси x и 50% состояний поляризации вдоль оси y. В соответствии с (2.11а) матрица плотности для этой смеси состояний равна

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_x + \frac{1}{2}\rho_y = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.23}$$

2. Смесь 50% состояний поляризации под углом 45° и 50% состояний поляризации под углом 135°. Матрица плотности для такой смеси имеет вид

$$\rho = \frac{1}{2}\rho_{45^\circ} + \frac{1}{2}\rho_{135^\circ} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \tag{2.24}$$

Таким образом, две указанные смеси состояний имеют одинаковые матрицы плотности и обнаруживают одинаковые физические свойства. Заметим, что данное чистое состояние (например, состояние поляризации вдоль оси x) определяет вектор состояния (волновую функцию) лишь с точностью до фазового множителя, тогда как матрица плотности определена однозначно.

§ 2
Дополнительные свойства матрицы плотности [1)]

Напомним, что статистический оператор (матрица плотности) может быть записан в виде

$$\rho = \sum_i w_i |i\rangle\langle i|, \tag{2.25}$$

если система с вероятностью w_i находится в состоянии $|i\rangle$. С течением времени возможные состояния системы также меняются, так что

$$\rho(t) = \sum_i w_i |i(t)\rangle\langle i(t)|. \tag{2.26}$$

Нетрудно найти, как изменяется во времени состояние $|i(t)\rangle$, так как состояние $|i(0)\rangle$ можно разложить по собственным функциям гамильтониана H, а изменение во времени последних известно. Пусть $H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$; тогда

$$|i(t)\rangle = \sum_n |E_n\rangle\langle E_n|i(0)\rangle, \tag{2.27}$$

[1)] Читателей, интересующихся применениями матрицы плотности, отсылаем к книгам [1—3] и обзорам [4, 5]. — *Прим. ред.*

откуда

$$|i(t)\rangle = \sum_n |E_n\rangle e^{-iE_n t} \langle E_n | i(0)\rangle$$

(для удобства мы используем систему единиц с $\hbar = 1$). Если определить операторную функцию $f(H)$ уравнением $f(H)|E_n\rangle = f(E_n)|E_n\rangle$, то можно записать

$$|i(t)\rangle = \sum_n e^{-iHt}|E_n\rangle\langle E_n|i(0)\rangle = e^{-iHt}|i(0)\rangle. \qquad (2.28)$$

Заметим, что, согласно нашему определению, если функцию $f(H)$ можно разложить в степенной ряд для любого собственного значения H, то таким же образом можно разложить функцию $f(E_n)$. Подставляя (2.28) в (2.26), получаем

$$\rho(t) = \sum_i w_i e^{-iHt}|i(0)\rangle\langle i(0)|e^{iHt} = e^{-iHt}\rho(0)e^{iHt}; \qquad (2.29)$$

дифференцируя обе части по времени, находим

$$\dot{\rho} = -i(H\rho - \rho H). \qquad (2.30)$$

Можно, правда, усомниться в том, допустимо ли рассматривать H как число при дифференцировании членов вида e^{-iHt}, однако эту процедуру можно обосновать, разлагая оператор e^{-iHt} в степенной ряд. С другой стороны, уравнение (2.30) можно получить из (2.29), дифференцируя матричный элемент $\langle E_n|\rho(t)|E_m\rangle$. Так или иначе уравнение (2.30) верно, и оно играет для матриц плотности такую же роль, какую уравнение Шредингера играет для волновых функций. Следует заметить, что оператор наблюдаемой физической величины в представлении Гейзенберга удовлетворяет уравнению

$$\dot{A} = +i(HA - AH), \qquad (2.31)$$

причем знаки правых частей уравнений (2.30) и (2.31) противоположны. (При необходимости можно ввести во все уравнения постоянную Планка, заменяя всюду оператор H на $H/\hbar$.) Из (2.29) имеем

$$\begin{aligned}\mathrm{Sp}\,\rho^n(t) &= \mathrm{Sp}\,[e^{-iHt}(\rho^n(0)e^{iHt})] = \mathrm{Sp}\,[(\rho^n(0)e^{iHt})e^{-iHt}] = \\ &= \mathrm{Sp}\,\rho^n(0), \end{aligned} \qquad (2.32)$$

где использовано свойство $\mathrm{Sp}\,AB = \mathrm{Sp}\,BA$. Таким образом, $\mathrm{Sp}\,\rho^n$ есть величина, постоянная во времени; следовательно, то же справедливо и для $\mathrm{Sp}\,f(\rho)$, где f — любая функция. Этот результат можно также получить, замечая, что

$$\rho^n = \sum_i w_i^n |i\rangle\langle i|;$$

Следовательно,

$$f(\rho) = \sum_i f(w_i) \,|\, i\rangle\langle i \,|\,. \tag{2.33}$$

Далее, $\mathrm{Sp}\, f(\rho) = \sum_i f(w_i)$, где w_i — постоянные величины, являющиеся собственными значениями ρ и потому не меняющиеся при унитарном преобразовании [например, вида (2.29)].

Можно определить „энтропию“ следующим образом:

$$„S“ = -\sum_i w_i \ln w_i. \tag{2.34}$$

Для чистого состояния „S“ $= 0$, тогда как для сильно смешанных состояний „энтропия“ принимает большие положительные значения. [„Энтропия“, определенная выражением (2.34), отличается от обычной тем, что она не возрастает, а остается постоянной во времени и поэтому взята в кавычки.]

Постараемся теперь несколько углубить наши знания о матрицах плотности. В обычной квантовой механике нетрудно определить такие величины, как среднее значение координаты и импульса, а также вероятность того, что система находится в данном состоянии.

1. Среднее значение координаты. Согласно (2.14), для любого оператора A

$$\langle A\rangle = \int dx\, dx'\, \rho(x,\ x')\, A(x',\ x).$$

В данном случае $A = x$, и

$$A(x',\ x) = \langle x' \,|\, A \,|\, x\rangle = x\langle x' \,|\, x\rangle = x\delta(x' - x), \tag{2.35}$$

так что

$$\langle x\rangle = \int dx\, x\rho(x,\ x). \tag{2.36}$$

2. Среднее значение импульса. Здесь следует положить $A = p$. Поскольку

$$\langle x \,|\, p \,|\, \psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle x \,|\, \psi\rangle,$$

имеем

$$A(x',\ x) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta(x' - x). \tag{2.37}$$

Интегрируя по частям и учитывая, что для любой функции f имеет место свойство

$$\int f(x)\frac{\partial}{\partial x}\delta(x' - x)\, dx = -\int \delta(x' - x)\frac{\partial}{\partial x} f(x)\, dx = -f'(x'),$$

получаем

$$\langle p\rangle = -\int dx\,dx'\,\frac{\hbar}{i}\,\delta(x'-x)\,\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,\ x') = \\ = -\frac{\hbar}{i}\int dx\left[\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,\ x')\right]_{x'=x}. \tag{2.38}$$

3. Вероятность нахождения системы в состоянии $|\chi\rangle$. Определение вероятности того, что система находится в состоянии $|\chi\rangle$, эквивалентно определению среднего значения оператора $|\chi\rangle\langle\chi|$. Чтобы убедиться в этом на примере чистого состояния, заметим, что, если система находится в состоянии $|\psi\rangle$, вероятность обнаружить ее экспериментально в состоянии $|\chi\rangle$ равна

$$|\langle\chi|\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\chi\rangle\langle\chi|\psi\rangle = \langle\psi|(|\chi\rangle\langle\chi|)|\psi\rangle.$$

Следовательно, эта вероятность может быть записана в виде

$$P = \mathrm{Sp}\,\rho\,|\chi\rangle\langle\chi| = \mathrm{Sp}\sum_i w_i\,|i\rangle\langle i|\chi\rangle\langle\chi| = \\ = \sum_i w_i\,|\langle i|\chi\rangle|^2 = \langle\chi|\rho|\chi\rangle. \tag{2.39}$$

Выражение для вероятности

$$P = \sum_i w_i\,|\langle i|\chi\rangle|^2$$

вполне согласуется с нашим истолкованием величин w_i как вероятностей занятия системой состояний $|i\rangle$.

Плотность вероятности значения координаты x_0 есть вероятность того, что система находится в состоянии $|x_0\rangle$, и, согласно (2.39), она равна $\rho(x_0,\ x_0)$. Для чистого состояния $|\psi\rangle$ имеем $\rho(x_0,\ x_0) = |\psi(x_0)|^2$.

§ 3
Матрица плотности в статистической механике

Если $|\varphi_i\rangle$ — собственный кет-вектор (собственная функция), соответствующий собственному значению E_i гамильтониана H системы, то вероятность нахождения системы в состоянии $|\varphi_i\rangle$ равна

$$\frac{1}{Q}\,e^{-\beta E_i}. \tag{2.40}$$

Таким образом, матрица плотности равна

$$\rho = \sum_n w_n\,|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|, \qquad \text{где} \qquad w_n = \frac{1}{Q}\,e^{-\beta E_n}. \tag{2.41}$$

С другой стороны, в координатном представлении

$$\rho(x, x') = \sum_i \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'). \tag{2.42}$$

Поскольку $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$, выражение (2.41) можно записать в виде

$$\rho = \frac{1}{Q} \sum_n e^{-\beta H} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \frac{e^{-\beta H}}{Q}, \tag{2.43}$$

где

$$e^{-\beta F} = Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta H}, \tag{2.44}$$

так что

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta H}}. \tag{2.45}$$

Средняя энергия системы U может быть записана следующим образом:

$$U = \mathrm{Sp}\, \rho H = \frac{\mathrm{Sp}\,[He^{-\beta H}]}{\mathrm{Sp}\,[e^{-\beta H}]}. \tag{2.46}$$

Зная среднюю энергию системы и ее свободную энергию, можно найти энтропию, пользуясь соотношением

$$F = U - TS. \tag{2.47}$$

Можно показать, что для любого другого гамильтониана H_0 справедливо неравенство

$$F \leqslant \langle H\rangle_0 - TS_0, \tag{2.48}$$

где

$$\langle H\rangle_0 = \frac{\mathrm{Sp}\,[He^{-\beta H_0}]}{\mathrm{Sp}\,[e^{-\beta H_0}]}, \tag{2.49}$$

а S_0 — энтропия, вычисляемая с помощью H_0. Величина F в (2.48) представляет собой истинную свободную энергию, соответствующую истинному гамильтониану H и определенную соотношением (2.44). Вводя свободную энергию F_0, соответствующую гамильтониану H_0:

$$F_0 = \langle H_0\rangle_0 - TS_0 \tag{2.50}$$

и вычитая (2.50) из (2.48), находим

$$F \leqslant F_0 + \frac{\mathrm{Sp}\,[(H - H_0)e^{-\beta H_0}]}{\mathrm{Sp}\,[e^{-\beta H_0}]} \tag{2.51}$$

(эта теорема будет доказана в § 11).

Рассмотрим теперь матрицу плотности как функцию параметра β:

$$\rho(\beta) = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta H}},$$

причем ненормированная матрица плотности ρ определяется соотношением

$$\rho_U(\beta) = e^{-\beta H}; \tag{2.52}$$

далее будем везде вместо ρ_U писать ρ. Покажем, что $\rho(\beta)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$-\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = H\rho. \tag{2.53}$$

Доказательство основано на том, что в энергетическом представлении матрицу плотности (2.52) можно записать в виде

$$\rho_{ij} = \delta_{ij} e^{-\beta E_i}; \tag{2.54}$$

дифференцируя это равенство, имеем

$$-\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial \beta} = \delta_{ij} E_i e^{-\beta E_i} = E_i \rho_{ij}, \tag{2.55}$$

откуда получаем уравнение (2.53).

Начальное условие для уравнения (2.53) имеет вид

$$\rho(0) = 1. \tag{2.56}$$

Уравнение (2.53) можно записать в координатном представлении:

$$-\frac{\partial \rho(x, x'; \beta)}{\partial \beta} = H_x \rho(x, x'; \beta), \tag{2.57}$$

где индекс x у H_x указывает, что оператор H_x действует на переменную x в $\rho(x, x'; \beta)$. Соответственно начальное условие имеет вид

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x'). \tag{2.58}$$

§ 4
Матрица плотности для свободной частицы с одной степенью свободы

Решим дифференциальное уравнение, обсуждавшееся в § 3, для случая свободной частицы с одной степенью свободы. Гамильтониан такой частицы имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m}, \tag{2.59}$$

а дифференциальное уравнение, согласно (2.57), запишется следующим образом:

$$-\frac{\partial \rho(x,\ x';\ \beta)}{\partial \beta} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,\ x';\ \beta). \tag{2.60}$$

Это уравнение типа уравнения диффузии, и его решение можно записать сразу [1]:

$$\rho(x,\ x';\ \beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}\exp\left[-\left(\frac{m}{2\hbar^2\beta}\right)(x-x')^2\right]. \tag{2.61}$$

Численный множитель выбран так, чтобы выполнялось условие

$$\rho(x,\ x';\ 0) = \delta(x-x'). \tag{2.62}$$

Вычисляя шпур обеих частей уравнения (2.61), получаем для одномерной системы длиной L

$$e^{-\beta F} = \int \rho(x,\ x)\,dx = L\sqrt{\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}}; \tag{2.63}$$

эта величина представляет собой статистическую сумму для данной системы.

Задача. Показать, что статистическая сумма трехмерной системы, состоящей из N частиц, имеет вид

$$e^{-\beta F} = \mathcal{V}^N\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}. \tag{2.64}$$

Выражение (2.61) для матрицы плотности можно получить иначе, вспоминая, что

$$\rho(x,\ x';\ \beta) = \sum_m e^{-\beta E_m}\psi_m(x)\,\psi_m^*(x'). \tag{2.65}$$

Если частица находится в большом ящике объемом $\mathcal{V}$, можно произвести замену

$$\sum_m \longrightarrow \int \frac{\mathcal{V}d^3p}{(2\pi\hbar)^3}; \qquad \psi_m(x) \longrightarrow \psi_{\mathbf{p}}(x) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar},$$

тогда выражение (2.65) принимает вид

$$\rho(x,\ x';\ \beta) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\beta p^2/2m}e^{i\,(\mathbf{p}/\hbar)\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}e^{-m|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|^2/2\hbar^2\beta}, \tag{2.66}$$

что совпадает с выражением (2.61).

---

[1] Заметим, что при постоянных значениях x, x' не существует разложения $\rho(x,\ x';\ \beta)$ по степеням β вблизи $\beta=0$. Это — важное свойство матрицы плотности свободной частицы $\rho_{\text{своб}}$, и оно влияет на построение ряда теории возмущений.

§ 5
Линейный гармонический осциллятор

Гамильтониан линейного (одномерного) гармонического осциллятора имеет вид

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2x^2}{2}, \tag{2.67}$$

так что имеем следующее дифференциальное уравнение для ρ:

$$-\frac{\partial\rho}{\partial\beta}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho+\frac{m\omega^2}{2}x^2\rho. \tag{2.68}$$

Введем новые переменные

$$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x, \qquad f=\frac{\hbar\omega}{2}\beta=\frac{\hbar\omega}{2k_BT}, \tag{2.69}$$

с помощью которых уравнение (2.68) упрощается:

$$-\frac{\partial\rho}{\partial f}=-\frac{\partial^2\rho}{\partial\xi^2}+\xi^2\rho. \tag{2.70}$$

Начальное условие для этого уравнения имеет вид

$$\rho=\delta(x-x') \quad \text{при} \quad f=0 \tag{2.71}$$

или

$$\rho=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,\delta(\xi-\xi') \quad \text{при} \quad f=0; \tag{2.72}$$

множитель $\sqrt{m\omega/\hbar}$ возникает за счет изменения масштаба у аргумента δ-функции (вообще $\delta(x-x_0)=|f'(x)|\,\delta[f(x)-f(x_0)]$ для монотонной функции f).

При малых значениях f (высокие температуры) поведение осциллятора должно в значительной мере напоминать поведение свободной частицы, так как вероятное значение его кинетической энергии весьма велико. Поэтому можно ожидать, что при малых значениях f матрица плотности гармонического осциллятора будет приближенно описываться выражением[1)]

$$\rho(\xi,\ \xi',\ f)\approx\sqrt{\frac{m\omega}{4\pi\hbar f}}\,e^{-(\xi-\xi')^2/4f}. \tag{2.73}$$

[1)] Это справедливо лишь при $\xi\neq\xi'$. При $\xi=\xi'$ величина $\rho(\xi,\ \xi',\ f)$ совпадает с $\rho_{\text{своб}}$ только при $f=0$ (подробнее см. гл. 3, § 10). Очевидно, при высоких температурах T, когда амплитуда классического движения велика, осциллятор „чувствует" воздействие силы (между заданными значениями x и x') тем меньше, чем больше эта амплитуда.

Учитывая гауссовский характер зависимости $\rho_{\text{своб}}$ от ξ, попробуем искать решение в следующей форме:

$$\rho = \exp\{-[a(f)\xi^2 + b(f)\xi + c(f)]\}. \tag{2.74}$$

Подставляя (2.74) в уравнение (2.70), получаем уравнение

$$a'\xi^2 + b'\xi + c' = (1 - 4a^2)\xi^2 - 4ab\xi + 2a - b^2, \tag{2.75}$$

где штрих означает дифференцирование по f. Из уравнения (2.75) имеем

$$a' = 1 - 4a^2, \tag{2.76а}$$
$$b' = -4ab, \tag{2.76б}$$
$$c' = 2a - b^2. \tag{2.76в}$$

Интегрируя уравнение (2.76а), имеем

$$a = \frac{1}{2}\operatorname{cth} 2(f - f_0),$$

причем в силу начального условия (2.73) постоянная интегрирования f_0 должна обращаться в нуль:

$$a = \frac{1}{2}\operatorname{cth} 2f. \tag{2.77}$$

Интегрирование уравнений (2.76б) и (2.76в) дает

$$b = \frac{A}{\operatorname{sh} 2f},$$
$$c = \frac{1}{2}\ln(\operatorname{sh} 2f) + \frac{A^2}{2}\operatorname{cth} 2f - \ln B, \tag{2.78}$$

где A и B — постоянные. Используя выражения (2.77) и (2.78), находим

$$\rho = \frac{B}{\sqrt{\operatorname{sh} 2f}}\exp\left[-\left(\frac{\xi^2}{2}\operatorname{cth} 2f + \frac{A\xi}{\operatorname{sh} 2f} + \frac{A^2}{2}\operatorname{cth} 2f\right)\right]. \tag{2.79}$$

При $f \longrightarrow 0$ получаем из выражения (2.79)

$$\rho \longrightarrow \frac{B}{\sqrt{2f}}\exp\left(-\frac{\xi^2 + 2A\xi + A^2}{4f}\right). \tag{2.80}$$

Чтобы результат (2.80) согласовывался с (2.73), должны выполняться равенства

$$A = -\xi', \qquad B = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar}}. \tag{2.81}$$

Подставляя эти значения в (2.79), находим окончательно

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh} 2f}}\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar \operatorname{sh} 2f}[(x^2 + x'^2)\operatorname{ch} 2f - 2xx']\right\}, \tag{2.82}$$

или

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh}(\hbar\omega/k_B T)}} \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar \operatorname{sh}(\hbar\omega/k_B T)}\left[(x^2 + x'^2)\operatorname{ch}\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 2xx'\right]\right\}. \quad (2.83)$$

В частном случае $x = x'$ имеем

$$\rho(x, x; \beta) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh} 2f}} \exp\left(-\frac{m\omega}{\hbar} x^2 \operatorname{th} f\right). \quad (2.84)$$

Эта величина определяет вероятность обнаружить осциллятор в точке x. Как нетрудно видеть, она имеет гауссовскую форму.

С помощью выражения (2.84) вычисляется среднее значение x^2:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int x^2 \rho(x, x)\, dx}{\int \rho(x, x)\, dx} = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} f = \frac{\hbar}{2m\omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}; \quad (2.85)$$

таким образом, для среднего значения потенциальной энергии $E_{\text{пот}}$ имеем

$$\langle E_{\text{пот}} \rangle = \frac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth} f. \quad (2.86)$$

Можно сравнить этот результат со средним значением полной энергии E, вычисленным с помощью статистической суммы. Как известно,

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 + e^{-2f}}{1 - e^{-2f}} = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} f. \quad (2.87)$$

Величина (2.87) ровно в два раза превосходит величину (2.86); отсюда находим для средней кинетической энергии $E_{\text{кин}}$

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \langle E_{\text{пот}} \rangle = \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{cth} f. \quad (2.88)$$

Из выражения (2.84) находим статистическую сумму

$$e^{-\beta F} = \int \rho(x, x)\, dx = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh} 2f}} \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega \operatorname{th} f}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh} f}, \quad (2.89)$$

откуда

$$F = \frac{1}{\beta} \ln(2 \operatorname{sh} f) = k_B T \ln\left(e^{\hbar\omega/2k_B T} - e^{-\hbar\omega/2k_B T}\right) =$$
$$= \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}\right); \quad (2.90)$$

в точности такое же выражение для свободной энергии уже было получено ранее.

Можно рассмотреть предельный случай высоких температур (малых значений f) в выражении (2.84). Тогда имеем

$$\rho(x, x; \beta) \longrightarrow \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2/2}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{V(x)}{k_B T}\right) \qquad (2.91)$$

с точностью до предэкспоненциального множителя. Результат (2.91) согласуется с классической механикой.

Предельный случай низких температур можно рассмотреть, пользуясь выражением (2.83):

$$\rho(x, x') \longrightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \exp\left(-\frac{m\omega^2 x'^2}{2\hbar}\right); \qquad (2.92)$$

с другой стороны, имеем в этом пределе

$$\rho(x, x') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x') \longrightarrow e^{-\beta E_0} \varphi_0(x) \varphi_0^*(x'), \qquad (2.93)$$

так как при $\beta \longrightarrow \infty$ эффективный вклад дает только основное состояние. Выражение (2.92) согласуется с (2.93), так как для основного состояния волновая функция имеет вид

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{(-m\omega/2\hbar)\, x^2}. \qquad (2.94)$$

§ 6
Ангармонический осциллятор

Рассмотрим потенциальную энергию, изображенную сплошной кривой на фиг. 2.1 и описываемую функцией

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 + kx^3. \qquad (2.95)$$

Мы будем рассматривать лишь область значений вблизи $x = 0$, не затрагивая области, где $V(x) < 0$.

В ангармоническом случае при повышении температуры среднее положение осциллятора сдвигается, как показано на фиг. 2.2. Имея это в виду, применим к задаче об ангармоническом осцилляторе упомянутый выше принцип минимума свободной энергии, который формулируется следующим образом:

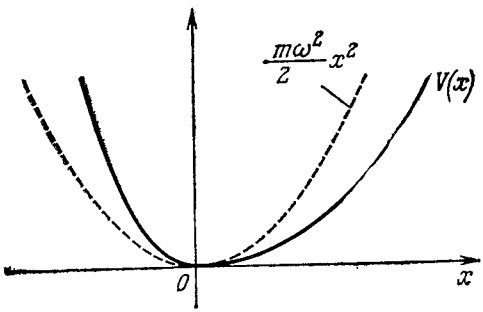
$$F \leqslant F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \qquad (2.96)$$

где F — истинная свободная энергия, H — истинный гамильтониан. При этом H_0 — любой гамильтониан, F_0 — соответствующая свободная энергия, а скобки $\langle\ \rangle_0$ обозначают усреднение по системе, характеризуемой гамильтонианом H_0.

В качестве H_0 для данной задачи выберем гамильтониан

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2, \tag{2.97}$$

описывающий гармонический осциллятор, у которого положение равновесия смещено на расстояние a от нуля. Величина ω в га-



ФИГ. 2.1.

Потенциальная энергия ангармонического осциллятора.

мильтониане (2.97)—та же, что и в выражении (2.95). Согласно (2.90), имеем

$$F_0 = k_B T \ln\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right), \tag{2.98}$$

так что остается только вычислить среднее

$$\langle H - H_0\rangle_0 = \left\langle \frac{m\omega^2}{2}x^2 + kx^3 - \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2 \right\rangle_0. \tag{2.99}$$

Производя замену $y = x - a$, запишем (2.99) в виде

$$\langle H - H_0\rangle_0 = \left\langle m\omega^2 ay + \frac{m\omega^2}{2}a^2 + ky^3 + 3ky^2a + 3kya^2 + ka^3 \right\rangle_0. \tag{2.100}$$

Поскольку $H_0 = p^2/2m + (m\omega^2/2)y^2$, нетрудно вычислить средние значения различных степеней y. Из соображений симметрии имеем

$$\langle y\rangle_0 = \langle y^3\rangle_0 = 0, \tag{2.101}$$

тогда как, согласно (2.85),

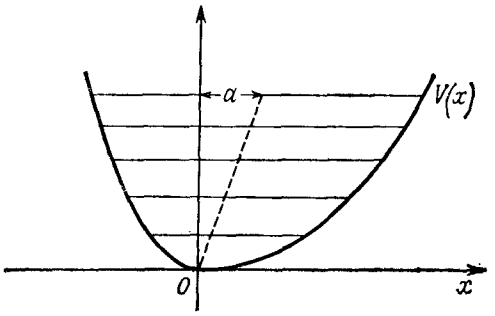
$$\langle y^2\rangle_0 = \frac{\hbar}{2m\omega}\,\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right). \tag{2.102}$$

Подставляя (2.102) в уравнение (2.100), находим

$$F \leqslant F_0 + \langle H - H_0\rangle_0 = F_0 + \frac{m\omega^2}{2}a^2 + ka^3 + 3ka\langle y^2\rangle_0. \tag{2.103}$$

Наилучшую оценку для свободной энергии (2.103) можно получить путем минимизации правой части. Поскольку нас интересуют лишь малые колебания, мы пренебрежем членом ka^3,

ФИГ. 2.2.



Смещение среднего положения осциллятора.

так что отрицательные значения $V(x)$ не войдут в рассмотрение. Дифференцируя (2.103) по a, получаем

$$m\omega^2 a + 3k\langle y^2\rangle_0 = 0, \tag{2.104}$$

откуда

$$a = -\frac{3k}{m\omega^2}\langle y^2\rangle_0 = -\frac{3k\hbar\,\mathrm{cth}\,(\hbar\omega/2k_BT)}{2m^2\omega^3}. \tag{2.105}$$

В силу условия (2.104) соотношение (2.103) принимает вид

$$F \leqslant F_0 - \frac{m\omega^2}{2}a^2. \tag{2.106}$$

Смещение положения равновесия a, определяемое выражением (2.105), имеет простой физический смысл: в этой точке обращается в нуль средняя сила $\langle\mathscr{F}\rangle$, действующая на осциллятор. Действительно, согласно (2.95),

$$\mathscr{F} = m\omega^2 x + 3kx^2 = m\omega^2(y+a) + 3ky^2 + \ldots, \tag{2.107}$$

$$\langle\mathscr{F}\rangle = m\omega^2 a + 3k\langle y^2\rangle + \ldots, \tag{2.108}$$

так что, пренебрегая высшими степенями a, мы приходим к уравнению (2.104).

Задача. Рассмотреть притягивающий потенциал $V(x)$ общего вида (например, изображенный на фиг. 2.3). Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x). \tag{2.109}$$

В качестве пробного гамильтониана H_0, входящего в формулировку вариационного принципа (2.96), выбрать следующий:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{m_0\omega_0^2}{2}(x-a)^2, \tag{2.110}$$

и проварьировать a, m_0 и ω_0. Показать, что

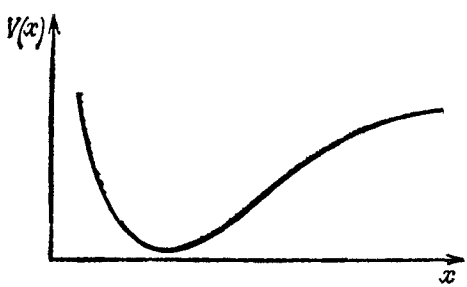
$$m_0 = m \tag{2.111}$$

и что ω_0 и a определяются условиями

$$\langle V'(x)\rangle_0 = 0, \tag{2.112}$$

$$\langle xV'(x)\rangle_0 = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle_0. \tag{2.113}$$

Здесь, как и ранее, $\langle\ \rangle_0$ означает усреднение по системе, характеризуемой гамильтонианом H_0.



ФИГ. 2.3.

Общий вид притягивающего потенциала.

Соотношение (2.112) определяет абсолютное положение системы (сдвиг положения равновесия), тогда как (2.113) определяет масштаб ее переменных. Точнее, (2.113) соответствует вириальной теореме, согласно которой

$$\langle xV'(x)\rangle = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle. \tag{2.114}$$

Покажем теперь, что уравнение (2.114) связано с масштабом переменных; для этого выведем вириальную теорему в более общей форме.

Рассмотрим систему частиц в кубическом ящике со сторонами длиной L. Возьмем гамильтониан в виде

$$H_L = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij \\ i<j}} V(r_{ij}) \tag{2.115}$$

(мы предполагаем, что движение системы может быть описано с помощью потенциала, зависящего от расстояний $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ между парами частиц).

Если система ограничена, то при достаточно больших размерах ящика давление на стенки практически равно нулю. Однако, вообще говоря,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} = -\frac{1}{3L^2}\frac{\partial F}{\partial L}. \tag{2.116}$$

Пусть $F_L = F$ для ящика длиной L. Ниже мы не только докажем неравенство $F \leqslant F_0 + \langle H - H_0\rangle_0$, но и покажем, что $\langle H - H_0\rangle_0$ фактически является поправкой первого порядка в разложении для F по теории возмущений. Получим выражение для P, записывая

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + \text{Поправочные члены},$$

или

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + \langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L\rangle_{H_L}. \tag{2.117}$$

Очевидно, $H_{L(1+\varepsilon)}$ отличается от H_L только тем, что переменная $(\mathbf{r}_i)_x$ может пробегать значения от нуля до $L(1+\varepsilon)$, а не до L; то же верно для переменных $(\mathbf{r}_i)_y$ и $(\mathbf{r}_i)_z$. Произведем поэтому замену переменных вида $\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i/(1+\varepsilon)$; поскольку $p_i^2 = -\hbar^2\nabla_i^2$, получим

$$H_{L(1+\varepsilon)} = \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i(1+\varepsilon)^2} + \sum_{\substack{ij\\ i<j}} V\left[(1+\varepsilon)\, r_{ij}'\right] \approx$$

$$\approx \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij\\ i<j}} V(r_{ij}') + \varepsilon\left[-2\sum_i \frac{p'^2}{2m} + \sum_{\substack{ij\\ i<j}} r_{ij}' V'(r_{ij})\right]. \tag{2.118}$$

Поскольку новые координаты (со штрихами) пробегают те же значения, что и старые (без штрихов) в (2.115), можно снять штрихи над r_{ij} и p_i и записать

$$\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L\rangle_{H_L} = \varepsilon\left[-2\langle E_{\text{кин}}\rangle + \Big\langle \sum_{\substack{ij\\ i<j}} r_{ij} V'(r_{ij})\Big\rangle\right]. \tag{2.119}$$

Выражения (2.116) и (2.117) дают

$$3P\mathcal{V} = -L\frac{\partial F}{\partial L} = -L\frac{F_{L(1+\varepsilon)} - F_L}{L\varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon}\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L\rangle. \tag{2.120}$$

Согласно (2.119), имеем

$$3P\mathcal{V} = 2\langle E_{\text{кин}}\rangle - \Big\langle \sum_{\substack{ij\\ i<j}} r_{ij} V'(r_{ij})\Big\rangle. \tag{2.121}$$

Для случая гармонического осциллятора давление P равно нулю, и мы получаем

$$\langle xV'(x)\rangle = \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle \tag{2.122}$$

[этот результат следует сравнить с (2.113)].

Для случая частицы, движущейся в силовом поле, убывающем обратно пропорционально квадрату расстояния, получаем классический результат

$$\langle E_{\text{кин}}\rangle = -\frac{1}{2}\langle E_{\text{пот}}\rangle. \tag{2.123}$$

Этот метод может быть обобщен. Пусть H — гамильтониан системы в ящике, а H_ε — гамильтониан той же системы в бесконечно мало деформированном ящике. Предположим, что $F_H = F_{H_\varepsilon}$ и что $H_\varepsilon - H = \varepsilon S$; тогда описанный выше метод приводит к условию $\langle S\rangle_H = 0$. Например, выражение (2.118) соответствует случаю, когда

$$S = \left[-2\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{ij \\ i<j}} r_{ij}V'(r_{ij})\right].$$

В качестве другого примера рассмотрим бесконечно малый сдвиг (трансляцию) всего ящика на расстояние ε в направлении оси x. Полагая $x' = x - \varepsilon$, имеем

$$H_\varepsilon \approx \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i} + \sum_{\substack{ij \\ i<j}} V(r'_{ij}) + \varepsilon \sum_{\substack{ij \\ i<j}} \frac{\partial V(r'_{ij})}{\partial x}, \tag{2.124}$$

так что

$$S = \sum_{\substack{ij \\ i<j}} \frac{\partial V(r'_{ij})}{\partial x} \tag{2.125}$$

и

$$\left\langle \sum_{\substack{ij \\ i<j}} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial x} \right\rangle = 0. \tag{2.126}$$

[Сравните уравнение (2.126) с уравнением (2.112).]

§ 7
Функция Вигнера

Матрица плотности может быть записана в координатном и импульсном представлениях:

$$\rho(x, x') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(x) \varphi_i^*(x'), \tag{2.127}$$

$$\rho(p, p') = \sum_i e^{-\beta E_i} \varphi_i(p) \varphi_i^*(p') = \\ = \int \rho(x, x') e^{(-i/\hbar)(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x} - \mathbf{p}'\cdot\mathbf{x}')} dx\, dx'. \tag{2.128}$$

Диагональный элемент

$$\rho(x, x) \equiv P(x) \tag{2.129}$$

выражает вероятность обнаружить частицу в точке x (с точностью до нормировочного множителя $1/\mathrm{Sp}\,\rho$). Аналогично величина

$$\rho(p, p) \equiv P(p) \tag{2.130}$$

выражает вероятность обнаружить в импульсном пространстве частицу со значением импульса p.

Выражение (2.130) используется при вычислении среднего значения кинетической энергии

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\mathrm{Sp}\,[(p^2/2m)\,\rho]}{\mathrm{Sp}\,[\rho]} = \frac{\int \rho(p, p)(p^2/2m)(dp/2\pi\hbar)}{\int \rho(p, p)(dp/2\pi\hbar)}. \tag{2.131}$$

В классической механике функция плотности $f(p, x)$ в фазовом пространстве обладает следующим свойством:

$$P(p) = \int f(p, x)\, dx, \\ P(x) = \int f(p, x) \frac{dp}{2\pi\hbar}. \tag{2.132}$$

Поставим вопрос, существует ли в квантовой механике функция $f(p, x)$, удовлетворяющая уравнениям (2.132). Одной из таких функций является функция Вигнера $f_W(p, x)$:

$$f_W(p, x) = \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2},\ x - \frac{\eta}{2}\right) e^{-i(p\eta/\hbar)} d\eta; \tag{2.133}$$

эту функцию можно получить, рассматривая $\rho(x, x')$ как функцию переменных $(x+x')/2$ и $(x-x')/2$, обозначая затем первую из них x и проводя преобразование Фурье по второй.

Убедимся в том, что функция (2.133) удовлетворяет уравнениям (2.132). Прежде всего

$$\int f_W(p, x)\frac{dp}{2\pi\hbar} = \int \rho\left(x+\frac{\eta}{2},\ x-\frac{\eta}{2}\right)\left(\int e^{-i(p\eta/\hbar)}\frac{dp}{2\pi\hbar}\right)d\eta = \\ = \int \rho\left(x+\frac{\eta}{2},\ x-\frac{\eta}{2}\right)\delta(\eta)\,d\eta = \rho(x, x) = P(x); \quad (2.134)$$

таким образом, второе из уравнений (2.132) выполняется. Далее, используя (2.128) и (2.130), имеем

$$P(p) = \rho(p,\ p) = \int \rho(x, x')\,e^{-(i/\hbar)\,p(x-x')}\,dx\,dx' = \\ = \int \rho\left(y+\frac{\eta}{2},\ y-\frac{\eta}{2}\right)e^{-ip\eta/\hbar}\,dy\,d\eta = \\ = \int f_W(p, y)\,dy; \quad (2.135)$$

мы провели здесь замену переменных

$$x = y+\frac{\eta}{2}, \\ x' = y-\frac{\eta}{2}. \quad (2.136)$$

Из уравнений (2.132) видно, что если $h(p, x)$ является функцией только импульса p или только координаты x, то

$$\langle h(p, x)\rangle = \int f_W(p, x)\,h(p, x)\frac{dp}{2\pi\hbar}\,dx. \quad (2.137)$$

Однако уравнение (2.137) не выполняется, если $h(p, x)$ является произвольной функцией p и x.

Несмотря на то что функция Вигнера $f_W(p, x)$ удовлетворяет уравнениям (2.132), ее нельзя рассматривать как вероятность найти частицу с импульсом p в точке x, так как функция $f_W(p, x)$ при некоторых значениях p и x может становиться отрицательной.

Задача. Вычислить функцию Вигнера для гармонического осциллятора. В этом частном случае функция $f_W(p, x)$ везде положительна.

Выражение (2.133) определяет функцию Вигнера через матрицу плотности; можно получить и обратное соотношение

$$\int f_W\left(p, \frac{x+x'}{2}\right)e^{i(p/\hbar)(x-x')}\frac{dp}{2\pi\hbar} = \rho(x, x'); \quad (2.138)$$

таким образом, величины $f_W(p, x)$ и $\rho(x, x')$ содержат одинаковую информацию о системе.

Задача. Показать, что в импульсном представлении матрица плотности для свободной частицы имеет вид

$$\rho(p, p') = 2\pi\hbar\delta(p-p')\, e^{-(p^2/2m)/k_BT}. \tag{2.139}$$

§ 8
Симметризованная матрица плотности для системы из N частиц

Рассмотрим теперь матрицу плотности для системы из многих тождественных бозе- или ферми-частиц. Введем для удобства индексы D, S и A, обозначающие соответственно „различимый" (distinguishable), „симметричный" (symmetric) и „антисимметричный" (antisymmetric). Рассмотрим сначала случай свободных частиц. Гамильтониан системы равен

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_k \nabla_k^2, \tag{2.140}$$

а матрица плотности ρ_D удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial\rho_D}{\partial\beta} = -H\rho_D. \tag{2.141}$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\rho_D(x_1, x_2, \ldots, x_N; x_1', x_2', \ldots, x_N'; \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \exp\left[-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\sum_k (x_k - x_k')^2\right]. \tag{2.142}$$

В общем случае, если частицы могут взаимодействовать друг с другом, можно записать

$$\rho_D(x_1, \ldots, x_N; x_1', \ldots, x_N'; \beta) = \sum_{\text{по всем сост.}} e^{-\beta E_i}\, \psi_i(x_1, \ldots, x_N)\, \psi_i^*(x_1', \ldots, x_N'). \tag{2.143}$$

Если частицы подчиняются статистике Бозе, имеем

$$\rho_S(x_1, \ldots, x_N; x_1', \ldots, x_N'; \beta) = \sum_{\text{по сим. сост.}} e^{-\beta E_i}\, \psi_i(x_1, \ldots, x_N)\, \psi_i^*(x_1', \ldots, x_N'). \tag{2.144}$$

Введем символ P для обозначения перестановки частиц; например, для перестановки

$$P: \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 4 & 3 & 1 & 2 \end{matrix}$$

имеем

$$Px_1 = x_5.$$

Если состояние ψ_l симметрично, то

$$\psi_l(Px_k) = \psi_l(x_k).$$

Можно построить ρ_S, исходя из ρ_D; рассмотрим это на примере двух частиц:

$$\rho_D(x_1, x_2; x_1', x_2') = \sum_{\text{по всем сост.}} e^{-\beta E_l}\, \psi_l(x_1, x_2)\, \psi_l^*(x_1', x_2').$$

Переставим теперь местами x_1' и x_2':

$$\rho_D(x_1, x_2; x_2', x_1') = \sum_{\text{по всем сост.}} e^{-\beta E_l}\, \psi_l(x_1, x_2)\, \psi_l^*(x_2', x_1')$$

и возьмем среднее арифметическое двух выражений; тогда

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\left[\rho_D(x_1, x_2; x_1', x_2') + \rho_D(x_1, x_2; x_2', x_1')\right] = \\ &\quad = \sum_{\text{по всем сост.}} e^{-\beta E_l}\, \psi_l(x_1, x_2)\, \frac{1}{2}\left[\psi_l^*(x_1', x_2') + \psi_l^*(x_2', x_1')\right] = \\ &\quad = \sum_{\text{по симм. сост.}} e^{-\beta E_l}\, \psi_l(x_1, x_2)\, \psi_l^*(x_1', x_2'), \end{aligned}$$

так как

$$\frac{1}{2}\left[\psi_l^*(x_1', x_2') + \psi_l^*(x_2', x_1')\right] = \begin{cases} 0 — \text{антисимметричная функция } \psi_l^*, \\ \psi_l^*(x_1', x_2') — \text{симметричная функция } \psi_l^*. \end{cases}$$

Вообще говоря, с помощью соображений, основанных на теории групп, можно показать, что

$$\begin{aligned} &\frac{1}{N!}\sum_P \psi(Px_1, \ldots, Px_k, \ldots, Px_N) = \\ &\quad = \begin{cases} \psi(x_1, \ldots, x_k, \ldots, x_N) — \text{симметричный случай}, \\ 0 — \text{случай любой другой симметрии}; \end{cases} \end{aligned} \tag{2.145}$$

здесь $\sum_P$ обозначает сумму по всем перестановкам частиц. Используя (2.145), можно записать для случая N частиц

$$\rho_S(x_1, \ldots, x_k, \ldots, x_N; x_1', \ldots, x_k', \ldots, x_N') =$$
$$= \frac{1}{N!} \sum_P \rho_D(x_1, \ldots, x_k, \ldots, x_N; Px_1', \ldots, Px_k', \ldots, Px_N'). \quad (2.146)$$

Тогда статистическая сумма принимает вид

$$e^{-\beta F_S} = \int \rho_S(x_1, \ldots, x_k, \ldots; x_1, \ldots, x_N)\, dx_1 \ldots dx_N =$$
$$= \frac{1}{N!} \sum_P \int \rho_D(x_1, \ldots, x_k, \ldots; Px_1, \ldots, Px_k, \ldots)\, dx_1 \ldots dx_N. \quad (2.147)$$

Задача. Получить статистическую сумму невзаимодействующего бозе-газа. Для этого сначала подставить (2.142) в (2.147), что дает

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \times$$
$$\times \sum_P \int_V \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\left[(x_1 - Px_1)^2 + \ldots + (x_k - Px_k)^2 + \ldots + \right.\right.$$
$$\left.\left. + (x_N - Px_N)^2\right]\right\} dx_1 \ldots dx_N. \quad (2.148)$$

Вычисляя сумму по перестановкам, следует начать с тождественной перестановки, которая дает множитель V^N; далее выполняются перестановки пар частиц, циклические перестановки троек частиц и т. д. При этом следует учитывать также комбинаторные множители.

Решение. Любая перестановка может быть разбита на циклы, например:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 3 & 2 & 4 & 6 & 1 \end{pmatrix} = (156)\,(23)\,(4) = \begin{pmatrix} 1 & 5 & 6 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ 5 & 6 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ \downarrow & \downarrow \\ 3 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 4 \\ \downarrow \\ 4 \end{pmatrix}.$$

Пусть перестановка содержит C_ν циклов длиной ν, причем $\sum_\nu \nu C_\nu = N$. При $\nu > 1$ положим

$$h_\nu = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3\nu/2} \int d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots d\mathbf{x}_\nu \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\left[(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)^2 + (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3)^2 + \ldots + (\mathbf{x}_{\nu-1} - \mathbf{x}_\nu)^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + (\mathbf{x}_\nu - \mathbf{x}_1)^2\right]\right\}, \quad (2.149)$$
$$h_1 = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \int d\mathbf{x}_1 = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2}.$$

Тогда выражение (2.148) можно записать в виде

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \sum_P \left(\prod_\nu (h_\nu)^{C_\nu} \right). \tag{2.150}$$

Нетрудно показать, что

$$\int dy \exp\left[-a(x-y)^2\right] \exp\left[-b(y-z)^2\right] = \\ = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{ab}{a+b}(x-z)^2\right]. \tag{2.151}$$

Используя (2.151), находим

$$h_\nu = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta\nu}\right)^{3/2}. \tag{2.152}$$

Теперь необходимо подсчитать число возможных перестановок. Пусть $M(C_1, \ldots, C_q)$ есть число перестановок, которые содержат C_1 циклов длиной 1, C_2 циклов длиной 2, ..., C_q циклов длиной q. Тогда

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!} \sum_{C_1, C_2, \ldots, C_q} M(C_1, \ldots, C_q) \prod_\nu (h_\nu)^{C_\nu}. \tag{2.153}$$

Прежде чем определять $M(C_1, \ldots, C_q)$, рассмотрим частный случай $N=6$, $C_1=3$, $C_3=1$, $C_2=C_4=C_5=C_6=0$. Примером такой перестановки служит $P=(5)(3)(2)(461)$. Заметим, что последовательность $Q=5, 3, 2, 4, 6, 1$ соответствует P; другими словами, с помощью последовательности Q мы можем однозначно построить перестановку P с $C_1=3$, $C_3=1$. Однако с помощью последовательности $Q'=2, 5, 3, 4, 6, 1$ или $Q''=5, 3, 2, 1, 4, 6$ можно точно так же построить ту же перестановку P. Нетрудно видеть, что имеется всего $3!\times 3=18$ различных последовательностей, которые можно использовать для построения перестановки $P=(5)(3)(2)(461)$ указанным выше способом.

Перенося это рассуждение на случай любого набора чисел C_i, мы видим, что имеется два способа, с помощью которых можно находить различные Q, дающие одну и ту же перестановку P:

а) перестановка циклов равной длины,

б) циклические перестановки внутри данного цикла.

Имеется $\prod_\nu C_\nu!$ способов перестановки циклов одинаковой длины и $\prod_\nu \nu^{C_\nu}$ циклических перестановок в пределах каждого цикла. Таким образом, для каждой перестановки P существует $\prod_\nu C_\nu! \prod_\nu \nu^{C_\nu}$ различных последовательностей Q, приводящих

к одной и той же перестановке P. Поскольку существует всего $N!$ возможных Q, искомое число равно

$$M(C_1, \ldots, C_q) = \frac{N!}{\prod_\nu C_\nu!\, \nu^{C_\nu}}.$$

Отсюда следует, что

$$e^{-\beta F} S = \sum_{C_1, C_2, \ldots, C_q} \prod_\nu \frac{h_\nu^{C_\nu}}{C_\nu!\, \nu^{C_\nu}}, \tag{2.154}$$

где $\sum_\nu \nu C_\nu = N$.

Вместо того чтобы вычислять сумму (2.154), найдем свободную энергию большого канонического ансамбля, т. е. будем считать, что число N может изменяться. Тогда

$$e^{-\beta F} = \sum_{N=1}^{\infty} e^{-\beta F_N} e^{+N\mu\beta}. \tag{2.155}$$

Полагая, как обычно, $\alpha = e^{\mu\beta}$, имеем

$$e^{-\beta F} = \sum_{C_1, \ldots, C_q} \prod_\nu \frac{h_\nu^{C_\nu}}{C_\nu!\, \nu^{C_\nu}} \alpha^{\nu C_\nu} = \sum_{C_1, \ldots, C_q} \prod_\nu \frac{\left[h_\nu (\alpha^\nu/\nu)\right]^{C_\nu}}{C_\nu!},$$

где каждое число C_q пробегает значения от нуля до ∞. Меняя порядок операций $\prod$ и $\sum$, получаем

$$e^{-\beta F} = \prod_\nu \sum_{C_\nu = 0}^{\infty} \frac{\left[h_\nu (\alpha^\nu/\nu)\right]^{C_\nu}}{C_\nu!} = \prod_\nu \exp\left(h_\nu \frac{a^\nu}{\nu}\right) = \exp\left(\sum_\nu h_\nu \frac{\alpha^\nu}{\nu}\right),$$

откуда окончательно находим

$$\beta F = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{h_\nu \alpha^\nu}{\nu} = -\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} V \sum_\nu \frac{\alpha^\nu}{\nu^{5/2}}. \tag{2.156}$$

Этот результат в точности совпадает с тем, который был получен ранее значительно более простым способом.

Если плотность газа невелика, то при высоких температурах или в пределе $\hbar \to 0$ важную роль играет только тождественная перестановка, что объясняется наличием множителей вида $\exp\left[-(mk_BT/2\hbar^2)(x-x')^2\right]$. Последнее означает, что квантовые эффекты проявляются только при низких температурах.

Для антисимметричного случая

$$\rho_A(x_1, \ldots, x_k, \ldots, x_N; x'_1, \ldots, x'_k, \ldots, x'_N) = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \rho_D(x_1, \ldots, x_N; Px'_1, \ldots, Px'_k, \ldots, Px'_N),$$

где

$$(-1)^P = \begin{cases} 1 \text{ для четной перестановки,} \\ -1 \text{ для нечетной перестановки.} \end{cases}$$

Задача. Обобщить рассуждения, с помощью которых было получено соотношение (2.156), и получить соответствующий результат для невзаимодействующего ферми-газа.

§ 9
Частичные матрицы плотности

Полная матрица плотности для N частиц может быть записана в виде

$$\rho(x_1, x_2, \ldots, x_N; x_1', x_2', \ldots, x_N') = \sum_i \omega_i \varphi_i(x_1, \ldots, x_N) \varphi_i^*(x_1', \ldots, x_N'). \quad (2.157)$$

Следует отметить, что здесь мы не ограничиваемся случаем статистической механики. Вычисление среднего значения $P_1^2/2m$ производится следующим образом:

$$\left\langle \frac{P_1^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{\mathrm{Sp}\,\rho} \mathrm{Sp}\,\rho \frac{P_1^2}{2m} =$$
$$= -\frac{1}{\mathrm{Sp}\,\rho} \frac{\hbar^2}{2m} \int \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \rho(x_1, \ldots, x_N; x_1', \ldots, x_N') \Big|_{x_l = x_l'} dx_1 \ldots dx_N =$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx_1 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \rho_1(x_1, x_1') \Big|_{x_1 = x_2'} = \mathrm{Sp}\,\rho_1 \frac{P_1^2}{2m}, \quad (2.158)$$

где мы использовали определение одночастичной матрицы плотности[1] как свертки ρ по всем переменным, кроме x и x':

$$\rho_1(x, x') = \frac{\int \rho(x, x_2, \ldots, x_N; x', x_2, \ldots, x_N) dx_2 \ldots dx_N}{\mathrm{Sp}\,[\rho]}. \quad (2.159)$$

Используя одночастичную матрицу плотности, мы можем, например, вычислить среднее

$$\left\langle \sum_k \frac{P_k^2}{2m} \right\rangle = -N \int \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \rho_1(x, x') \right]_{x'=x} dx = N\,\mathrm{Sp} \left[\frac{P^2}{2m} \rho_1 \right] \quad (2.160)$$

[1] Метод частичных матриц плотности (статистических операторов комплексов молекул) был разработан Н. Н. Боголюбовым [3] для задач равновесной и неравновесной квантовой статистики.— *Прим. ред.*

(в предположении о полной тождественности частиц). Аналогично

$$\left\langle \sum_k V(x_k) \right\rangle = N \int V(x)\, \rho_1(x,\ x)\, dx = N \operatorname{Sp} [V\rho_1]. \qquad (2.161)$$

Двухчастичная (свернутая по $N-2$ переменным) матрица плотности ρ_2 определяется следующим образом:

$$\rho_2(x_1,\ x_2;\ x_1',\ x_2') = \\ = \frac{\int \rho_2(x_1,\ x_2,\ x_3,\ \ldots,\ x_N;\ x_1',\ x_2',\ x_3,\ \ldots,\ x_N)\, dx_3 \ldots dx_N}{\operatorname{Sp} [\rho]}. \qquad (2.162)$$

Среднее значение потенциальной энергии парного взаимодействия может быть записано с помощью ρ_2 в виде

$$\left\langle \sum_{i<j} V(x_i,\ x_j) \right\rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int V(x_1,\ x_2)\, \rho_2(x_1,\ x_2;\ x_1,\ x_2)\, dx_1\, dx_2. \qquad (2.163)$$

Частным случаем частичных матриц плотности являются функции распределения.

Одночастичная функция распределения определяется следующим образом:

$$p_1(x) = \rho_1(x;\ x); \qquad (2.164)$$

соответственно для двухчастичной функции распределения имеем

$$p_2(x,\ y) = \rho_2(x,\ y;\ x,\ y). \qquad (2.165)$$

В однородной среде (например, газе или жидкости) величина $p_1(x)$ не зависит от x, а $p_2(x,\ y)$ зависит только от разности $x-y$.

§ 10
Разложение матрицы плотности в ряд теории возмущений

Напомним, что матрица плотности в статистической механике удовлетворяет следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -H\rho. \qquad (2.166)$$

Существует очень мало случаев, для которых уравнение (2.166) может быть решено точно, однако иногда гамильтониан H может быть близок к одному из таких гамильтонианов H_0, и мы можем

записать

$$H = H_0 + H_1; \tag{2.167}$$

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \beta} = -H_0 \rho_0. \tag{2.168}$$

Желательно было бы использовать ρ_0 с тем, чтобы получить приближение для матрицы плотности ρ, причем можно ожидать, что последняя должна быть близка к $\rho_0 = e^{-\beta H_0}$; тогда $e^{H_0\beta}\rho$ будет медленно меняться как функция β:

$$\frac{\partial}{\partial \beta}(e^{H_0\beta}\rho) = H_0 e^{H_0\beta}\rho + e^{H_0\beta}\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = e^{H_0\beta}H_0\rho - e^{H_0\beta}H\rho = -e^{H_0\beta}H_1\rho. \tag{2.169}$$

Интегрируя уравнение (2.169) от нуля до β и учитывая, что при $\beta = 0$

$$e^{H_0\beta}\rho = 1,$$

имеем

$$e^{H_0\beta}\rho(\beta) - 1 = -\int_0^\beta e^{H_0\beta'}H_1\rho(\beta')\,d\beta'. \tag{2.170}$$

Следовательно,

$$\rho(\beta) = \rho_0(\beta) - \int_0^\beta \rho_0(\beta - \beta')\,H_1\rho(\beta')\,d\beta'. \tag{2.171}$$

Последнее слагаемое в (2.171) мало́, если член H_1 мал; это слагаемое представляет собой поправку к приближенному равенству $\rho \approx \rho_0$. Если поправочный член действительно мал, мы можем использовать приближенное выражение для $\rho(\beta')$ с тем, чтобы получить значительно более точное выражение для $\rho(\beta)$. Например, полагая приближенно $\rho(\beta') \approx \rho_0(\beta')$, находим

$$\rho(\beta) \approx \rho_0(\beta) - \int_0^\beta \rho_0(\beta - \beta')\,H_1\rho_0(\beta')\,d\beta'. \tag{2.172}$$

Используя выражение (2.172) в качестве следующего приближения для $\rho(\beta')$, можно найти еще лучшее приближение для ρ. Продолжая этот процесс итераций, приходим к выражению

$$\begin{aligned}\rho(\beta) = \rho_0(\beta) &- \int_0^\beta d\beta'\,[\rho_0(\beta - \beta')\,H_1\rho_0(\beta')] + \\ &+ \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta''\,[\rho_0(\beta - \beta')\,H_1\rho_0(\beta' - \beta'')\,H_1\rho_0(\beta'')] - \\ &- \int_0^\beta d\beta' \int_0^{\beta'} d\beta'' \int_0^{\beta''} d\beta'''\,[\ldots] + \ldots\,.\end{aligned} \tag{2.173}$$

Выражение (2.173) нетрудно переписать в координатном представлении. Например,

$$\rho(x,\ x';\ \beta)=\langle x\mid\rho(\beta)\mid x'\rangle\approx\rho_0(x,\ x';\ \beta)-$$
$$-\int_0^\beta\langle x\mid\rho_0(\beta-\beta')\left(\int\mid x''\rangle\langle x''\mid dx''\right)H_1\rho_0(\beta')\mid x'\rangle d\beta', \quad (2.174)$$

где использовано свойство

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mid x''\rangle\langle x''\mid dx''=1.$$

Если $H_1=V(x)$, то

$$\langle x''\mid H_1\rho_0(\beta')\mid x'\rangle=V(x'')\rho_0(x'',\ x';\ \beta')$$

и равенство (2.174) принимает вид

$$\rho(x,\ x';\ \beta)=\rho_0(x,\ x';\ \beta)-$$
$$-\int_{-\infty}^{\infty}\int_0^\beta\rho_0(x,\ x'';\ \beta-\beta')V(x'')\rho_0(x'',\ x';\ \beta')\,d\beta'\,dx''+\ldots\ . \quad (2.175)$$

§ 11
Доказательство неравенства [1)]
$F\leqslant F_0+\langle H-H_0\rangle_0$

Построив теорию возмущений для ρ, мы можем, как указывалось в § 3, доказать неравенство $F\leqslant F_0+\langle H-H_0\rangle_0$. Введем обозначение $V=H-H_0$. Так как свободная энергия F определяется равенством $e^{-\beta F}=\mathrm{Sp}\,e^{-\beta(H_0+V)}$, наиболее очевидный подход к приближенному вычислению F состоит в том, чтобы использовать разложение $\rho=e^{-\beta(H_0+V)}$ в ряд теории возмущений. Имеем

$$e^{-\beta(H_0+V)}=\rho,$$
$$e^{-\beta(H_0+V)}=e^{-\beta H_0}-\int_0^\beta e^{-(\beta-u)H_0}Ve^{-uH_0}du+$$
$$+\int_0^\beta\int_0^{u_1}du_1\,du_2e^{-(\beta-u_1)H_0}Ve^{-(u_1-u_2)H_0}Ve^{-u_2H_0}-\ldots\ . \quad (2.176)$$

[1)] Доказательство этого неравенства в компактной операторной форме, принадлежащее Н. Н. Боголюбову, см., например, в монографии С. В. Тябликова [6].— *Прим. ред.*

Вычисляя шпур соотношения (2.176), получаем

$$e^{-\beta F} = \operatorname{Sp} e^{-\beta(H_0+V)} = e^{-\beta F_0} - \\ - \int_0^\beta \operatorname{Sp}\left[e^{-(\beta-u)H_0} V e^{-uH_0}\right] du + \\ + \int_0^\beta \int_0^{u_1} du_1\, du_2 \operatorname{Sp}\left[e^{-(\beta-u_1)H_0} V e^{-(u_1-u_2)H_0} V e^{-u_2 H_0}\right] - \ldots . \quad (2.177)$$

Учитывая, что $\operatorname{Sp} AB = \operatorname{Sp} BA$, находим

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \int_0^\beta du \operatorname{Sp} e^{-\beta H_0} V + \\ + \int_0^\beta \int_0^{u_1} du_1\, du_2 \operatorname{Sp}\left[e^{-\beta H_0} e^{(u_1-u_2)H_0} V e^{-(u_1-u_2)H_0} V\right] - \ldots . \quad (2.178)$$

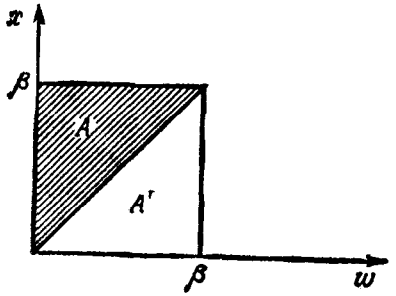
Член второго порядка можно упростить. Обозначим $w = u_1 - u_2$ и $x = u_1$. Тогда интеграл принимает вид

$$\int_A dw \operatorname{Sp}\left[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V\right], \quad (2.179)$$

где A — область, заштрихованная на фиг. 2.4. Положим теперь $w' = \beta - w$ и $x' = \beta - x$; тогда интеграл можно записать следующим образом:

$$\int_{A'} dw \operatorname{Sp}\left[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V\right]. \quad (2.180)$$

ФИГ. 2.4.



Область, по которой производится интегрирование в (2.179).

Подставляя среднее арифметическое интегралов (2.179) и (2.180) в выражение (2.178), находим

$$e^{-\beta F} = e^{-\beta F_0} - \beta \operatorname{Sp}\left[e^{-\beta H_0} V\right] + \frac{\beta}{2} \int_0^\beta dw \operatorname{Sp}\left[e^{-\beta H_0} e^{wH_0} V e^{-wH_0} V\right] + \ldots . \quad (2.181)$$

Пусть $|m\rangle$ и $|n\rangle$ — собственные состояния гамильтониана H_0, а E_m и E_n — соответствующие собственные значения. Тогда

$$\mathrm{Sp}\,[e^{-\beta H_0}V]=\sum_n\langle n\mid e^{-\beta H_0}V\mid n\rangle=\sum_n e^{-\beta E_n}V_{nn}, \tag{2.182}$$

$$\mathrm{Sp}\,[e^{-\beta H_0}e^{\omega H_0}Ve^{-\omega H_0}V]=\sum_n\langle n\mid e^{-\beta H_0}e^{\omega H_0}V\sum_m|m\rangle\langle m|e^{-\omega H_0}V\mid n\rangle=$$
$$=\sum_{nm}e^{-\beta E_n}e^{\omega(E_n-E_m)}V_{nm}V_{mn}, \tag{2.183}$$

где использовано свойство полноты $\sum\limits_m|m\rangle\langle m|=1$. Выражение (2.181) принимает вид

$$e^{-\beta F}=e^{-\beta F_0}-\sum_n\beta e^{-\beta E_n}V_{nn}+\frac{\beta}{2}\sum_{mn}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{mn}|^2+\ldots. \tag{2.184}$$

Заметим, что при $m=n$

$$\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}=e^{-\beta E_n}\,\frac{e^{\beta(E_n-E_m)}-1}{E_n-E_m}=\beta e^{-\beta E_n}.$$

Чтобы получить разложение для F, запишем $F=F_0+F_1+F_2+\ldots$, где F_1 — поправка первого порядка, а F_2 — поправка второго порядка. Тогда

$$e^{-\beta F}=e^{-\beta F_0}e^{-\beta(F_1+F_2+\ldots)}=$$
$$=e^{-\beta F_0}\left[1-\beta F_1-\beta F_2+\frac{\beta^2}{2}(F_1+F_2+\ldots)^2+\ldots\right]=$$
$$=e^{-\beta F_0}\left[1-\beta F_1+\left(\frac{\beta^2}{2}F_1^2-\beta F_2\right)+\ldots\right] \tag{2.185}$$

с точностью до второго порядка включительно. Чтобы получить разложение по теории возмущений, сопоставим выражения (2.185) и (2.184):

$$-e^{-\beta F_0}\beta F_1=-\sum_n\beta e^{-\beta E_n}V_{nn},$$
$$e^{-\beta F_0}\left(\frac{\beta^2}{2}F_1^2-\beta F_2\right)=\frac{\beta}{2}\sum_{mn}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{mn}|^2. \tag{2.186}$$

Решая эти уравнения, находим

$$F_1=\frac{\mathrm{Sp}\,Ve^{-\beta H_0}}{\mathrm{Sp}\,e^{-\beta H_0}}=\langle V\rangle_{H_0}, \tag{2.187}$$

а также

$$F_2 = \frac{\beta}{2}\left[\frac{\sum\limits_n V_{nn}e^{-\beta E_n}}{\sum\limits_n e^{-\beta E_n}}\right]^2 - \frac{1}{2}e^{\beta F_0}\sum_{\substack{mn\\ m\neq n}}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{mn}|^2 - \\ -\frac{\beta}{2}\left[\frac{\sum\limits_n |V_{nn}|^2 e^{-\beta E_n}}{\sum\limits_n e^{-\beta E_n}}\right]. \qquad (2.188)$$

Используя неравенство Коши—Шварца[1]

$$\left|\sum_n a_n b_n\right|^2 \leqslant \left[\sum_n |a_n|^2\right]\left[\sum_n |b_n|^2\right],$$

нетрудно показать, что для любого набора положительных чисел w_n имеем

$$\left[\frac{\sum\limits_n w_n a_n}{\sum\limits_n w_n}\right]^2 \leqslant \frac{\sum\limits_n w_n |a_n|^2}{\sum\limits_n w_n}.$$

Применяя этот результат к выражению (2.188), находим

$$F_2 \leqslant -\frac{1}{2}e^{\beta F_0}\sum_{\substack{mn\\ m\neq n}}\frac{e^{-\beta E_m}-e^{-\beta E_n}}{E_n-E_m}|V_{mn}|^2 \leqslant 0. \qquad (2.189)$$

Пусть теперь

$$H(\alpha) = H_0 + \alpha V,$$

и пусть $F(\alpha)$ — свободная энергия системы с гамильтонианом $H(\alpha)$; тогда $F(0) = F_0$ и $F(1) = F$. Согласно анализу, проведенному с помощью теории возмущений,

$$F(\alpha) = F_0 + \alpha F_1 + \alpha^2 F_2 + O(\alpha^3),$$

так что $F'(0) = F_1$. Если удастся доказать, что

$$F''(\alpha) \leqslant 0 \text{ при произвольном } \alpha, \qquad (2.190)$$

то это будет означать, что график функции $F(\alpha)$ обращен выпуклостью вверх (фиг. 2.5), т. е. лежит ниже прямой $F(0) + \alpha F'(0) = F_0 + \alpha F_1$. Отсюда можно сделать вывод, что

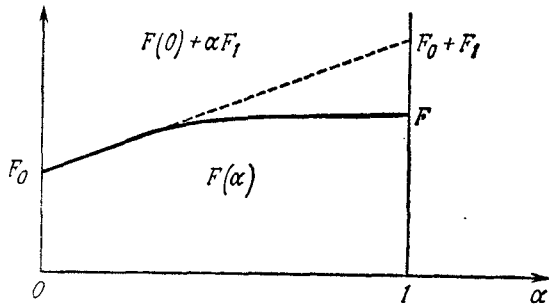
$$F \leqslant F_0 + F_1 = F_0 + \langle V\rangle_{H_0}$$

[1] В отечественной литературе это неравенство называют неравенством Коши—Буняковского.— *Прим. ред.*

или

$$F \leqslant F_0 + \langle H - H_0 \rangle_{H_0}, \tag{2.191}$$

что и требовалось доказать.



ФИГ. 2.5.

Случай, когда функция $F(\alpha)$ обращена выпуклостью вверх.

Для доказательства свойства (2.190) проанализируем $F(\alpha)$ с помощью теории возмущений для любого α; именно, представим $F(\alpha+\gamma)$ в виде

$$F(\alpha+\gamma) = F_0(\alpha) + \gamma F_1(\alpha) + \gamma^2 F_2(\alpha) + O(\gamma^3);$$

здесь $F_0(\alpha) = F(\alpha)$, а $\gamma F_1(\alpha)$ и $\gamma^2 F_2(\alpha)$ даются выражениями (2.187)—(2.189), где следует заменить H_0 на $H(\alpha)$ и H на $H(\alpha+\gamma) = H(\alpha) + \gamma V$. Тогда соотношение (2.189) дает

$$F_2(\alpha) \leqslant 0,$$

так что

$$F''(\alpha) = \frac{d^2}{d\gamma^2} F(\alpha+\gamma)\Big|_{\gamma=0} = 2F_2(\alpha) \leqslant 0.$$

Последнее соотношение доказывает свойство (2.190) и завершает, таким образом, доказательство неравенства (2.191).

Применяя эту же теорему к F_0, находим

$$F_0 \leqslant F + \langle -V \rangle_H. \tag{2.192}$$

Объединяя неравенства (2.191) и (2.192), получаем для F оценку

$$F_0 + \langle V \rangle_H \leqslant F \leqslant F_0 + \langle V \rangle_{H_0}. \tag{2.193}$$

Более точное приближение для F можно получить, учитывая следующую поправку F_2:

$$F \approx F_0 + \langle V \rangle_0 + \frac{\beta}{2} \langle V \rangle_0^2 - \frac{1}{2} \left\langle \int_0^\beta e^{\omega H_0} V e^{-\omega H_0} V \, d\omega \right\rangle_0. \tag{2.194}$$

ЛИТЕРАТУРА

1.* *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, М., 1964, § 5.
2.* *фон Нейман И.*, Математические основы квантовой механики, ИЛ, 1964.
3.* *Боголюбов Н. Н.*, Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949. Избранные труды в трех томах, Киев, 1970, т. 2.
4.* *Fano U.*, Rev. Mod. Phys., **5**, 987 (1957).
5.* *Ter Haar D.*, Rep. Prog. Phys., **24**, 304 (1961).
6.* *Тябликов С. В.*, Методы квантовой теории магнетизма, М., 1965, § 20.

3
Интегралы по траекториям

§ 1
Введение матрицы плотности с помощью интеграла по траекториям

Как показано выше, матрица плотности удовлетворяет уравнению

$$\hbar \frac{\partial \rho(u)}{\partial u} = -H\rho(u), \tag{3.1}$$

формальное решение которого имеет вид

$$\rho(u) = e^{-Hu/\hbar}; \tag{3.2}$$

здесь вместо $\beta\hbar$ введена переменная u, которая имеет размерность времени. Далее, „время“ u можно разделить на отрезки длиной ε [1] ($n\varepsilon = u$), так что ρ можно представить в виде произведения n множителей

$$\rho(u) = e^{-H\varepsilon/\hbar} e^{-H\varepsilon/\hbar} \ldots e^{-H\varepsilon/\hbar} = \rho_\varepsilon \rho_\varepsilon \ldots \rho_\varepsilon. \tag{3.3}$$

В координатном представлении решение для матрицы плотности $\rho(x, x'; u)$ можно записать в виде

$$\rho(x, x'; u) =$$

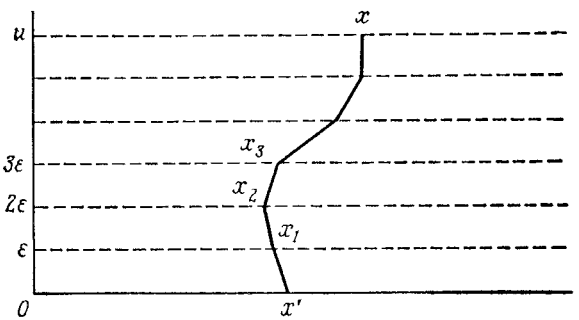
$$= \int \ldots \int \rho(x, x_{n-1}; \varepsilon)\, \rho(x_{n-1}, x_{n-2}; \varepsilon) \ldots \rho(x_1, x'; \varepsilon)\, dx_1 \ldots dx_{n-1}. \tag{3.4}$$

Смысл этого выражения легче представить, обращаясь к фиг. 3.1. Частица движется от x' к x, проходя через последовательность промежуточных значений $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$, которые определяют „траекторию“. Полная амплитуда $\rho(x, x'; u)$ вероятности того, что частица, начав двигаться из точки x',

[1] Разумеется, мы стремимся по возможности уменьшить ε, поскольку асимптотическое поведение ρ при высоких температурах можно легко определить (см. ниже).

закончит движение в точке x, дается суммой по всем траекториям, т. е. суммой по всем возможным промежуточным значениям x_i. Когда приращение времени ε приближается к нулю, число интегрирований по промежуточным переменным возрастает

ФИГ. 3.1.



Движение частицы от точки x' к точке x по траектории, проходящей через точки $x_1, x_2, \ldots$.

до бесконечности и выражение (3.4) может быть записано в символическом виде

$$\rho(x,\ x';\ U) = \underbrace{\int\int}\ \Phi[x(u)]\,\mathscr{D}x(u), \tag{3.5}$$

где

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\substack{\varepsilon\to 0\\ n\varepsilon = u}} \rho(x,\ x_{n-1};\ \varepsilon)\,\rho(x_{n-1},\ x_{n-2};\ \varepsilon)\ldots\rho(x_1,\ x';\ \varepsilon), \tag{3.6}$$

и

$$\mathscr{D}x(u) = \lim_{n\to\infty} dx_1\,dx_2\ldots dx_{n-1}.$$

Хотя в уравнении (3.5) следует рассматривать все возможные траектории, основной вклад дает ограниченный набор траекторий, для которых величина $\rho(x, x'; \varepsilon)$ не слишком мала. Например, как известно, для малых ε

$$\rho(x,\ x';\ \varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}}\, e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2},$$

т. е. $\rho(x, x'; \varepsilon)$ совпадает с матрицей плотности для свободной частицы. Она мала, если $x - x' > (2\hbar/m)^{1/2}\sqrt{\varepsilon}$; таким образом, очевидно, что основной вклад дают достаточно гладкие траектории. Найдем теперь Φ в явном виде сначала для свободной частицы, а затем и для движения частицы во внешнем поле [1].

[1] Интегралы по траекториям связаны с интегралами Винера в функциональных пространствах. Более строгое введение и анализ этих понятий см. в книге [1].— *Прим. ред.*

Свободная частица. Гамильтониан свободной частицы имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}. \tag{3.7}$$

Согласно полученному ранее результату,

$$\rho(x,\ x';\ \varepsilon) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}}\, e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2} \tag{3.8}$$

и

$$\rho(x,\ x';\ U) = \lim_{\varepsilon\to 0}\int\ldots\int \exp\left\{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar}\left[\left(\frac{x-x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \left(\frac{x_{n-1}-x_{n-2}}{\varepsilon}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{x_1-x'}{\varepsilon}\right)^2\right]_x\right\}\times$$
$$\times \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}\frac{dx_2}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}\ldots\frac{dx_{n-1}}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}. \tag{3.9}$$

Таким образом, для свободной частицы имеем

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\varepsilon\to 0}\exp\left\{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar}\left[\left(\frac{x-x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{x_1-x'}{\varepsilon}\right)^2\right]\right\}. \tag{3.10}$$

При уменьшении интервала ε разность $(x_k - x_{k-1})/\varepsilon$ стремится к пределу

$$\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} \to \frac{dx(u)}{du}\bigg|_{u=k\varepsilon} \equiv \dot{x}(u)\bigg|_{u=k\varepsilon}$$

и выражение (3.10) принимает вид

$$\Phi[x(u)] = \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \frac{m}{2}[\dot{x}(u)]^2\, du\right\}. \tag{3.11}$$

Одномерное движение частицы в поле с потенциалом $V(x)$. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x),$$

а уравнение для ρ записывается следующим образом:

$$-\hbar\frac{\partial\rho}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho + V(x)\rho. \tag{3.12}$$

Для бесконечно малого промежутка „времени“ ε частицу можно рассматривать как двигающуюся свободно, учитывая при этом малые поправки, обусловленные наличием потенциала $V(x)$. С очень хорошей точностью можно положить

$$\delta\rho = -\frac{V(x)}{\hbar}\varepsilon\rho_{\text{своб}}. \tag{3.13}$$

Поясним этот результат следующим образом. Согласно теории возмущений,

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\int_{-\infty}^{\infty} dx'' \int_0^{\varepsilon} \rho_0(x, x''; \varepsilon - u) V(x'') \rho_0(x'', x'; u) \frac{du}{\hbar}, \tag{3.14}$$

где в нашем случае $\rho_0 = \rho_{\text{своб}}$.

Поскольку $\rho_{\text{своб}}$ имеет сильно локализованную гауссовскую форму, для малых ε основной вклад в интеграл по x'' дает область вблизи $x'' = x_0$, причем можно показать, что

$$x_0 = \frac{ux + (\varepsilon - u)x'}{\varepsilon}.$$

Таким образом, для малых ε можно записать выражение (3.14) в виде

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\int_0^{\varepsilon} \frac{du}{\hbar} V(x_0) \int_{-\infty}^{\infty} dx'' \rho_0(x, x''; \varepsilon - u) \rho_0(x'', x'; u) =$$

$$= -\int_0^{\varepsilon} \frac{du}{\hbar} V(x_0) \rho_{\text{своб}}(x, x'; \varepsilon). \tag{3.15}$$

Если $x \approx x'$, то значение x_0 также близко к x, так что $V(x_0)$ в области интегрирования является постоянной величиной, и выражение (3.15) переходит в (3.13):

$$\delta\rho(x, x'; \varepsilon) \approx -\frac{\varepsilon}{\hbar} V(x) \rho_{\text{своб}}(x, x'; \varepsilon);$$

при этом предполагается, что $|x - x'|$ и ε малы.

Разумеется, при возрастании $|x - x'|$ утверждение о том, что

$$\int_0^{\varepsilon} V(x_0) du \approx \varepsilon V(x),$$

становится менее обоснованным, и было бы, по-видимому, предпочтительнее выбрать вместо $\varepsilon V(x)$, например, следующие выражения:

$$\varepsilon\left[\frac{V(x) + V(x')}{2}\right] \qquad \text{или} \qquad \varepsilon V\left(\frac{x + x'}{2}\right).$$

Однако для наших целей вполне достаточен выбор (3.13). Итак, имеем

$$\rho(\varepsilon) \approx \rho_{\text{своб}}(\varepsilon)\left[1-\frac{V(x)}{\hbar}\varepsilon\right] \approx \rho_{\text{своб}}(\varepsilon)\, e^{-V(x)\varepsilon/\hbar} \tag{3.16}$$

и окончательно

$$\rho(x, x'; \varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}} \exp\left[-\frac{m(x-x')^2}{2\hbar\varepsilon} - \frac{\varepsilon V(x)}{\hbar}\right]. \tag{3.17}$$

Для нахождения $\rho(x, x'; u)$ необходимо лишь учесть поправку $e^{-V(x)\varepsilon/\hbar}$ на каждом элементе „траектории" движения свободной частицы от x к x'. Таким образом, при $\varepsilon \to 0$

$$\rho(x, x'; U) = \underbrace{\widetilde{\int\int}}\, \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u))\right] du\right\} \mathscr{D}x(u) \equiv$$

$$\equiv \underbrace{\widetilde{\int\int}}\, \Phi[x(u)]\, \mathscr{D}x(u), \tag{3.18}$$

где $x(0) \equiv x'$ и $x(U) = x$, так что

$$\Phi[x(u)] = \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^V \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u))\right] du\right\}. \tag{3.18а}$$

Для свободной энергии имеем

$$e^{-\beta F} = \int \rho(x, x)\, dx =$$

$$= \int \left\{\int\int \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u))\right] du\right\} \mathscr{D}x(u)\right\}_{x(0)=x(U)=x} dx, \tag{3.19}$$

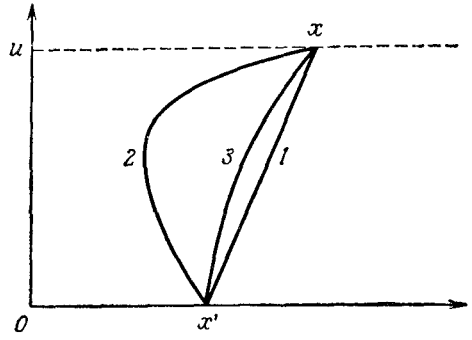
где $U = \beta\hbar$.

После того как мы получили общее выражение для Φ, возникает вопрос о том, какие траектории являются наиболее важными. Если потенциал не слишком сильно зависит от координат, то основной вклад дают наиболее прямые траектории. Это происходит потому, что для более длинных траекторий средний квадрат скорости $[\dot{x}(u)]^2$, входящий в отрицательный показатель экспоненты в весовом функционале $\Phi[x(u)]$, имеет большую величину.

С другой стороны, предположим, что потенциал зависит от координат (для простоты, пусть потенциал возрастает с увеличением x). Тогда прямая траектория (например, обозначенная цифрой *1* на фиг. 3.2) не обязательно дает наибольший вклад, так как вдоль этой траектории интеграл от потенциала имеет

большее значение, чем вдоль траектории *2* или *3*. Рассмотрим, например, траекторию типа *2*, сильно отклоняющуюся от прямолинейной. Вдоль этой траектории $V(x)$ имеет меньшую величину, чем вдоль траектории *1*, но зато увеличивается скорость $\dot{x}$. Может оказаться, что это увеличение скорости с избытком компенсирует уменьшение потенциала вдоль траектории. Таким образом, наиболее важной траекторией будет та, для которой незначительное уменьшение интеграла от по-

ФИГ. 3.2.



Три траектории между точками x' и x.

тенциала с избытком компенсируется увеличением кинетической энергии (такая символическая траектория обозначена на фиг. 3.2 цифрой *3*).

В классическом пределе температура высока, а величина U мала. Нас интересует классическая статистическая сумма, и нам хотелось бы установить, каким образом она связана с квантовомеханической статистической суммой. Из выражения (3.18) имеем

$$\rho(x,\ x;\ U)=\underbrace{\underbrace{\iint}}_{x(0)=x(U)=x}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}+V(x(u))\right]du\right\}\mathscr{D}x(u). \tag{3.20}$$

Если предположить, что самые важные траектории — это те, для которых $V(x(u))\approx V(x)$, то выражение (3.18) можно приближенно записать в виде

$$\rho(x,\ x;\ U)\approx\exp\left[-\frac{U}{\hbar}V(x)\right]\underbrace{\underbrace{\iint}}_{x(0)=x(U)=x}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\right]\mathscr{D}x(u)=$$

$$=\exp\left[-\frac{U}{\hbar}V(x)\right]\rho_{\text{своб}}(x,\ x;\ U)=$$

$$=\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}}\exp\left[-\frac{m(x-x')^2}{\hbar U}-\frac{UV(x)}{\hbar}\right]. \tag{3.21}$$

Выражение (3.21) является частным случаем выражения (3.17). Однако способ получения выражения (3.21) позволяет установить источник ошибки, которую мы допустили при вычислении классического предела. Мы предполагали, что наиболее важны траектории, для которых $x(u) \approx x$, тогда как в действительности наиболее важные траектории — это те, для которых выражение

$$\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u))\right] du$$

принимает минимальное значение. Это имеет место, если $(x(u))$ изменяется вдоль траекторий, для которых $V(x(u))$ имеет тенденцию быть меньше, чем $V(x)$. Отсюда следует, что

$$\rho_{\text{кл}}(x,\ x;\ U) < \rho(x,\ x;\ U). \tag{3.22}$$

Классическая статистическая сумма дается выражением

$$e^{-\beta F_{\text{кл}}} = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{кл}}(x,\ x;\ U)\, dx = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-UV(x)/\hbar}\, dx, \tag{3.23}$$

и из соотношения (3.22) имеем

$$F_{\text{кл}} \geqslant F. \tag{3.24}$$

Для выяснения условий, при которых выражение (3.21) является хорошим приближением для интеграла по траекториям, заметим, что те траектории, для которых

$$\frac{1}{\hbar}\int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2}\, du \gg 1,$$

не дают большого вклада в интеграл. Используя неравенство Коши — Шварца, находим

$$\left|\int_a^b fg\right|^2 \leqslant \int_a^b |f|^2 \int_a^b |g|^2.$$

Полагая $f = \dot{x}$, $g = 1$, имеем при $0 \leqslant u_1 \leqslant U$

$$|x(u_1) - x(0)|^2 = \left|\int_0^{u_1} \dot{x}(u)\right|^2 \leqslant \left[\int_0^{u_1} \dot{x}^2(u)\right] u_1 \leqslant \left(\int_0^{u_1} \dot{x}^2\right) U. \tag{3.25}$$

Тогда для важных траекторий $(m/2\hbar U)\,|x(u_1) - x(0)|^2 < 1$, и если d есть максимальное значение величины $|x(u_1) - x(0)|$ при $0 < u_1 < U$, то важные траектории удовлетворяют условию

$$\frac{mk_B T d^2}{2\hbar^2} \leqslant 1. \tag{3.26}$$

Для атома водорода $d \leqslant 9$Å при температуре 1 К, для атома кислорода $d < 2{,}5$ Å при 1 К и $d \leqslant 0{,}25$Å при 100 К.

Если потенциал изменяется так медленно, что он практически остается постоянным, даже когда отклонение траектории превышает d, приближение (3.21) является хорошим. Таким образом, системы тяжелых частиц при нормальных температурах можно рассматривать в рамках классической статистической механики. Однако классическое приближение не применимо к жидкому гелию, а также к электронам в металле и даже к твердым телам при достаточно низких температурах.

Сделаем несколько замечаний относительно этой формулировки статистической механики:

1. Мы рассмотрели только случай одномерного движения. Однако нетрудно обобщить результат на случай N степеней свободы: если $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, ..., $x^{(N)}$—координаты, дифференциал $\mathscr{D}x(u)$ принимает вид

$$\mathscr{D}x(u) = \lim_{n\to\infty} dx_1^{(1)}\, dx_1^{(2)} \ldots dx_1^{(N)}\, dx_2^{(1)} \ldots dx_2^{(N)} \ldots dx_n^{(N)}. \quad (3.27)$$

2. Если в уравнении (3.1) заменить u на (iu), то мы получим уравнение Шредингера. Аналогично статистической механике квантовая механика может быть сформулирована с помощью интегралов по траекториям. С математической точки зрения статистическая механика проще, так как при этом приходится иметь дело с экспоненциальными функциями от действительных переменных [1].

3. Мы не рассматривали релятивистский случай (при котором частицы могут появляться и исчезать) и не учитывали наличия у частиц спина (являющегося дискретной, а не непрерывной переменной). Если эти эффекты существенны, мы можем получить только приближенное описание. В действительности наличие спина *можно* учесть в развиваемом формализме, однако в этом случае уже не применима интерпретация $\mathscr{D}x(u)$ как набора бесконечно мало отличающихся траекторий.

§ 2
Вычисление интегралов по траекториям

Обсудим два метода вычисления интегралов по траекториям:

1. Интегралы, у которых показатель экспоненты—квадратичная форма по x и $\dot{x}$, вычисляются точно.

[1] Применение интегралов по траекториям в квантовой механике см. в [2]. — *Прим. ред.*

2. Другие интегралы вычисляются с помощью разложений в ряд по теории возмущений.

Рассмотрим выражение

$$f(x_2,\ x_1;\ U)=\underbrace{\int\int}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\frac{m[\dot{x}(u)]^2}{2}du\right\}\mathscr{D}x(u), \qquad (3.28)$$

где $x(0)=x_1$ и $x(U)=x_2$. Это элемент матрицы плотности для свободной частицы. Разложим каждую траекторию вблизи прямолинейной траектории в плоскости $(x,\ u)$; обозначим прямолинейную траекторию $\bar{x}(u)$. Тогда

$$x(u)=\bar{x}(u)+y(u) \qquad (3.29)$$

и

$$f(x_2,\ x_1;\ U)=\underbrace{\int\int}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\frac{m}{2}\int_0^U[\dot{\bar{x}}(u)+\dot{y}(u)]^2du\right\}\mathscr{D}y(u). \qquad (3.30)$$

Далее, для скорости v имеем

$$\frac{d\bar{x}(u)}{du}=\frac{x_2-x_1}{U}=v, \qquad (3.31)$$

так что

$$\int_0^U(\dot{\bar{x}}+\dot{y})^2\,du=\int_0^U(v^2+2v\dot{y}+\dot{y}^2)\,du=v^2U+2v\,[y(U)-y(0)]+\int_0^U\dot{y}^2\,du. \qquad (3.32)$$

Однако $y(U)=y(0)=0$; следовательно,

$$f(x_2,\ x_1;\ U)=\exp\left(-\frac{mv^2U}{2\hbar}\right)\underbrace{\int\int}\exp\left(-\frac{m}{2\hbar}\int_0^U\dot{y}^2du\right)\mathscr{D}y. \qquad (3.33)$$

Таким образом, мы расщепили интеграл по траекториям на множитель, зависящий от концевых точек и величины U, и другой интеграл по траекториям, зависящий только от U. Вводя обозначение

$$\underbrace{\int\int}_{y(0)=y(U)=0}\exp\left(-\frac{m}{2\hbar}\int_0^U\dot{y}^2\,du\right)\mathscr{D}y=F(U),$$

находим

$$\rho(x_2,\ x_1;\ U)=F(U)\exp\left(-\frac{m(x_2-x_1)^2}{2\hbar U}\right). \qquad (3.34)$$

Можно получить уравнение для $F(U)$, используя представление

$$\rho(x,\ y;\ u_1+u_2)=\int dx'\,\rho(x,\ x';\ u_2)\,\rho(x',\ y;\ u_1). \qquad (3.35)$$

Мы предлагаем читателю проделать это самостоятельно и показать, что наиболее общее непрерывное решение полученного уравнения имеет вид

$$F(U)=\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}}\,e^{\alpha U}, \qquad (3.36)$$

где α — произвольное число. С физической точки зрения точное значение α несущественно, так как выбор начала отсчета потенциала, влияющий на это значение, ничего не меняет в физике задачи. Фактически функция $F(U)$ вообще не нужна, поскольку среднее значение любой физической величины A определяется выражением

$$\langle A\rangle=\frac{\mathrm{Sp}\,\rho A}{\mathrm{Sp}\,\rho} \qquad (3.37)$$

и функция $F(U)$ сокращается при делении.

Однако с помощью других методов вычисления ρ можно установить, что $\alpha=0$ [см. (3.8)].

Рассмотрим теперь интеграл по траекториям для гармонического осциллятора

$$f(x_2,\ x_1;\ U)=\int\!\!\int\!\!\int \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2\right)du\right]\mathscr{D}x.$$

Разложим каждую траекторию вблизи траектории, дающей максимальный вклад в P. Для этой траектории имеет минимум величина

$$\int_0^U G(u)\,du=\int_0^U\left(\frac{m\dot{\bar{x}}^2}{2}+\frac{m\omega^2}{2}\bar{x}^2\right)du,$$

где $\bar{x}(0)=x_1$, $\bar{x}(U)=x_2$. Следовательно, подынтегральное выражение должно удовлетворять уравнению Эйлера

$$\frac{\partial}{\partial u}\frac{\partial G(u)}{\partial\dot{x}}-\frac{\partial G}{\partial x}=0, \qquad \text{или} \qquad m\ddot{\bar{x}}-m\omega^2\bar{x}=0, \qquad (3.38)$$

так что

$$\bar{x}=Ae^{\omega u}+Be^{-\omega u}.$$

Для любой траектории запишем

$$x=\bar{x}+y,$$

так что $y(0)=0$, $y(U)=0$, и интеграл по переменной u принимает вид

$$\int_0^U \left[\frac{m}{2}(\dot{\bar{x}}+\dot{y})^2+\frac{m\omega^2}{2}(\bar{x}+y)^2\right]du=$$

$$=\int_0^U \frac{m}{2}(\dot{\bar{x}}^2+2\dot{\bar{x}}\dot{y}+\dot{y}^2+\omega^2\bar{x}^2+\omega^2 2\bar{x}y+\omega^2y^2)\,du=$$

$$=\int_0^U \frac{m}{2}(\dot{\bar{x}}^2+\omega^2\bar{x}^2)\,du+\frac{m}{2}\int_0^U(2\dot{\bar{x}}\dot{y}+2\omega^2\bar{x}y)\,du+$$

$$+\frac{m}{2}\int_0^U(\dot{y}^2+\omega^2y^2)\,du.$$

Учитывая, что

$$\int_0^U 2\dot{\bar{x}}\dot{y}\,du=2y\dot{\bar{x}}\Big|_0^U-\int_0^U 2\ddot{\bar{x}}y\,du$$

и $y(0)=y(U)=0$, имеем

$$\int_0^U 2(\dot{\bar{x}}\dot{y}+\omega^2\bar{x}y)\,du=\int_0^U 2y(-\ddot{\bar{x}}+\omega^2\bar{x})\,du=0,$$

так как $\bar{x}$ удовлетворяет уравнению Эйлера. Таким образом, разлагая подынтегральное выражение вблизи классической траектории, мы исключили часть, линейную по отклонениям. Тогда можно написать

$$f(x_2,\ x_1;\ U)=\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m}{2}\dot{\bar{x}}^2+\frac{m\omega^2}{2}\bar{x}^2\right)du\right]F(U);$$

здесь

$$F(U)=\underbrace{\int\int}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m}{2}\dot{y}^2+\frac{m\omega^2}{2}y^2\right)du\right]\mathcal{D}y(u),$$

где $y(0)=0$, $y(U)=0$; множитель $F(U)$ не зависит от концевых точек x_1 и x_2. Таким образом, разложение вблизи классической траектории позволяет представить интеграл по траекториям в виде произведений двух множителей, один из которых зависит от U и от концевых точек, тогда как другой является интегралом по траекториям, зависящим только от U. Таким образом, важную зависимость от x_1 и x_2 можно найти просто путем решения дифференциального уравнения (3.38), определяющего

условие минимума при фиксированных краевых значениях $x(0)=x_1$, $x(U)=x_2$; затем следует вычислить интеграл

$$\int_0^U \left(\frac{m}{2}\dot{\bar{x}}^2+\frac{m\omega^2}{2}\bar{x}^2\right)du.$$

Последнее выражение также можно упростить, учитывая, что

$$\int_0^U \frac{m}{2}\dot{\bar{x}}^2 du=\frac{m}{2}\bar{x}\dot{\bar{x}}\Big|_0^U-\frac{m}{2}\int_0^U \bar{x}\ddot{\bar{x}}\,du,$$

откуда [1]

$$\int_0^U \frac{m}{2}(\dot{\bar{x}}^2+\omega^2\bar{x}^2)\,du=\frac{m}{2}\bar{x}\dot{\bar{x}}\Big|_0^U+\int_0^U \frac{m\bar{x}}{2}(-\ddot{\bar{x}}+\omega^2\bar{x})\,du=\frac{m}{2}\bar{x}\dot{\bar{x}}\Big|_0^U.$$

Рассмотрим теперь другую задачу. Предположим, что имеются две взаимодействующие системы, одна из которых — гармонический осциллятор. Пусть x описывает координату осциллятора, а q — координату другой системы. Гамильтониан может иметь, например, вид

$$H=\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2+\frac{M\dot{q}^2}{2}+V(q)-\gamma xq.$$

Статистическая сумма определяется выражением

$$Q=\underbrace{\int\int}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}-\gamma q(u)\,x(u)\right)du\right]\times$$
$$\times\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{M\dot{q}^2}{2}+V(q)\right)du\right]\mathcal{D}x\mathcal{D}q.$$

В общем случае этот интеграл по траекториям не может быть вычислен, однако мы можем проинтегрировать по переменной x. Для этого следует найти величину

$$F[q(u)]=\underbrace{\int\int}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}-\gamma qx\right)du\right]\mathcal{D}x$$

таким же методом, какой был использован для гармонического осциллятора. Можно вычислить даже более общую величину

$$F_1[f;\ x,\ x']=\underbrace{\int\int}_{\substack{x(0)=x\\ x(U)=x'}}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left(\frac{m\dot{x}^2}{2}+\frac{m\omega^2x^2}{2}+if(u)\,x(u)\right)du\right]\mathcal{D}x,$$

[1] Этот результат можно сравнить с формулой (2.83).

для которой получаем

$$F_1(f;\ x,\ x') = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\hbar \operatorname{sh} \omega U}}\, e^{-\Phi/\hbar}, \tag{3.39}$$

где

$$\Phi = \frac{1}{4m\omega} \int_0^U \int_0^U e^{-\omega |u-u'|} f(u) f(u')\, du\, du' + \frac{m\omega}{2 \operatorname{sh} \omega U} \times$$
$$\times [(x^2 + x'^2) \operatorname{ch} \omega U - 2xx' + 2A(xe^{\omega U} - x') + 2B(x' e^{\omega U} - x) +$$
$$+ (A^2 + B^2) e^{\omega U} - 2AB], \tag{3.40}$$

причем

$$A = \frac{i}{2m\omega} \int_0^U e^{-\omega u} f(u)\, du,$$
$$B = \frac{i}{2m\omega} \int_0^U e^{-\omega (U-u)} f(u)\, du. \tag{3.41}$$

Введем теперь величину

$$\mathfrak{E}[f] = \left\langle \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^U f(u)\, x(u)\, du \right] \right\rangle_{\text{гарм. осц}} = \frac{\int F_1(f; x, x)\, dx}{\int F_1(0; x, x)\, dx}, \tag{3.42}$$

которую можно представить в виде

$$\mathfrak{E}[f] = \exp\left[-\frac{1}{4m\omega\hbar} \int_0^U \int_0^U \frac{\operatorname{ch} \omega (|u-u'| - U/2)}{\operatorname{sh} (\omega U/2)} f(u) f(u')\, du\, du' \right]. \tag{3.43}$$

Если определить функцию f вне интервала $0 \leqslant u \leqslant U$, считая ее периодической величиной с периодом U, то можно записать

$$\mathfrak{E}[f] = \exp\left[-\frac{1}{4m\omega\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^U e^{-\omega |u-u'|} f(u) f(u')\, du\, du' \right]. \tag{3.43а}$$

Другой способ вычисления $F_1(f;\ x,\ x)$ основан на использовании фурье-разложений функций $f(u)$ и $x(u)$:

$$x(u) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{2\pi n u}{\beta} + b_n \sin \frac{2\pi n u}{\beta} \right),$$

$$f(u) = f_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(f_n \cos \frac{2\pi n u}{\beta} + g_n \sin \frac{2\pi n u}{\beta} \right);$$

тогда интеграл по траекториям

$$F_1[f] = \int F_1(f;\ x,\ x)\,dx$$

может быть записан в виде

$$F_1[f] = \int\int\int \ldots \int da_0\,da_1 \ldots db_1\,db_2 \ldots \times$$
$$\times \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left(\frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + if(u)x(u)\right)\right] du$$

и далее без труда вычислен [1].

Для свободной частицы величину $F_1[f]$ можно найти, если устремить ω к нулю или провести прямое вычисление. В обоих случаях находим

$$\underbrace{\int\int}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\frac{1}{2}m\dot{x}^2(u) + if(u)x(u)\right]du\right]\mathcal{D}x(u) =$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi\hbar m}{U}}\,\delta\left[\int_0^U f(u)\,du\right]\exp\left\{\frac{1}{4m\hbar}\left(\int_0^U\int_0^U |u-u'|\,f(u)f(u')\,du\,du' + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{2}{U}\left[\int_0^U uf(u)\,du\right]^2\right)\right\}. \qquad (3.44)$$

В дальнейшем мы используем этот результат.

§ 3
Вычисление интегралов по траекториям с помощью теории возмущений

Предположим, что нам известно значение матрицы плотности $\rho_0(x_2,\ x_1;\ U)$ для некоторой системы с потенциалом V_0 и нас интересует $\rho(x_2,\ x_1;\ U)$ для другой системы с потенциалом

[1] Удобно воспользоваться соотношением

$$\frac{1}{2a^2} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\cos n\theta}{n^2+a^2} = \frac{\pi}{2a}\frac{\operatorname{ch}(\pi - |\theta|)\,a}{\operatorname{sh}\pi a}.$$

Найденная с помощью этого метода величина $F_1[f]$ содержит произвольную мультипликативную постоянную, возникающую за счет якобиана при неявной замене переменных при переходе от $\mathcal{D}x(u)$ к $da_1 \ldots db_1\,db_2 \ldots$; однако соотношение (3.43) может быть получено этим методом однозначно.

V_0+V', где $V'\ll V_0$. Тогда имеем

$$\rho(x_2,\ x_1;\ U)=\underbrace{\int\int}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)+V'(x)\right]du\right\}\mathcal{D}x=$$

$$=\underbrace{\int\int}\left[\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du\right\}\times\right.$$

$$\left.\times\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U V'(x)\,du\right\}\right]\mathcal{D}x.$$

Разлагая вторую экспоненту, находим

$$\rho(x_2,\ x_1;\ U)=\underbrace{\int\int}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du\right\}\times$$

$$\times\left[1-\frac{1}{\hbar}\int_0^U V'\,[x(u)]\,du+\frac{1}{2\hbar^2}\left(\int_0^U V'\,[x(u)]\,du\right)^2+\ldots\right]\mathcal{D}x=$$

$$=\rho_0-\frac{1}{\hbar}\underbrace{\int\int}\int_0^U\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^u\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du'\right\}\times$$

$$\times\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_u^U\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du'\right\}V'\,[x(u)]\,du\,\mathcal{D}x+\ldots=$$

$$=\rho_0-\frac{1}{\hbar}\int_0^U du\underbrace{\int\int}\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^u\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du'\right\}\times$$

$$\times V'\,[x(u)]\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_u^U\left[\frac{m\dot{x}^2}{2}+V_0(x)\right]du'\right\}+\ldots.$$

Чтобы вычислить интеграл по траекториям, проинтегрируем сначала по всем траекториям, для которых $x(u)=y$ (при этом $x(0)=x_1$, $x(U)=x_2$), а затем проинтегрируем по всем y:

$$\rho(x_2,\ x_1;\ U)=$$

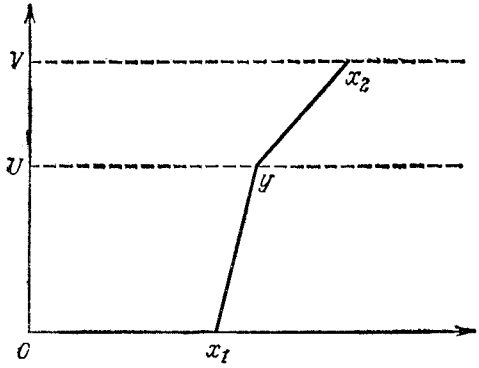
$$=\rho_0-\frac{1}{\hbar}\int_0^U\int\limits_{\text{по всем }y}\rho_0(x_2,\ y;\ U-u)\,V(y)\,\rho_0(y,\ x_1;\ u)\,dy\,du+\ldots$$

(подынтегральное выражение можно представить графически, как это сделано, например, на фиг. 3.3).

Член нулевого порядка ρ_0 можно рассматривать как вклад в матрицу плотности за счет частицы, которая за „время“ U

„переходит“ из x_1 в x_2 и совсем не подвергается действию потенциала. Тогда член первого порядка (его подынтегральное выражение изображено на фиг. 3.3) можно представить себе

ФИГ. 3.3.



Подынтегральное выражение в члене первого порядка.

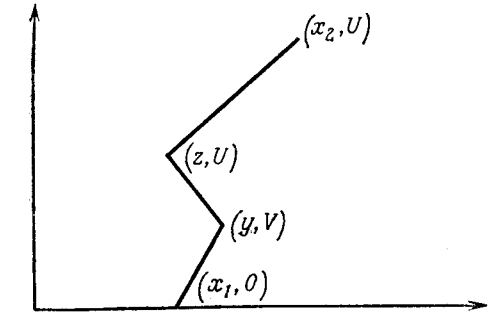
как результат движения частицы, являющейся в основном свободной, но испытывающей „рассеяние“ в некоторый „момент времени“ в некоторой точке y. Аналогично член второго порядка можно рассматривать как результат двукратного „рассеяния“; его можно записать в виде

$$+\frac{1}{\hbar}\int_0^U du \int_0^u dv \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \times$$

$$\times \rho_0(x_2,\ z;\ U-u)\, V(z)\, \rho_0(z,\ y;\ u-v)\, V(y)\, \rho_0(y;\ x_1,\ v);$$

соответствующее подынтегральное выражение изображено на фиг. 3.4.

ФИГ. 3.4.



Подынтегральное выражение в члене второго порядка.

Заметим, что мы не пришли здесь к каким-либо новым результатам. Мы уже получали ранее те же разложения по теории возмущений без использования интегралов по траекториям.

Задача. Определить, до какого порядка разложение $\rho(x_2, x_1; U)$ по теории возмущений является решением уравнения

$$-\frac{\partial \rho}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + [V_0(x) + V'(x)]\,\rho,$$

учитывая, что

$$-\frac{\partial \rho_0}{\partial u} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2} + V_0(x)\,\rho_0.$$

§ 4
Вариационный принцип для интеграла по траекториям

Нам известно следующее соотношение для свободной энергии:

$$F \leqslant F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \tag{3.45а}$$

или

$$F \leqslant \langle H \rangle_0 - TS_0, \tag{3.45б}$$

записанное с помощью гамильтонианов H и H_0. Выясним, можно ли записать соответствующее соотношение, используя интеграл по траекториям.

Выражение для статистической суммы имеет при этом вид

$$e^{-\beta F} = \underbrace{\widetilde{\int\int}}_{x(0)=x(U)} e^{-S[x(u)]}\,\mathscr{D}x(u). \tag{3.46}$$

Пусть мы имеем вместо S некоторый другой функционал S_0 (не следует путать его с энтропией), с которым вычисления становятся проще. Тогда выражение (3.46) можно записать в виде

$$e^{-\beta F} = \frac{\underbrace{\widetilde{\int\int}}\, e^{-(S-S_0)}\, e^{-S_0}\,\mathscr{D}x}{\underbrace{\widetilde{\int\int}}\, e^{-S_0}\,\mathscr{D}x}\, e^{-\beta F_0}, \tag{3.47}$$

где

$$e^{-\beta F_0} \equiv \underbrace{\widetilde{\int\int}}\, e^{-S_0}\,\mathscr{D}x. \tag{3.48}$$

Множитель, стоящий в числителе в выражении (3.47), имеет вид среднего от $\exp[-(S-S_0)]$, причем e^{-S_0} является „весом"

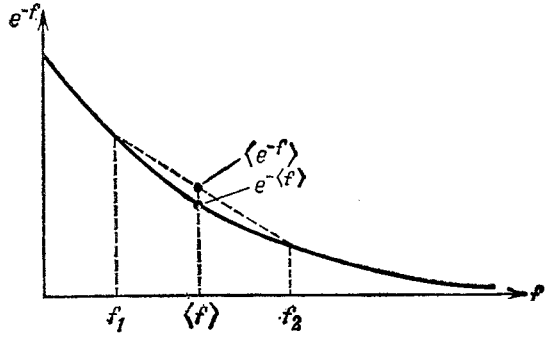
для определенной траектории $x(u)$. Выражение (3.47) можно записать в виде

$$e^{-\beta F} = \langle e^{-(S-S_0)}\rangle_{S_0} e^{-\beta F_0}. \tag{3.49}$$

Предположим далее, что S и S_0 — действительные величины, и используем неравенство

$$\langle e^{-f}\rangle \geqslant e^{-\langle f\rangle}, \tag{3.50}$$

которому можно дать геометрическую интерпретацию (фиг. 3.5): кривая $\langle e^{-f}\rangle$ всегда лежит выше кривой $e^{-\langle f\rangle}$. Заметим, что



ФИГ. 3.5.

Геометрическая интерпретация неравенства $\langle e^{-f}\rangle \geqslant e^{-\langle f\rangle}$.

неравенство (3.50) не зависит от того, по какому закону распределена величина f. Применяя (3.50) к (3.49), получаем

$$e^{-\beta F} \geqslant e^{-\langle S-S_0\rangle} e^{-\beta F_0}, \tag{3.51}$$

где

$$\langle S-S_0\rangle \equiv \frac{\int\int (S-S_0)\, e^{-S_0}\, \mathcal{D}x}{\int\int e^{-S_0}\, \mathcal{D}x}. \tag{3.52}$$

Как правило, вычислить выражение (3.52) оказывается проще, чем первый множитель в уравнении (3.47); таким образом, мы приходим к следующей теореме:

$$F \leqslant F_0 + \frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle_{S_0}. \tag{3.53}$$

Задача. Пусть

$$\begin{aligned} S &= \int_0^\beta \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V(x(u))\right] du, \\ S_0 &= \int_0^\beta \left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2} + V_0(x(u))\right] du; \end{aligned} \tag{3.54}$$

показать, что

$$\frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle_0=\langle V-V_0\rangle_0. \tag{3.55}$$

Таким образом, соотношение (3.53) содержит соотношение (3.45) как частный случай. (Указание: из соотношения (3.54) следует, что

$$S-S_0=\int_0^{\beta}(V-V_0)\,du. \tag{3.56}$$

Числитель в правой части равенства (3.52) принимает вид интеграла по u, подынтегральное выражение которого не зависит от u.)

§ 5
Применение вариационной теоремы

В заключение рассмотрим применение вариационной теоремы (3.53).

В случае одномерного движения одной частицы имеем

$$S=\frac{1}{\hbar}\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}+V(x(u))\right]du, \tag{3.57}$$

где

$$U\equiv\beta\hbar. \tag{3.58}$$

Чтобы упростить запись, положим $\hbar=1$ в большей части дальнейшего изложения, однако время от времени будем указывать эту постоянную, чтобы читатель мог видеть, где она должна стоять.

Статистическая сумма может быть записана в виде

$$e^{-\beta F}=\int\exp\left\{-\int_0^U\left[\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}+V(x(u))\right]du\right\}\mathcal{D}x(u)\,dx(0); \tag{3.59}$$

мы зафиксируем сначала $x(0)$ и $x(U)=x(0)$, а затем проведем интегрирование по всем траекториям; после этого необходимо проварьировать $x(0)$ [первый интеграл означает интегрирование по $x(0)$].

В классическом пределе высоких температур, или малых $\hbar\beta$, величина U мала, так что траектория почти не отклоняется от

начальной точки $x(0)$. Поэтому в качестве первого приближения заменим в (3.59) величину $V(x(u))$ ее начальным значением $V(x(0))$; тогда получаем известный классический результат

$$e^{-\beta F} = \sqrt{\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}} \int e^{-V(x)/k_BT}\, dx. \tag{3.60}$$

Как можно улучшить это приближение, чтобы учесть квантовые эффекты?

Прежде всего заметим, что в силу равенства $x(0) = x(U)$ более естественно использовать вместо $x(0)$ среднее

$$\bar{x} \equiv \frac{1}{U} \int_0^U x(u)\, du. \tag{3.61}$$

Далее, чтобы учесть отклонение траектории от классической прямой линии, не будем использовать постоянную величину $V(x(0))$, а произведем некоторое усреднение $V(x)$ по траектории. Таким путем приходим к следующей пробной функции S_0:

$$S_0 = \int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\, du + Uw(\bar{x}), \tag{3.62}$$

где $w(\bar{x})$ — неопределенная пока функция, которую следует в дальнейшем варьировать с целью минимизации выражения (3.53). В качестве первого приближения можно было бы выбрать $w(\bar{x}) = V(\bar{x})$, однако применение вариационного принципа позволяет получить значительно лучший результат. Имеем

$$e^{-\beta F_0} = \underbrace{\int\int\int}_{A} \mathcal{D}x \exp\left\{-\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} + Uw(\bar{x})\right] du\right\} =$$

$$= \int d\bar{x} \underbrace{\int\int\int}_{B} \exp\left\{-\int_0^U \left[\frac{m\dot{x}^2}{2} du + Uw(\bar{x})\right] du\right\} \mathcal{D}x;$$

символ A у знака интеграла по траекториям означает, что интегрирование производится по всем замкнутым траекториям, а символ B — интегрирование по всем замкнутым траекториям с фиксированным средним значением $\bar{x}$.

Положим $y = x - x(0)$; поскольку $\dot{y}(u) = \dot{x}(u)$, получаем

$$e^{-\beta F_0} = \int d\bar{x} e^{-Uw(\bar{x})} \underbrace{\int\int\int}_{} \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{y}^2}{2}\right] \mathcal{D}y.$$

В последнем интеграле, который берется по всем замкнутым

траекториям y с $y(0)=0$, на $\bar{y}$ не налагается никаких ограничений, так как $\bar{y}=\bar{x}-x(0)$, и мы интегрируем по всем $x(0)$. Причины, по которым для интегрирования взят определенный класс траекторий, легче понять, если начертить диаграммы (что предоставляется сделать читателю, если это ему покажется необходимым). Таким образом,

$$e^{-\beta F_0}=\int d\bar{x}e^{-Uw(\bar{x})}\rho_{\text{своб}}(0,\ 0;\ U)=\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-Uw(y)}\,dy, \quad (3.63)$$

причем в классическом случае (3.60) величина $w(y)$ заменяется на $V(y)$.

Вычислим теперь $\langle S-S_0\rangle$. Используя выражения (3.57) и (3.62), имеем, по определению,

$$\frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle=$$

$$=\frac{\widetilde{\int\int}(1/\beta)(S-S_0)\exp\left[-\int(m\dot{x}^2/2)\,du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x}{\widetilde{\int\int}\exp\left[-\int\left(m\dot{x}^2/2\right)du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x}=$$

$$=\frac{\widetilde{\int\int}\left\{\frac{1}{U}\int\limits_0^U V(x(u'))\,du'-w(\bar{x})\right\}\exp\left[-\int\frac{m\dot{x}^2}{2}du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x}{\widetilde{\int\int}\exp\left[-\int\frac{m\dot{x}^2}{2}du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x}. \quad (3.64)$$

Входящая сюда величина $\bar{x}$ определяется выражением (3.61) и является функционалом от $x(u)$. Первое слагаемое в числителе можно упростить следующим образом:

$$\widetilde{\int\int}\frac{1}{U}\int\limits_0^U V(x(u'))\,du'\exp\left[-\int\limits_0^U\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x=$$

$$=\int\limits_0^U\frac{du'}{U}\widetilde{\int\int}V(x(u'))\exp\left[-\int\limits_0^U\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x=$$

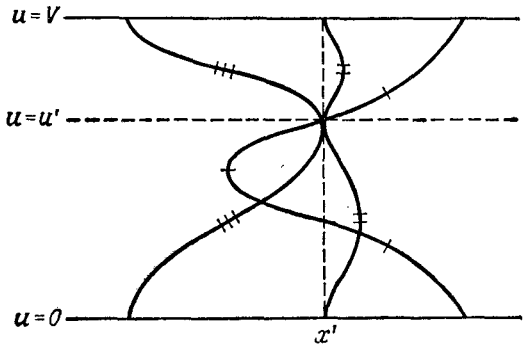
$$=\int\limits_0^U\frac{du'}{U}\int dx'V(x')\underbrace{\widetilde{\int\int}}_{\substack{x(0)=x(U)\\ x(u')=x'}}\exp\left[-\int\limits_{u'}^{U}\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}du\int\limits_0^{u'}\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}du\right]\times$$

$$\times\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x(u).$$

Интегрирование производится по путям, подобным изображенным на фиг. 3.6а. Производя замену переменных

$$V=\begin{cases} u+U-u', & 0\leqslant u\leqslant u', \\ u-u', & u'\leqslant u\leqslant U, \end{cases}$$

перейдем к интегрированию по траекториям, подобным изобра-



ФИГ. 3.6а.
Траектории (пути) интегрирования.

женным на фиг. 3.6б. В силу условия $x(u=0)=x(u=U)$ мы не получаем разрыва в x при $V=U-u'$; следовательно,

$$\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du=\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(V)}{2}\,dV,$$

а также

$$\bar{x}=\frac{1}{U}\int_0^U x(u)\,du=\frac{1}{U}\int_0^U x(V)\,dV.$$

Первое слагаемое в числителе выражения (3.64) принимает вид

$$\int_0^U \frac{du'}{U}\int dx'V(x')\quad\underbrace{\iint\limits_{x(0)=x(U)=x'}}\exp\left[-\int_0^U\frac{m\dot{x}^2(V)}{2}\,dV\right]\exp[-Uw(\bar{x})]=$$

$$=\underbrace{\iint\limits_{x(0)=x(U)}}V(x(0))\exp\left[-\int_0^U\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du\right]\exp[-Uw(\bar{x})]\,\mathcal{D}x(u). \qquad (3.65)$$

Тогда соотношение (3.64) можно записать в виде

$$\frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle_{S_0}=\langle V(x(0))\rangle-\langle w(\bar{x})\rangle. \qquad (3.66)$$

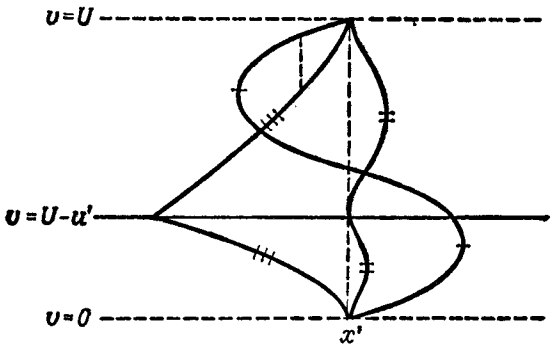
Для дальнейшего преобразования используем следующий ранее доказанный результат:

$$\underbrace{\widetilde{\int\int}} \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du\right]\exp\left[-i\int_0^U f(u)\,x(u)\,du\right]\mathcal{D}x(u) =$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi m}{U}}\,\delta\left(\int_0^U f(u)\,du\right)\exp\left\{\frac{1}{4m}\left[\int_0^U\int_0^U |u-u'|\,f(u)\,f(u')\,du\,du' + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{2}{U}\left(\int_0^U uf(u)\,du\right)^2\right]\right\}. \qquad (3.67)$$

При вычислении интеграла в (3.65) мы сначала выполняем интегрирование по траекториям, сохраняя фиксированное значение x.



ФИГ. 3.6б.

Тогда соотношение (3.65) принимает вид

$$\underbrace{\widetilde{\int\int}} V(x(0))\exp\left[-\int\frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du\right]\exp\left[-Uw(\bar{x})\right]\mathcal{D}x =$$

$$= \int K(y)\exp\left[-Uw(y)\right]dy, \qquad (3.68)$$

где

$$K(y) = \underbrace{\widetilde{\int\int}} V(x(0))\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du\right]\mathcal{D}x, \qquad (3.69)$$

причем $\bar{x} = y$. В свою очередь выражение (3.69) можно записать в виде

$$K(y) = \underbrace{\widetilde{\int\int}} V(x(0))\exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2(u)}{2}\,du\right]\delta(\bar{x}-y)\,\mathcal{D}x(u). \qquad (3.70)$$

Теперь, воспользовавшись фурье-преобразованием потенциала

$$V(x) \equiv \int v(q)\, e^{iqx}\, dq, \tag{3.71}$$

перейдем от (3.70) к выражению

$$K(y) = \int v(q)\, dq \int dk \underbrace{\int\int\int} \exp[iqx(0)] \exp[ik(\bar{x}-y)] \times$$

$$\times \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2}\, du\right] \mathscr{D}x. \tag{3.72}$$

Здесь мы использовали фурье-преобразование функции $\delta(\bar{x}-y)$, входящей в (3.70), и опустили множители типа 2π. Подставляя (3.61) в (3.72), запишем

$$K(y) = \int v(q)\, dq \int dk \exp[-iky] \underbrace{\int\int\int} \exp[iqx(0)] \times$$

$$\times \exp\left[i\frac{k}{U}\int_0^U x(u)\, du\right] \exp\left[-\int_0^U \frac{m\dot{x}^2}{2}\, du\right] \mathscr{D}x. \tag{3.73}$$

Нетрудно видеть, что интеграл по траекториям в (3.73) можно привести к виду (3.67), используя определение

$$f(u) = q\delta(u-0) + \frac{k}{U}, \tag{3.74}$$

поскольку

$$\int_0^U f(u)\, x(u)\, du = qx(0) + \frac{k}{U}\int_0^U x(u)\, du. \tag{3.75}$$

Подставляя (3.74) в (3.67), находим

$$\int_0^U f(u)\, du = q + k, \tag{3.76}$$

$$\int_0^U uf(u)\, du = \frac{kU}{2}, \tag{3.77}$$

$$\int_0^U \int_0^U |u-u'| f(u) f(u')\, du\, du' = 2\int_0^U du \int_0^u (u-u') f(u')\, du' f(u) =$$

$$= 2\int_0^U du \left[\int_0^u (u-u')\frac{k}{U}\, du' + uq\right] f(u) =$$

$$= 2\int_0^U du \left[\frac{ku^2}{2U} + uq\right] f(u) = \frac{k^2U}{3} + kqU. \tag{3.78}$$

Воспользуемся теперь соотношениями (3.76)—(3.78) и преобразуем выражение (3.67), а также интеграл по траекториям в (3.73); тогда последнее выражение принимает вид

$$K(y) = \int dq v(q) \int dk \exp[-iky] \times$$
$$\times \delta(q+k) \exp\left[\frac{U}{4m}\left(\frac{k^2}{3} + kq + \frac{k^2}{2}\right)\right] =$$
$$= \int dq v(q) \int dk \exp[-iky]\, \delta(q+k) \exp\left[-\frac{k^2 U}{24m}\right] =$$
$$= \int dk v(-k) \exp[-iky] \exp\left[-\frac{k^2 U}{24m}\right]. \qquad (3.79)$$

Применяя обратное преобразование Фурье, представим выражение (3.79) в виде

$$K(y) = \int dk \exp[-iky] \int V(z) \exp[ikz]\, dz \exp\left[-\frac{k^2 U}{24m}\right] =$$
$$= \int dz V(z) \exp\left[-\frac{6m}{U}(y-z)^2\right]. \qquad (3.80)$$

Подставляя правильные значения множителей, окончательно получаем

$$K(y) = \sqrt{\frac{6mk_BT}{\pi\hbar^2}} \int dz V(z) \exp\left[-\frac{6mk_BT\,(y-z)^2}{\hbar^2}\right]. \qquad (3.81)$$

Следует заметить, что $K(y)$ есть потенциал $V(z)$, усредненный по гауссовскому распределению. Дисперсия, или ширина гауссовского распределения, равна

$$\frac{\hbar}{\sqrt{12mk_BT}}. \qquad (3.82)$$

Дисперсия составляет примерно 1 Å для атома гелия при 2 K и очень мала при комнатных температурах. В пределе бесконечной температуры гауссовское распределение переходит в δ-функцию и $K(y)$ переходит в $V(y)$.

Итак, в результате имеем

$$F \leqslant F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0}, \qquad (3.83а)$$

$$e^{-\beta F_0} = \int \exp[-\beta w(y)]\, dy \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}}, \qquad (3.83б)$$

$$\frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0} = \frac{\int (K(y) - w(y))\, e^{-\beta w(y)}\, dy}{\int e^{-\beta w(y)}\, dy}. \qquad (3.83в)$$

Выражение (3.83б) фактически совпадает с (3.63), выражение (3.83в) следует из (3.64), (3.65) и (3.68) и, наконец, $K(y)$ в выражении (3.83в) определяется формулой (3.81).

Обсудим теперь вопрос о наилучшем выборе функции $w(y)$. Производя замену

$$w(y) \to w(y) + \eta(y), \tag{3.84}$$

где $\eta(y)$ — малая величина, получаем из (3.83б) и (3.83в)

$$\delta F_0 = \frac{\int \eta e^{-\beta w}\, dy}{\int e^{-\beta w}\, dy}, \tag{3.85а}$$

$$\delta \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle = \frac{\int e^{-\beta w} [-\beta\eta (K - w) - \eta\, dy]}{\int e^{-\beta w}\, dy} + \\ + \frac{\int e^{-\beta w} (K - w)\, dy \int \beta\eta e^{-\beta w}\, dy}{\left(\int e^{-\beta w}\, dy\right)^2}. \tag{3.85б}$$

Таким образом, требование

$$\delta \left(F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0} \right) = 0 \tag{3.86}$$

приводит к условию

$$w(y) = K(y); \tag{3.87}$$

это и есть наилучший выбор функции $w(y)$.

В этом случае выражение (3.83в) дает

$$\langle S - S_0 \rangle_{S_0} = 0, \tag{3.88}$$

так что, учитывая выражение (3.83а), имеем

$$F \leqslant \tilde{F}_{\text{кл}}, \tag{3.89}$$

где $\tilde{F}_{\text{кл}}$ означает классическую свободную энергию, в которой потенциал $V(y)$ заменен функцией $K(y)$. В этом случае

$$e^{-\beta \tilde{F}_{\text{кл}}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar U}} \int e^{-\beta K(y)}\, dy \tag{3.90}$$

[это выражение следует сравнить с выражением (3.60)]. Функция $K(y)$ определяется выражением (3.81). Величина $\tilde{F}_{\text{кл}}$ является лучшим приближением, чем обычное выражение $F_{\text{кл}}$ из (3.60).

Пример. Чтобы оценить, насколько хорошим является выражение для $\tilde{F}_{\text{кл}}$, рассмотрим гармонический осциллятор. В этом случае потенциал имеет вид

$$V(x) = m\frac{\omega^2 x^2}{2}. \tag{3.91}$$

Согласно выражению (3.81),

$$K(y)=\sqrt{\frac{6mk_BT}{\pi\hbar^2}}\frac{m\omega^2}{2}\int z^2\exp\left[-\frac{6mk_BT}{\hbar^2}(y-z)^2\right]dz=\frac{m\omega^2}{2}\left(y^2+\frac{\hbar^2\beta}{12m}\right). \tag{3.92}$$

Подставляя это выражение в (3.90), получаем

$$e^{-\beta\tilde{F}_{\text{кл}}}=\sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}\int\exp\left[-\beta\frac{m\omega^2}{2}\left(y^2+\frac{\hbar^2\beta}{12m}\right)\right]dy=$$
$$=\frac{1}{\hbar\beta\omega}e^{-\hbar^2\beta^2\omega^2/24}. \tag{3.93}$$

Таким образом, имеем

$$F_{\text{истин}}=\frac{1}{\beta}\ln\left[2\,\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)\right], \tag{3.94а}$$

$$\tilde{F}_{\text{кл}}=\frac{1}{\beta}\left[\ln(\hbar\omega\beta)+\frac{\hbar^2\beta^2\omega^2}{24}\right], \tag{3.94б}$$

$$F_{\text{кл}}=\frac{1}{\beta}\ln(\hbar\omega\beta). \tag{3.94в}$$

Введем обозначения

$$G\equiv\frac{2F}{\hbar\omega}\quad\text{и}\quad f\equiv\frac{\hbar\omega\beta}{2}; \tag{3.95}$$

тогда выражения (3.94а)—(3.94в) принимают вид

$$G_{\text{истин}}=\frac{1}{f}\ln(2\,\text{sh}\,f), \tag{3.95а}$$

$$\tilde{G}_{\text{кл}}=\frac{1}{f}\ln(2f)+\frac{f^2}{6}, \tag{3.95б}$$

$$G_{\text{кл}}=\frac{1}{f}\ln(2f). \tag{3.95в}$$

В табл. 3.1 сравниваются численные значения $G_{\text{истин}}$, $\tilde{G}_{\text{кл}}$ и $G_{\text{кл}}$. Мы видим, что величина $\tilde{G}_{\text{кл}}$ гораздо ближе к $G_{\text{истин}}$, чем $G_{\text{кл}}$. Следует также иметь в виду, что значение $f=1/2$ соответствует температуре $k_BT=\hbar\omega$, при которой квантовый эффект значителен.

Таблица 3.1

	$f=1/2$	$f=1$	$f=2$
$G_{\text{истин}}$	0,08263	0,8544	0,9908
$\tilde{G}_{\text{кл}}$	0,08333	0,8598	1,0264
$G_{\text{кл}}$	0	0,6931	0,6931

Использование величины $\tilde{F}_{\text{кл}}$ из (3.90) в сочетании с выражением (3.81) дает лучший результат, чем разложение $K(y)$ в ряд по $V(y)$, d^2V/dy^2 и т. д.

Однако выражение для $\tilde{F}_{\text{кл}}$ не столь полезно, как это могло бы показаться из анализа табл. 3.1. Во-первых, оно не применимо, когда имеются квантовые обменные эффекты. Во-вторых, полученная форма для $\tilde{F}_{\text{кл}}$ непригодна в том случае, когда потенциал $V(y)$ обладает очень большой производной (например, в случае межатомного потенциала типа твердых шаров).

ЛИТЕРАТУРА

1.* *Кац М.*, Вероятность и смежные вопросы в физике, изд-во „Мир“, 1965, гл. IV.
2.* *Фейнман Р., Хиббс А.*, Квантовая механика и интегралы по траекториям, изд-во „Мир“, 1968.

4

Классические системы N частиц

§ 1
Введение

Классическую статистическую сумму для системы N взаимодействующих частиц можно записать в виде

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} Z_N, \tag{4.1}$$

где

$$Z_N = \int e^{-\beta V(R_1, R_2, \ldots, R_N)} d^3R_1 d^3R_2 \ldots d^3R_N. \tag{4.2}$$

Эти же результаты могут быть получены из квантовомеханических выражений, найденных нами ранее. Согласно гл. 2, § 8, имеем

$$e^{-\beta F_S} = \frac{1}{N!}\sum_P \int \rho_D(X_1, \ldots, X_N; PX_1, \ldots, PX_N)\, dX_1 \ldots dX_N$$

для случая статистики Бозе и

$$e^{-\beta F_A} = \frac{1}{N!}\sum_P (-1)^P \rho_D(X_1, \ldots, X_N; PX_1, \ldots, PX_N)\, dX_1 \ldots dX_N$$

для случая статистики Ферми.

При достаточно высоких температурах для обоих выражений существенна лишь тождественная перестановка, так как в этом случае множители вида $\exp[-mk_BT/2\hbar^2(X-PX)^2]$ аннулируют другие слагаемые. Отсюда следует, что в случае классической статистики

$$e^{-\beta F} \approx \frac{1}{N!}\int \rho_D(X_1, \ldots, X_N; X_1, \ldots, X_N)\, dX_1 \ldots dX_N.$$

Мы уже оценивали это выражение для $N=1$ с использованием интеграла по траекториям [см. гл. 3, выражение (3.60)].

Обобщая эту методику на случай N частиц, движущихся в трех измерениях, приходим к выражениям (4.1) и (4.2).

Если частица газа представляет собой многоатомную молекулу, внутренние движения молекулы и движение ее центра тяжести могут быть разделены; соответственно теплоемкость является суммой двух вкладов. Величина R_i в (4.2) рассматривается как координата центра тяжести i-й частицы, статистическая сумма для внутреннего движения сюда не включается (она может быть вычислена, если известна структура уровней энергии, полученная либо по инфракрасным спектрам, либо путем квантовомеханического расчета).

Для плотной системы (например, жидкости) внутренние движения молекул и движения центра тяжести „перепутаны" друг с другом и разделить их весьма затруднительно.

В дальнейшем мы не будем учитывать внутреннее движение частицы, т. е. будем рассматривать систему как газ или жидкость, состоящую из частиц инертного газа.

В соответствии с (4.1) свободная энергия записывается в виде

$$F = \frac{3N}{2\beta} \ln \beta + \frac{3N}{2\beta} \ln \frac{2\pi\hbar^2}{m} - \frac{1}{\beta} \ln Z_N + \frac{N}{\beta} \ln \frac{N}{e}. \tag{4.3}$$

Величина e в последнем слагаемом — не заряд электрона, а основание натуральных логарифмов; она появляется в результате использования формулы Стирлинга

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}, \qquad \ln N! \approx N\left(\ln \frac{N}{e}\right). \tag{4.4}$$

Из выражения (4.3) имеем для внутренней энергии U

$$U = -T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T} = \frac{3}{2} RT + \frac{RT^2}{NZ_N} \frac{\partial Z_N}{\partial T}, \tag{4.5}$$

где

$$R = Nk_B. \tag{4.6}$$

Пользуясь выражением (1.6), можно найти уравнение состояния

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{NZ_N} \cdot \frac{\partial Z_N}{\partial V}. \tag{4.7}$$

Пример. В случае идеального газа $V(R_1, \ldots, R_N) = 0$, следовательно, $Z_N = V^N$, и уравнение состояния (4.7) принимает вид

$$PV = RT. \tag{4.8}$$

Если предположить, что потенциальная энергия может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий между час-

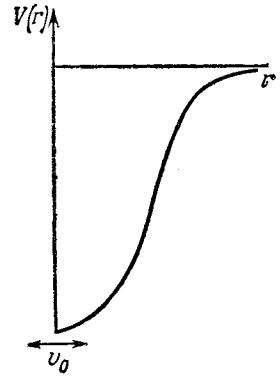
тицами i и j:

$$V(R_1, R_2, \ldots, R_N) = \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij}), \tag{4.9}$$

то выражение (4.2) принимает вид

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^3R_1 d^3R_2 \ldots d^3R_N. \tag{4.10}$$

Заметим, что величина Z_N, определяемая выражением (4.10), содержит всю информацию о системе, включая фазовый переход. Иными словами, характер фазового перехода в принципе можно рассмотреть чисто математически на основе выражения (4.10), не зная никаких физических фактов.



ФИГ. 4.1.

Пример нереалистического потенциала.
v_0 — объем группы (кластера) из N частиц.

Выражение (4.10) показывает, что при конечном числе частиц N физические величины не испытывают каких-либо скачков; лишь в пределе $N \to \infty$ можно ожидать разрывного поведения, а это именно то, что нас интересует.

Предположение о центральном характере потенциала взаимодействия $V(r_{ij})$ в выражении (4.9) не вполне строго обосновано. Необходимость введения нецентральных сил иллюстрируется следующим физическим фактом. Если предположить, что в кристаллической решетке твердого тела существует только взаимодействие между ближайшими соседями, то гранецентрированная кубическая и гексагональная плотноупакованная структуры будут неразличимы. Если же учесть взаимодействие между вторыми соседями, то из предположения о центральном характере сил следует, что гексагональная плотная упаковка должна обладать более низкой энергией, тогда как в действительности более устойчивой оказывается гранецентрированная кубическая структура (например, это имеет место для твердого аргона, химически инертного в газовой фазе).

Свободная энергия F, определяемая выражением (4.3), не обязательно является лишь функцией отношения V/N. Если принять нереалистический потенциал, подобный изображенному на фиг. 4.1, то энергия системы, грубо говоря, будет пропорциональна CN^2, где C — постоянная, а N — число частиц, образующих группу (кластер) объемом v_0. Таким образом, можно рассматривать два предельных выражения для Z_N:

$$\begin{aligned} Z_N^{(1)} &= e^{-\beta N^2 C} v_0^N, \\ Z_N^{(2)} &= V^N. \end{aligned} \tag{4.11}$$

Когда температура мала, вклад $Z_N^{(1)}$ при больших N может превзойти вклад $Z_N^{(2)}$; в этом случае F перестает быть функцией только V/N [1].

§ 2
Второй вириальный коэффициент

Для не слишком плотного газа экспериментальные данные обычно записываются в форме уравнения состояния следующего вида:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots, \tag{4.12}$$

где B называется вторым вириальным коэффициентом, а C — третьим. В этом параграфе мы получим выражение для B, принимая в качестве потенциала парный потенциал взаимодействия, введенный в § 1.

Рассмотрим систему, состоящую из $(N+1)$ частиц. В этом случае выражение (4.10) принимает вид

$$Z_{N+1} = \int \exp\left[-\beta \sum_i V(X - R_i)\right] \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^3X d^{3N}R. \tag{4.13}$$

При интегрировании по переменным X все величины R_i считаются фиксированными. Если газ не слишком плотный, то

---

[1] Для определенного класса устойчивых потенциалов свободная энергия есть функция V/N и температуры в термодинамическом пределе, т. е. при $V \to \infty$, $N \to \infty$, $V/N = \text{const}$. Для устойчивых потенциалов этот предел существует. Например, для существования термодинамического предела можно потребовать достаточно быстрого убывания потенциала на больших расстояниях и достаточно сильного отталкивания на малых. Последнему условию не удовлетворяет потенциал на фиг. 4.1. Точные условия существования термодинамического предела см. в [12]. — *Прим. ред.*

объем, в пределах которого потенциал $V(X-R_i)$ существенно отличен от нуля, мал, и можно приближенно записать

$$Z_{N+1} \approx V Z_N. \tag{4.14}$$

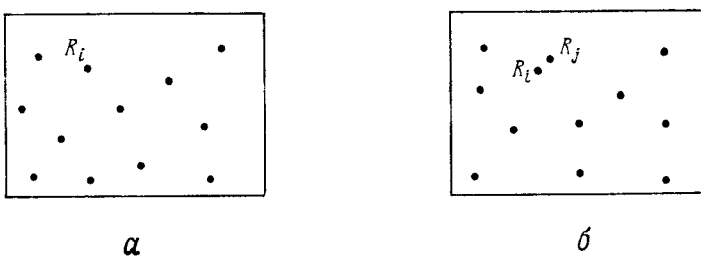
Из соотношения (4.14) можно вывести уравнение состояния идеального газа. Чтобы получить более точную оценку для Z_{N+1}, запишем выражение (4.13) в виде

$$Z_{N+1} = \frac{\int \exp\left[-\beta \sum_i V(X-R_i)\right] \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^3X d^{3N}R}{\int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^{3N}R} \times$$
$$\times \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^{3N}R. \tag{4.15}$$

Отношение, входящее в эту формулу в качестве первого множителя, представляет собой взвешенное среднее от величины

$$\int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(X-R_i)\right] d^3X.$$

Оценим это среднее значение, пренебрегая трехчастичными столкновениями, а также столкновениями более высокого порядка. Будем считать, что пара близко расположенных частиц



ФИГ. 4.2.
Весовые множители, используемые при выводе уравнения состояния идеального газа.
В случае *а* весовой множитель равен единице, в случае *б* он равен $\exp[-\beta V(R_i-R_j)]$.

R_i и X сильно удалена от любой другой частицы R_j. Такое предположение равносильно замене весового множителя

$$\exp\left[-\beta \sum_{ij} V(r_{ij})\right]$$

единицей (фиг. 4.2). Когда частица X приближается к R_i, как на фиг. 4.2, *б*, мы имеем трехчастичное столкновение между X, R_i и R_j; будем поэтому пренебрегать конфигурацией, представленной на фиг. 4.2, *б*.

Если пренебречь трехчастичными столкновениями и столкновениями высших порядков, то вместо (4.15) можно записать следующее приближенное выражение:

$$Z_{N+1} \approx \frac{\int \exp\left[-\beta \sum_i V(X-R_i)\right] d^3X\, d^{3N}R}{\int d^{3N}R} Z_N, \tag{4.16а}$$

$$= \frac{\int d^3X \left\{\int \exp\left[-\beta V(X-R)\right] d^3R\right\}^N}{V^N} Z_N. \tag{4.16б}$$

Произведем теперь преобразование

$$\int e^{-\beta V(X-R)} d^3R = V - \int \left[1 - e^{-\beta V(X-R)}\right] d^3R \tag{4.17}$$

и обозначим второе слагаемое через a:

$$a \equiv \int_0^\infty \left[1 - e^{-\beta V(r)}\right] 4\pi r^2\, dr. \tag{4.18}$$

Используя соотношение (4.17) или (4.18), запишем уравнение (4.16б) в виде

$$Z_{N+1} = \frac{V(V-a)^N}{V^N} Z_N. \tag{4.19}$$

Мы получили рекуррентное уравнение для Z_N. Из него следует цепочка уравнений

$$\begin{aligned} Z_N &= V\left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N-1} Z_{N-1}, \\ Z_{N-1} &= V\left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N-2} Z_{N-2}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ Z_1 &= V. \end{aligned} \tag{4.20}$$

Перемножая все уравнения (4.20), имеем

$$Z_N = V^N \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{(N-1)+(N-2)+\ldots+1} = V^N \left(1 - \frac{a}{V}\right)^{N(N-1)/2}. \tag{4.21}$$

Если N очень велико, последнее выражение можно заменить приближенным:

$$Z_N \approx V^N e^{-N^2 a/2V}. \tag{4.22}$$

Физический смысл полученного экспоненциального множителя состоит в том, что каждая пара частиц вносит в статистическую сумму фактор вида $e^{-(a/V)}$.

Объединяя уравнения (4.22) и (4.7), нетрудно получить уравнение состояния

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{N}\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}, \tag{4.23}$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{N}\frac{\partial}{\partial V}\left(N \ln V - \frac{N^2 a}{2V}\right), \tag{4.24}$$

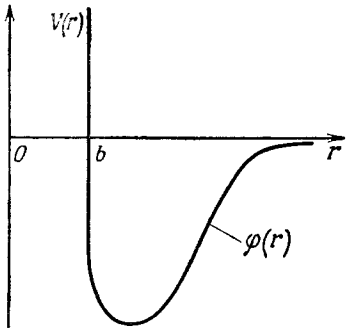
или

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Na}{2V}. \tag{4.25}$$

Сопоставляя его с уравнением (4.12), получаем выражение для второго вириального коэффициента

$$B = \frac{Na}{2}. \tag{4.26}$$

Этот результат является точным в том смысле, что все отброшенные столкновения (трех- и многочастичные) дают вклад лишь в третий вириальный коэффициент и в члены более высокого порядка в (4.12).



ФИГ. 4.3.

Предполагаемый вид потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Пример. Рассмотрим потенциал, изображенный на фиг. 4.3. Тогда выражение (4.18) можно вычислить:

$$a = \int_0^b (1-0)\, 4\pi r^2 dr + \int_b^\infty \left[1 - e^{\beta\varphi(r)}\right] 4\pi r^2 dr; \tag{4.27}$$

при высоких температурах его можно аппроксимировать выражением

$$a = \frac{4\pi b^3}{3} - \frac{1}{k_B T}\int_b^\infty \varphi(r)\, 4\pi r^2 dr, \tag{4.28}$$

или в сокращенной форме

$$a = v_b - \frac{D}{T}. \tag{4.29}$$

Подставляя это выражение в (4.24), имеем

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Nv_b}{2V} - \frac{ND}{2VT}. \tag{4.30}$$

Насколько хорошо это уравнение описывает экспериментальные данные, можно выяснить, сравнив его с уравнением Ван-дер-Ваальса; последнее хорошо согласуется с экспериментом и имеет вид

$$\left(P + \frac{a_w}{V^2}\right)(V - b_w) = RT. \tag{4.31}$$

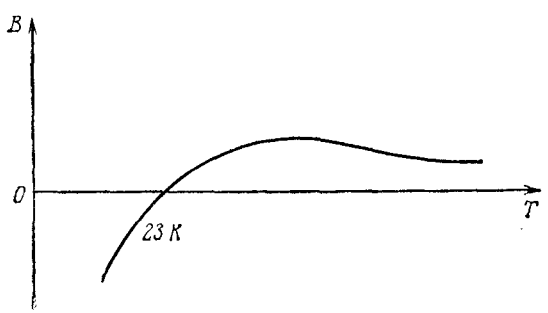
Уравнение Ван-дер-Ваальса можно представить в виде разложения

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b_w - a_w/RT}{V} + \frac{b_w^2}{V^2} + \ldots. \tag{4.32}$$

Полагая $NV_b/2 = b_w$ и $ND/2 = a_w/R$, мы получаем уравнение (4.30) с точностью до второго вириального коэффициента. Если справедливо уравнение Ван-дер-Ваальса, то второй вириальный коэффициент дается выражением

$$B_w = b_w - \frac{a_w}{RT}. \tag{4.33}$$

Особенность этого выражения состоит в том, что поскольку $a_w > 0$, величина B_w становится отрицательной при низких



ФИГ. 4.4.

Экспериментальные данные для газообразного гелия (зависимость второго вириального коэффициента от температуры).

температурах. Экспериментальные данные для гелия приведены на фиг. 4.4. Небольшое убывание B_w при высоких температурах не следует из выражений (4.33) или (4.30). Необходимо помнить, что уравнение (4.30) основано на предположении о взаимодействии типа твердых шаров, которому соответствует потенциал, изображенный на фиг. 4.3. В действительности потенциал $V(r)$ в точном выражении (4.18) является не совсем жестким при $r < b$, так что при высоких температурах, когда частицы сильно

соударяются друг с другом, они могут сближаться на расстояние, меньшее b. Это приводит к уменьшению радиуса „твердого шара", а следовательно, и к убыванию B.

Численные результаты. Используя в выражении (4.18) потенциал Слэтера

$$V(r) = e^{-c_1 r} - \frac{c_2}{r^6} \tag{4.34}$$

или потенциал Леннарда-Джонса

$$V(r) = \frac{A'}{r^n} - \frac{B'}{r^6}, \tag{4.35}$$

мы можем вычислить a. Заметим, что в выражениях (4.34) и (4.35) член r^{-6} обусловлен вандерваальсовским притяжением. В табл. 4.1 приведены численные результаты (в кал/моль) для газообразного гелия.

Таблица 4.1

T, К	$B^{\text{кл}*}_{\text{вычисл}}$	$B_{\text{набл}}$	$B^{\text{кв.мех}**}_{\text{вычисл}}$
350	10,80	11,60	10,82
250	11,34	11,95	11,16
100	10,75	10,95	
35		4,80	4,44
20	—6,95	—4,00	—5,14
15	—20,0	—14,0	—15,1

* Используется потенциал Слэтера (см. [1]).
** См. работу [2].

В этом параграфе мы пренебрегли влиянием квантовых обменных эффектов на второй вириальный коэффициент; это влияние начинает сказываться только при температурах ниже 1 К. Общие ссылки на работы, в которых обсуждается второй вириальный коэффициент, см. в [3, 4].

Задача. Для смеси двух газов, относительные доли которых в смеси равны X_1 и X_2, причем

$$X_1 + X_2 = 1,$$

показать, что второй вириальный коэффициент дается выражением

$$B = B_{11}X_1^2 + 2B_{12}X_1X_2 + B_{22}X_2^2.$$

§ 3
Групповое разложение Майера

В соответствии с выражением (4.2) классическая статистическая сумма для взаимодействующего газа из N частиц имеет вид

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} Z_N, \tag{4.36}$$

$$Z_N = \int e^{-\beta V(R_1, R_2, \ldots, R_N)} d^3R_1 d^3R_2 \ldots d^3R_N. \tag{4.37}$$

Как уже указывалось выше [см. (4.12)], уравнение состояния можно представить в виде вириального разложения

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \ldots; \tag{4.38}$$

здесь B—второй вириальный коэффициент, C—третий и т. д.

С помощью этого формального разложения в принципе можно получить все вириальные коэффициенты. В свое время считалось, что вириальное разложение может описывать также тройную точку и критические явления, однако это надежда не оправдалась. По причинам, которые мы обсудим позднее, излагаемая ниже формальная программа оказалась практически неосуществимой.

В дальнейшем мы будем молчаливо предполагать, что l-й вириальный коэффициент определяется взаимодействиями в пределах l-частичной группы (кластера) частиц.

Будем предполагать, что $V(R_1, R_2, \ldots, R_N)$ можно записать в виде $\sum V(r_{ij})$; тогда

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta \sum V(r_{ij})\right] d^NR. \tag{4.39}$$

Обозначим

$$W_N(R_1, R_2, \ldots, R_N) = \exp\left[-\beta \sum V(r_{ij})\right]; \tag{4.40}$$

тогда при наличии одной частицы

$$W_1(R_1) = e^{-\beta(0)} = 1; \tag{4.41}$$

для двух, трех и более частиц имеем

$$W_2(R_1, R_2) = e^{-\beta V(r_{12})},$$

$$W_3(R_1, R_2, R_3) = \exp\{-\beta[V(r_{12}) + V(r_{23}) + V(r_{13})]\} \text{ и т. д.} \tag{4.42}$$

Обозначим

$$W_1(R_1) = U_1(R_1); \tag{4.43}$$

пусть имеется N точек, характеризуемых функцией $W_N(R_1, \ldots, R_N)$, и пусть точки $1, \ldots, M$ расположены далеко от точек $M+1, \ldots, N$; тогда

$$W_N(R_1, \ldots, R_N) \approx W_M(R_1, \ldots, R_M) W_{N-M}(R_{M+1}, \ldots, R_N).$$

Например, если $N=2$ и точка R_1 далека от точки R_2, то $W_2(R_1, R_2) \approx U_1(R_1) U_1(R_2)$. Если все точки расположены близко друг к другу, это приближенное равенство следует скорректировать, добавив в правую часть член $U_2(R_1, R_2)$, который становится большим лишь тогда, когда точки R_1 и R_2 близки друг к другу.

Таким образом, $W_2(R_1, R_2)$ можно записать в виде

$$W_2(R_1, R_2) = U_1(R_1) U_1(R_2) + U_2(R_1, R_2). \qquad (4.44)$$

Аналогично $W_3(R_1, R_2, R_3)$ можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} W_3(R_1, R_2, R_3) = {} & U(R_1) U(R_2) U(R_3) + \\ & + [U_2(R_1, R_2) U_1(R_3) + U_2(R_2, R_3) U_1(R_1) + \\ & + U_2(R_1, R_3) U_1(R_2)] + U_3(R_1, R_2, R_3), \end{aligned} \qquad (4.45)$$

где $U_3(R_1, R_2, R_3)$ — вклад, обусловленный конфигурацией, в которой все три частицы находятся близко друг от друга, т. е. образуют кластер; в противном случае $U_3(R_1, R_2, R_3) \approx 0$. Вообще

$$\begin{aligned} W_N(R_1, R_2, \ldots, R_N) = {} & U(R_1) \ldots U(R_N) + \ldots + \\ & + U_N(R_1, R_2, \ldots, R_N). \end{aligned} \qquad (4.46)$$

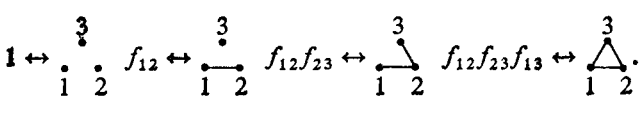
Приведенную выше систему уравнений можно записать в другой форме. Полагая $U_2(R_i, R_j) = f_{ij}$, имеем $e^{-\beta V(r_{ij})} = 1 + f_{ij}$ и, согласно (4.40),

$$W_N(R_1, R_2, \ldots, R_N) = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}). \qquad (4.47)$$

Например, при $N=3$

$$W_3(R_1, R_2, R_3) = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23}f_{13}.$$

Каждое отдельное слагаемое в этой сумме можно представить с помощью диаграммы, состоящей из точек и линий. Так, для $N=3$ можно написать



Если G — символ диаграммы, а $W(G)$ — интеграл по всему координатному пространству для соответствующей этой диаграмме функции, то имеем

$$Z_N = \sum_G W(G). \tag{4.48}$$

Здесь суммирование проводится по всем возможным диаграммам с N точками. Для несвязных диаграмм, например для диаграммы вида



функция $W(G)$ дается произведением соответствующих величин для каждой из несвязанных ее частей. Кластеру из N точек соответствует сумма всех возможных диаграмм, в которых эти точки соединены линиями, например:

$$U_3(R_1, R_2, R_3) = \underset{1\ 2}{\overset{3}{\triangle}} + \underset{1\ 2}{\overset{3}{\triangle}} + \underset{1\ 2}{\overset{3}{\triangle}} + \underset{1\ 2}{\overset{3}{\triangle}}.$$

Величины U_N также могут быть выражены через $W, \ldots, W_N$. Согласно (4.43), $U_1(R_1) = W_1(R_1)$, а согласно (4.43) и (4.44),

$$U_2(R_1, R_2) = W_2(R_1, R_2) - W_1(R_1) W_1(R_2). \tag{4.49}$$

Аналогично из (4.45) и (4.49) следует

$$U_3(R_1, R_2, R_3) = W_3(R_1, R_2, R_3) - \sum W_2(R_1, R_2) W_1(R_3) + \\ + 2W_1(R_1) W_2(R_2) W_3(R_3), \tag{4.50}$$

где

$$\sum W_2(R_1, R_2) W_1(R_3) \equiv W_2(R_1, R_2) W_1(R_3) + W_2(R_2, R_3) W_1(R_1) + \\ + W_2(R_1, R_3) W_1(R_2).$$

В общем случае

$$U_l(R^l) = U_l(R_1, \ldots, R_l) W_l(R_1, \ldots, R_l) - \\ - \sum W_2(R_i, R_j) W_{l-2}(R_k, \ldots, R_l) + \ldots + \\ + (-1)^{l-1} (l-1)! W_1(R_1) \ldots W_1(R_l), \tag{4.51}$$

причем коэффициент при члене с k группами равен $(-1)^{k-1}(k-1)!$

Таким образом, мы приходим к следующей теореме:

Теорема. *Все $U_l(R^l)$ могут быть найдены, так как в силу (4.51) они выражаются через W_i, а те в свою очередь определяются соотношением (4.40).* (4.52)

При любом конкретном разбиении N частиц будет иметься m_l кластеров размером l $\left(\text{при этом, разумеется, } \sum_l l m_l = N\right)$.

Например, как легко видеть из соотношения (4.45), газ из трех частиц можно разбить на следующие кластеры:

а) 1 кластер из трех частиц: $m_3 = 1$, $m_2 = m_1 = 0$;

б) 3 кластера по одной частице: $m_1 = 3$, $m_2 = m_3 = 0$;

в) 1 кластер из двух частиц и 1 кластер из одной частицы (это разбиение можно осуществить тремя способами): $m_1 = m_2 = 1$, $m_3 = 0$.

Из приведенных рассуждений и соотношений (4.45) и (4.46) следует, что

$$W_N(R^N) = S_{(m_l)} \prod U_l(R^l), \qquad \sum l m_l = N, \tag{4.53}$$

где $S_{(m_l)}$ означает суммирование по всем возможным разбиениям числа N частиц на группы (кластеры).

Объединяя (4.37), (4.39) и (4.40), имеем

$$X_N \equiv \frac{Z_N}{N!} = \int \frac{W_N}{N!} d^N R. \tag{4.54}$$

Построим теперь величину

$$b_l = \frac{1}{Vl!} \int U_l(R^l)\, dR_1 \ldots dR_l, \tag{4.55}$$

которая известна под названием *группового интеграла Майера*. Из выражений (4.51), (4.53) и теоремы (4.52) имеем

$$X_N = \frac{1}{N!} S_{(m_l)} \prod \int U_l(R^l)\, dR_1 \ldots dR_l = \frac{1}{N!} S_{(m_l)} \prod_l (Vl!\, b_l)^{m_l}.$$

Однако если, например, $N = 5$, то произведение $U(R_1, R_2) \times U(R_3, R_4) U(R_5)$ дает тот же вклад, что и произведение $U(R_1, R_3) U(R_2, R_5) U(R_4)$, соответствующее другому разбиению частиц с тем же набором чисел m_l, т. е. каждому из возможных наборов m_l соответствует несколько членов, дающих одинаковый вклад. Чтобы определить число таких членов, следует учесть, что для N координат возможно $N!$ перестановок, причем каждая такая перестановка соответствует определенному слагаемому в $S_{(m_l)}$ с данным набором m_l. Однако мы учитываем каждый член более одного раза. Нам не следует учитывать различные перестановки координат в аргументе данной функции U [например, $U(R_2, R_1) \equiv U(R_1, R_2)$]. Нам не следует также рассматривать как отдельное слагаемое результат перестановки различных множителей U между собой [например, $U(R_1, R_2) \times U(R_3, R_4) U(R_5) = U(R_3, R_4) U(R_1, R_2) U(R_5)$]. Таким обра-

зом, для данного набора m_l имеется лишь $N!/\prod_l (l!)^{m_l} m_l!$ различных слагаемых, так что можно записать

$$X_N = \frac{Z_N}{N!} = \frac{1}{N!} \sum \prod_l \frac{(Vl!\, b_l)^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} N! = \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}, \qquad (4.56)$$

где суммирование по $\{m_l\}$ производится по всем возможным наборам m_l, причем $\sum l m_l = N$.

Важно заметить, что в случае большого объема групповые интегралы b_l не зависят от объема. В этом можно убедиться следующим образом. Величины $U_l(R^l)$ обращаются в нуль, если частицы не образуют кластер. Фиксируя dR_1 и изменяя $dR_2, \ldots, dR_l$ мы получаем некоторое число, совершенно не зависящее от объема, так как величина $U_l(R^l)$ отлична от нуля только тогда, когда точки $R_2, \ldots, R_l$ лежат вблизи R_1. Поэтому интеграл по dR_1 дает величину, пропорциональную объему V, и в силу определения группового интеграла b_l (где объем стоит в знаменателе) величина b_l оказывается не зависящей от объема[1].

Теперь нам необходимо вычислить величину X_N, определяемую выражением (4.56). Рассматривая результат аналогичного суммирования, проводившегося ранее в связи с квантовой статистикой многочастичных систем, замечаем, что X_N вычисляется без труда, если можно снять ограничение $\sum_l m_l l = N$. Используя тот же метод, что и ранее, определим величины

$$e^{-\beta F_N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} Z_N$$

и

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{-\beta (F_N - \mu N)} = \sum_N \alpha^N X_N, \qquad (4.57)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} e^{\mu\beta}.$$

Однако выполнение суммирования сначала по всем m_l с условием $\sum l m_l = N$, а затем по всем N, очевидно, эквивалентно суммированию по всем m_l без ограничений, т. е.

$$e^{-\beta g} = \sum_m \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l} \alpha^{l m_l}}{m_l!} = \sum_{m_1, m_2, \ldots} \frac{(Vb_1)^{m_1} \alpha^{m_1}}{m_1!} \frac{(Vb_2)^{m_2} \alpha^{2m_2}}{m_2!} \cdots =$$

$$= \exp\left[V \sum_l \alpha^l b_l \right],$$

$$g = -k_B T V \sum_l \alpha^l b_l. \qquad (4.58)$$

[1] Строгое доказательство существования предела для группового интеграла при $V \to \infty$ см. в [9,13,14]. — *Прим. ред.*

Соотношение (4.58) называется *групповым разложением Майера*. Согласно (1.51),

$$\langle N\rangle = -\frac{\partial g}{\partial \mu} = k_{\text{в}}TV\sum_l l\alpha^{l-1}\frac{\partial \alpha}{\partial \mu}b_l = V\sum_l l\alpha^l b_l,$$

так что выражение

$$\rho = \frac{\langle N\rangle}{V} = \sum_l l\alpha^l b_l \tag{4.59}$$

определяет величину α при известной плотности. Согласно (1.53), для давления имеем

$$P = -\frac{\partial g}{\partial V}\Big|_{\mu} = k_{\text{в}}T\sum_l \alpha^l b_l,$$

откуда получаем уравнение состояния [1)]

$$\frac{PV}{RT} = \frac{PV}{Nk_{\text{в}}T} = \frac{\sum_l b_l\alpha^l}{\sum_l lb_l\alpha^l}. \tag{4.60}$$

При малых плотностях, как видно из выражения (4.59), величина α мала; тогда $\alpha^{l+1} \ll \alpha^l$, так что в разложении (4.60) следует сохранить только несколько первых членов. При малых l не составляет труда вычислить b_l. Обращая выражение (4.59), получаем α в виде разложения по степеням $1/V$; записывая, далее,

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots,$$

имеем

$$B = -\frac{b_2}{b_1^2}N = \frac{N}{2}\int [1 - e^{-\beta B(r_{12})}]\,dR_2, \tag{4.61}$$

$$C = \frac{4b_2^2 - 2b_1b_3}{b_1^4} = 4B^2 - \frac{N^2}{3}\iint (2 - e^{-\beta V(r_{12})} - e^{-\beta V(r_{23})} - e^{-\beta V(r_{13})} + e^{-\beta[V(r_{12})+V(r_{23})+V(r_{13})]})\,dR_2\,dR_3. \tag{4.62}$$

При высоких плотностях групповое разложение Майера перестает быть полезным. Дело в том, что при очень большой плотности (жидкость) наиболее важным в разложении становится N-й член. Точнее говоря, почти все частицы оказываются включенными в очень большой кластер, так что в жидкости все частицы образуют по существу N-частичный кластер.

[1)] Уравнения (4.60) и (4.59) определяют уравнение состояния неявным образом. Для получения явного разложения по степеням плотности нужно исключить параметр α. Это можно сделать в общем виде (см. [10] или [11], приложение 1).— *Прим. ред.*

Газ твердых сфер. Теперь поставим вопрос о том, чему равна статистическая сумма газа твердых шаров, точнее газа, частицы которого являются малыми непроницаемыми сферами, действующими друг на друга лишь при соприкосновении. К сожалению, ответа на этот вопрос до сих пор не существует, поэтому поставим его иначе. Имеем

$$Z_N = \int d^N R,$$

где при интегрировании следует учесть, что никакие две частицы не подходят друг к другу ближе, чем на расстояние $2a$ (a — радиус сферы). В то же время

$$V^N = \int d^N R,$$

где на интегрирование не налагается никаких ограничений.

Отношение этих двух интегралов фактически определяет вероятность того, что из N частиц, „впущенных“ в объем V, никакие две не подойдут друг к другу ближе, чем на $2a$.

§ 4
Радиальная функция распределения

Рассмотрим систему из N частиц, между которыми существует парное взаимодействие. Статистическая сумма Z_N имеет вид

$$Z_N = \int \exp\left[-\beta \sum_{ij} V(r_{ij})\right] d^{3N}\mathbf{R}. \tag{4.63}$$

Плотность вероятности нахождения частицы 1 в точке $\mathbf{R}_1$, частицы 2 в точке $\mathbf{R}_2$ и т. д. равна

$$\frac{1}{Z_N} \exp\left[-\beta V(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N)\right]$$

(множитель $1/Z_N$ обеспечивает нужную нормировку).

Вероятность того, что данная частица (например, частица 1) находится в точке $\mathbf{R}_1$, а остальные частицы расположены произвольно, дается выражением

$$\frac{1}{Z_N} \int \exp\left[-\beta V(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N)\right] d^3\mathbf{R}_2 d^3\mathbf{R}_3 \ldots d^3\mathbf{R}_N.$$

Поскольку всего имеется N частиц, плотность вероятности нахождения одной из них в точке $\mathbf{R}$ равна

$$n_1(\mathbf{R}) = \frac{N}{Z_N} \int \exp\left[-\beta V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N)\right] d^3\mathbf{R}_2 \ldots d^3\mathbf{R}_N =$$
$$= \frac{N}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^3\mathbf{R}_2 \ldots d^3\mathbf{R}_N; \tag{4.64}$$

величина n_1 есть одночастичная плотность, или *одночастичная функция распределения.*

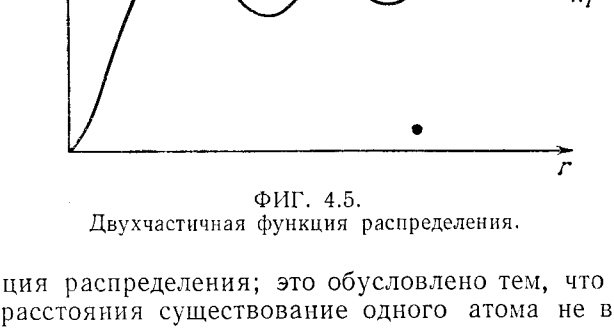
Двухчастичная функция распределения $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ определяется следующим образом:

$$n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(r_{ij})\right] d^3\mathbf{R}_3 \ldots d^3\mathbf{R}_N. \tag{4.65}$$

Величина n_2 есть плотность вероятности обнаружить одну частицу в точке $\mathbf{R}_1$, а другую — в $\mathbf{R}_2$. Для жидкости или газа $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ является функцией расстояния между двумя частицами:

$$n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = n_2(r_{12}).$$

Общий характер поведения величины $n_2(r)$ показан на фиг. 4.5. При $r \longrightarrow \infty$ величина $n_2(r)$ стремится к n_1^2, где n_1 — одночастичная функция распределения; это обусловлено тем, что при увеличении расстояния существование одного атома не влияет на расположение другого атома.



ФИГ. 4.5.
Двухчастичная функция распределения.

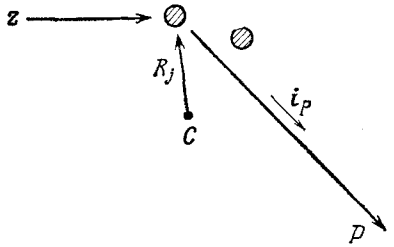
Радиальная функция распределения $n_2(r)$ входит в выражение, описывающее дифракцию рентгеновских лучей или нейтронов (фиг. 4.6). Рентгеновское излучение падает вдоль оси z и рассеивается атомами; рассеянное излучение наблюдается в точке P, находящейся где-то на большом расстоянии от жидкости. Амплитуда излучения, наблюдаемая в точке P, равна сумме амплитуд, рассеянных каждым атомом и имеющих вид

$$a(\theta)\frac{e^{ikR}}{R}.$$

Здесь R — расстояние от рассеивающего атома, $a(\theta)$ указывает возможную угловую зависимость рассеяния, которая для наших целей несущественна. Учитывая фазу падающей волны $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{Z}}$,

запишем для амплитуды

$$A = a(\theta) \sum_j \left(\frac{e^{ikR_{jP}} e^{ikZ_j}}{R_{jP}} \right). \tag{4.66}$$



ФИГ. 4.6.

Дифракция рентгеновских лучей. z — направление падающих лучей с волновым вектором $\mathbf{K}_{\text{пад}}$; P — точка наблюдения; C — произвольный центр рассеяния в жидкости (можно принять, что $z=0$ в точке C); $\mathbf{i}_P$ — единичный вектор в направлении рассеянной волны с волновым вектором $K_{\text{рас}}=k\mathbf{i}_P$.

Для точки наблюдения P имеем приближенно

$$R_{jP} = R_{CP} - \mathbf{R}_j \cdot \mathbf{i}_P,$$

так что можно записать

$$kZ_j = \mathbf{K}_{\text{пад}} \cdot \mathbf{R}_j, \qquad k\mathbf{i}_P = \mathbf{K}_{\text{рас}},$$

и выражение (4.66) принимает вид

$$A = a(\theta) \frac{e^{ikR_{CP}}}{R_{CP}} \sum_j e^{-i\mathbf{K}_{\text{рас}} \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{K}_{\text{пад}} \cdot \mathbf{R}_j},$$

или

$$A = a(\theta) \frac{e^{ikR_{CP}}}{R_{CP}} \cdot G, \tag{4.67}$$

где

$$G = \sum_j \exp\left[i (\mathbf{K}_{\text{пад}} \cdot \mathbf{R}_j - \mathbf{K}_{\text{рас}} \cdot \mathbf{R}_j) \right] = \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j)$$

и

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{K}_{\text{пад}} - \mathbf{K}_{\text{рас}}.$$

Для интенсивности I рассеянных рентгеновских лучей имеем

$$I = |A|^2 = \frac{|a(\theta)|^2}{R_{CP}^2} |G|^2. \tag{4.68}$$

Для вычисления интенсивности необходимо найти среднее значение величины $|G|^2$, которая определяется выражением

$$|G|^2 = \sum_{i,\, j=1}^{N} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}.$$

Для жидкости, пренебрегая членами $i=j$ в двойной сумме, получаем

$$\langle |G|^2 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} \left[\frac{\exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(R_{ij}) \right]}{Z_N} \right] d^{3N}\mathbf{R}, \tag{4.69}$$

поскольку величина в квадратных скобках есть вероятность конфигурации $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N$. Используя (4.65), запишем

$$\langle |G|^2 \rangle = \frac{1}{2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)}\, n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)\, d^3\mathbf{R}_1\, d^3\mathbf{R}_2. \tag{4.70}$$

Если $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ зависит только от $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$, то имеем

$$\langle |G|^2 \rangle = \frac{1}{2} V \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{X}}\, n_2(|\mathbf{X}|)\, d^3\mathbf{X} = \frac{2\pi V}{q} \int r n_2(r) \sin qr\, dr, \tag{4.71}$$

где V — объем жидкости и $q = |\mathbf{q}|$.

§ 5
Термодинамические функции

В классическом случае, зная $n_2(r)$, можно найти все термодинамические функции.

Внутренняя энергия определяется выражением

$$U = \frac{3}{2} RT - \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta}, \tag{4.72}$$

где Z_N — статистическая сумма [см. (4.2)]. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} &= -\int \frac{V(r_{12}) \exp\left[-\beta \sum V(r_{ij})\right]}{Z_N} d^{3N}\mathbf{R} - \\ &- \int \frac{V(r_{23}) \exp\left[-\beta \sum V(r_{ij})\right]}{Z_N} d^{3N}\mathbf{R} \ldots = \\ &= -\frac{N(N-1)}{2} \int V(r_{12}) \frac{\exp\left[-\beta \sum V(r_{ij})\right]}{Z_N} d^{3N}\mathbf{R}. \end{aligned}$$

Используя выражение (4.65), получаем далее

$$\frac{1}{Z_N}\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{1}{2} \int V(r_{12})\, n_2(r_{12})\, d^3\mathbf{R}_1\, d^3\mathbf{R}_2,$$

или

$$U = \frac{3}{2} RT + \frac{V}{2} \int V(r)\, n_2(r)\, 4\pi r^2\, dr. \tag{4.73}$$

Этот результат можно было предвидеть. Первый член в правой части выражения (4.73) представляет собой кинетическую энергию, второй член — потенциальную энергию (он обусловлен наличием парного потенциала $V(r)$, а множитель $^1/_2$ обеспечивает однократный учет каждой пары).

Давление определяется уравнением

$$PV = RT - \frac{V}{6} \int \mathbf{R} \cdot \nabla V(\mathbf{R})\, n_2(\mathbf{R})\, d^3\mathbf{R}, \tag{4.74a}$$

или

$$PV = RT - \frac{V}{6}\int rV'(r)\, n_2(r)\, 4\pi r^2\, dr. \tag{4.74б}$$

Эти формулы пригодны для классического случая, однако они неприменимы для жидкого гелия. Уравнение (4.74б) выводится следующим образом. Согласно уравнению (2.121),

$$3PV = 2\langle E_{\text{кин}}\rangle - \Big\langle \sum_{\substack{ij\\ i<j}} r_{ij}V'(r_{ij})\Big\rangle. \tag{4.75}$$

Как и в выражении (4.73), $\langle E_{\text{кин}}\rangle = (3/2)\,RT$. Второй член в (4.75) можно записать следующим образом:

$$\Big\langle \sum_{i<j} r_{ij}V'(r_{ij})\Big\rangle = \frac{N(N-1)}{2}\langle r_{12}V'(r_{12})\rangle =$$
$$= \frac{N(N-1)}{2Z_N}\int r_{12}V'(r_{12})\, e^{-\beta\,(V(r_{12})+V(r_{13})+\ldots)}\, d^3(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2) =$$
$$= \frac{V}{2}\int r_{12}V'(r_{12})\, n_2(r_{12})\, d^3(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2),$$

откуда непосредственно следует уравнение (4.74б). Уравнение (4.74а) представляет собой не что иное, как очевидное обобщение уравнения (4.74б) на случай потенциалов, не обладающих сферической симметрией. Произведение $\mathbf{R}\cdot\nabla V(\mathbf{R})$ в подынтегральном выражении уравнения (4.74а) называется *вириалом*.

Рассмотрим случай, когда центральная сила является однородной функцией порядка $(n+1)$, т. е.

$$V(r) = -cr^n,$$

так что

$$rV'(r) = ncr^n = nV(r).$$

Используя это свойство в уравнениях (4.73), (4.74б), находим

$$3PV + nU = \Big(3 + \frac{3}{2}n\Big)RT. \tag{4.76}$$

Последнее соотношение называется *теоремой вириала*.

Задача. Показать, что при малых плотностях

$$n_2(r) = 1 - e^{-\beta V(r)}.$$

Используя этот результат в уравнении (4.74), получить вириальные коэффициенты в вириальном разложении.

§ 6
Уравнение Борна — Грина для n_2

В § 5 было указано, что при заданной функции $n_2(r)$ можно определить все термодинамические функции. В § 1 мы показали, каким образом в принципе можно найти $e^{-\beta F}$, если известен парный потенциал взаимодействия между частицами; зная F, также можно определить все термодинамические функции. Однако для того, чтобы определить $e^{-\beta F}$, мы должны проинтегрировать примерно по 10^{23} переменным. Такая задача не по силам даже ЭВМ, поэтому совершенно ясно, что необходимо использовать какой-либо приближенный способ вычисления. Одним из таких способов является применение группового разложения Майера. Этот способ дает вполне удовлетворительные результаты для газа. В случае жидкости мы рассматриваем вместо F величину $n_2(r)$, для расчета которой необходимо выполнить на шесть интегрирований меньше (напомним еще раз, что для F их требуется около 10^{23}). Следовательно, мы должны найти какой-то другой путь. Один из возможных подходов к вычислению наших чудовищных интегралов состоит в решении уравнения Борна — Грина.

Двухчастичную функцию распределения $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, определенную выражением (4.65), можно преобразовать следующим образом:

$$n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(R_{ij})\right] d^3\mathbf{R}_3 \ldots d^3\mathbf{R}_N =$$

$$= \frac{N(N-1)}{Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{i \neq 1} V(R_{1i}) - \beta \sum_{\substack{i \neq 1 \\ j \neq 1}} V(R_{ij})\right] d^3\mathbf{R}_3 \ldots d^3\mathbf{R}_N.$$

Дифференцируя это уравнение, получаем

$$\nabla_1 n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{\beta N(N-1)}{Z_N} \int [\nabla_1 V(R_{12}) +$$

$$+ \sum_{\substack{i \neq 1 \\ i \neq 2}} \nabla_1 V(R_{1i})] \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(R_{ij})\right] d^3\mathbf{R}_3 \ldots d^3\mathbf{R}_N. \quad (4.77)$$

Определим теперь функцию

$$n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \frac{N!}{(N-3)!\, Z_N} \int \exp\left[-\beta \sum_{\text{по парам}} V(R_{ij})\right] d^3\mathbf{R}_4 \ldots d^3\mathbf{R}_N; \quad (4.78)$$

тогда уравнение (4.77) можно записать в виде

$$\nabla_1 n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\beta \nabla_1 V(R_{12}) n_2^r(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) - \\ -\beta \int \nabla_1 V(R_{13}) n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)\, d^3\mathbf{R}_3; \qquad (4.79)$$

последнее уравнение представляет собой *уравнение Борна — Грина* (см. [5, 6])[1].

Важное свойство этого уравнения состоит в том, что в него наряду с функцией $n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ входит также функция $n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)$. Если пойти дальше и записать уравнение для n_3, то для этого нам понадобится функция n_4. Уравнение для n_4 содержит n_5 и т. д. Таким образом, мы получаем иерархию (или цепочку) уравнений.

Иерархические цепочки уравнений такого типа возникают также и в других областях физики — например в теории мезонного поля, однако до сих пор еще не разработано общего и точного способа решения таких цепочек. Если сделать некоторое предположение, например о виде n_5, и оборвать иерархию уравнений в этом месте, то можно получить хорошую оценку для n_2; однако пока не доказано, что точность аппроксимации функции n_5 не влияет на вид функции n_2.

Остроумный способ замыкания цепочки предложил Киквуд. Когда точка $\mathbf{R}_3$ находится далеко от $\mathbf{R}_2$ и $\mathbf{R}_1$, можно написать

$$n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \longrightarrow n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)\, n_1.$$

Основываясь на такого рода соображениях, Киквуд [7] предложил следующее приближение:

$$n_3(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \frac{n_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)\, n_2(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3)\, n_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_1)}{n_1^3}, \qquad (4.80)$$

которое получило название *приближения Киквуда*, или *суперпозиционного приближения*. Подставляя приближение (4.80) в уравнение (4.79), мы можем решить его относительно n_2.

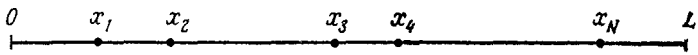
§ 7
Одномерный газ

Наши попытки вычислить интегралы, определяющие термодинамические свойства жидкостей и газов, не увенчались полным успехом. Приближение Киквуда, возможно, и является неплохим само по себе, но неизвестно, в каком направлении его можно обобщить; неизвестно также, позволит ли подобное обобщение улучшить результат. Нам хотелось бы иметь метод,

[1] Это уравнение обычно называют уравнением Боголюбова — Борна — Грина — Киквуда — Ивона; см. [8]. — *Прим. ред.*

который давал бы тем более точные результаты, чем больше труда вложено в их получение. К сожалению, в настоящее время такой метод отсутствует [1].

Здесь мы сталкиваемся со слишком трудной проблемой. Можно, однако, попробовать получить представление о ней, подобрав разрешимую задачу, в которой присутствуют характерные черты задачи, не поддающейся решению.



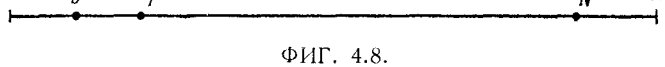
ФИГ. 4.7.
Газ, частицы которого могут двигаться лишь в одном измерении.

Рассмотрим, например, газ, состоящий из частиц, которые могут двигаться лишь по прямой линии (фиг. 4.7). Будем учитывать сейчас только взаимодействие ближайших соседей. Статистическая сумма имеет вид

$$Z_N(L) = \int\limits_{0<x_1<x_2<\ldots<x_N<L} e^{-\beta[V(x_1-x_2)+V(x_2-x_3)+\ldots]}\,dx_1\,dx_2\ldots\,dx_N, \quad (4.81)$$

причем длина L фиксирована.

В качестве начального решения нашей задачи хорошо было бы получить рекуррентное соотношение, выражающее Z_{N+1} через Z_N. Поскольку мы не можем сделать даже этого, модифицируем



ФИГ. 4.8.
Добавочный атом, фиксированный в точке y.

задачу таким образом, чтобы макроскопические свойства системы не изменились, но рекуррентное соотношение удалось бы найти. Поместим один дополнительный атом левее точки x_1 в фиксированной точке y (фиг. 4.8). Обозначим статистическую сумму полученной системы через $P_N(y, L)$:

$$P_N(y, L) = \int\limits_{y<x_1<x_2<\ldots<L} e^{-\beta[V(y-x_1)+V(x_1-x_2)+\ldots]}\,dx_1\,dx_2\ \ldots\ dx_N, \quad (4.82)$$

---

[1] О различных попытках выйти за пределы суперпозиционного приближения Кирквуда см. в статье Рашбрука в книге [12]. Предложены различные приближения, например, гиперцепное, Перкуса—Йевика и другие, более совершенные, чем суперпозиционное.— *Прим. ред.*

(y — фиксированная величина). Рассмотрим теперь случай, изображенный на фиг. 4.9; в соответствии с (4.82) мы можем написать

$$P_{N+1}(z,\ L) = \int\limits_{z<y<x_1<\ldots<L} e^{-\beta[V(z-y)+V(y-x_1)+\ldots]}\,dy\,dx_1\ \ldots\ dx_N, \tag{4.83}$$

причем теперь z является фиксированной величиной, а y изменяется. Из (4.83) имеем

$$P_{N+1}(z,\ L) = \int\limits_{z<y} e^{-\beta V(z-y)}\,dy \int\limits_{y<x_1<\ldots<L} e^{-\beta[V(y-x_1)+V(x_1-x_2)+\ldots]} \times$$
$$\times\ dx_1\ \ldots\ dx_N = \int\limits_{z<y<L} P_N(y,\ L)\,e^{-\beta V(z-y)}\,dy. \tag{4.84}$$

Используя $P_N(y,\ L)$, мы можем построить большую статистическую сумму

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{\beta\mu N} e^{-\beta F_N} = \sum_N e^{\beta\mu N}\,\frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2} Z_N,$$

причем в нашем случае $Z_N/N! = P_N(y,\ L)$ (множитель $1/N!$ появляется из-за того, что в интеграле для P_N мы ограничили



ФИГ. 4.9.
Добавочный атом, фиксированный в точке z.

область изменения координат значениями $y < x_1 < \ldots < L$, т. е. уже не считаем, что каждая частица может находиться в любой точке отрезка $[0,\ L]$. Множитель $(m/2\pi\hbar^2\beta)^{N/2}$ можно включить в $e^{\beta\mu N}$, соответственно переопределив величину μ. Тогда имеем

$$e^{-\beta g} = \sum_N e^{\beta\mu N} P_N(y,\ L). \tag{4.85а}$$

Как и в § 1, если система представляет собой совокупность нескольких независимых подсистем с одинаковым значением μ, то величина g является аддитивной, т. е. равна сумме величин g_i для каждой подсистемы. В гл. 1, § 6, было дано определение $F = g + \mu N$, где N — среднее число частиц в системе. Очевидно, что в случае нескольких независимых подсистем величина F, так же как и g, обладает свойством аддитивности.

Если число частиц достаточно велико, то можно рассматривать прямую линию как набор отрезков, очень слабо взаимодействующих друг с другом. В этом случае, как нетрудно видеть, отношение F/V является функцией только плотности (при данной температуре), т. е. F можно записать в виде $F = Vf(V/N)$.

Нетрудно показать, что такая форм записи для F равносильна уравнению $g=-pV$. Действительно, согласно гл. 1, § 7, имеем

$$\mu=\frac{\partial F}{\partial N}\Big|_V, \qquad p=-\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_N,$$

откуда, пользуясь выражением $F=Vf(V/N)$, находим

$$g+pV=F-\mu N+pV=F-N\frac{\partial F}{\partial N}\Big|_V-V\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_N=$$
$$=F-N\left[-\frac{V^2}{N^2}f'\left(\frac{V}{N}\right)\right]-V\left[f\left(\frac{V}{N}\right)+\frac{V}{N}f'\left(\frac{V}{N}\right)\right]=F-Vf\left(\frac{V}{N}\right)=0.$$

Учитывая, что „объем" системы равен $L-y$, мы можем записать соотношение (4.85а) в виде

$$e^{\beta p\,(L-y)}=\sum_N e^{\beta\mu N}P_N(y,\ L). \tag{4.85б}$$

Умножая (4.84) на $e^{(N+1)\,\mu\beta}$ и суммируя по N, получаем

$$e^{p\,(L-z)\,\beta}=e^{\mu\beta}\int_z^L e^{p\,(L-y)\,\beta}e^{-\beta V\,(z-y)}\,dy, \tag{4.86а}$$

откуда

$$e^{-\beta\mu}=\int_z^L e^{-p\,(y-z)\,\beta}e^{-\beta V\,(z-y)}\,dy, \tag{4.86б}$$

или

$$e^{-\beta\mu}=\int_0^\infty e^{-p\beta x}e^{-\beta V\,(x)}\,dx \tag{4.86в}$$

(мы устремили верхний предел к бесконечности, поскольку значение интеграла мало зависит от верхнего предела). Выражение (4.86в) представляет собой искомый результат, из которого можно теперь найти все термодинамические величины. Например, имеем

$$\langle N\rangle=-\frac{\partial g}{\partial\mu}=\frac{\partial p\,(\mu,\ \beta)V}{\partial\mu}=V\frac{\partial p}{\partial\mu}=L\frac{\partial p}{\partial\mu}.$$

Соотношение (4.86в) можно записать в виде

$$\beta\mu+\ln\int_0^\infty e^{-p\beta x}e^{-\beta V\,(x)}\,dx=f\,[\mu,\ \beta,\ p\,(\mu,\ \beta)]=0.$$

Тогда из условия $\partial f/\partial\mu=0$ следует, что

$$\frac{\partial p}{\partial\mu}=-\frac{\partial f/\partial\mu}{\partial f/\partial p}=\frac{\int_0^\infty e^{-p\beta x}e^{-\beta V\,(x)}}{\int_0^\infty xe^{-p\beta x}e^{-\beta V\,(x)}}.$$

Задача. Получить выражение для химического потенциала для случая, когда учитываются взаимодействия между ближайшими и вторыми соседями. (Указание. Поместить два атома вблизи левого конца отрезка и вывести рекуррентное соотношение; из него получить интегральное уравнение.)

Мы убедились в том, что задача о частицах, расположенных на прямой линии, имеет решение, если потенциал действует между несколькими ближайшими соседями. Однако как быть в том случае, когда все атомы системы взаимодействуют друг с другом? При некоторых специальных формах потенциала взаимодействия задача все еще имеет решение; в частности, в § 8 будет рассмотрен потенциал вида $e^{-|x|}$.

§ 8
Одномерный газ с потенциалом вида $e^{-|x|}$

Рассмотрим задачу об одномерном газе, все частицы которого взаимодействуют посредством потенциала отталкивания вида $V(x)=e^{-|x|}$. Если между частицами имеется только притяжение и отсутствует отталкивание, то наиболее предпочтительной конфигурацией будет та, при которой частицы „сидят" друг на друге. Потенциальная энергия пропорциональна числу пар $N(N-1)/2$; чем больше имеется пар, тем ниже может стать значение потенциала, и в конечном итоге все частицы коллапсируют в точку. Такой результат нельзя назвать особенно содержательным, поэтому рассмотрим силы отталкивания.

Пусть N частиц распределены на отрезке длиной L, как показано на фиг. 4.7; вычислим величину

$$e^{-\beta F_N}=\frac{1}{N!}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int_0^L\dots\int_0^L\exp\left(-\beta\sum_{i<j}e^{-|x_i-x_j|}\right)dx_1\dots dx_N=$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int\limits_{0<x_1<\dots<x_N<L}\exp\left[-\beta\sum_{i<j}e^{(x_i-x_j)}\right]dx_1\dots dx_N=$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int\limits_{0<x_1<\dots<L}\exp\left\{-\beta\left[e^{x_1}(e^{-x_2}+\dots+e^{-x_N})+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\sum_{j>i\geqslant 2}e^{(x_i-x_j)}\right]\right\}dx_1\dots dx_N. \qquad (4.87)$$

Как и ранее, модифицируем задачу, поместив добавочный атом левее x_1 в фиксированной точке y, и обозначим $\alpha = e^{y}$ (позднее мы положим $y=0$). Статистическая сумма такой системы имеет вид

$$I_N(\alpha, L) = \int\limits_{0<y<x_1<\ldots<L} \exp\left\{-\beta\left[\alpha\left(e^{-x_1}+e^{-x_2}+\ldots+e^{-x_N}\right)+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\sum_{i>\hat{i}\geqslant 1} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\} dx_1 \ldots dx_N; \qquad (4.88)$$

тогда

$$I_{N+1}(\alpha, L) = \int\limits_{0<y<x_0<x_1<\ldots<L} \exp\left\{-\beta\left[\alpha\left(e^{-x_0}+e^{-x_1}+\ldots+\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.+e^{-x_N}\right)+\sum_{i>\hat{i}\geqslant 0} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\} dx_0 \ldots dx_N =$$

$$= \int\limits_{0<y<x_0<\ldots<L} \exp\left(-\beta\alpha e^{-x_0}\right) \exp\left\{-\beta\left[(\alpha+e^{-x_0})\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\left(e^{-x_1}+\ldots+e^{-x_N}\right)+\sum_{i>\hat{i}\geqslant 1} e^{(x_i-x_j)}\right]\right\} dx_0 \ldots dx_N =$$

$$= \int\limits_{y}^{L} \exp\left(-\beta\alpha e^{-x_0}\right) I_N\left(\alpha+e^{x_0},\ L-y\right) dx_0. \qquad (4.89)$$

Как и в § 7, мы можем видоизменить задачу, не нарушая ее макроскопических свойств. Именно, примем, что число N может изменяться, введем химический потенциал и определим величину g:

$$e^{-\beta g} = \sum_N I_N(\alpha, L)\, e^{\beta\mu N}.$$

Поскольку $I_N(\alpha, L)$ — статистическая сумма для системы, в которой одна частица фиксирована в точке $y=\ln\alpha$, длина системы равна $L-\ln\alpha$, причем $g=-P(L-\ln\alpha)$.

Умножим соотношение (4.89) на $e^{(N+1)\mu\beta}$, просуммируем по N, положим $y=0$ и заменим L бесконечным значением. После простых вычислений получим

$$e^{-\mu\beta} = \int\limits_0^{\infty} \exp\left\{-\beta\left[e^{-x_0}+P\ln\left(1+e^{-x_0}\right)\right]\right\} dx_0. \qquad (4.90)$$

Отсюда можно найти все термодинамические свойства, причем с большим основанием можно предположить, что атом, фиксированный в начале координат, не меняет этих свойств. Посмотрим, однако, какие результаты можно получить, не фиксируя

атом в начале координат. Сила, действующая на первый атом, расположенный в x_1, обусловлена влиянием всех остальных атомов газа, а влияние других „посторонних" атомов может быть описано с помощью потенциала, содержащего один дополнительный параметр. Таким образом, первый атом движется в потенциале $ce^{x_1}-1$, где $c=\sum_i e^{-x_i}$. Вместо того чтобы вводить в качестве дополнительного параметра координату одного из атомов, зададим величину c, которая определяет потенциал, действующий на частицу в точке x_1. Вычислим теперь конфигурационный интеграл $G_{N,\,L}(c)$:

$$G_{N,\,L}=\int \exp\left[-\beta\sum_{i<j}e^{-(x_j-x_i)}\right]dx_1\ \ldots\ dx_N,$$

в котором на пределы интегрирования наложено условие

$$\sum_i e^{-x_i}=c,$$

причем $0<x_1<\ldots<x_N<L$. Это ограничение можно учесть математически, вводя δ-функцию:

$$G_{N,\,L}(c)=\int\limits_{0<x_1<\ldots<x_N<L}\exp\left[-\beta\sum_{i<j}e^{-(x_j-x_i)}\right]\times$$

$$\times\,\delta\left(c-\sum_i e^{-x_i}\right)dx_1\ \ldots\ dx_N. \quad (4.91)$$

Заметим, что $G_{N,\,L}(c)=0$ при $c<0$, а

$$e^{-\beta F_N}=\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{N/2}\int\limits_0^\infty G_{N,\,L}(c)\,dc.$$

Для получения рекуррентного соотношения фиксируем x_1 при выполнении интегрирования по другим переменным. Соотношение (4.91) можно тогда записать в виде

$$G_{N,\,L}(c)=\int\exp\left[-\beta\sum_i{}'e^{-(x_i-x_1)}-\beta\sum_{i<j}{}'e^{-(x_j-x_i)}\right]\times$$

$$\times\,\delta\left(c-e^{-x_1}-\sum_i{}'e^{-x_i}\right)dx_1\ \ldots\ dx_N, \quad (4.92a)$$

где

$$\sum_i{}'\equiv\sum_{i\neq 1}.$$

Ввиду наличия δ-функции сумму $\sum_i' e^{-x_i}$ в показателе подынтегрального выражения можно заменить величиной $c-e^{-x_1}$. Чтобы пояснить это рассуждение, произведем замену $x_i'=x_i-x_1$. Тогда

$$G_{N,\,L}(c)=\int_0^L dx_1\int_{x_1}^L \delta\left(c-e^{-x_1}-e^{-x_1}\sum_i' e^{-x_i'}\right)\times$$
$$\times\exp\left[-\beta\sum_i' e^{-x_i'}-\beta\sum_{i<j}' e^{-(x_j'-x_i')}\right]dx_2\ \ldots\ dx_N. \qquad (4.92б)$$

Как известно, $\delta(ax)=(1/a)\,\delta(x)$, поэтому имеем

$$\delta\left(c-e^{-x_1}-e^{-x_1}\sum_i' e^{-x_i'}\right)=e^{x_1}\delta\left(ce^{x_1}-1-\sum_i' e^{-x_i'}\right).$$

Тогда выражение (4.92б) можно записать следующим образом:

$$G_{N,\,L}(c)=\int_0^L dx_1e^{x_1}\exp\left[-\beta\left(ce^{x_1}-1\right)\right]\int_0^{L-x_1}\delta\left[ce^{x_1}-1-\sum_i' e^{-x_i'}\right]\times$$
$$\times\exp\left[-\beta\sum_{i<j}' e^{-(x_j'-x_i')}\right]dx_2'\ \ldots\ dx_N'=$$
$$=\int_0^L dx_1e^{x_1}\exp\left[-\beta\left(ce^{x_1}-1\right)\right]G_{N-1,\,L-x_1}\left(ce^{x_1}-1\right) \qquad (4.93)$$

Вообще говоря, выражение (4.93) содержит решение задачи, однако его очень трудно получить в явном виде. Для дальнейшего определим величины (для N частиц)

$$\sum_N \alpha^N G_{N,\,L}(c)=e^{\beta PL}g(c),\qquad \alpha=e^{\beta\mu} \qquad (4.94)$$

и давление P.

Объединяя выражения (4.93) и (4.94), находим

$$g(c)=\alpha\int_0^\infty dxe^x\exp\left[-\beta\left(ce^x-1\right)\right]e^{-\beta Px}\,g\left(ce^x-1\right), \qquad (4.95)$$

где произведена замена $x-x_1$ и верхний предел L устремлен к бесконечности. Найдя собственные значения этого интегрального уравнения, мы установим связь между α и P [сама величина $g(c)$ не представляет интереса]. Граничное условие для $g(c)$ имеет вид $g(c)=0$ при $c<0$; уравнение (4.95) можно пред-

ставить в дифференциальной форме, сделав подстановку

$$h(c) = e^{-\beta c} g(c),$$

$$g(c) = \alpha \int_0^\infty dx e^x e^{-\beta P x} h(ce^x - 1),$$

$$g'(c) = \alpha \int_0^\infty dx e^{2x} e^{-\beta P x} h'(ce^x - 1) =$$

$$= \frac{\alpha}{c} \int_0^\infty dx e^x e^{-\beta P x} \frac{d}{dx} [h(ce^x - 1)].$$

Интегрирование по частям дает

$$g'(c) = \frac{\alpha}{c} h(ce^x - 1) e^x e^{-\beta P x} \Big|_0^\infty - \frac{\alpha}{c} \int_0^\infty h(ce^x - 1)(1 - \beta P) e^{x - \beta P x} dx =$$

$$= \frac{\alpha(\beta P - 1)}{c} g(c) - \frac{\alpha}{c} h(c-1) = \frac{\alpha(\beta P - 1)}{c} g(c) - \frac{\alpha}{c} e^{-\beta(c-1)} g(c-1). \tag{4.96}$$

На первый взгляд уравнение (4.96) является дифференциальным, однако в действительности это не так: в него входят как $g(c)$, так и $g(c-1)$. Чтобы привести его к другому виду, сделаем подстановки:

$$g(c) = e^{-\beta c^2/2} f(c),$$

$$g'(c) = -\beta c e^{-\beta c^2/2} f(c) + e^{-\beta c^2/2} f'(c).$$

Тогда уравнение (4.96) принимает вид

$$cf'(c) - \beta c^2 f(c) - \alpha(\beta P - 1) f(c) = -\alpha e^{\beta/2} f(c-1).$$

Используя преобразование Лапласа

$$\varphi(q) = \int_0^\infty e^{-qc} f(c)\, dc,$$

можно получить уравнение для $\varphi(q)$. Именно

$$\int_0^\infty e^{-qc} cf'(c)\, dc = -\frac{d}{dq} \int_0^\infty e^{-qc} f'(c)\, dc = -\frac{d}{dq} [q\varphi(q)]$$

и

$$\int_0^\infty e^{-qc} c^2 f(c)\, dc = \frac{d^2}{dq^2} \varphi(q).$$

Отсюда имеем

$$\frac{d}{dq}[q\varphi(q)] + \beta \frac{d^2}{dq^2}\varphi(q) + \alpha(\beta P - 1)\varphi(q) = \alpha e^{\beta/2} e^{-q}\varphi(q);$$

производя замену

$$\varphi(q) = e^{-q^2/4\beta}\psi(q),$$

исключим член, содержащий первую производную

$$-\beta\psi''(q) = \left[-\frac{q^2}{4\beta} - \alpha e^{\beta/2}e^{-q} + \alpha(\beta P - 1) + \frac{1}{2}\right]\psi. \qquad (4.97)$$

Используя еще одно преобразование Фурье

$$\varphi(\omega) = \int e^{i\omega c} f(c)\, dc$$

и производя замену

$$\psi(\omega) = e^{-\omega^2/4\beta}\varphi(\omega),$$

получаем окончательное уравнение

$$\beta\psi''(\omega) = \left[\frac{\omega^2}{4\beta} + \alpha e^{\beta/2}e^{i\omega} + \alpha(\beta P - 1) + \frac{1}{2}\right]\psi(\omega). \qquad (4.98)$$

Для этого уравнения нам неизвестны точные граничные условия. Может, однако, оказаться, что достаточно ограничиться требованием конечности функции $\psi(q)$ или $\varphi(\omega)$ во всей области. Теперь в принципе мы можем получить функциональную связь между α и P.

§ 9
Краткое обсуждение конденсации

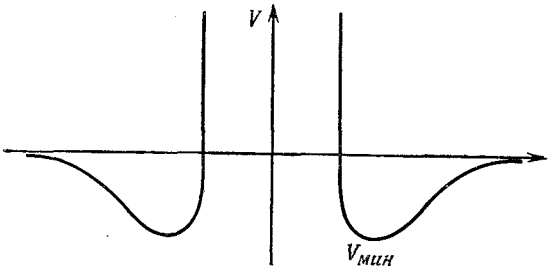
В одномерном газе с отталкивательными силами (подобным рассмотренному выше) конденсация отсутствует. Поэтому следует рассмотреть случай, когда между частицами существует как отталкивание, так и притяжение (например, потенциал имеет вид, изображенный на фиг 4.10)[1]. При $T = 0$ все атомы располагаются очень близко друг к другу в положениях, соответствующих значению потенциала $V_{\text{мин}}$:



[1] Теория одномерного газа для взаимодействия с твердой сердцевиной и экспоненциальным притягивающим потенциалом дана Кацем, Уленбеком и Хеммером (см. приложение III в книге [15]). При стремлении радиуса взаимодействия к бесконечности в системе оказывается возможным фазовый переход.— *Прим. ред.*

При повышении температуры происходит непрерывный переход от „твердого тела“ к системе, состоящий из групп с различным числом атомов. Энергия, необходимая для разделения одной группы атомов на две, равна, грубо говоря, энергии, необходимой для того, чтобы удалить один атом от другого на бесконечно большое расстояние; мы обозначим эту энергию ε. Вероятность осуществления такого разделения на группы равна $e^{-\varepsilon/k_BT}$, и при повышении температуры оно начинает происходить более или менее однородно во всех частях системы.

ФИГ. 4.10.



Потенциал при наличии притяжения и отталкивания.

В трехмерном случае могла бы образоваться группа из N атомов. Энергия, необходимая для ее расщепления, равна $\varepsilon = N^{2/3}\Delta$, где величина Δ имеет порядок энергии связи одного атома в группе. Таким образом, вероятность расщепления всей группы равна $\exp(-N^{2/3}\Delta/k_BT)$. Чем больше N, тем более высокая температура T требуется для того, чтобы вероятность распада большой группы атомов имела конечную величину. Таким образом, в одномерном случае для разделения группы атомов требуется конечная энергия, существует конечное число групп и *доля* атомов (число которых бесконечно) в конденсированном состоянии (т.е. в группе максимального размера) равна нулю. В трехмерном случае из-за наличия вероятностного множителя $\exp(-N^{2/3}\Delta/k_BT)$ конечная доля полного числа атомов газа может находиться в конденсированном состоянии при конечной температуре.

Для твердых тел различие между случаями одного и трех измерений является более тонким. Пусть в одномерном случае при повышении температуры среднеквадратичное отклонение положения одного атома по отношению к соседям с обеих сторон равно δ^2. Тогда в одномерной системе из N атомов среднеквадратичное отклонение положения первого и последнего атомов от идеальной периодической конфигурации равно $N\delta^2$. Это отклонение в некотором смысле „распространяется“ по системе, и при повышении температуры твердое тело монотонно расширяется. При этом имеется всего лишь один путь, по которому может передаваться влияние взаимодействия. В трехмерном

случае соответствующее влияние положения одного из атомов на положение какого-либо удаленного от него атома оказывается значительно более сильным, чем в одномерном. Дело в том, что существует много путей распространения взаимодействия между двумя атомами, так что для плавления твердого тела температура T должна быть достаточно высокой (тепловая энергия должна превышать эти „многопутевые" силы).

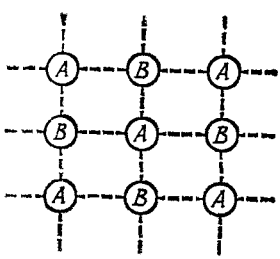
ЛИТЕРАТУРА

1. *Kirkwood J. G.*, Phys. Rev., **37**, 832 (1931).
2. *Kirkwood J. G.*, Phys. Zs., **33**, 39 (1932).
3. *de Boer J.*, Rep. Progr. Phys., **2**, 305 (1948—1949).
4. *Mayer J. E., Mayer G. M.*, Statistical Mechanics, New York, 1940. (Имеется перевод: *Дж. Майер, М. Гепперт-Майер*, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
5. *Born M., Green H. S.*, Proc. Roy. Soc., **A188**, 10 (1946).
6. *Yvon J.*, Actualities Scientifique et Industrielles, №203, Paris, 1935.
7. *Kirkwood J. G., Boggs E. M.*, Journ. Chem. Phys., **10**, 394 (1942).
8.* *Боголюбов Н. Н.*, Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946; Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970, стр. 99.
9.* *Хуанг К.*, Статистическая механика, изд-во „Мир", 1966.
10.* *Хилл Т.*, Статистическая механика, ИЛ, 1960, § 25.
11.* *Исихара А.*, Статистическая физика, изд-во „Мир", 1973, стр. 437.
12.* Физика простых жидкостей, ч. I. Статистическая теория под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука, изд-во „Мир", 1971.
13.* *Рюэль Д.*, Статистическая механика. Строгие результаты, изд-во „Мир", 1971, § 32, 3.4.
14.* *Uhlenbek G., Ford G. W.*, Studies in Statistical Mecanics, vol. 1, Amsterdam, 1962, p. 123.
15.* *Уленбек Дж., Форд Дж.*, Лекции по статистической механике, изд-во „Мир", 1965.
16.* *Кац М.*, Вероятность и смежные вопросы в физике, изд-во „Мир", 1965.

5
Теория переходов порядок—беспорядок

§ 1
Введение

Рассмотрим теперь новый класс задач статистической механики, в которых изучаются не движения атомов, а их положения в решетке. Точнее, мы рассмотрим сплавы, состоящие из атомов двух типов. Например, в кубической решетке, изображенной на фиг. 5.1, существует некоторая преимущественная конфигурация в отношении заполнения узлов решетки атомами типов A и B. Ограничимся случаем нулевой температуры. Фактически в решетке возможны два типа упорядочения, один из которых показан на фиг. 5.1; с физической точки зрения их можно объяснить следующим образом. Пусть V_{AB} — потенциал взаимодействия между атомами различных типов, а V_{AA}, V_{BB} — соответственно между атомами, принадлежащими к одному и тому же типу. Если $V_{AB} > (V_{AA}+V_{AB})/2$, то атомы типа A предпочитают находиться вблизи себе подобных; то же относится к атомам типа B. Твердое тело проявляет тенденцию к распаду на часть, состоящую только из атомов типа A, и часть, состоящую только из атомов типа B. Если $V_{AB} < (V_{AA}+V_{BB})/2$, то атомы A и B стремятся чередоваться друг с другом в кристаллической решетке. При нагре-



ФИГ. 5.1.

Кубическая решетка с атомами типа A и B.

вании твердого тела атомы типа A и B постепенно начинают меняться местами случайным образом до тех пор, пока при критической температуре Кюри порядок в расположении не „расплавится"; при дальнейшем повышении температуры наступает полный беспорядок. Представляет интерес вычисление статистической суммы такой системы:

$$e^{-\beta F} = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{конфигурациям} \\ \text{атомов}}} \exp\left(-\sum_{\text{по связям } i,\ j} \beta V_{ij}\right).$$

Введем обозначения:

$$\varepsilon_i = +1 \quad \text{для атома } A,$$
$$\varepsilon_i = -1 \quad \text{для атома } B;$$

N_A, N_B — числа атомов типа A и B соответственно. Таким образом,

$$\varepsilon_i\varepsilon_j = +1 \quad \text{для пары } AA,$$
$$\varepsilon_i\varepsilon_j = +1 \quad \text{для пары } BB,$$
$$\varepsilon_i\varepsilon_j = -1 \quad \text{для пары } AB.$$

Ограничиваясь только взаимодействиями ближайших соседей при фиксированном полном числе атомов $N_A + N_B$, запишем энергию взаимодействия в виде

$$V_{ij} = a\varepsilon_i\varepsilon_j + b\left(\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2}\right) + c.$$

Тогда

$$V_{AA} = a + b + c,$$
$$V_{BB} = a - b + c,$$
$$V_{AB} = -a + c$$

и

$$2a = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB},$$

так что экспонента в выражении для статистической суммы имеет вид

$$\exp\left(-\beta a \sum_{i,\ j} \varepsilon_i\varepsilon_j\right) \exp\left(-\beta b \sum_{i,\ j} \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2}\right) \exp(-\beta c);$$

последний множитель $e^{-\beta c}$ является постоянным и не входит в дальнейшие вычисления.

В сумме по всем связям $\sum(\varepsilon_i + \varepsilon_j)/2$ каждый атом дает вклад несколько раз, причем это число равно числу связей, которые образует данный атом (иначе говоря, числу его ближайших

соседей). Например, в случае двумерной квадратной решетки у каждого атома имеется четыре ближайших соседа, так что

$$\sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{связям}}} \frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{2} = 2(N_A - N_B).$$

Вообще говоря, если числа атомов N_A и N_B фиксированы, можно опустить слагаемое $\sum(\varepsilon_i+\varepsilon_j)/2$, так как оно не зависит от расположения атомов. Задача вычисления статистической суммы сводится тогда к нахождению величины

$$\sum \exp\left(-\beta a \sum_{i,j} \varepsilon_i\varepsilon_j\right) = \sum \exp\left(-H \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{связям}}} \varepsilon_i\varepsilon_j\right).$$

Однако при суммировании каких-либо величин по всем возможным расположениям атомов ограничение $N_A - N_B = \text{const}$ может вызвать затруднения. Чтобы ослабить это ограничение, введем, как обычно, „химический потенциал". Иными словами, мы изменяем задачу, позволяя разности $N_A - N_B$ меняться, однако окончательный результат при этом остается прежним. Введение химического потенциала при изменяющейся разности $N_A - N_B$ приводит к тому, что некоторое значение отношения N_A/N_B становится наиболее вероятным. В таком случае мы уже не можем пренебречь вкладом суммы

$$\sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{связям}}} \frac{\varepsilon_i+\varepsilon_j}{2} = \sum_{\text{по атомам}} \varepsilon_i,$$

и наша задача сводится к вычислению величины

$$\sum \exp\left(-H \sum_{\text{по связям}} \varepsilon_i\varepsilon_j - J \sum_{\text{по атомам}} \varepsilon_i\right),$$

где, суммируя по всем расположениям, мы по-прежнему считаем число $N_A + N_B = N$ фиксированным, но не фиксируем каждое из чисел N_A и N_B по отдельности. Если $J = 0$, то это означает, что мы рассматриваем случай $\langle N_A\rangle = \langle N_B\rangle$. Чтобы приобрести навыки в вычислении, рассмотрим сначала указанную сумму в одномерном случае. Затем перейдем к приближенному методу вычисления соответствующей суммы в случае двух и трех измерений и, наконец, укажем способ точного вычисления суммы для двух измерений (точное решение в трехмерном случае еще не найдено).

Следует заметить, что описанная выше модель может также служить моделью ферромагнетика. Будем считать, что значение $\varepsilon_1 = +1$ соответствует спину, направленному вверх, а значение

$\varepsilon_1 = -1$ —спину, направленному вниз (предполагается, что атомы обладают полуцелым спином). Более реалистическая модель ферромагнетика описывается гамильтонианом

$$H \sum_{\text{по связям}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

где $\mathbf{S}_i$ —оператор спина i-го атома. Эта модель не эквивалентна модели, в которой имеется лишь член взаимодействия типа $\varepsilon_i \varepsilon_j$. Например, для системы двух атомов имеем

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}\left[(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - \frac{3}{2}\hbar^2\right],$$

причем априорная вероятность значения $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = {}^1/_4\hbar^2$ втрое превосходит вероятность значения $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -{}^3/_4\hbar^2$. Это означает, что имеются три комбинации двух атомов со спинами $^1/_2$, для которых полный спин равен единице, тогда как комбинация, для которой полный спин равен нулю, всего одна. Наоборот, произведение $\varepsilon_i \varepsilon_j$ принимает два своих возможных значения с равной априорной вероятностью.

Несмотря на такое различие в двух моделях, качественные результаты для них могут быть весьма сходными. На протяжении остальной части этой главы мы будем рассматривать модель, в которой в выражение для энергии системы входит член $\varepsilon_i \varepsilon_j$; эта модель называется моделью Изинга.

§ 2
Переход порядок—беспорядок в одномерном случае

В качестве упражнения вычислим сумму

$$e^{-\beta F} = \sum_{\substack{\varepsilon_1 = \pm 1 \\ \varepsilon_2 = \pm 1 \\ \cdots}} \exp\left(-H \sum_i \varepsilon_i \varepsilon_{i+1} - J \sum_i \varepsilon_i\right)$$

в одномерном случае.

Предположим прежде всего, что $J = 0$. Тогда нетрудно решить задачу, введя новую переменную

$$\eta_i = \begin{cases} 1, & \text{если } \varepsilon_i = \varepsilon_{i+1}, \\ -1, & \text{если } \varepsilon_i = -\varepsilon_{i+1}; \end{cases}$$

при этом

$$e^{-\beta F} = \sum_{\substack{\eta_1=\pm 1\\ \eta_2=\pm 1\\ \cdots\cdots}} \exp\left[-H\sum_i \eta_i\right] =$$

$$= \left(\sum_{\eta_1=\pm 1} e^{-H\eta_1}\right)\left(\sum_{\eta_2=\pm 1} e^{-H\eta_2}\right)\ldots = (2\mathrm{ch}H)^N;$$

таким образом, $F = -(N/\beta)\ln(2\,\mathrm{ch}\,H)$, что и представляет собой искомый результат.

Однако при $J \neq 0$ такой способ суммирования не приводит к цели и следует использовать уже достаточно известный прием. Именно, следует сформулировать новую задачу, которая при больших значениях N практически не отличается от исходной, однако допускает получение рекуррентного соотношения. Попытаемся вычислить статистическую сумму для системы, в которой частица, находящаяся на одном из концов, имеет заданную энергию ε.

Пусть

$$X_N(\varepsilon_{N+1}) = \sum_{\varepsilon_1,\ \varepsilon_2,\ \ldots,\ \varepsilon_N} \exp\left[-H(\varepsilon_1\varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_N\varepsilon_{N+1}) - \right.$$

$$\left. - J(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_{N+1})\right];$$

тогда

$$X_{N+1}(\varepsilon_{N+2}) = \sum_{\varepsilon_{N+1}=\pm 1} X_N(\varepsilon_{N+1}) \exp\left[-H\varepsilon_{N+1}\varepsilon_{N+2} - J\varepsilon_{N+2}\right].$$

Свободная энергия для системы с большим числом атомов пропорциональна этому числу; следовательно,

$$X_{N+1}(\varepsilon_{N+2}) = e^{\beta\mu} X_N(\varepsilon_{N+2}),$$

где μ не зависит от N для больших N, так что свободная энергия $F = -\mu N$. Рекуррентное соотношение представляет собой систему двух линейных уравнений

$$e^{\beta\mu} X_N(y) = \sum_{\chi=\pm 1} X_N(\chi)\, e^{-H\chi y - Jy}, \quad \text{где} \quad y = \pm 1.$$

Если рассматривать $(X_N(1),\ X_N(-1))$ как собственный вектор, а $e^{\beta\mu}$ — как собственное значение матричного уравнения, то нетрудно понять дальнейший ход вычислений. Для нахождения $e^{\beta\mu}$ необходимо решить уравнение

$$\mathrm{Det}\begin{pmatrix} e^{-H-J} - e^{\beta\mu} & e^{H+J} \\ e^{H-J} & e^{-H+J} - e^{\beta\mu} \end{pmatrix} = 0;$$

в результате получаем два решения

$$e^{\beta\mu} = e^{-H}\,\mathrm{ch}\,J \pm e^{H}\sqrt{1 + e^{-4H}\,\mathrm{sh}^2 J}.$$

Какое из них следует выбрать? Если вспомнить случай $J=0$, очевидно, что в этом пределе $e^{\beta\mu}$ принимает значение $2\operatorname{ch} H = e^{H}+e^{-H}$, так что общий результат имеет вид

$$e^{\beta\mu}=e^{-H}\operatorname{ch} J+e^{H}\sqrt{1+e^{-4H}\operatorname{sh}^2 J}.$$

Задача. Найти свободную энергию как функцию отношения чисел атомов типа A и B.

§ 3
Приближенные методы для двумерного случая

Как, вероятно, заметил читатель, решение ни одного из уравнений в § 2 не было доведено до численного результата; это связано с тем, что нас интересовали не столько ответы задач, сколько возможные подходы к их решению. Возможно, читатель сможет улучшить эти подходы или применить развитые здесь методы к задачам другого типа. В данном параграфе мы коснемся другой проблемы, а именно рассмотрим переход порядок—беспорядок для двумерной квадратной решетки (при этом положим для простоты $J=0$).

Один из возможных подходов состоит в получении рекуррентного соотношения. Для этого следует найти статистическую сумму в случае, когда все значения ε для атомов в последнем столбце фиксированы. Предположим, что имеется M столбцов, каждый из которых состоит из N частиц, и пусть $X_M(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N)$—статистическая сумма. Как и в одномерном случае, свободная энергия пропорциональна числу частиц; тогда имеем

$$\begin{aligned} e^{\beta\mu N} X_M(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N) &= X_{M+1}(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) = \\ &= \sum_{\theta_1, \ldots, \theta_N} \exp\{-H[\varepsilon_1\theta_1+\varepsilon_2\theta_2+\ldots+\varepsilon_N\theta_N]\}\times \\ &\times \exp\{-H[\varepsilon_1\varepsilon_2+\ldots+\varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\} X_M(\theta_1, \ldots, \theta_N). \end{aligned} \tag{5.1}$$

Для решения аналогичного уравнения в § 2 потребовалось диагонализовать 2×2-матрицу; уравнение (5.1) требует соответствующей диагонализации $2^N\times 2^N$-матрицы.

Если дано матричное уравнение $M\mathbf{A}=\lambda\mathbf{A}$, где M—эрмитова матрица, существует хорошо известный способ нахождения решения с минимальным или максимальным значением λ; он состоит в нахождении экстремума выражения $\mathbf{A}\cdot M\mathbf{A}/\mathbf{A}\cdot\mathbf{A}$. Применим этот метод к уравнению (5.1), положив

$$X_N(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)=\exp\left\{-\tfrac{1}{2}H[\varepsilon_1\varepsilon_2+\ldots+\varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\} Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N);$$

тогда уравнение (5.1) принимает вид

$$e^{\beta\mu N} Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) = \sum_{\theta_1, \ldots, \theta_N} \exp\left\{-\frac{1}{2} H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\} \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2} H[\theta_1\theta_2 + \ldots + \theta_{N-1}\theta_N]\right\} \times$$
$$\times \exp\{H[\varepsilon_1\theta_1 + \ldots + \varepsilon_N\theta_N]\} Z(\theta_1, \ldots, \theta_N).$$

Эта подстановка проведена с целью получить уравнение на собственные значения с действительной симметричной (т. е. эрмитовой) матрицей. Чтобы решить это уравнение, исследуем экстремум отношения I/D, где

$$I = \sum_{\theta_i, \varepsilon_i} Z(\theta_1, \ldots, \theta_N) Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N) \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2} H[\varepsilon_1\varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_{N-1}\varepsilon_N]\right\} \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2} H[\theta_1\theta_2 + \ldots + \theta_{N-1}\theta_N]\right\} \times$$
$$\times \exp\{-H[\varepsilon_1\theta_1 + \ldots + \varepsilon_N\theta_N]\},$$
$$D = \sum_{\varepsilon_i} |Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)|^2.$$

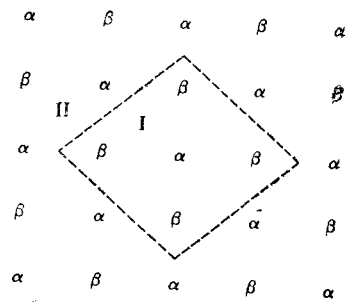
Разумеется, найти точный экстремум отношения I/D весьма затруднительно; однако найти его приближенное положение можно, удачно подобрав функцию $Z(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)$. Более последовательная процедура состоит в том, чтобы выбрать класс функций $Z_\alpha(\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_N)$ и затем найти максимум по отношению к α; тогда величина $\exp(\beta\mu N)$ будет равна максимальному возможному значению I/D.

Задача. Найти самое большое значение отношения I/D, какое только удастся; для оценки исходных сумм можно попытаться положить $\theta_N = \theta_1$ и $\varepsilon_N = \varepsilon_1$. Этот прием помогает упростить задачу в том случае, когда двумерная решетка натянута на цилиндр.

Мы рассматриваем взаимодействия при нулевой температуре, когда атомы типа A и B чередуются в решетке. В двух- или трехмерном случае при достаточно низкой температуре кристалл обладает дальним порядком. Если нам известно, атомы какого типа находятся в каждом узле в одной области кристалла, то мы можем указать, атомы какого типа наиболее вероятно встретить на большом удалении от этой области. Заметим, что в одномерном случае один „неправильный“ атом в узле решетки (дефект) меняет ожидаемый порядок атомов только по одну

сторону от дефекта. В случае двух и более измерений можно говорить об α- или β-узлах, причем в α-узлах с наибольшей вероятностью располагаются атомы типа A, в β-узлах — соответственно атомы типа B (в одномерном случае такое разбиение невозможно). Для двумерного случая понятие α- и β-узлов использовал Бете [1] при приближенном построении теории переходов порядок—беспорядок.

Следуя Бете, будем рассматривать лишь малое число атомов решетки; влияние остальных атомов попытаемся учесть с помощью одного параметра. Атомы, которые мы рассмотрим более подробно, обведены пунктиром на фиг. 5.2 (область I).



ФИГ. 5.2.

Двумерная решетка с узлами типа α и β.

Относительная вероятность данного распределения атомов по всему кристаллу равна $\exp(-H\sum\varepsilon_i\varepsilon_j)$; при этом предполагается, что числа атомов типов A и B равны. Если мы ограничимся рассмотрением только пяти атомов в области I, следует допустить, что на четыре внешних атома в β-узлах влияют атомы из области II. Учтем это влияние приближенно, положив относительную вероятность данного распределения пяти атомов равной $\varepsilon^n\exp(-H\sum\varepsilon_i\varepsilon_j)$, где n — число узлов типа β в области I, в которых находятся „неправильные“ атомы типа A. Суммирование распространяется лишь на четыре связи в области I; в качестве величины ε можно выбрать отношение априорной вероятности занятия атомом типа A узла β в области I к априорной вероятности занятия того же узла атомом типа B.

„Априорной вероятностью“ мы называем здесь вероятность занятия узлов без учета термодинамических эффектов, обусловленных взаимодействием. Это означает, что даже при отсутствии взаимодействия между атомами в области I взаимодействие четырех внешних атомов, принадлежащих области I, с областью II будет способствовать занятию β-узлов атомами типа B. Заметим, что число n не равно полному числу „неправильно“ заполненных узлов в области I. Так, если α-узел в центре заполнен атомом типа B, мы не умножаем относительную вероятность на ε, так как область II не взаимодействует непосредственно

с этим атомом. Заметим также, что атомы области I могут воздействовать друг на друга косвенно посредством атомов области II, так что множитель ε дает лишь приближенный способ учета влияния области II.

При данном значении ε мы можем рассчитать величину w, представляющую собой относительную вероятность того, что узел α в области I занят атомом типа B. Мы можем также рассчитать величину w' — относительную вероятность того, что узел β в области I занят атомом типа A. Потребуем теперь выполнения равенства $w=w'$, которое означает, что вероятность „неправильного" заполнения данного узла чужим атомом не зависит от узла; это равенство позволит нам однозначно определить величину ε.

Ниже будут получены некоторые из результатов теории Бете. Величина w равна сумме по n (от $n=0$ до $n=4$) относительных вероятностей того, что α-узел в области I занят атомом типа B и имеется n узлов β, занятых атомами типа A. Существует

$$C_4^n = \frac{4!}{n!\,(4-n)!}$$

способов, которыми n узлов β могут быть заняты атомами типа A; нетрудно видеть, что

$$\sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{связям}}} \varepsilon_i \varepsilon_j = 4 - 2n.$$

Тогда

$$w = \sum_{n=0}^{4} C_4^n \varepsilon^n e^{-H(4-2n)} = e^{-4H} \sum_{n=0}^{4} C_4^n (\varepsilon e^{2H})^n = e^{-4H}(1+\varepsilon e^{2H})^4 = \\ = (e^{-H} + \varepsilon e^{H})^4, \qquad (5.2)$$

где w представляет собой относительную, а не истинную вероятность. Истинная вероятность того, что α-узел содержит атом типа B, получается умножением w на соответствующий нормирующий множитель.

Пусть r — относительная вероятность того, что α-узел занят атомом типа A. Выражение для r имеет тот же вид, что и для w, за исключением того, что H заменяется на $-H$:

$$r = (e^{H} + \varepsilon e^{-H})^4. \qquad (5.3)$$

Нормирующий множитель равен $1/(w+r)$, так что истинная вероятность того, что в данном узле находится атом типа B, равна

$$\frac{(e^{-H}+\varepsilon e^{H})^4}{(e^{-H}+\varepsilon e^{H})^4 + (e^{H}+\varepsilon e^{-H})^4}.$$

С другой стороны, вероятность w' пропорциональна $^1/_4$ от среднего числа β-узлов в области I, занятых атомами типа A. Точнее,

$$w' = \frac{1}{4}\sum_{n=0}^{4} n(a_n + b_n),$$

где a_n — относительная вероятность того, что n узлов типа β заняты атомами типа A и узел α занят атомом типа B; b_n — относительная вероятность того, что n узлов типа β заняты атомами типа A и узел типа α также занят атомом типа A. Имеем

$$\begin{aligned} w' &= \frac{1}{4}\sum_{n=0}^{4} nC_4^n \varepsilon^n \left[e^{-H(4-2n)} + e^{H(4-2n)}\right] = \\ &= \sum_{n=1}^{4} C_3^{n-1}\varepsilon^n \left[e^{-H(4-2n)} + e^{H(4-2n)}\right] = \\ &= \varepsilon e^H (\varepsilon^{-H} + \varepsilon e^H)^3 + \varepsilon e^{-H}(e^H + \varepsilon e^{-H})^3. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Приравнивая величины w и w', определяемые выражениями (5.2) и (5.4), находим

$$(e^{-H} + \varepsilon e^H)^4 = \varepsilon e^H (e^{-H} + \varepsilon e^H)^3 + \varepsilon e^{-H}(e^H + \varepsilon e^{-H})^3,$$

так что

$$(e^{-H} + \varepsilon e^H)^3 (e^{-H} + \varepsilon e^H - \varepsilon e^H) = \varepsilon e^{-H}(e^H + \varepsilon e^{-H})^3.$$

Упрощая уравнение для ε, получаем

$$\varepsilon^{1/3} = \frac{e^{-H} + \varepsilon e^H}{e^H + \varepsilon e^{-H}}, \tag{5.5}$$

причем если ε удовлетворяет уравнению (5.5), то этому же уравнению удовлетворяет $1/\varepsilon$. Это можно утверждать потому, что нигде в процессе вывода мы не использовали тот факт, что узлы типа α имеют большую вероятность быть занятыми атомами типа A, чем узлы типа β.

Решая уравнение (5.5) относительно e^{2H}, получаем два решения, выраженные через ε: одно из них имеет вид

$$e^{2H} = \frac{\varepsilon^{2/3} - \varepsilon^{-2/3}}{\varepsilon^{1/3} - \varepsilon^{-1/3}} = \varepsilon^{1/3} + \varepsilon^{-1/3}; \tag{5.6}$$

для другого решения $\varepsilon = 1$ и величина H произвольна, что непосредственно видно из уравнения (5.5).

Минимальное значение суммы $\varepsilon^{1/3} + \varepsilon^{-1/3}$ равно двум, так что если величина H очень мала (высокие температуры), то следует выбрать $\varepsilon = 1$. По определению величины ε значение $\varepsilon = 1$ соответствует полному беспорядку. Можно ожидать наличия разрывов в некоторых термодинамических величинах или их произ-

водных при той температуре, при которой устанавливается полный беспорядок.

В качестве примера использования описанной выше модели для вычисления термодинамической величины найдем энергию. Предположим, что связь между парой атомов является с вероятностью p связью между атомами типа A и B. Тогда с вероятностью p эта связь дает слагаемое $(-H/\beta)$ в выражении для энергии, а с вероятностью $(1-p)$ — слагаемое $(+H/\beta)$. Среднее значение энергии равно

$$E = \nu\left[p\left(-\frac{H}{\beta}\right)+(1-p)\left(+\frac{H}{\beta}\right)\right]=\frac{2NH}{\beta}(1-2p), \qquad (5.7)$$

где N — число атомов, ν — число связей. Величина

$$\frac{1}{w+r}\left[\varepsilon e^{H}\left(e^{-H}+\varepsilon e^{H}\right)^{3}\right]$$

дает вероятность того, что данный узел β из области I занят атомом типа A при условии, что в узле α находится атом B. С точностью до нормирующего множителя $1/(w+r)$ эта величина равна одному из слагаемых в выражении для w'. Величина

$$1-\frac{1}{w+r}\left[\varepsilon e^{-H}\left(e^{H}+\varepsilon e^{-H}\right)^{3}\right]$$

дает вероятность того, что данный узел β из области I занят атомом типа B при условии, что узел α занят атомом типа A. Вероятность того, что данная связь между узлами α и β является связью между атомами типа A и B, равна, следовательно,

$$p=\frac{\varepsilon e^{H}\left(e^{-H}+\varepsilon e^{H}\right)^{3}}{w+r}+\left(1-\frac{\varepsilon e^{-H}\left(e^{H}+\varepsilon e^{-H}\right)^{3}}{w+r}\right). \qquad (5.8)$$

Величина H/β является постоянной, не зависящей от температуры. Используя (5.7) и (5.8), можно получить $C_V = \partial E/\partial T$; энтропию можно определить с помощью выражения

$$S(T)=S(T)-S(0)=\int_0^T C_V\frac{dT'}{T'}. \qquad (5.9)$$

При $T=\infty$ энтропию можно вычислить непосредственно по определению, вспоминая, что $S=-k_B\sum_n P_n \ln P_n$, где P_n — вероятность состояния n. В системе из N атомов имеется всего 2^N состояний, вероятности которых при бесконечно высокой температуре одинаковы. Тогда

$$S=-k_B\cdot 2^N\left(\frac{1}{2^N}\ln\frac{1}{2^N}\right)=Nk_B\ln 2; \qquad (5.10)$$

при этом приближенное вычисление с использованием выражения (5.9) дает значение $S=Nk_B\cdot 0{,}697$ вместо $Nk_B\cdot 0{,}693$.

§ 4
Проблема Онсагера

Рассмотрим двумерную квадратную решетку, состоящую из N атомов; каждому атому поставим в соответствие либо $+1$, либо -1; точнее, каждому атому соответствует число ε_i, равное $+1$ или -1. Энергия взаимодействия между парой ближайших соседей равна $-H\varepsilon_i\varepsilon_j$ в единицах k_BT. Состояние системы определяется тем, что каждому атому ставится в соответствие число ε_i. Дальнейшая задача состоит в вычислении свободной энергии системы.

Статистическая сумма Q дается выражениями

$$Q = \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{состояниям}}} e^{-\beta E_K},$$

$$Q = \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{состояниям}}} e^{-\sum^* H\varepsilon_i\varepsilon_j} = \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{состояниям}}} \prod^* e^{-H\varepsilon_i\varepsilon_j},$$

где $\sum^*$ и $\prod^*$ означают соответственно сумму и произведение по парам соседних узлов i и j в решетке. Нетрудно видеть, что если изменить знак H, то величина Q остается неизменной. Для удобства запишем далее

$$Q = \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{состояниям}}} \prod^* e^{H\varepsilon_i\varepsilon_j} \tag{5.11}$$

и будем считать величину H положительной.

Поскольку $\varepsilon_i\varepsilon_j = \pm 1$, очевидно, справедливо равенство

$$\frac{e^H + e^{-H}}{2} + \varepsilon_i\varepsilon_j \frac{e^H - e^{-H}}{2} = e^{+\varepsilon_i\varepsilon_j H}.$$

Тогда

$$e^{H\varepsilon_i\varepsilon_j} = \operatorname{ch} H + \varepsilon_i\varepsilon_j \operatorname{sh} H = \operatorname{ch} H\,(1 + \varepsilon_i\varepsilon_j t), \tag{5.12}$$

где $t = \operatorname{th} H$. Из (5.11) и (5.12) находим

$$Q = \sum \prod^* [\operatorname{ch} H\,(1 + \varepsilon_i\varepsilon_j t)]. \tag{5.13}$$

Вспоминая, что в решетке из N атомов имеется $2N$ связей, получаем

$$Q = (\operatorname{ch} H)^{2N} \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{состояниям}}} \prod^* (1 + \varepsilon_i\varepsilon_j t) \equiv 2^N Q' (\operatorname{ch} H)^{2N}. \tag{5.14}$$

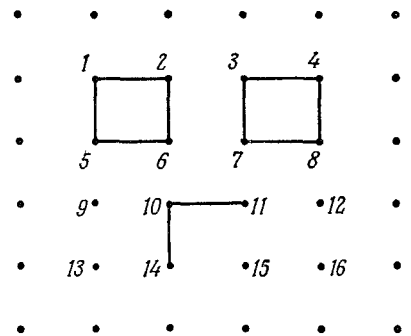
Теперь нам нужно найти модифицированную статистическую сумму

$$Q' = \frac{1}{2^N} \sum_{\substack{\text{по всем}\\ \text{состояниям}}} \prod^* (1 + \varepsilon_i\varepsilon_j t). \tag{5.15}$$

Разлагая произведение, используем символ $\sum_l^*$ для обозначения суммы по всем возможным наборам l различных связей. Тогда

$$2^N Q' = \sum_{\varepsilon_1=\pm 1} \cdots \sum_{\varepsilon_N=\pm 1} \{1 + t \sum\nolimits_1^* \varepsilon_i \varepsilon_j + t^2 \sum\nolimits_2^* (\varepsilon_i \varepsilon_j)(\varepsilon_{i'} \varepsilon_{j'}) + \ldots\}. \tag{5.16}$$

Заметим, что в каждом слагаемом в (5.16) величины ε появляются парами, которые соответствуют узлам, являющимся ближайшими соседями, причем ни одна из пар не встречается в одном и том же произведении дважды.



ФИГ. 5.3.

Диаграмма, или набор l связей.

Сопоставим каждой паре $\varepsilon_i \varepsilon_j$ связь между атомами i и j, являющимися ближайшими соседями. Каждому слагаемому, или произведению $2l$ величин ε, поставим в соответствие диаграмму, или набор l связей. Поскольку ни одна из пар $\varepsilon_i \varepsilon_j$ не появляется в данном члене дважды, ни одна связь также не встречается дважды в данной диаграмме. Например, на фиг. 5.3 приведена диаграмма, соответствующая члену

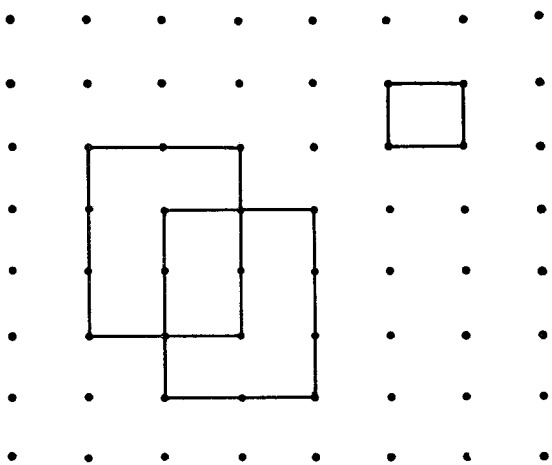
$$(\varepsilon_1\varepsilon_2)(\varepsilon_3\varepsilon_4)(\varepsilon_5\varepsilon_6)(\varepsilon_1\varepsilon_5)(\varepsilon_2\varepsilon_6)(\varepsilon_3\varepsilon_7)(\varepsilon_4\varepsilon_8)(\varepsilon_7\varepsilon_8)(\varepsilon_{10}\varepsilon_{11})(\varepsilon_{10}\varepsilon_{14}).$$

Далее,

$$\sum_{\varepsilon=\pm 1} \varepsilon = 0 \quad \text{и} \quad \sum_{\varepsilon=\pm 1} \varepsilon^2 = 2. \tag{5.17}$$

Из выражений (5.16) и (5.17) ясно, что вклад в Q' дают только те члены, в которых каждое значение ε_i встречается четное число раз. Это равносильно утверждению, что единственные диаграммы, которые дают вклад в Q',— это те, в которых от каждого атома или узла решетки отходит четное число (0, 2 или 4) связей. Иными словами, диаграммы, дающие вклад в Q', должны представлять собой суперпозиции простых замкнутых многоугольников, не имеющих общих сторон. Такие диаграммы можно назвать „замкнутыми".

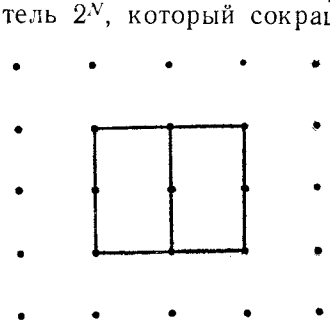
На фиг. 5.4 приведен пример замкнутой диаграммы; заметим, что диаграмма на фиг. 5.3 не является замкнутой и не дает вклада в Q'. На фиг. 5.5 приведен другой пример незамкнутой диаграммы, дающей нулевой вклад. Каждое слагаемое



ФИГ. 5.4.

Пример замкнутой диаграммы.

в (5.16), соответствующее замкнутой диаграмме, содержит четную степень (0, 2 или 4) величины ε_i, т. е. равно просто t^L, где L — число связей. Суммируя по всем ε_i, получаем множитель 2^N, который сокращается таким же множителем в левой



ФИГ. 5.5.

Пример незамкнутой диаграммы.

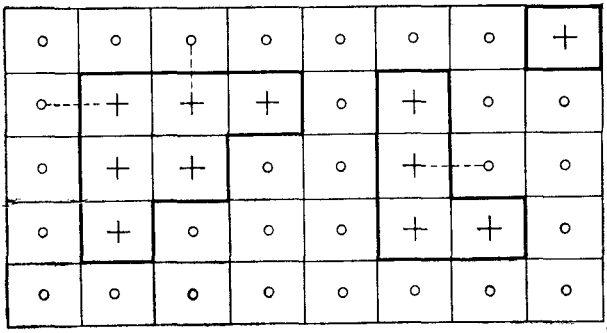
части уравнения (5.16). Таким образом, каждая замкнутая диаграмма длиной L дает член порядка t^L в Q', так что

$$Q' = \sum_L g(L)\, t^L, \tag{5.18}$$

где $g(L)$ — число замкнутых диаграмм длиной L, которое можно изобразить на решетке. Заметим, что $g(L) = 0$ в том случае, если L — нечетное число, поэтому знак t (а следовательно, и H), как мы и предполагали, несуществен.

Метод нахождения точки перехода. Теперь отвлечемся ненадолго и опишем метод (созданный Крамерсом и Ваннье), с помощью которого можно найти точку фазового перехода в проблеме Онсагера.

Рассмотрим замкнутую диаграмму на решетке. Примем, что для центров квадратных решеточных ячеек $\mu_i = +1$, если они попадают внутрь диаграммы, и $\mu_i = -1$, если они находятся вне ее (фиг. 5.6). Рассмотрим далее связь (изображенную штриховой



ФИГ. 5.6.
Центры ячеек решетки отмечены знаком (+), если они попадают внутрь замкнутой диаграммы, и знаком (o), если они находятся вне ее.

линией) между центрами с различными значениями μ. Каждая из таких связей соответствует связи в замкнутой диаграмме, так как каждая связь, изображенная штриховой линией, пересекает связь, изображенную сплошной линией.

Теперь мы имеем две решетки. Новую решетку мы получим, если будем считать, что атомы, характеризуемые различными значениями μ_i, находятся в центрах старой решетки. Для новой решетки также можно поставить вопрос о вычислении Q при данной температуре T, причем энергия взаимодействия равна h в единицах k_BT. Тогда

$$Q(h) = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{состояниям}}} \prod{}^{*} e^{h\mu_i\mu_j}.$$

Если $\mu_i = +\mu_j$, то $\mu_i\mu_j = +1$ и вклад равен e^{+h}; если $\mu_i = -\mu_j$, то соответствующий вклад равен e^{-h}.

Далее, если в данном состоянии имеется L различных связей и $2N - L$ подобных связей, то вклад этого состояния в $Q(h)$ равен

$$e^{-Lh}e^{(2N-L)h},$$

так что

$$Q(h) = e^{2Nh} \sum_L m(L)\, e^{-2Lh},$$

где $m(L)$ — число способов, которыми разнородные пары могут быть размещены на решетке.

Из предыдущих рассуждений, касающихся штриховых и сплошных связей, следует, что $m(L) = g(L)$, где $g(L)$ определяется соотношением (5.18). Таким образом,

$$Q(h) = e^{2Nh} \sum_L g(L)\, e^{-2Lh},$$

$$Q(H) = 2^N (\operatorname{ch} H)^{2N} \sum_L g(L)\, t^L.$$

Определим теперь величину h уравнением $e^{-2h} = t = \operatorname{th} H$. Тогда

$$Q(h) = (\operatorname{th} H)^{-N} \sum_L g(L)\, t^L,$$

и мы получаем тождество

$$Q(H) = 2^N (\operatorname{ch} H)^{2N} (\operatorname{th} H)^N Q(h).$$

Если значение H велико, то величина h мала; если $Q(H)$ имеет особую точку, то это же справедливо и для $Q(h)$. Это означает, что если имеется фазовый переход при $H_{\text{кр}}$, то будет существовать также переход при $h_{\text{кр}}$. Если предположить, что имеется единственная точка фазового перехода (или точка Кюри), то $H_{\text{кр}} = h_{\text{кр}}$ и $H_{\text{кр}} = -\frac{1}{2} \ln (\operatorname{th} H_{\text{кр}})$. Решение этого уравнения имеет вид

$$H_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \ln (\sqrt{2} - 1).$$

Казалось бы, можно воспользоваться тождеством

$$Q[x] = 2^N (\operatorname{ch} x)^{2N} (\operatorname{th} x)^N Q\left[-\frac{1}{2} \ln \operatorname{th} x\right] \qquad (5.19)$$

и найти значения $Q(x)$ для многих различных значений x [если известно значение $Q(x)$ для одного значения x]. Теперь найдем значение Q при другом значении аргумента

$$x' = -\frac{1}{2} \ln \operatorname{th} x;$$

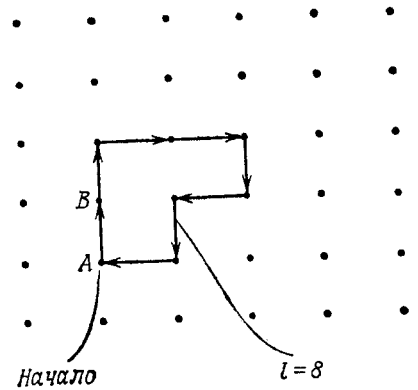
затем можно вычислить Q при

$$x'' = -\frac{1}{2} \ln \operatorname{th} x';$$

к сожалению, $x'' = x$, так что этот метод неприменим[1].

[1] В силу тождества $-\frac{1}{2} \ln \operatorname{th} \left[-\frac{1}{2} \ln \operatorname{th} y\right] = y$. — *Прим. ред.*

Продолжение рассмотрения проблемы Онсагера. Обозначим через $h(l)$ число путей, которыми можно, начав с некоторого атома и сделав l шагов по решетке (пройдя l связей), вернуться к тому же атому, не проходя ни одной связи дважды. Мы не учитываем в $h(l)$ различные пути, которые можно использовать для построения одного и того же многоугольника.



ФИГ. 5.7.

Многоугольник, получающийся в результате перемещения из данной точки решетки и возвращения в нее (ни одна из связей не проходится дважды).

Для проведения вычислений нам понадобится сумма по всем различным l многоугольникам в кристалле; $h(l)$ многоугольников (например, для атома A на фиг. 5.7) будут вновь сосчитаны среди $h(l)$ многоугольников для других атомов (например, B на фиг. 5.7). Каждый многоугольник встретится l раз, поэтому число многоугольников в расчете на атом равно $h(l)/l$. Пусть

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{h(l)}{l} t^l; \tag{5.20}$$

мы имеем выражение

$$Q' = \sum_L g(L)\, t^L = \sum_{\substack{\text{по замкн.} \\ \text{диагр.}}} t^L,$$

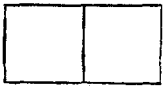
однако нам необходимо такое выражение для Q', которое можно надеяться вычислить. Постараемся найти его, построив приближение для Q', которое будет затем уточнено с помощью специального приема.

Слагаемое, возникающее за счет замкнутой диаграммы, можно представлять себе как произведение членов, построенных из диаграмм, образованных многоугольниками. При отсутствии многоугольников вклад в Q' равен просто единице; вклад от диаграмм, содержащих один многоугольник, равен Nq; для нескольких диаграмм, состоящих из одного многоугольника

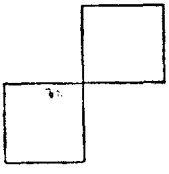
длиной l, этот вклад равен $Nh(l)/l$. Далее, вклад от пар многоугольников, один из которых имеет длину l, а другой — длину l', равен $(Nh(l)/l)(Nh(l')/l')\,t^{l+l'}$, так что вклад от пар многоугольников произвольной длины равен примерно

$$\frac{1}{2}\sum_{l,\,l'}\left(\frac{Nh(l)}{l}\right)\left(\frac{Nh(l')}{l'}\right)t^{l+l'},$$

где множитель $^1/_2$ учитывает, что каждая пара сосчитана дважды. Таким образом, вклад от пар составляет величину порядка примерно $^1/_2 N^2q^2$. Мы говорим „примерно", потому что учитывали и диаграммы типа



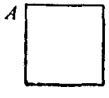
хотя такая пара ячеек не является замкнутой, поскольку одна из связей учитывается дважды. Кроме того, диаграмма



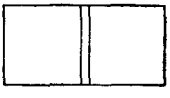
представляет собой пару ячеек, а также и один многоугольник с $l=8$, поэтому она учтена дважды. Если пренебречь всеми такими ошибками, то мы придем к выражению

$$Q' \approx 1 + Nq + \frac{1}{2}(Nq)^2 + \frac{1}{3!}(Nq)^3 + \ldots = e^{Nq}. \qquad (5.21)$$

Следующий логический шаг должен состоять в введении поправки к q для получения правильного значения Q'; это можно сделать, вводя поправку к $h(l)$. Выпишем несколько поправочных членов.



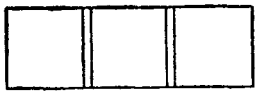
ФИГ. 5.8а.



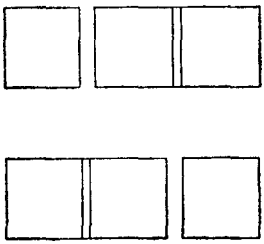
ФИГ. 5.8б.

Поскольку в члене первого порядка для Q имеется многоугольник, изображенный на фиг. 5.8а, мы получим во *втором* порядке запрещенную диаграмму, представляющую собой произведение *двух* многоугольников. Чтобы компенсировать появление диаграммы фиг. 5.8б, вставим эту диаграмму в $h(8)$ с отри-

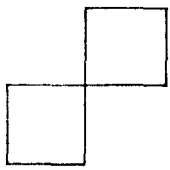
цательным знаком. Но тогда, по-видимому, в Q' будут входить члены вида



как во втором, так и в третьем порядках. Во втором порядке имеются два члена, образующие диаграмму типа изображенной на фиг. 5.8в, причем оба имеют отрицательный знак. Точнее говоря, имеются два способа записи диаграммы фиг. 5.8в в виде произведения диаграмм типа изображенных на фиг. 5.8а и 5.8б. В третьем порядке один из двух членов второго порядка компенсируется положительным произведением трех членов типа фиг. 5.8а. Для компенсации других членов второго порядка типа фиг. 5.8в необходимо вставить диаграмму фиг. 5.8в с положительным знаком в $h(12)$.



ФИГ. 5.8в.



ФИГ. 5.8г.

В выражении (5.21) многоугольник фиг. 5.8г сосчитан дважды. Однако при формулировке правила о том, какие члены должны входить в исправленное выражение для $h(l)$ и каковы должны быть их знаки, оказывается, что диаграмма фиг. 5.8г не учтена в исправленном выражении для $h(l)$.

Рассмотрим еще раз результат, к которому мы пришли. При вычислении $h(l)$ мы ожидали встретиться с затруднениями, связанными с необходимостью ограничиться некоторыми разрешенными многоугольниками. При нахождении поправки к $h(l)$ мы обнаружили, что должны существовать другие многоугольники, вклады которых не обязаны быть положительными, причем некоторые разрешенные многоугольники учитывать не нужно. Естественно сопоставить каждому многоугольнику соответствующий вес и учитывать все многоугольники в сумме. Вспомним, что ранее мы не учитывали по отдельности два или более различных пути, по которым мы можем следовать, если будем строить многоугольник, исходя из данного атома. Теперь

мы будем учитывать все различные пути, однако выберем вес каждого пути так, чтобы наше уточненное выражение для q привело к правильному выражению для Q' при использовании выражения (5.21).

Топологическая теорема. Припишем вес $\alpha = \exp(i\pi/4)$ каждому повороту налево и вес $\alpha^{-1} = \exp(-i\pi/4)$ повороту направо и проследим за направлениями поворота по мере обхода замкнутого пути на решетке. Топологическое рассуждение Каца и Уорда состоит в том, что замкнутые диаграммы (т. е. те, которые мы хотим учесть) будут учтены, а запрещенные диаграммы (например, типа фиг. 5.5) будут компенсированы, если мы пройдем различными путями по этим диаграммам. Справедливость этой теоремы для простых случаев будет показана ниже на нескольких примерах. Полное доказательство, которое было дано Шерманом [2], довольно сложно.

Рассмотрим простой замкнутый многоугольник на фиг. 5.8а. Начнем обход в точке A и возвратимся в A, двигаясь по часовой стрелке; тогда, как мы видим, совершается 4 правых поворота, что дает полный вес

$$\alpha^{-4} = (e^{-i\pi/4})^4 = -1;$$

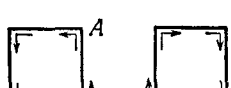
тот же обход против часовой стрелки дает вес

$$\alpha^4 = (e^{i\pi/4})^4 = -1.$$

Таким образом, полный вес равен -2, а простой многоугольник фактически учтен; для получения правильного веса 1 умножим все выражение на $-{}^1/_2$.



ФИГ. 5.8д.



ФИГ. 5.8е.

Рассмотрим теперь многоугольники на фиг. 5.8д и 5.8е. На фиг. 5.8д обход (из точки A) совершается так, что по пути имеются 6 левых поворотов и 2 правых; общий вес равен $\alpha^6\alpha^{-2} = \alpha^4 = -1$. На фиг. 5.8е обход совершается так, что имеются 4 левых и 4 правых поворота, так что общий вес $\alpha^4\alpha^{-4} = 1$. Полный вес обоих обходов по часовой стрелке равен $-1+1=0$; ясно, что два обхода против часовой стрелки имеют также нулевой вес.

Аналогичным образом читатель может показать, что диаграммы фиг. 5.8б, 5.8в и 5.8г и все простые многоугольники дают правильные вклады (следует помнить, что все величины умножаются на $-{}^1/_2$).

Метод вычисления статистической суммы. Будем теперь считать, что в (5.20) используется исправленное выражение для $h(l)$, т. е.

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\{\text{исправленное } h(l)\}}{l} t^l$$

и

$$Q' = e^{Nq} - 2t\frac{dq}{dt} = -2\sum_{l=1}^{\infty} \{\text{исправленное } h(l)\}\, t^l,$$

что представляет собой сумму комплексной „амплитуды", или веса, для каждого пути, взятую по всем путям, выходящим из начала и вновь возвращающимся в него. Указанная амплитуда представляет собой произведение амплитуд для каждого проходимого узла решетки. Эти амплитуды имеют следующую величину:

t — для движения, направленного вперед;
$t\alpha$ — для движения, направленного против часовой стрелки, $\alpha = e^{i\pi/4}$;
$t\alpha^{-1}$ — для движения, направленного по часовой стрелке, $\alpha^{-1} = e^{-i\pi/4}$;
0 — для поворота на 180°.

Формулируя правило, определяющее амплитуду для каждого проходимого узла решетки, мы не указали, как быть с первым шагом, амплитуда которого зависит от последнего шага. В дальнейшем будем считать, что обход начинается из начала и возвращается в начало снизу, так что движение направлено вверх. Тогда правило записи амплитуды для первого шага примет вид

t — если начальный шаг происходит вверх,
$t\alpha$ — если начальный шаг происходит влево,
$t\alpha^{-1}$ — если начальный шаг происходит вправо,
0 — если начальный шаг происходит вниз.

Вообще говоря, мы используем это правило первого шага и для случая, когда обход начинается в начале и заканчивается в любой точке решетки (x, y). При этом приходится описывать амплитуду, задавая четыре компоненты: $U(x, y)$ — амплитуду прибытия в (x, y) при движении вверх; $D(x, y)$ — амплитуду прибытия в (x, y) при движении вниз; $R(x, y)$ — амплитуду прибытия в (x, y) при движении справа и $L(x, y)$ — амплитуду

прибытия в (x, y) при движении слева. Это обусловлено тем, что амплитуда, связанная со следующим шагом, зависит от направления прибытия в данный узел, за которым необходимо следить.

Грубо говоря, нам следует вычислить амплитуды прибытия в точку (x, y) по различным направлениям в результате в точности n шагов и затем просуммировать по n. Величина $U_n(x, y)$ — это амплитуда прибытия в (x, y) с помощью точно n шагов, причем последний шаг направлен вверх; аналогичное справедливо для D_n, R_n и L_n. Предполагается, что при нулевом шаге мы приходим в начало, двигаясь вверх, так что $U_0(x, y) = \delta_{x,0}\delta_{y,0}$, $D_0 = R_0 = L_0 = 0$.

Другими словами, амплитуда прибытия в результате нулевого числа шагов равна единице, если мы приходим в начало снизу, и равна нулю для любой другой точки и любого другого направления прибытия. Имея определенную таким образом амплитуду прибытия в результате нулевого числа шагов, можно получить и амплитуду для произвольного числа шагов с помощью рекуррентного соотношения. Можно выразить амплитуду прибытия снизу в точку (x, y) с помощью $n+1$ шагов через амплитуду перехода из $(x, y-1)$ с помощью n шагов:

$$U_{n+1}(x, y) = tU_n(x, y-1) + t\alpha L_n(x, y-1) + t\alpha^{-1}R_n(x, y-1).$$

Если мы пришли в точку $(x, y-1)$, двигаясь вверх, то получаем дополнительный амплитудный множитель t. Если мы пришли туда, двигаясь слева, нам необходимо было повернуть против часовой стрелки и добавить множитель $t\alpha$ и т. д. Мы не можем попасть в (x, y), двигаясь вверх, если мы пришли в $(x, y-1)$, двигаясь вниз, так как пути, пересекающие сами себя, не разрешены. Нетрудно написать аналогичные выражения для $R_n(x, y)$, $L_n(x, y)$, $D_n(x, y)$.

Тогда видно, что наше предположение относительно амплитуды нулевого шага дает правильные амплитуды для первого шага (например, t, если движение начинается вверх). При суммировании по n мы должны исключить слагаемые с $n = 0$, так как фигуру с нулевой длиной стороны мы не рассматриваем как многоугольник, хотя она начинается и кончается в начале.

Для упрощения суммирования по n введем преобразование $U_n(x, y)$:

$$U_n(\xi, \eta) = \sum_{x=-\infty}^{\infty} \sum_{y=-\infty}^{\infty} U_n(x, y)\, e^{-i\xi x} e^{-i\eta y}; \tag{5.22}$$

тогда

$$U_n(x, y) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\xi x} e^{i\eta y} U_n(\xi, \eta) \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2}.$$

Например, в результате преобразования $U_n(x, y-1)$ получается $e^{-i\eta}U_n(\xi, \eta)$, а в результате преобразования $U_0(x, y)$ — единица. Преобразованное уравнение имеет вид

$$U_{n+1}(\xi, \eta) = te^{-i\eta}U_n(\xi, \eta) + 0\cdot e^{-i\eta}D_n(\xi, \eta) + t\alpha e^{-i\eta}L_n(\xi, \eta) + t\alpha^{-1}e^{-i\eta}R_n(\xi, \eta) \quad (5.23)$$

и аналогично для $D_{n+1}(\xi, \eta)$, $L_{n+1}(\xi, \eta)$ и $R_{n+1}(\xi, \eta)$.

Обозначим через ψ_n четырехкомпонентный символ (вектор-столбец) с компонентами (U_n, D_n, L_n, R_n); тогда в матричной записи имеем матричное уравнение

$$\psi_{n+1}(\xi, \eta) = tM(\xi, \eta)\psi_n(\xi, \eta), \quad (5.24)$$

где $M(\xi, \eta)$ — матрица

$$M(\xi, \eta) = \begin{vmatrix} e^{-i\eta} & 0 & \alpha e^{-i\eta} & \alpha^{-1}e^{-i\eta} \\ 0 & e^{i\eta} & \alpha^{-1}e^{i\eta} & \alpha e^{i\eta} \\ \alpha^{-1}e^{-i\xi} & \alpha e^{-i\xi} & e^{-i\xi} & 0 \\ \alpha e^{i\xi} & \alpha^{-1}e^{i\xi} & 0 & e^{i\xi} \end{vmatrix}, \quad (5.25)$$

$$\psi_0(\xi, \eta) = (1, 0, 0, 0),$$
$$\psi_1(\xi, \eta) = tM\psi_0,$$
$$\psi_2 = tM\psi_1 = (tM)^2\psi_0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\psi_n = (tM)^n\psi_0.$$

Тогда выражение

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty}(tM)^n\psi_0 = \frac{1}{1-tM}\psi_0$$

есть преобразование амплитуды перехода в результате произвольного числа шагов. Амплитуда прибытия в начало при движении вверх равна

$$\sum_{n=1}^{\infty}U_n(0, 0) = -1 + \sum_{n=0}^{\infty}U_n(0, 0) = -1 + \psi_0\cdot\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{i\xi_0}e^{i\eta_0}\times$$
$$\times\frac{1}{1-tM}\psi_0\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2} = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\left(\psi_0\cdot\frac{1}{1-tM}\psi_0 - 1\right)\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}.$$

Начала можно достичь, двигаясь в различных направлениях, так что следует просуммировать по всем четырем значениям ψ_0,

именно: $\psi_0=(1, 0, 0, 0)$, $\psi_0=(0, 1, 0, 0)$, $\psi_0=(0, 0, 1, 0)$ и $\psi_0=(0, 0, 0, 1)$. Это означает вычисление шпура. Имеем

$$-2t\frac{dq}{dt}=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{Sp}\left(\frac{1}{1-tM}-1\right)\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}, \tag{5.26}$$

$$\begin{aligned}q&=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\,\mathrm{Sp}\left\{\int_0^t\left[-\frac{1}{2t\,(1-tM)}+\frac{1}{2t}\right]dt\right\}=\\&=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\,\mathrm{Sp}\left\{\int_0^t\left[-\frac{M}{2\,(1-tM)}\right]dt\right\}=\\&=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\,\mathrm{Sp}\,[\ln(1-tM)]=\\&=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\ln\mathrm{Det}\,(1-tM),\end{aligned} \tag{5.27}$$

где мы использовали следующую теорему:

$$\mathrm{Sp}\ln A=\ln\mathrm{Det}\,A.$$

Для доказательства этой теоремы заметим, что

$$\begin{aligned}\mathrm{Det}\,e^B&=\lim_{N\to\infty}(\mathrm{Det}\,e^{B/N})^N=\lim_{N\to\infty}\left[\mathrm{Det}\left(1+\frac{B}{N}\right)\right]^N=\\&=\lim_{N\to\infty}\left(1+\frac{1}{N}\,\mathrm{Sp}\,B\right)^N=e^{\mathrm{Sp}\,B}.\end{aligned}$$

Следовательно, $\ln\mathrm{Det}\,e^B=\mathrm{Sp}\,B$. Положим $B=\ln A$, тогда $\mathrm{Sp}\ln A=\ln\mathrm{Det}\,A$.

Матрица M определяется выражением (5.25), и мы получаем

$$\mathrm{Det}\,[1-tM]=(t^2+1)^2-2t\,(1-t^2)\,(\cos\xi+\cos\eta). \tag{5.28}$$

В итоге имеем

$$\begin{aligned}\frac{\beta F}{N}&=-\ln\left(\frac{Q}{N}\right),\\Q&=2^N(\mathrm{ch}\,H)^{2N}Q',\\Q'&=e^{Nq},\\q&=\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{d\xi\,d\eta}{(2\pi)^2}\ln\mathrm{Det}\,(1-tM),\\\mathrm{Det}\,(1-tM)&=(t^2+1)^2-2t\,(1-t^2)\,(\cos\xi+\cos\eta),\\t&=\mathrm{th}\,H.\end{aligned}$$

Объединяя все эти результаты, находим[1]

$$\frac{\beta F}{N} = -\ln 2 - \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2} \ln[(\operatorname{ch} 2H)^2 - \operatorname{sh} 2H(\cos\xi + \cos\eta)]. \quad (5.29)^{2)}$$

§ 5
Различные замечания

Выше мы иногда считали решетку конечной (с N узлами), а иногда бесконечной (например, если пренебрегали границей). Поскольку число N везде предполагалось большим, то правомерно допустить, что эта непоследовательность не сказывается сколько-нибудь заметным образом. Однако вышеприведенные выкладки можно обобщить, устранив таким образом непоследовательность.

Пусть решетка имеет симметрию тора. Если мы перемещаемся на L шагов в одну сторону (или L' шагов в перпендикулярном направлении), то возвращаемся в исходную точку. Ранее, подсчитывая амплитуду возвращения в начало при движении вверх, мы рассматривали сумму

$$\sum_{n=1}^{\infty} U_n(0,\ 0).$$

Теперь следует рассмотреть сумму

$$\sum_{p=-\infty}^{\infty}\sum_{q=-\infty}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} U_n(pL,\ qL');$$

повторяя все выкладки предыдущего параграфа, получаем вместо (5.29)

$$\frac{\beta F}{N} = -\ln 2 - \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2} \sum_{p,\,q} e^{ipL\xi} e^{iqL'\eta} \times$$
$$\times \ln[(\operatorname{ch} H)^2 - \operatorname{sh} 2H(\cos\xi + \cos\eta)].$$

---

[1] Несколько иной подход к трактовке проблемы Онсагера дан в работах Н. В. Вдовиченко [3].

[2] Изложение работ [3] см. в учебнике [4]. Анализ выражения (5.29) (см. [4], стр. 534) показывает, что значение $t = t_c = \sqrt{2} - 1$ отвечает точке фазового перехода. Соответствующая температура T_c определяется соотношением $\operatorname{th} H_c = \operatorname{th}(J/T_c) = t_c$. Разложение F по степеням $T - T_c$ содержит наряду с регулярной частью логарифмическую особенность $F \approx a - \frac{1}{2} b (T - T_c)^2 \times \ln|T - T_c|$, a и b постоянные, $b > 0$. Следовательно, в точке фазового перехода теплоемкость обращается в бесконечность по закону $C \approx b \ln|T - T_c|$. По этому вопросу см. также [5,6]. — *Прим. ред.*

Однако

$$\sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{ipL\xi} = \frac{2\pi}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(\xi - \frac{2\pi n}{L}\right),$$

так что

$$\frac{\beta F}{N} = -\ln 2 - \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{L} \sum_{n=0}^{L'} \left(\frac{2\pi}{L}\right)\left(\frac{2\pi}{L'}\right) \frac{1}{(2\pi)^2} \times$$
$$\times \ln\left[(\operatorname{ch} H)^2 - \operatorname{sh} 2H \left(\cos\frac{2\pi m}{L} + \cos\frac{2\pi n}{L'}\right)\right]. \qquad (5.30)$$

Поскольку L и L' стремятся к бесконечности, соотношение (5.30) переходит в (5.29).

Следует сделать несколько замечаний относительно формы уравнения (5.29). Используя выражение

$$\beta F = -\ln \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{состояниям}}} e^{-\beta E},$$

можно убедиться в том, что уравнение (5.29) справедливо при высоких температурах ($H \to 0$) и низких температурах ($H \to \infty$). Другим подтверждением правильности соотношения (5.29) может служить соотношение (5.19). Если рассматривать Q как функцию $y = \operatorname{sh} 2H$, а не как функцию H, то соотношение (5.19) можно записать в особенно простой форме. Поскольку $\operatorname{sh} 2H = 2 \operatorname{ch} H \operatorname{sh} H = 2 \operatorname{ch}^2 H \operatorname{th} H$, то

$$Q(y) = 2^N (\operatorname{ch} H)^{2N} (\operatorname{th} H)^N Q\left(\frac{1}{y}\right) = (\operatorname{sh} 2H)^N Q\left(\frac{1}{y}\right) = y^N Q\left(\frac{1}{y}\right) \qquad (5.31)$$

и соотношение (5.29) может быть записано в виде

$$\frac{\beta F}{N} = -\ln 2 - \frac{1}{2} \ln y - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\xi d\eta}{(2\pi)^2} \ln\left[y + \frac{1}{y} - (\cos\xi + \cos\eta)\right], \qquad (5.32)$$

откуда видно, что соотношение (5.19а) справедливо.

Кац выдвинул предположение о том, что решение трехмерной проблемы Онсагера (кубическая решетка) имеет такой же вид, как и (5.29), с той лишь разницей, что $\cos\xi + \cos\eta$ заменяется на $\cos\xi + \cos\eta + \cos\zeta$ и $d\xi d\eta/(2\pi)^2$ на $d\xi d\eta d\zeta/(2\pi)^3$. Однако это предположение неверно.

Предположим вместо этого, что специфические связи в решетке Изинга мало влияют на характер фазового перехода на кривой теплоемкости. При этом должна оказаться очень полез-

ной аппроксимация, в которой в качестве отправного пункта используется фазовый переход. Если в проблему Онсагера ввести магнитное поле, задачу вычисления статистической суммы можно вновь свести к задаче о путях, которая еще не решена; трудность состоит здесь в том, чтобы учитывать одновременно как длину замкнутого пути, так и охватываемую им площадь.

Мы затратили много труда на вычисление величины

$$Q = \sum_{\varepsilon_i = \pm 1} \exp\left(-H \sum_{\text{по связям}} \varepsilon_i \varepsilon_j\right);$$

одна из причин этого заключается в том, что, возможно, читатель сможет применить эти методы где-либо еще или обобщить их. Например, мы рассматривали статистикомеханическую задачу, в которой нужно было в конечном счете найти сумму по всем путям, выходящим из начала координат и вновь возвращающимся в него, причем амплитуда зависела от предыдущего шага.

Это по существу есть цепь Маркова, в которой каждый шаг определяется лишь предыдущим шагом. Проблему марковских случайных блужданий можно, однако, рассмотреть и в том случае, когда данный шаг зависит от определенного конечного числа предшествующих шагов. Методом, аналогичным приведенному выше, можно найти Q_n для случая, когда амплитуда шага определяется и предшествующими шагами. Остается лишь вопрос: можно ли придумать интересную задачу, в которой статистическая сумма была бы равна величине Q_n?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bethe H.*, Proc. Roy. Soc., **150**, 552 (1935).
2. *Sherman S.*, Journ. Math. Phys., **1**, 202 (1960); **4**, 1213 (1963).
3. *Вдовиченко Н. В.*, ЖЭТФ, **47**, 715 (1964); **48**, 526 (1965).
4.* *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, М., 1969, § 141.
5.* *Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М.*, Устойчивость и фазовые переходы, изд-во „Мир“, 1973.
6.* *Хуанг К.*, Статистическая механика, изд-во „Мир“, 1966, гл. 17.

6
Операторы рождения и уничтожения

§ 1
Простая математическая задача

В этой главе мы рассмотрим метод операторов рождения и уничтожения, который широко применяется в квантовой механике, в особенности при описании гармонических осцилляторов и при изучении систем многих частиц.

Начнем изложение с обсуждения следующей простой задачи. Предположим, что оператор a удовлетворяет уравнению

$$[a,\ a^+] = 1. \tag{6.1}$$

Задача состоит в определении собственных значений эрмитова оператора a^+a и установлении соотношений между его собственными векторами. Заметим, что a^+ обозначает оператор, эрмитово сопряженный к a, и $[A,\ B]$ представляет собой, как обычно, коммутатор $AB-BA$.

Отметим сначала, что если $|\alpha\rangle$ — нормированный собственный вектор, такой, что

$$a^+a\,|\alpha\rangle = \alpha\,|\alpha\rangle, \tag{6.2}$$

то

$$\alpha = \langle\alpha\,|\,a^+a\,|\,\alpha\rangle = \|\,a\,|\alpha\rangle\,\|^2 \geqslant 0, \tag{6.3}$$

т. е. все собственные значения действительны и неотрицательны. Используя тождество $[AB,\ C] = A\,[B,\ C] + [A,\ C]\,B$, приходим к соотношениям

$$[a^+\ a,\ a] = [a^+,\ a]\,a = -a, \tag{6.4}$$

$$[a^+a,\ a^+] = a^+\,[a,\ a^+] = a^+ \tag{6.5}$$

или к эквивалентным им соотношениям

$$(a^+a)\,a = a\,(a^+a - 1), \tag{6.4'}$$

$$(a^+a)\,a^+ = a^+(a^+a + 1). \tag{6.5'}$$

С помощью соотношения (6.4′) находим для собственного вектора $|\alpha\rangle$

$$(a^+a)\,a|\alpha\rangle = a(a^+a-1)|\alpha\rangle = a\,(\alpha-1)|\alpha\rangle = (\alpha-1)\,a|\alpha\rangle. \qquad (6.6)$$

Следовательно, $a|\alpha\rangle$ является собственным вектором с собственным значением $\alpha-1$, если только не выполняется равенство $a|\alpha\rangle = 0$. Аналогично $a^+|\alpha\rangle$ является собственным вектором с собственным значением $\alpha+1$, если только не выполняется равенство $a^+|\alpha\rangle = 0$. Норма вектора $a|\alpha\rangle$ определяется из соотношения

$$\|a|\alpha\rangle\|^2 = \langle\alpha|a^+a|\alpha\rangle = \alpha\langle\alpha|\alpha\rangle = \alpha,$$

согласно которому

$$\|a|\alpha\rangle\| = \sqrt{\alpha}. \qquad (6.7)$$

Аналогичным образом получаем

$$\|a^+|\alpha\rangle\| = \sqrt{\alpha+1}. \qquad (6.8)$$

Предположим теперь, что $a^n|\alpha\rangle \neq 0$ для всех n. Тогда, многократно применяя соотношение (6.6), находим, что $a^n|\alpha\rangle$ является собственным вектором оператора a^+a с собственным значением $\alpha-n$. Однако это противоречит условию (6.3), поскольку $\alpha-n<0$ для достаточно больших n. Следовательно, для некоторого неотрицательного целого числа n должны выполняться условия

$$a^n|\alpha\rangle \neq 0, \qquad \text{но} \qquad a^{n+1}|\alpha\rangle = 0. \qquad (6.9)$$

Положим $|\alpha-n\rangle = a^n|n\rangle/\|a^n|n\rangle\|$, так что $|\alpha-n\rangle$ представляет собой собственный нормированный вектор с собственным значением $\alpha-n$. Тогда из соотношений (6.7) и (6.9) получаем

$$\sqrt{\alpha-n} = \|a|\alpha-n\rangle\| = 0;$$

следовательно, $\alpha=n$. Это уравнение показывает, что собственными значениями оператора a^+a должны быть целые неотрицательные числа и что должно существовать „основное состояние" $|0\rangle$, такое, что

$$a|0\rangle = 0. \qquad (6.10)$$

Повторно действуя оператором a^+ на основное состояние, находим, что вектор $(a^+)^n|0\rangle$ имеет собственное значение n и, согласно (6.8), никогда не равен нулю. Таким образом, собственными значениями оператора a^+a являются числа 0, 1, 2, 3, ...

Если $|n\rangle$ является нормированным собственным вектором с собственным значением n, то тогда, согласно (6.8),

$$|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\,a|n\rangle$$

является нормированным собственным вектором с собственным значением $n-1$. Аналогично

$$a^+|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^+a|n\rangle = \sqrt{n}|n\rangle.$$

Следовательно, действуя оператором a^+ на состояние $|n-1\rangle$, мы снова получаем состояние $|n\rangle$ (с точностью до множителя), а не какое-нибудь другое состояние с собственным значением n.

Итак, мы можем построить собственные состояния оператора a^+a следующим образом. Найдем сначала такое состояние $|0\rangle$, чтобы выполнялось условие

$$a|0\rangle = 0. \tag{6.11}$$

(Состояние $|0\rangle$ может быть единственным; если это не так, то мы найдем другие операторы, коммутирующие с a и a^+, и проведем классификацию состояний $|0\rangle$ соответственно собственным значениям этих операторов.) Определим теперь состояния

$$|1\rangle = a^+|0\rangle,\ |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} a^+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(a^+)^2|0\rangle, \ldots$$

и в общем виде

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^+)^n|0\rangle. \tag{6.12}$$

(Заметим, что мы могли бы включить в определение $|n\rangle$ произвольные фазовые множители; здесь мы считаем, что они равны единице.) Согласно этому определению, состояния $|n\rangle$ ортонормированы[1] и удовлетворяют соотношениям

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \tag{6.13}$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \tag{6.14}$$

$$a^+a|n\rangle = n|n\rangle. \tag{6.15}$$

Соотношения (6.11)—(6.15) являются решением задачи, сформулированной в начале этого параграфа.

---

[1] Действительно, согласно (6.12) имеем

$$\langle n|m\rangle = \langle 0|a^n(a^+)^m|0\rangle \frac{1}{\sqrt{n!\,m!}}.$$

Из уравнения (6.1) легко получаем

$$[a,\ (a^+)^n] = n(a^+)^{n-1},$$

так что

$$\langle 0|a^n(a^+)^m|0\rangle = \langle 0|a^{n-1}(a^+)^m a|0\rangle + \langle 0|na^{n-1}(a^+)^{m-1}|0\rangle =$$
$$= n\langle 0|a^{n-1}(a^+)^{m-1}|0\rangle = n(n-1)\ldots(n-m+1)\langle 0|a^{n-m}|0\rangle = n!\delta_{nm}$$

и ортонормированность доказана.

Операторы a^+ и a называются „повышающими“ и „понижающими“ операторами, поскольку они соответственно увеличивают и уменьшают собственные значения оператора a^+a. В дальнейшем мы будем интерпретировать a^+a как оператор физически наблюдаемой величины, представляющей собой число частиц определенного сорта. В этом случае операторы a^+ и a называются операторами „рождения“ и „уничтожения“ (или „испускания“ и „поглощения“). Соотношения (6.13) и (6.14) можно записать также через матричные элементы:

$$\langle m | a^+ | n \rangle = \sqrt{n+1}\,\delta_{m,\,n+1}, \tag{6.13'}$$

$$\langle m | a | n \rangle = \sqrt{n}\,\delta_{m,\,n-1}. \tag{6.14'}$$

§ 2
Гармонический осциллятор

В качестве первого приложения развитого в предыдущем параграфе метода рассмотрим одномерный гармонический осциллятор, гамильтониан которого имеет вид

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}x^2, \tag{6.16}$$

где x и p — операторы координаты и импульса частицы, удовлетворяющие соотношению

$$[x,\ p] = i\hbar. \tag{6.17}$$

Наша задача состоит в определении собственных значений и собственных состояний оператора H.

Заметим, что величины $(\sqrt{m\omega/\hbar})\,x$ и $(1/\sqrt{m\omega\hbar})\,p$ являются безразмерными. Определим оператор

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x + i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\,p\right). \tag{6.18}$$

Поскольку x и p — эрмитовы операторы, имеем

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x - i\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\,p\right). \tag{6.19}$$

Пользуясь соотношением (6.17), получаем

$$[a,\ a^+] = 1. \tag{6.20}$$

Выразим x и p через операторы a и a^+:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\,\frac{a+a^+}{\sqrt{2}}, \tag{6.21}$$

$$p = \sqrt{m\omega\hbar}\,\frac{a-a^+}{i\sqrt{2}}. \tag{6.22}$$

Тогда для гамильтониана находим

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(a^+a + aa^+) = \hbar\omega\left(a^+a + \frac{1}{2}\right). \tag{6.23}$$

Следовательно, собственными состояниями оператора H являются собственные состояния оператора a^+a. Воспользуемся теперь результатами § 1 и найдем собственные состояния $|0\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$, ..., которые удовлетворяют уравнению

$$H|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\,|n\rangle. \tag{6.24}$$

Таким образом, энергетические уровни определяются соотношением

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

Сами же собственные состояния определяются соотношениями (6.11) и (6.12). Волновую функцию $\varphi_n(x) = \langle x|n\rangle$ легко получить следующим образом. Из соотношений (6.18) и (6.11) имеем

$$a|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{i}{m\omega}p\right)|0\rangle = 0. \tag{6.25}$$

Умножая слева на $\langle x|$ и учитывая, что $\langle x|p|\varphi\rangle = -i\hbar\,(d\langle x|\varphi\rangle/dx)$, получаем

$$\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{\hbar}{m\omega}\frac{d}{dx}\right)\langle x|0\rangle = 0 \tag{6.26}$$

(где x — теперь число, а не оператор). Уравнение (6.26) есть не что иное, как уравнение (6.11) в координатном представлении, в котором оно принимает вид дифференциального уравнения. Решая его, находим

$$\langle x|0\rangle = Ae^{-m\omega x^2/2\hbar},$$

где A — постоянная. Из условия нормировки следует

$$1 = \langle 0|0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\langle 0|x\rangle\langle x|0\rangle\,dx = |A|^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-m\omega x^2/\hbar}\,dx = |A|^2\sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}},$$

так что

$$A = e^{i\theta}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}.$$

Фаза θ постоянной A произвольна, и мы положим ее равной нулю. Тогда

$$A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}$$

и

$$\langle x \mid 0\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \tag{6.27}$$

Таким образом, мы нашли волновую функцию основного состояния. Волновые функции других состояний мы определим, действуя оператором a^+ согласно (6.12):

$$\langle x \mid n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x \mid (a^+)^n \mid 0\rangle. \tag{6.28}$$

Поскольку

$$\langle x \mid a^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \langle x \mid \left(x - \frac{i}{m\omega} p\right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\right) \langle x \mid,$$

то

$$\langle x \mid n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\right)^n \langle x \mid 0\rangle =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{n/2} \left(x - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{dx}\right)^n e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \tag{6.29}$$

Матричные элементы операторов физически наблюдаемых величин по состояниям гармонического осциллятора могут быть найдены и без перехода к координатному представлению и интегрирования по x. Для этого нужно просто выразить операторы физических величин через операторы рождения и уничтожения. Пример такого вычисления приводится в следующем параграфе.

Задача. Доказать соотношение

$$|x\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(a^+ - x\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}\right)^2\right] |0\rangle,$$

где под $f(a^+)$ следует понимать функцию $\sum_n a_n (a^+)^n$, если $f(x) = \sum_n a_n x^n$. Пользуясь этим соотношением, найти производящую функцию для $\langle x \mid n\rangle$. (Указание. Доказать сначала, что $[a, f(a^+)] = f'(a^+)$.)

§ 3
Ангармонический осциллятор

Предположим, что гамильтониан системы имеет вид

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}x^2+\lambda x^4. \tag{6.30}$$

Будем считать величину λ достаточно малой ($\lambda \ll \hbar\omega$), чтобы можно было использовать первый порядок теории возмущений, рассматривая λx^4 как возмущение для гамильтониана (6.16). Тогда для энергетических уровней возмущенных состояний имеем выражение

$$E_n \approx \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega+\Delta_n, \tag{6.31}$$

где

$$\Delta_n=\langle n\,|\,\lambda x^4\,|\,n\rangle. \tag{6.32}$$

Используя (6.21), получаем

$$\Delta_n=\lambda\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2\langle n\,|\,(a+a^+)^4\,|\,n\rangle. \tag{6.33}$$

Раскрывая выражение $(a+a^+)^4$, получаем 16 членов. Однако, поскольку операторы a^+ и a обладают свойством увеличивать и уменьшать числа заполнения, отличное от нуля среднее значение будут иметь только те члены, которые содержат два оператора a и два оператора a^+:

$$\langle n\,|\,(a+a^+)^4\,|\,n\rangle=\langle n\,|\,(a^+a^+aa+a^+aa^+a+a^+aaa^++aa^+a^+a+$$
$$+aa^+aa^++aaa^+a^+)\,|\,n\rangle=$$
$$=n(n-1)+n^2+n(n+1)+n(n+1)+(n+1)^2+(n+1)(n+2)=$$
$$=6n^2+6n+3,$$

где мы несколько раз применяли формулы (6.13) и (6.14). Следовательно,

$$\Delta_n=3\lambda\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2(2n^2+2n+1).$$

§ 4
Система гармонических осцилляторов

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$H=\sum_i \frac{1}{2m_i} P_i^2+\sum_{i,j} V_{ij}Q_iQ_j, \tag{6.34}$$

где Q_i и P_i — канонически сопряженные координаты и импульсы:

$$[Q_i,\ Q_j]=[P_i,\ P_j]=0, \qquad [Q_i,\ P_j]=i\hbar\delta_{ij}, \tag{6.35}$$

и $V_{ij}=V_{ji}$. Чтобы несколько упростить представление, изменим масштаб, вводя определение

$$q_i=\sqrt{m_i}\,Q_i, \qquad p_i=\frac{1}{\sqrt{m_i}}P_i \tag{6.36}$$

и

$$U_{ij}=\frac{2}{\sqrt{m_im_j}}V_{ij}. \tag{6.37}$$

Операторы q_i и p_i остаются канонически сопряженными:

$$[q_i,\ p_j]=i\hbar\delta_{ij}, \tag{6.38}$$

а гамильтониан принимает вид

$$H=\frac{1}{2}\sum_i p_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i,j} U_{ij}q_iq_j. \tag{6.39}$$

Выразим теперь гамильтониан H через операторы рождения и уничтожения, как это было сделано для одномерного осциллятора. Проведем преобразование в два приема: сначала найдем совокупность нормальных координат $\tilde{q}_\alpha$, по отношению к которым потенциал имеет диагональный вид, а затем выразим координаты и импульсы через операторы рождения и уничтожения.

Предположим, что координаты q_i и $\tilde{q}_\alpha$ связаны соотношением

$$\tilde{q}_\alpha=\sum_i C_{\alpha i}q_i. \tag{6.40}$$

Поскольку матрица (U_{ij}) предполагается действительной и симметричной, матрица преобразования $C_{\alpha i}$, которая ее диагонализует, должна быть ортогональной:

$$\sum_i C_{\alpha i}C_{\beta i}=\delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_\alpha C_{\alpha i}C_{\alpha j}=\delta_{ij}. \tag{6.41}$$

Преобразование, обратное (6.40), тогда имеет вид

$$q_i = \sum_\alpha C_{i\alpha} \tilde{q}_\alpha. \tag{6.42}$$

Предположим далее, что все собственные значения матрицы (U_{ij}) положительны, т. е. что матрица является положительно определенной (это необходимо для того, чтобы точка $q_i = 0$ была точкой устойчивого равновесия). Обозначая эти собственные значения через ω_α^2 ($\omega_\alpha > 0$), получаем уравнение

$$\sum_{i,j} C_{\alpha i} C_{\beta j} U_{ij} = \omega_\alpha^2 \delta_{\alpha\beta},$$

и, следовательно;

$$\sum_{i\,j} U_{ij} q_i q_j = \sum_\alpha \omega_\alpha^2 \tilde{q}_\alpha^2. \tag{6.43}$$

Наконец, определим $\tilde{p}_\alpha$ таким образом, чтобы сохранить канонические коммутационные соотношения

$$\tilde{p}_\alpha = \sum_i C_{\alpha i} p_i, \tag{6.44}$$

$$[\tilde{q}_\alpha,\ \tilde{p}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}. \tag{6.45}$$

В результате получаем гамильтониан в виде

$$H = \frac{1}{2} \sum_\alpha (\tilde{p}_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 \tilde{q}_\alpha^2), \tag{6.46}$$

который показывает, что система состоит из несвязанных гармонических осцилляторов (по одному для каждого значения α).

Пользуясь методами, развитыми в § 2, построим операторы рождения и уничтожения для каждой колебательной моды

$$a_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{\omega_\alpha}\, \tilde{q}_\alpha + \frac{i}{\sqrt{\omega_\alpha}} \tilde{p}_\alpha \right), \tag{6.47}$$

$$a_\alpha^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\sqrt{\omega_\alpha}\, \tilde{q}_\alpha - \frac{i}{\sqrt{\omega_\alpha}} \tilde{p}_\alpha \right), \tag{6.48}$$

$$\tilde{q}_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (a_\alpha + a_\alpha^+), \tag{6.49}$$

$$\tilde{p}_\alpha = -i \sqrt{\frac{\hbar\omega_\alpha}{2}} (a_\alpha - a_\alpha^+). \tag{6.50}$$

Тогда, учитывая, что

$$[a_\alpha,\ a_\beta] = [a_\alpha^+,\ a_\beta^+] = 0, \tag{6.51}$$

$$[a_\alpha,\ a_\beta^+] = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.52}$$

получаем

$$H=\sum_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}\left(a_{\alpha}^{+}a_{\alpha}+\frac{1}{2}\right); \tag{6.53}$$

собственные состояния гамильтониана H для каждого α задаются собственными значениями n_{α} операторов $a_{\alpha}^{+}a_{\alpha}$. Следовательно,

$$H\,|\,n_1n_2n_3\ldots\rangle=\sum_{\alpha}\left(n_{\alpha}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_{\alpha}\,|\,n_1n_2n_3\ldots\rangle, \tag{6.54}$$

$$|\,n_1n_2n_3\ldots\rangle=\left[\prod_{\alpha}\frac{(a_{\alpha}^{+})^{n_{\alpha}}}{\sqrt{n_{\alpha}!}}\right]|\,000\ldots\rangle, \tag{6.55}$$

где основное состояние $|\,000\ldots\rangle$ определяется равенством

$$a_{\alpha}\,|\,000\ldots\rangle=0 \tag{6.56}$$

для всех α.

Заметим, что энергия основного состояния равна $\sum_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}/2$. Для системы с бесконечным числом степеней свободы (которую мы вскоре рассмотрим) эта величина в общем случае будет бесконечной. Поскольку выбор начала отсчета энергии системы не играет роли (только разность энергий уровней имеет физический смысл), удобно переопределить гамильтониан такой системы так, чтобы энергия основного состояния была равна нулю. Следовательно, если мы положим

$$H=\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\left(\tilde{p}_{\alpha}^{2}+\omega_{\alpha}^{2}\tilde{q}_{\alpha}^{2}-\frac{1}{2}\hbar\omega_{\alpha}\right) \tag{6.57}$$

(соответствующее выражение через исходные координаты q_i имеет более сложный вид), то получим гамильтониан в виде

$$H=\sum_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}a_{\alpha}^{+}a_{\alpha}, \tag{6.58}$$

где

$$H\,|\,n_1n_2n_3\ldots\rangle=\sum_{\alpha}n_{\alpha}\hbar\omega_{\alpha}\,|\,n_1n_2n_3\ldots\rangle. \tag{6.59}$$

§ 5
Фононы

Состояния системы, рассмотренной в предыдущем параграфе, можно описать, используя представление о „невзаимодействующих фононах“. Предположим, что гамильтониан имеет вид (6.57) или (6.58), так что энергия основного состояния равна нулю.

Основное состояние тогда называется „вакуумным состоянием" и представляет собой такое состояние системы, в котором нет фононов. Если система находится в состоянии $|n_1 n_2 n_3 \ldots\rangle$, то мы говорим, что в этом состоянии имеется n_α фононов типа α ($\alpha = 1, 2, 3, \ldots$). Величины n_α называются числами заполнения. Заметим, что энергия этого состояния равна $n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + \ldots$, так что энергия одного фонона типа α равна $\hbar\omega_\alpha$, а полная энергия системы представляет собой сумму энергий отдельных фононов. Другими словами, фононы являются невзаимодействующими возбуждениями.

Поскольку

$$a_\alpha^+ | n_1 \ldots n_{\alpha-1} n_\alpha n_{\alpha+1} \ldots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1}\, | n_1, \ldots, n_{\alpha-1}, (n_\alpha + 1), n_{\alpha+1} \ldots\rangle, \tag{6.60}$$

$$a_\alpha | n_1 \ldots n_{\alpha-1} n_\alpha n_{\alpha+1} \ldots\rangle = \sqrt{n_\alpha}\, | n_1, \ldots, n_{\alpha-1}, (n_\alpha - 1), n_{\alpha+1} \ldots\rangle, \tag{6.61}$$

мы можем назвать a_α^+ и a_α операторами рождения и уничтожения фононов типа α. Оператором числа фононов типа α является $a_\alpha^+ a_\alpha$, а оператор полного числа фононов имеет вид

$$N = \sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha. \tag{6.62}$$

Обозначим вакуумное состояние через $|0\rangle$, а состояние с $n_\alpha = 1$ и $n_{\alpha'} = 0$ для всех $\alpha' \neq \alpha$ запишем в виде

$$|\alpha\rangle = a_\alpha^+ |0\rangle = |0, \ldots, 0, 1, 0, \ldots\rangle. \tag{6.63}$$

Тогда фононом можно назвать такую систему, которая описывается состоянием $|\alpha\rangle$ (т. е. систему, квантовомеханическое гильбертово пространство которой порождается векторами $|\alpha\rangle$). Если $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ — однофононные состояния, то

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle 0 | a_\alpha a_\beta^+ | 0\rangle = \langle 0 | (a_\beta^+ a_\alpha + \delta_{\alpha\beta}) | 0\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.64}$$

т. е. состояния $|\alpha\rangle$ ортонормированы. Каждой нормальной колебательной моде исходной системы гармонических осцилляторов соответствует однофононное состояние (поэтому они оба обозначаются индексом α).

Подобные же обозначения можно использовать для состояний двух и более фононов, вводя определения

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = a_{\alpha_1}^+ \ldots a_{\alpha_n}^+ |0\rangle. \tag{6.65}$$

Эти состояния являются нормированными в том виде, как они записаны, если все $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$ различны; в противном случае их норма больше единицы. Предположим для определенности, что α принимает значения 1, 2, 3, ... Тогда состояние с чис-

лом n_1 состояний $\alpha=1$, n_2 состояний $\alpha=2$ и т. д. записывается в виде

$$|\underbrace{1, \ldots, 1}_{n_1}, \underbrace{2, \ldots, 2}_{n_2}, \ldots\rangle = (a_1^+)^{n_1}(a_2^+)^{n_2}\ldots|0\rangle = \sqrt{n_1!\,n_2!\ldots}\,|n_1 n_2 \ldots\rangle, \qquad (6.66)$$

так что его норма равна $\sqrt{n_1!\,n_2!}\ldots$.

Если одновременно имеется всего лишь несколько фононов, то обычно удобнее пользоваться обозначениями $|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle$, чем представлением через числа заполнения $|n_1 n_2 \ldots\rangle$, в особенности, когда α имеет непрерывный спектр значений. Действие операторов рождения и уничтожения на состояние $|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle$ описывается формулами

$$a_\alpha^+|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = |\alpha, \alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle, \qquad (6.67)$$

$$a_\alpha|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = \sum_{k=1}^{n}\delta_{\alpha\alpha_k}|\alpha_1, \ldots, \alpha_{k-1}, \alpha_{k+1}, \ldots, \alpha_n\rangle. \qquad (6.68)$$

Формула (6.68) следует из (6.65) и соотношения

$$[a_\alpha, a_{\alpha_1}^+ \ldots a_{\alpha_n}^+] = \sum_{k=1}^{n}\delta_{\alpha\alpha_k}a_{\alpha_1}^+ \ldots a_{\alpha_{k-1}}^+ a_{\alpha_{k+1}}^+ \ldots a_{\alpha_n}^+.$$

Отметим, что фононы ведут себя подобно бозе-частицам (в той мере, в какой мы можем называть их частицами [1]), поскольку в любом заданном состоянии их число может быть произвольным (т. е. состояние $|\alpha, \ldots, \alpha\rangle$ существует для любого числа значений α). Их бозевский характер отражается также в симметрии состояний (например, $|a, \beta\rangle = |\beta, \alpha\rangle$). В § 7 настоящей главы будет показано, что при использовании обычных правил квантовомеханического описания систем многих бозе-частиц мы приходим к набору состояний и операторов, совпадающих по виду с полученными здесь. Это доказывает правильность описания осциллятора как системы многих бозе-частиц.

Закончим этот параграф качественным обсуждением влияния ангармонического возмущения на систему осцилляторов. Предположим, что возмущение содержит члены вида

$$\sum_{i,j,k}\Gamma_{ijk}q_iq_jq_k \quad \text{и} \quad \sum_{i,j,k,l}\Gamma_{ijkl}q_iq_jq_kq_l.$$

[1] Фононы более всего похожи на частицы (т. е. переносят импульс и энергию), когда система осцилляторов представляет собой поле, как это будет показано в следующем параграфе.

Кубические члены, выраженные через операторы рождения и уничтожения, имеют вид

$$a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma^+, \quad a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma, \ \ldots, \ a_\alpha a_\beta a_\gamma,$$

откуда следует, что они всегда меняют число фононов (например, первый член рождает три новых фонона). Следовательно, если мы возьмем систему с определенным числом фононов и рассмотрим ее движение во времени при заданном гамильтониане

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt}|\psi(0)\rangle = |\psi(0)\rangle - itH|\psi(0)\rangle + O(t^2),$$

то вскоре обнаружим изменение числа частиц. Квадратичные члены также меняют число частиц, за исключением членов вида

$$a_\alpha^+ a_\beta^+ a_\gamma a_\delta, \quad a_\alpha^+ a_\beta a_\gamma^+ a_\delta, \ \ldots,$$

которые сохраняют число частиц, но проявляются как взаимодействие между ними; следовательно, частицы уже не являются независимыми. Описание взаимодействия между частицами будет более подробно рассмотрено ниже.

Задача. Показать, что оператор числа частиц, определенный равенством (6.62), коммутирует с произведением операторов рождения и уничтожения в том и только том случае, когда число операторов a^+ в произведении равно числу операторов a.

§ 6
Квантование поля

Интересным примером системы с бесконечным числом степеней свободы является *поле*. В качестве примеров полей можно назвать звуковые волны, колебания мембран, свет и т. д. Рассмотрим действительное скалярное [1] поле $\varphi(\mathbf{x})$, движение [2] которого описывается лагранжианом [3]:

$$L(\varphi, \dot{\varphi}) = \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\,\dot{\varphi}(\mathbf{x})\,\dot{\varphi}(\mathbf{x}) - \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x})\,\varphi(\mathbf{x}'), \quad (6.69)$$

---

[1] Проведенное ниже рассмотрение можно обобщить на случай многокомпонентного поля путем введения соответствующих индексов.

[2] В классическом случае $\varphi(\mathbf{x})$ зависит от времени t, но (так же, как и в § 4 для q_l) мы не будем указывать этого явно. Кроме того, в представлении Шредингера оператор $\varphi(\mathbf{x})$ не зависит от времени.

[3] Предполагается, что система является трансляционно инвариантной, так что K зависит только от разности $\mathbf{x}-\mathbf{x}'$.

где $K(\mathbf{x}-\mathbf{x}')=K(\mathbf{x}'-\mathbf{x})$. Классические уравнения движения, получаемые варьированием $\varphi(\mathbf{x})$, имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\delta L}{\delta\dot{\varphi}(\mathbf{x})}-\frac{\delta L}{\delta\varphi(\mathbf{x})}=0, \qquad \ddot{\varphi}(\mathbf{x})+\int d^3\mathbf{x}'\,K(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\,\varphi(\mathbf{x}')=0. \tag{6.70}$$

Сравним уравнения (6.69) и (6.70) с соответствующими уравнениями для системы гармонических осцилляторов, описанной в § 4:

$$L=\frac{1}{2}\sum_i \dot{q}_i^2-\frac{1}{2}\sum_{i,\,j}U_{ij}q_iq_j, \qquad \ddot{q}_i+\sum_j U_{ij}q_j=0.$$

Отсюда видно, что мы действительно можем рассматривать поле (по крайней мере формально) как систему гармонических осцилляторов, при этом φ соответствует символу „q“ и $\mathbf{x}$ — индексу i. Тогда $\varphi(\mathbf{x})$ можно рассматривать как отдельную координату системы для каждого $\mathbf{x}$.

В качестве примера предположим, что

$$K(\mathbf{x}-\mathbf{x}')=-c^2\nabla^2\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}'). \tag{6.71}$$

Тогда уравнение (6.69) после нескольких интегрирований по частям принимает вид

$$L=\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\,[\dot{\varphi}(\mathbf{x})\,\dot{\varphi}(\mathbf{x})-c^2\nabla\varphi(\mathbf{x})\cdot\nabla\varphi(\mathbf{x})] \tag{6.72}$$

и уравнение (6.70) превращается в обычное волновое уравнение

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{x})-\frac{1}{c^2}\ddot{\varphi}(\mathbf{x})=0. \tag{6.73}$$

Если предположить, что $\varphi(\mathbf{x})$ — обобщенная координата системы для каждого $\mathbf{x}$, то сопряженный $\varphi(\mathbf{x})$ обобщенный импульс равен

$$\Pi(\mathbf{x})=\frac{\delta L}{\delta\dot{\varphi}(\mathbf{x})}=\dot{\varphi}(\mathbf{x}). \tag{6.74}$$

Гамильтониан системы при этом принимает вид

$$H=\int d^3\mathbf{x}\Pi(\mathbf{x})\,\dot{\varphi}(\mathbf{x})-L=$$

$$=\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\,\Pi(\mathbf{x})\,\Pi(\mathbf{x})+\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\int d^3\mathbf{x}'K(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\,\varphi(\mathbf{x})\,\varphi(\mathbf{x}'). \tag{6.75}$$

Чтобы провести квантование системы, будем считать $\varphi(\mathbf{x})$ и $\Pi(\mathbf{x})$ эрмитовыми операторами, удовлетворяющими коммутационным соотношениям:

$$[\varphi(\mathbf{x}),\ \varphi(\mathbf{x}')]=[\Pi(\mathbf{x}),\ \Pi(\mathbf{x}')]=0, \tag{6.76}$$

$$[\varphi(\mathbf{x}),\ \Pi(\mathbf{x}')]=i\hbar\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}'), \tag{6.77}$$

и предположим, что гамильтониан системы определяется выражением (6.75) с точностью до скалярной постоянной, которая выбирается так, чтобы энергия основного состояния была равна нулю.

Выразим теперь все величины через «нормальные моды». Ситуация при этом оказывается несколько отличной от рассмотренной в § 4, поскольку здесь удобно использовать «комплексные» (т. е. неэрмитовы) нормальные координаты.

Поскольку система является трансляционно инвариантной, то можно ожидать, что более удобным будет импульсное представление полевых операторов. Поэтому определим

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x}\varphi(\mathbf{x})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \tag{6.78}$$

$$\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x}\,\Pi(\mathbf{x})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \tag{6.79}$$

Обратное преобразование имеет вид [1]

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\tilde{\varphi}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}; \tag{6.80}$$

аналогичный вид имеет выражение для $\Pi(\mathbf{x})$. Поскольку $\varphi(\mathbf{x})$ и $\Pi(\mathbf{x})$ — эрмитовы операторы, имеем

$$\tilde{\varphi}^+(\mathbf{k}) = \tilde{\varphi}(-\mathbf{k}), \qquad \tilde{\Pi}^+(\mathbf{k}) = \tilde{\Pi}(-\mathbf{k}). \tag{6.81}$$

Из соотношений (6.76) и (6.77) получаем

$$[\tilde{\varphi}(\mathbf{k}),\ \tilde{\varphi}(\mathbf{k}')] = [\tilde{\Pi}(\mathbf{k}),\ \tilde{\Pi}(\mathbf{k}')] = 0, \tag{6.82}$$

$$[\tilde{\varphi}(\mathbf{k}),\ \tilde{\Pi}(\mathbf{k}')] = i\hbar\,(2\pi)^3\,\delta^3(\mathbf{k}+\mathbf{k}'). \tag{6.83}$$

Введем величину

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x}K(\mathbf{x})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \tag{6.84}$$

Из соотношений $K(\mathbf{x}) = K(-\mathbf{x}) = K^*(\mathbf{x})$ следует, что

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k})^* = \omega^2(-\mathbf{k}). \tag{6.85}$$

Переписывая гамильтониан (6.75) в новых операторах, получаем

$$H = \frac{1}{2}\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,[\tilde{\Pi}(-\mathbf{k})\,\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k})\,\tilde{\varphi}(-\mathbf{k})\,\tilde{\varphi}(\mathbf{k})] =$$
$$= \frac{1}{2}\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,[\tilde{\Pi}^+(\mathbf{k})\,\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k})\,\tilde{\varphi}^+(\mathbf{k})\,\tilde{\varphi}(\mathbf{k})]. \tag{6.86}$$

---

[1] В дальнейшем нам неоднократно понадобятся следующие интегралы:

$$\int d^3\mathbf{x}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = (2\pi)^3\,\delta^3(\mathbf{k}), \qquad \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = \delta^3(\mathbf{x}).$$

Предположим, что $\omega^2(\mathbf{k}) > 0$, так что гамильтониан является положительно определенным. [Следовательно, $\omega(\mathbf{k})$ — действительная величина, и мы выбираем $\omega(\mathbf{k}) > 0$.]

В примере, для которого справедливы уравнения (6.71)—(6.73), имеем $\omega(\mathbf{k}) = c|\mathbf{k}|$.

Определим теперь операторы рождения и уничтожения [ср. выражения (6.47)—(6.50)]

$$a(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left[\sqrt{\omega(\mathbf{k})}\,\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) + \frac{i}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}}\tilde{\Pi}(\mathbf{k})\right], \tag{6.87}$$

$$a^+(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}\left[\sqrt{\omega(\mathbf{k})}\,\tilde{\varphi}(-\mathbf{k}) - \frac{i}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}}\tilde{\Pi}(-\mathbf{k})\right], \tag{6.88}$$

или

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}}\,[a(\mathbf{k}) + a^+(-\mathbf{k})], \tag{6.89}$$

$$\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2}}\,[a(\mathbf{k}) - a^+(-\mathbf{k})]. \tag{6.90}$$

Коммутационные соотношения в соответствии с (6.82) и (6.83) имеют вид

$$[a(\mathbf{k}),\ a(\mathbf{k}')] = [a^+(\mathbf{k}),\ a^+(\mathbf{k}')] = 0, \tag{6.91}$$

$$[a(\mathbf{k}),\ a^+(\mathbf{k}')] = (2\pi)^3\delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \tag{6.92}$$

Выражая гамильтониан H через операторы a и a^+ и выполняя, где это необходимо, замену переменной $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$, получаем

$$H = \frac{1}{2}\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\hbar\omega(\mathbf{k})\,[a^+(\mathbf{k})\,a(\mathbf{k}) + a(\mathbf{k})\,a^+(\mathbf{k})]$$

плюс постоянный член, который вводится для того, чтобы энергия вакуумного состояния была равна нулю. С учетом этого члена гамильтониан имеет вид

$$H = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\hbar\omega(\mathbf{k})\,a^+(\mathbf{k})\,a(\mathbf{k}). \tag{6.93}$$

[Отметим, что упомянутый постоянный член есть бесконечная величина $-\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{k}\hbar\omega(\mathbf{k})\,\delta^3(0)$.] Наконец, запишем исходные полевые операторы через операторы рождения и уничтожения, пользуясь выражениями (6.80), (6.89) и (6.90):

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}}\,[a(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a^+(\mathbf{k})\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}], \tag{6.94}$$

$$\Pi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2}}\,[-ia(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + ia^+(\mathbf{k})\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}]. \tag{6.95}$$

Формулы (6.91)—(6.95) представляют собой наиболее важные результаты, получающиеся при квантовании поля.

Коммутационные соотношения (6.92) могут показаться странными в том смысле, что коммутатор $[a(\mathbf{k}),\ a^+(\mathbf{k})]$ равен бесконечной величине (а не единице). Поэтому результаты, полученные в § 1, не могут быть непосредственно применены к операторам $a(\mathbf{k})$. Предположим, однако, что мы пользуемся менее сингулярным представлением. Выберем для этого полную ортонормированную систему функций $\psi_\alpha(\mathbf{k})$, где индекс α принимает дискретные значения:

$$\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\psi^*_\alpha(\mathbf{k})\,\psi_\beta(\mathbf{k}) = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.96}$$

$$\sum_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{k})\,\psi^*_\alpha(\mathbf{k}') = (2\pi)^3\,\delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}'), \tag{6.97}$$

и определим

$$a_\alpha = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\psi^*_\alpha(\mathbf{k})\,a(\mathbf{k}). \tag{6.98}$$

Тогда

$$[a_\alpha,\ a^+_\beta] = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.99}$$

так что мы можем воспользоваться предыдущими результатами и построить $|n_1 \ldots n_\alpha \ldots\rangle$. Но эти состояния могут и не быть собственными состояниями гамильтониана H. Состояния же

$$|\mathbf{k}\rangle = a^+(\mathbf{k})\,|0\rangle, \qquad |\mathbf{k},\ \mathbf{k}'\rangle = a^+(\mathbf{k})\,a^+(\mathbf{k}')\,|0\rangle$$

и т. д. являются собственными состояниями гамильтониана H, хотя их и нельзя нормировать.

Какому виду фононов соответствуют эти ненормируемые состояния? Состояние $|\mathbf{k}\rangle$ является фононом с энергией $\hbar\omega(\mathbf{k})$ и, как мы можем сказать, с импульсом $\hbar\mathbf{k}$. Чтобы показать справедливость последнего утверждения, рассмотрим оператор

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\hbar\mathbf{k}a^+(\mathbf{k})\,a(\mathbf{k}), \tag{6.100}$$

который удовлетворяет коммутационным соотношениям

$$[\mathbf{P},\ a^+(\mathbf{k})] = \hbar\mathbf{k}a^+(\mathbf{k}), \qquad [\mathbf{P},\ a(\mathbf{k})] = -\hbar\mathbf{k}a(\mathbf{k}), \tag{6.101}$$

так что

$$\mathbf{P}\,|\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2\ \ldots\rangle = (\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 + \ldots)\,|\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2,\ \ldots\rangle. \tag{6.102}$$

Далее, из выражений (6.94) и (6.101) получаем

$$[\mathbf{P},\ \varphi(\mathbf{x})] = i\hbar\nabla\varphi(\mathbf{x}). \tag{6.103}$$

При этом можно показать, что

$$e^{\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/i\hbar}\varphi(\mathbf{x})\,e^{-\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}/i\hbar} = \varphi(\mathbf{x}+\mathbf{a}); \tag{6.104}$$

таким образом, оператор $\mathbf{P}$ порождает трансляции, т. е. является оператором импульса.

В § 7 и 8 мы рассмотрим более подробно связь между операторами и состояниями, которые они порождают и уничтожают, и покажем, каким образом другие операторы, например гамильтониан, могут быть выражены через операторы рождения и уничтожения в любом базисе состояний.

Замечание. В релятивистской квантовой механике при квантовании поля свободных частиц с энергией $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\mathbf{k}^2 + m^2}$ ($\hbar = c = 1$) обычно используются другие условия нормировки и правила суммирования для состояний в импульсном пространстве. Во всех соотношениях появляются выражения вида $\int d^3\mathbf{k}/(2\pi)^3\, 2\omega(\mathbf{k})$ и $(2\pi)^3\, 2\omega(\mathbf{k})\, \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$, которые релятивистски инвариантны. Наряду с этим изменением нормировки используются «релятивистские» операторы $a(\mathbf{k})$, равные прежним операторам $a(\mathbf{k})$, умноженным на $\sqrt{2\omega(\mathbf{k})}$. При этом формулы (6.92)—(6.94) принимают вид

$$[a(\mathbf{k}),\ a^+(\mathbf{k}')] = (2\pi)\ \ 2\omega(\mathbf{k})\, \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}'),$$

$$H = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3\, 2\omega(\mathbf{k})}\, \omega(\mathbf{k})\, a^+(\mathbf{k})\, a(\mathbf{k}),$$

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3\, 2\omega(\mathbf{k})}\, [a(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + a^+(\mathbf{k})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}].$$

В некоторых случаях множитель $(2\pi)^3$ также записывается по-другому. Мы не будем пользоваться релятивистскими условиями нормировки и приводим их здесь только для того, чтобы читатель, встретив их в другой книге, мог бы сопоставить с нашими.

§ 7
Система тождественных частиц

В предыдущих параграфах мы рассматривали квантовые состояния системы осцилляторов как состояния с различным числом частиц, которые мы называли *фононами*. Определенные состояния были идентифицированы как однофононные состояния, а другие состояния — как состояния, содержащие более одного фонона.

В этом параграфе будет использован другой подход. Мы начнем с обсуждения пространства состояний *отдельных* бозе- или

ферми-частиц и построим многочастичные состояния, пользуясь стандартными методами. В случае бозе-частиц мы получим систему состояний и операторов, которая математически эквивалентна найденной ранее для системы осцилляторов. Тем самым будет показано, что интерпретация осцилляторных состояний как многофононных состояний согласуется с обычным описанием многочастичной системы. Попутно будет развит формализм квантования для ферми-частиц, состояния которых непохожи на состояния системы гармонических осцилляторов.

Будем рассматривать случаи бозе- и ферми-частиц одновременно, различая их с помощью числа ζ, которое принимает значения

$$\zeta = \begin{cases} +1 & \text{для бозе-частиц,} \\ -1 & \text{для ферми-частиц.} \end{cases} \tag{6.105}$$

Будем пользоваться также символом ζ^P (где P—число перестановок) для обозначения 1 в случае бозе-частиц и $(-1)^P$—в случае ферми-частиц. Рассмотрим сначала различимые частицы. Если $|\psi_1\rangle, \ldots, |\psi_n\rangle$—одночастичные состояния, то

$$|\psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \ldots |\psi_n\rangle \tag{6.106}$$

описывает n-частичное состояние, в котором i-я частица находится в состоянии $|\psi_i\rangle$. Внутреннее (скалярное) произведение состояний $|\varphi\rangle = |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \ldots |\varphi_n\rangle$ и $|\psi\rangle$ определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\psi\rangle &= (\langle\varphi_1|\langle\varphi_2|\ldots\langle\varphi_n|)(|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle\ldots|\psi_n\rangle) = \\ &= \langle\varphi_1|\psi_1\rangle\langle\varphi_2|\psi_2\rangle\ldots\langle\varphi_n|\psi_n\rangle. \end{aligned} \tag{6.107}$$

Гильбертово пространство, описывающее систему n частиц, порождается в этом случае тензорами n-го ранга вида (6.106).

Состояние, в котором i-я частица локализована в точке $\mathbf{x}_i$, имеет вид $|\mathbf{x}_1\rangle|\mathbf{x}_2\rangle\ldots|\mathbf{x}_n\rangle$. Когда каждая координата $\mathbf{x}_i$ пробегает все точки пространства, возникающая при этом совокупность состояний образует полный ортонормированный набор для n-частичного пространства (без учета спина и других переменных)

$$(\langle\mathbf{x}_1|\ldots\langle\mathbf{x}_n|)(|\mathbf{y}_1\rangle\ldots|\mathbf{y}_n\rangle) = \delta^3(\mathbf{x}_1-\mathbf{y}_1)\ldots\delta^3(\mathbf{x}_n-\mathbf{y}_n), \tag{6.108}$$

$$\int d^3\mathbf{x}_1 \ldots \int d^3\mathbf{x}_n (|\mathbf{x}_1\rangle\ldots|\mathbf{x}_n\rangle)(\langle\mathbf{x}_1|\ldots\langle\mathbf{x}_n|) = 1. \tag{6.109}$$

Пользуясь этим базисом, можно записать n-частичные состояния в координатном представлении

$$\psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) = (\langle\mathbf{x}_1|\ldots\langle\mathbf{x}_n|)|\psi\rangle. \tag{6.110}$$

Для состояния $|\psi\rangle$ (6.106), учитывая (6.107), получим

$$\psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) = \psi_1(\mathbf{x}_1) \ldots \psi_n(\mathbf{x}_n), \tag{6.111}$$

где $\psi_i(\mathbf{x}_i) = \langle \mathbf{x}_i | \psi_i \rangle$.

Рассмотрим теперь случай неразличимых тождественных частиц. Предположим, что частицы подчиняются бозе- или ферми-статистике; это означает, что мы должны соответственно симметризировать или антисимметризировать состояния (6.106). Определим для этого состояние

$$|\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \ldots \times |\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P \zeta^P |\psi_{P(1)}\rangle |\psi_{P(2)}\rangle \ldots |\psi_{P(n)}\rangle, \tag{6.112}$$

где P производит все перестановки n аргументов. Часто будет удобнее писать $|\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n\rangle$ вместо $|\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \ldots \times |\psi_n\rangle$.

Пространство n-частичных состояний порождается всеми „произведениями" вида (6.112). Заметим, что состояние $|\psi_1\rangle \times \ldots \times |\psi_n\rangle$ полностью симметрично в случае бозе-частиц и полностью антисимметрично в случае ферми-частиц, как и должно быть.

Пример. Пусть $|a\rangle$ и $|b\rangle$ — два одночастичных состояния. Если $\zeta = +1$ (бозе-частицы), то

$$|a\rangle \times |b\rangle = |a, b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle |b\rangle + |b\rangle |a\rangle),$$

$$|a\rangle \times |a\rangle = |a, a\rangle = \sqrt{2} |a\rangle |a\rangle.$$

Если $\zeta = -1$ (ферми-частицы), то

$$|a, b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\rangle |b\rangle - |b\rangle |a\rangle),$$

$$|a, a\rangle = 0.$$

В последнем случае мы получаем, что две ферми-частицы не могут находиться в одном и том же состоянии, как и следовало ожидать.

Чему равно скалярное произведение двух таких n-частичных состояний? Ответом служит следующая теорема[1]:

$$\langle \varphi_1, \ldots, \varphi_n | \psi_1, \ldots, \psi_n \rangle = \begin{vmatrix} \langle \varphi_1 | \psi_1 \rangle \ldots \langle \varphi_1 | \psi_n \rangle \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \langle \varphi_n | \psi_1 \rangle \ldots \langle \varphi_n | \psi_n \rangle \end{vmatrix}_{\zeta} \tag{6.113}$$

[1] Эту теорему можно сравнить с известной формулой умножения векторов в трехмерном пространстве

$$[\mathbf{a} \times \mathbf{b}] \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{d}] = \begin{vmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{d} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{d} \end{vmatrix}.$$

где для любой матрицы $A=(A_{ij})$ размерностью $n\times n$

$$|A|_\zeta \equiv \sum_P \zeta^P A_{1P(1)}\ldots A_{nP(n)}, \tag{6.114}$$

т. е. $|A|_-$ является детерминантом матрицы A, а $|A|_+$ представляет собой величину, которую часто называют *перманентом* A.[1)]

Доказательство:

$$\langle\varphi_1, \ldots, \varphi_n|\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle =$$
$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q \zeta^P\zeta^Q (\langle\varphi_{P(1)}|\ldots\langle\varphi_{P(n)}|)(|\psi_{Q(1)}\rangle\ldots|\psi_{Q(n)}\rangle) =$$
$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q \zeta^P\zeta^Q \langle\varphi_{P(1)}|\psi_{Q(1)}\rangle\ldots\langle\varphi_{P(n)}|\psi_{Q(n)}\rangle =$$
$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q \zeta^P\zeta^Q \langle\varphi_1|\psi_{QP^{-1}(1)}\rangle\ldots\langle\varphi_n|\psi_{QP^{-1}(n)}\rangle =$$

(здесь мы произвели перестановку множителей в соответствии с P)

$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_Q \zeta^{QP^{-1}} \langle\varphi_1|\psi_{QP^{-1}(1)}\rangle\ldots\langle\varphi_n|\psi_{QP^{-1}(n)}\rangle =$$

(поскольку $\zeta^P=\zeta^{P^{-1}}$ и $\zeta^Q\zeta^{P^{-1}}=\zeta^{QP^{-1}}$)

$$= \frac{1}{n!}\sum_P\sum_R \zeta^R \langle\varphi_1|\psi_{R(1)}\rangle\ldots\langle\varphi_n|\psi_{R(n)}\rangle =$$

(полагая $R=QP^{-1}$)

$$= \sum_R \zeta^R \langle\varphi_1|\psi_{R(1)}\rangle\ldots\langle\varphi_n|\psi_{R(n)}\rangle = |(\langle\varphi_i|\psi_j\rangle)|_\zeta,$$

что и требовалось доказать.

Рассмотрим теперь полный ортонормированный набор состояний $\{|1\rangle, |2\rangle, \ldots\}$:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}, \qquad \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1. \tag{6.115}$$

Полный набор n-частичных состояний определяется тогда состояниями $|\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n\rangle$, где $\alpha_1\leqslant\alpha_2\leqslant\ldots\leqslant\alpha_n$ в случае статистики Бозе и $\alpha_1<\alpha_2<\ldots<\alpha_n$ в случае статистики Ферми. Эти состояния ортогональны друг другу, но не всегда нормированы. Мы предлагаем читателю, пользуясь теоремой (6.113),

---

[1)] Термин „перманент“ для величины $|A|_+$ за последнее время уже вошел в отечественную литературу. — *Прим. ред.*

показать, что в качестве полного ортонормированного набора состояний можно взять

$$\frac{1}{\sqrt{n_1!\,n_2!\ldots}}|\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n\rangle \quad (\alpha_1\leqslant\ldots\leqslant\alpha_n) \quad \text{для бозонов,}$$

$$|\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n\rangle \quad (\alpha_1<\ldots<\alpha_n) \quad \text{для фермионов,}$$

где числа n_α показывают, сколько раз α встречается в последовательности $\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n$ (для ферми-частиц $n_\alpha=0$ или 1).

В обоих случаях условия полноты могут быть записаны в следующей удобной форме:

$$\frac{1}{n!}\sum_{\alpha_1}\ldots\sum_{\alpha_n}|\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n\rangle\langle\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n|=1. \qquad (6.116)$$

В этой записи область изменения каждой переменной α_i не ограничена, появление же нескольких одинаковых состояний учитывается множителем $1/n!$ и нормировкой. В случае ферми-частиц члены с одинаковыми α_i, конечно, равны нулю. Единица в правой части (6.116) означает единичный оператор в пространстве (должным образом симметризованных) n-частичных состояний. Соотношение (6.116) можно проверить, действуя оператором левой части равенства на состояние $|\beta_1,\ \ldots,\ \beta_n\rangle$ и используя (6.113), (6.114).

Случай $n=0$, возможно, требует некоторых пояснений. Состояния, в которых отсутствуют частицы („нуль-частичные" состояния), описываются тензорами нулевого ранга, или скалярными величинами (комплексными числами). Они образуют одномерное пространство, все элементы которого пропорциональны единице. Это „единичное состояние" мы будем обозначать $|\mathrm{vac}\rangle$ (или иногда $|0\rangle$) и называть „вакуумным состоянием". Таким образом, „нуль-частичные" состояния порождаются состоянием $|\mathrm{vac}\rangle$.

Мы построили для каждого n гильбертово пространство, описывающее систему n частиц, и получили в результате бесконечную последовательность n-частичных пространств. Во многих процессах число частиц не сохраняется: частицы могут создаваться и уничтожаться. Для описания таких процессов необходимо гильбертово пространство, содержащее состояния с переменным числом частиц. Такое пространство мы получим, если просто скомбинируем все n-частичные пространства в одно большое пространство, которое мы можем назвать *многочастичным пространством*. Произвольное состояние в многочастичном пространстве имеет вид

$$|\psi\rangle=|\psi^{(0)}\rangle+|\psi^{(1)}\rangle+|\psi^{(2)}\rangle+|\psi^{(3)}\rangle+\ldots, \qquad (6.117)$$

где $|\psi^{(n)}\rangle$ представляет собой n-частичное состояние.

Состояния с разным числом частиц определены нами таким образом, что они ортогональны друг другу, поэтому если $|\varphi\rangle$ есть другое многочастичное состояние, записанное в виде, аналогичном (6.117), то

$$\langle\varphi|\psi\rangle \equiv \langle\varphi^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle + \langle\varphi^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + \ldots . \qquad (6.118)$$

Если $\{|\alpha\rangle\}$ — полный ортонормированный набор состояний, для которых выполняются условия (6.115), то, пользуясь (6.113), (6.115) и (6.118), мы можем записать условия ортогональности в обобщенном виде

$$\langle\alpha_1, \ldots, \alpha_n|\beta_1, \ldots, \beta_m\rangle = \delta_{nm}\begin{vmatrix} \delta_{\alpha_1\beta_1} & \ldots & \delta_{\alpha_1\beta_n} \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ \delta_{\alpha_n\beta_1} & \ldots & \delta_{\alpha_n\beta_n} \end{vmatrix}_{\zeta}. \qquad (6.119)$$

Из (6.116) имеем также условия полноты

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_n}|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle\langle\alpha_1, \ldots, \alpha_n| = 1; \qquad (6.120)$$

здесь единица в правой части означает единичный оператор для всего многочастичного пространства.

В качестве примера рассмотрим состояния в координатном представлении. Ситуация, в которой в каждой точке $\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n$ находится по одной частице, описывается (ненормируемым) состоянием $|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle$. В этом случае соотношения (6.119) и (6.120) принимают вид

$$\langle\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n|\mathbf{y}_1, \ldots, \mathbf{y}_m\rangle = \delta_{nm}\begin{vmatrix} \delta^3(\mathbf{x}_1-\mathbf{y}_1)\ldots\delta^3(\mathbf{x}_1-\mathbf{y}_n) \\ \cdot \quad\quad \cdots \quad\quad \cdot \\ \delta^3(\mathbf{x}_n-\mathbf{y}_1)\ldots\delta^3(\mathbf{x}_n-\mathbf{y}_n) \end{vmatrix}_{\zeta}, \qquad (6.121)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\int d^3\mathbf{x}_1\ldots\int d^3\mathbf{x}_n|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle\langle\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n| = 1. \qquad (6.122)$$

Используя соотношение (6.122), мы можем разложить произвольное многочастичное состояние $|\psi\rangle$ по этим состояниям:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\int d^3\mathbf{x}_1\ldots\int d^3\mathbf{x}_n|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n). \qquad (6.123)$$

Здесь

$$\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) = \langle\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n|\psi\rangle \qquad (6.124)$$

является амплитудой вклада n-частичного состояния (содержащего по одной частице в каждой точке x_i) в состояние $|\psi\rangle$ (если оно нормируемо). Отметим, что $\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n)$ является симметричной или антисимметричной функцией в соответствии со статистикой частиц. Отметим также, что если $|\psi\rangle$ является

n-частичным состоянием, записанным в виде $|\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle$, где каждое $|\psi_i\rangle$ есть одночастичное состояние, то

$$\psi^{(m)}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) = 0, \quad \text{если} \quad m \neq n,$$

$$\psi^{(n)}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \ldots & \psi_1(\mathbf{x}_n) \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_n(\mathbf{x}_1) & \ldots & \psi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix}_{\zeta}, \tag{6.125}$$

где $\psi_i(\mathbf{x}_j) = \langle \mathbf{x}_j | \psi_i \rangle$. Соотношение (6.125) следует из (6.124) и (6.113). В случае статистики Ферми этот детерминант называется „слэтеровским детерминантом".

Перейдем теперь к определению операторов рождения и уничтожения. Эти операторы играют важную роль по двум причинам: во-первых, построив многочастичные состояния, мы получили возможность описывать изменение числа частиц в системе, и поэтому нам нужны операторы, которые могли бы производить это изменение, и, во-вторых, как оказывается, ряд операторов, например полная энергия, очень просто выражается через операторы рождения и уничтожения.

Рассмотрим произвольное одночастичное состояние $|\varphi\rangle$. Определим такой линейный оператор $a^+(\varphi)$, который удовлетворяет уравнению

$$a^+(\varphi)|\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle = |\varphi, \psi_1, \ldots, \psi_n\rangle \tag{6.126}$$

для произвольного n-частичного состояния $|\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle$. В случае $n = 0$ подразумевается, что $a^+(\varphi)|\text{vac}\rangle = |\varphi\rangle$. Будем называть $a^+(\varphi)$ *оператором рождения* для состояния $|\varphi\rangle$ и сопряженный ему оператор $a(\varphi)$ — *оператором уничтожения*.

Оператор рождения преобразует, очевидно, n-частичное состояние в $(n+1)$-частичное состояние. Легко показать, что оператор уничтожения переводит n-частичное состояние в $(n-1)$-частичное или, если $n = 0$, уничтожает вакуумное состояние. Чтобы найти результат действия оператора $a(\varphi)$ на n-частичное состояние $|\psi_1 \ldots \psi_n\rangle$, умножим его слева на произвольное $(n-1)$-частичное состояние $\langle \chi_1 \ldots \chi_{n-1}|$:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_1 \ldots \chi_{n-1} | a(\varphi) | \psi_1 \ldots \psi_n \rangle &= \\
&= \langle \psi_1 \ldots \psi_n | a^+(\varphi) | \chi_1 \ldots \chi_{n-1} \rangle^* = \\
&= \langle \psi_1 \ldots \psi_n | \varphi, \chi_1 \ldots \chi_{n-1} \rangle^* = \\
&= \begin{vmatrix} \langle \psi_1|\varphi\rangle \langle \psi_1|\chi_1\rangle \ldots \langle \varphi_1|\chi_{n-1}\rangle \\ \ldots \\ \langle \psi_n|\varphi\rangle \langle \psi_n|\chi_1\rangle \ldots \langle \psi_n|\chi_{n-1}\rangle \end{vmatrix}_{\zeta}^* = \\
&= \left\{ \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \psi_k|\varphi\rangle \begin{vmatrix} \langle \psi_1|\chi_1\rangle \ldots \langle \psi_1|\chi_{n-1}\rangle \\ \text{(нет } \psi_k\text{)} \\ \ldots \\ \langle \psi_n|\chi_1\rangle \ldots \langle \psi_n|\chi_{n-1}\rangle \end{vmatrix}_{\zeta} \right\}^*
\end{aligned}$$

или, разлагая на миноры,

$$= \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \psi_k | \varphi \rangle^* \langle \psi_1 \ldots (\text{нет } \psi_k) \ldots \psi_n | \chi_1 \ldots \chi_{n-1} \rangle^* =$$

$$= \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \varphi | \psi_k \rangle \langle \chi_1 \ldots \chi_{n-1} | \psi_1 \ldots (\text{нет } \psi_k) \ldots \psi_n \rangle.$$

Поскольку состояние $\langle \chi_1 \ldots \chi_{n-1}|$ произвольно, окончательно получаем

$$a(\varphi) | \psi_1 \ldots \psi_n \rangle = \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \varphi | \psi_k \rangle | \psi_1 \ldots (\text{нет } \psi_k) \ldots \psi_n \rangle. \quad (6.127)$$

Таким образом, оператор уничтожения удаляет по одному из состояний $|\psi_i\rangle$, оставляя сумму $(n-1)$-частичных состояний. В случае бозе-частиц ($\zeta = 1$) все члены положительны, в то время как в случае ферми-частиц ($\zeta = -1$) члены суммы знакопеременны.

Уравнения (6.126) и (6.127) описывают действие операторов рождения и уничтожения на многочастичное состояние. Из уравнения (6.126) следует равенство

$$a^+(\varphi_1) a^+(\varphi_2) = \zeta a^+(\varphi_2) a^+(\varphi_1),$$

или

$$[a^+(\varphi_1),\ a^+(\varphi_2)]_{-\zeta} = 0, \quad (6.128)$$

где $[A,\ B]_{-\zeta} \equiv AB - \zeta BA$, т. е. $[A,\ B]_-$ ($\zeta = +1$) представляет собой коммутатор и $[A,\ B]_+$ ($\zeta = -1$) — антикоммутатор.

Уравнение, эрмитово сопряженное уравнению (6.128), имеет следующий вид:

$$[a(\varphi_1),\ a(\varphi_2)]_{-\zeta} = 0. \quad (6.129)$$

Таким образом, операторы рождения коммутируют для бозе-частиц и антикоммутируют для ферми-частиц; аналогично ведут себя операторы уничтожения.

Рассмотрим теперь $[a(\varphi_1),\ a^+(\varphi_2)]_{-\zeta}$. Сводится ли это выражение (или любое подобное ему) к чему-нибудь более простому? Вычислим сначала

$$a(\varphi_1) a^+(\varphi_2) | \psi_1 \ldots \psi_n \rangle = a(\varphi_1) | \varphi_2,\ \psi_1 \ldots \psi_n \rangle = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle | \psi_1 \ldots \psi_n \rangle +$$

$$+ \sum_{k=1}^{n} \zeta^k \langle \varphi_1 | \psi_k \rangle | \varphi_2,\ \psi_1 \ldots (\text{нет } \psi_k) \ldots \psi_n \rangle \quad (6.130)$$

и затем

$$a^+(\varphi_2) a(\varphi_1) | \psi_1 \ldots \psi_n \rangle = \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \varphi_1 | \psi_k \rangle a^+(\varphi_2) | \psi_1 \ldots (\text{нет } \psi_k) \ldots \psi_n \rangle =$$

$$= \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \varphi_1 | \psi_k \rangle | \varphi_2,\ \psi_1 \ldots (\text{нет } \psi_k) \ldots \psi_n \rangle. \quad (6.131)$$

Умножая уравнение (6.131) на ζ и вычитая его из (6.130), получаем

$$[a(\varphi_1),\ a^+(\varphi_2)]_{-\zeta}=\langle\varphi_1|\varphi_2\rangle. \tag{6.132}$$

Соотношения (6.128), (6.129) и (6.132) являются основными коммутационными соотношениями для операторов рождения и уничтожения.

Соотношения, которые мы только что получили, обычно выводятся для ортонормированного базиса, поэтому мы рассмотрим сейчас этот случай. Пусть $\{|\alpha\rangle\}=\{|1\rangle, |2\rangle, \ldots\}$ образуют полный ортонормированный набор одночастичных состояний. Обычно записывают $a_\alpha=a(\alpha)$. Тогда, учитывая, что $\langle\alpha|\beta\rangle=\delta_{\alpha\beta}$, получаем $[a_\alpha,\ a_\beta^+]_{-\zeta}=\delta_{\alpha\beta}$. Рассмотрим теперь случаи бозе- и фермичастиц по отдельности.

Случай бозе-частиц. Введем

$$|n_1n_2\ldots\rangle=\frac{|1,\ldots,1,\ 2,\ \ldots,\ 2,\ \ldots\rangle}{\sqrt{n_1!\,n_2!\ldots}}, \tag{6.133}$$

где число n_α показывает, сколько раз α появляется в кет-векторе в правой части. Следовательно, $|n_1n_2\ldots\rangle$ (каждое $n_\alpha=0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$) образует ортонормированный базис для всего многочастичного пространства. Из формул (6.133), (6.126) и (6.127), получаем

$$a_\alpha^+|n_1n_2\ldots n_\alpha\ldots\rangle=\sqrt{n_\alpha+1}\,|n_1n_2\ldots n_\alpha+1\ldots\rangle, \tag{6.134}$$

$$a_\alpha|n_1n_2\ldots n_\alpha\ldots\rangle=\sqrt{n_\alpha}\,|n_1n_2\ldots n_\alpha-1\ldots\rangle. \tag{6.135}$$

Коммутационные соотношения имеют вид

$$[a_\alpha,\ a_\beta]=[a_\alpha^+,\ a_\beta^+]=0,\qquad [a_\alpha,\ a_\beta^+]=\delta_{\alpha\beta}. \tag{6.136}$$

Уравнения (6.134)—(6.136) идентичны уравнениям (6.60), (6.61), (6.51) и (6.52) для операторов рождения и уничтожения для системы гармонических осцилляторов. Оператор числа частиц в состоянии $|\alpha\rangle$ имеет вид

$$N_\alpha=a_\alpha^+a_\alpha.$$

Обозначения (6.133) (в представлении „чисел заполнения"), вообще говоря, не являются наиболее удобными. Действительно, более естественно по-прежнему применять обозначения, принятые в этом параграфе, т. е. обозначения $|\alpha_1,\ \alpha_2,\ \ldots,\ \alpha_n\rangle$. Эти обозначения обсуждались в § 5 в связи с фононами. Отметим при этом, что соотношения (6.126) и (6.127), записанные для состояний вида $|\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n\rangle$, становятся идентичными соотношениям (6.67) и (6.68). Следовательно, операторы рождения и уничтожения для системы бозе-частиц имеют тот же вид, что и для фононной системы.

Случай ферми-частиц. Пользуясь обозначениями $|\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle$, получаем

$$a_\alpha^+ |\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = |\alpha, \alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle \tag{6.137}$$

и

$$a_\alpha |\alpha_1, \ldots, \alpha_n\rangle = \sum_{k=1}^{n} (-1)^{k-1} \delta_{\alpha\alpha_k} |\alpha_1, \ldots, \alpha_{k-1}, \alpha_{k+1}, \ldots, \alpha_n\rangle. \tag{6.138}$$

Мы можем также воспользоваться представлением чисел заполнения

$$|n_1 n_2 \ldots\rangle = |\alpha_1, \alpha_2 \ldots\rangle,$$

где $\alpha_1 < \alpha_2 < \ldots$, и число n_α показывает, сколько раз α встречается в этой последовательности ($n_\alpha = 0$ или 1). Если $n_\alpha = 0$, то оператор a_α^+ изменяет его на 1, а оператор a_α исключает это состояние. Если $n_\alpha = 1$, то a_α изменяет его на 0, а a_α^+ исключает это состояние. Появляется также множитель ± 1, знак которого зависит от того, какие еще состояния заполнены. Легче всего просто запомнить формулы (6.137), (6.138).

Заметим, что $[a(\varphi)]^2 = [a^+(\varphi)]^2 = 0$ для любого одночастичного состояния $|\varphi\rangle$. Это утверждение следует из соотношений (6.128) и (6.129) (где $\zeta = -1$ и $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$); оно эквивалентно утверждению, что два фермиона не могут находиться в одном и том же состоянии, т. е. $|\varphi, \varphi\rangle = 0$.

Соотношения (6.137) и (6.138) можно вывести также непосредственно из антикоммутационных соотношений

$$[a_\alpha, a_\beta]_+ = [a_\alpha^+, a_\beta^+]_+ = 0, \quad [a_\alpha, a_\beta^+]_+ = \delta_{\alpha\beta}, \tag{6.139}$$

как это было сделано в предыдущем параграфе для операторов a_α для системы гармонических осцилляторов. Но в случае ферми-частиц у нас нет какой-либо априорной причины постулировать соотношения (6.139). (Напомним, что для осцилляторов соответствующие коммутационные соотношения получаются в результате процедуры квантования канонически сопряженных переменных.) Скорее можно считать, что соотношения (6.139) вытекают из постулата об антисимметричности волновой функции для фермионов.

Вернемся к общему случаю, которому соответствуют формулы (6.126)—(6.132). Одно из преимуществ столь общей формы состоит в том, что мы не привязаны к какому-либо специальному выбору базиса состояний. Предположим, что мы пользуемся базисом собственных состояний в импульсном пространстве, т. е. базисом $|\mathbf{p}\rangle$. Так как $\langle \mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}-\mathbf{p}')$, имеем

$$\begin{aligned} [a(\mathbf{p}), a^+(\mathbf{p}')]_{-\zeta} &= (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}-\mathbf{p}'), \\ [a(\mathbf{p}), a(\mathbf{p}')]_{-\zeta} &= [a^+(\mathbf{p}), a^+(\mathbf{p}')]_{-\zeta} = 0. \end{aligned} \tag{6.140}$$

Из вакуумного состояния можно сконструировать другие состояния, пользуясь соотношением

$$|\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_n\rangle = a^+(\mathbf{p}_1) \ldots a^+(\mathbf{p}_n)|\text{vac}\rangle. \tag{6.141}$$

Если мы пользуемся базисом собственных состояний $|\mathbf{x}\rangle$ в координатном представлении, то, учитывая, что $\langle\mathbf{x}|\mathbf{x}'\rangle = \delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$, получаем

$$[a(\mathbf{x}),\ a^+(\mathbf{x}')]_{-\zeta} = \delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}'), \tag{6.142}$$

$$|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle = a^+(\mathbf{x}_1) \ldots a^+(\mathbf{x}_n)|\text{vac}\rangle. \tag{6.143}$$

Если мы пользуемся базисом собственных состояний оператора энергии для атома водорода $|nlm\rangle$, то $[a(nlm),\ a^+(n'l'm')]_{-\zeta} = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}$ и т. д.

Как меняются операторы рождения и уничтожения, когда происходит изменение базиса? На этот вопрос легко ответить, учитывая, что если

$$|\chi\rangle = \alpha|\psi\rangle + \beta|\varphi\rangle, \tag{6.144}$$

то

$$\begin{aligned} a^+(\chi) &= \alpha a^+(\psi) + \beta a^+(\varphi), \\ a(\chi) &= \alpha^* a(\psi) + \beta^* a(\varphi). \end{aligned} \tag{6.145}$$

Это означает, что операторы рождения преобразуются так же, как кет-векторы, а операторы уничтожения — как бра-векторы (поскольку $\langle\chi| = \alpha^*\langle\psi| + \beta^*\langle\varphi|$). Соотношение (6.145) можно непосредственно обобщить на случай бесконечного ряда и интегрального представления. Теперь, например, если мы перейдем от координатного к импульсному представлению, т. е. запишем

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}\rangle &= \int d^3\mathbf{x}\,|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|\mathbf{p}\rangle = \int d^3\mathbf{x}\,|\mathbf{x}\rangle e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}, \\ |\mathbf{x}\rangle &= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\mathbf{x}\rangle = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}|\mathbf{p}\rangle e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}, \end{aligned} \tag{6.146}$$

то получим следующую связь между операторами рождения:

$$\begin{aligned} a^+(\mathbf{p}) &= \int d^3\mathbf{x} a^+(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}, \\ a^+(\mathbf{x}) &= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} a^+(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}. \end{aligned} \tag{6.147}$$

Чтобы связать операторы уничтожения $a(\mathbf{p})$ и $a(\mathbf{x})$, достаточно просто взять соотношения, эрмитово сопряженные соотношениям (6.147). Подобным же образом следует поступать при любом другом изменении базиса [1].

[1] Рекомендуем читателю, интересующемуся некоторыми другими аспектами теории вторичного квантования (например, пространством Фока) ознакомиться с гл. 6 книги [2]. — *Прим. ред.*

Задача. Предположим, что мы имеем полный ортонормированный набор состояний $|\alpha\rangle$, и пусть $\langle \mathbf{x}|\alpha\rangle = u_\alpha(\mathbf{x})$ суть „волновые функции" этих состояний. Написать формулы, выражающие операторы $a^+(\mathbf{x})$ и $a(\mathbf{x})$ через операторы $a_\alpha^\dagger$ и a_α, и формулы обратных преобразований.

§ 8
Гамильтониан и другие операторы

В предыдущем параграфе мы развили метод описания систем из многих бозе- или ферми-частиц и определили операторы рождения и уничтожения для многочастичных состояний. Покажем теперь, что эти операторы используются и для других целей, помимо рождения и уничтожения состояний частиц.

Предположим, что $A^{(1)}$ является оператором, который действует только на одночастичные состояния. Мы хотим найти такой оператор A, который представляет собой сумму операторов $A^{(1)}$ по всем частицам. Другими словами, для любого n-частичного состояния

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \ldots, \psi_n\rangle = |\psi_1\rangle \times \ldots \times |\psi_n\rangle \tag{6.148}$$

мы ищем оператор $A|\psi\rangle$, удовлетворяющий уравнению

$$A|\psi\rangle = A^{(1)}|\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \ldots \times |\psi_n\rangle + |\psi_1\rangle \times A^{(1)}|\psi_2\rangle \times \ldots \times |\psi_n\rangle + \ldots$$
$$\ldots + |\psi_1\rangle \times |\psi_2\rangle \times \ldots \times A^{(1)}|\psi_n\rangle. \tag{6.149}$$

Чтобы понять смысл этого уравнения, предположим, что каждое состояние $|\psi_i\rangle$ является собственным состоянием оператора $A^{(1)}$ с собственным значением a_i. Тогда (6.149) означает, что

$$A|\psi\rangle = (a_1 + \ldots + a_n)|\psi\rangle. \tag{6.150}$$

Например, если $A^{(1)}$ представляет собой одночастичный гамильтониан, то A есть полная энергия системы частиц (без учета их взаимодействия, которое будет рассмотрено ниже). Если $A^{(1)}$ является оператором импульса отдельной частицы, то A есть полный импульс. Если $A^{(1)} = 1^{(1)}$ (единичный оператор для одночастичных состояний), то A есть оператор числа частиц N.

Интересующий нас оператор A легко найти. Рассмотрим сначала частный случай, когда $A^{(1)} = |\alpha\rangle\langle\beta|$. В этом случае уравнение (6.149) принимает вид

$$A|\psi\rangle = \langle\beta|\psi_1\rangle|\alpha, \psi_2, \ldots, \psi_n\rangle + \langle\beta|\psi_2\rangle|\psi_1, \alpha, \ldots, \psi_n\rangle + \ldots +$$
$$+ \langle\beta|\psi_n\rangle|\psi_1, \psi_2, \ldots, \alpha\rangle. \tag{6.151}$$

Вернемся теперь к уравнению (6.131) и заметим, что если $\varphi_2 = \alpha$ и $\varphi_1 = \beta$, то уравнение имеет вид

$$a^+(\alpha)\, a(\beta)\,|\psi\rangle = \sum_{k=1}^{n} \zeta^{k-1} \langle \beta | \psi_k \rangle | \alpha_1 \psi_1, \ldots, (\text{нет } \psi_k), \ldots, \psi_n \rangle. \quad (6.152)$$

Но в силу свойства симметрии n-частичного состояния имеем $\zeta^{k-1} | \alpha, \psi_1, \ldots, (\text{нет } \psi_k), \ldots \psi_n \rangle = | \psi_1, \ldots, \psi_{k-1}, \alpha, \psi_{k+1}, \ldots, \psi_n \rangle$. Используя это соотношение в (6.152) и сравнивая его с уравнением (6.151), получаем

$$A = a^+(\alpha)\, a(\beta), \qquad \text{если} \qquad A^{(1)} = |\alpha\rangle\langle\beta|. \quad (6.153)$$

Формулу (6.153) можно непосредственно обобщить на случай произвольного одночастичного оператора. Выберем произвольный базис одночастичного состояния $|\alpha\rangle$ и запишем

$$A^{(1)} = \sum_{\alpha,\,\beta} |\alpha\rangle\langle\alpha|\, A^{(1)}\, |\beta\rangle\langle\beta| = \sum_{\alpha,\,\beta} A^{(1)}_{\alpha\beta} |\alpha\rangle\langle\beta|. \quad (6.154)$$

Тогда из (6.153), используя линейность разложения, получаем

$$A = \sum_{\alpha,\,\beta} A^{(1)}_{\alpha\beta} a^+(\alpha)\, a(\beta). \quad (6.155)$$

В качестве первого примера рассмотрим $A^{(1)} = 1^{(1)}$, так что оператор A равен оператору числа частиц N. Пользуясь различными базисами, получаем

$$1^{(1)} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \int d^3\mathbf{x}\, |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}| = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|, \quad (6.156)$$

откуда сразу же следует

$$N = \sum_{\alpha} a^+_\alpha a_\alpha = \int d^3x\, a^+(\mathbf{x})\, a(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} a^+(\mathbf{p})\, a(\mathbf{p}). \quad (6.157)$$

Теперь рассмотрим оператор импульса. Так как

$$\mathbf{P}^{(1)} = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \mathbf{p}\, |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}| = \int d^3\mathbf{x}\, |\mathbf{x}\rangle \frac{1}{i} \nabla \langle\mathbf{x}|, \quad (6.158)$$

для полного импульса имеем

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \mathbf{p} a^+(\mathbf{p})\, a(\mathbf{p}) = \int d^3\mathbf{x}\, a^+(\mathbf{x}) \frac{1}{i} \nabla a(\mathbf{x}). \quad (6.159)$$

[Сравните первое из этих выражений для $\mathbf{P}$ с выражением (6.100)]. Наконец, рассмотрим гамильтониан одной частицы

$$H^{(1)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}), \quad (6.160)$$

где $\mathbf{x}$—оператор координаты. В координатном представлении

$$\langle \mathbf{x} | H^{(1)} | \mathbf{x}' \rangle = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \delta^3 (\mathbf{x}-\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}) \delta^3 (\mathbf{x}-\mathbf{x}'), \quad (6.161)$$

так что

$$H = \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' \left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 \delta^3 (\mathbf{x}-\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}) \delta^3 (\mathbf{x}-\mathbf{x}') \right] a^+(\mathbf{x}) a(\mathbf{x}') =$$
$$= \int d^3\mathbf{x}\, a^+(\mathbf{x}) \left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right] a(\mathbf{x}). \quad (6.162)$$

В импульсном представлении [1]

$$\langle \mathbf{p} | H^{(1)} | \mathbf{p}' \rangle = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} (2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}-\mathbf{p}') + \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{x}} =$$
$$= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} (2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}-\mathbf{p}') + \tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}'), \quad (6.163)$$

где

$$\tilde{V}(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{x} V(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}. \quad (6.164)$$

Следовательно,

$$H = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}) + \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}') =$$
$$= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}) + \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \tilde{V}(\mathbf{q}) a^+(\mathbf{p}+\mathbf{q}) a(\mathbf{p}). \quad (6.165)$$

Член $\tilde{V}(\mathbf{q}) a^+(\mathbf{p}+\mathbf{q}) a(\mathbf{p})$ описывает уничтожение частицы с импульсом $\mathbf{p}$ и рождение ее с импульсом $\mathbf{p}+\mathbf{q}$; амплитуда этого процесса равна $\tilde{V}(\mathbf{q})$. Если воспользоваться базисом собственных состояний $|\alpha\rangle$ гамильтониана $H^{(1)}$, т. е.

$$\langle \alpha | H^{(1)} | \beta \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta}, \quad (6.166)$$

то

$$H = \sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha. \quad (6.167)$$

Такое же представление мы получили для фононов с $E_\alpha = \hbar\omega_\alpha$.

Все эти представления для H можно вывести одно из другого, пользуясь приведенными в конце § 7 формулами, связывающими $a^+(\mathbf{x})$ и $a^+(\mathbf{p})$ и т. д. Однако часто бывает проще получить эти выражения непосредственно из одночастичных гамильтонианов, как это мы здесь и сделали.

---

[1] Второй член получается здесь при вычислении матричного элемента по состояниям $\langle \mathbf{p}|$ и $|\mathbf{p}'\rangle$ от оператора

$$V(\mathbf{X}_p) = \int d^3\mathbf{x} V(\mathbf{x}) |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|.$$

Плотность частиц (т. е. их число в единице объема) в точке $\mathbf{x}$ определяется оператором

$$\rho(\mathbf{x}) = a^+(\mathbf{x})\, a(\mathbf{x}) \tag{6.168}$$

(который соответствует одночастичному оператору $|\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|$). Следовательно, оператор числа частиц (6.157) может быть записан в виде

$$N = \int d^3\mathbf{x}\rho(\mathbf{x}),$$

а член с потенциальной энергией в (6.162)—в виде

$$V = \int d^3\mathbf{x} V(\mathbf{x})\rho(\mathbf{x}).$$

Последнее выражение является интегральным представлением потенциальной энергии с весом в виде оператора плотности частиц.

До сих пор мы рассматривали систему *невзаимодействующих* частиц, при этом на каждую частицу могло действовать внешнее поле, но никакие две частицы не влияли друг на друга. Предположим, однако, что между любыми двумя частицами в точках $\mathbf{x}_i$ и $\mathbf{x}_j$ имеется дополнительное взаимодействие, описываемое потенциалом $V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$ (который определяет двухчастичные силы). Будем считать, что $V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = V^{(2)}(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i)$. Соответствующий этому взаимодействию оператор в пространстве двухчастичных состояний имеет вид

$$V^{(2)} = \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\int d^3\mathbf{y}\,|\mathbf{x}, \mathbf{y}\rangle V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})\langle\mathbf{x}, \mathbf{y}|, \tag{6.169}$$

как это можно проверить, действуя им на двухчастичное состояние $|\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2\rangle$. Теперь мы хотим определить во всем многочастичном пространстве такой оператор V, чтобы

$$V|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle = \sum_{i<j} V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V^{(2)}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle. \tag{6.170}$$

Исходя из выражения (6.169) и замечая, что оператор $a^+(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{y})$ создает состояние $|\mathbf{x}, \mathbf{y}\rangle$, в то время как оператор $a(\mathbf{y})\,a(\mathbf{x})$ уничтожает то же состояние, мы можем предположить, что

$$V = \frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\int d^3\mathbf{y} a^+(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{y})\,V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y})\,a(\mathbf{y})\,a(\mathbf{x}). \tag{6.171}$$

В правильности этого результата можно убедиться, действуя оператором V на $|\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n\rangle$. Дважды применяя формулу (6.127),

получаем

$$a(\mathbf{y})\,a(\mathbf{x})\,|\,\mathbf{x}_1\ \ldots\ \mathbf{x}_n\rangle = a(\mathbf{y})\sum_{k=1}^{n}\zeta^{k-1}\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}_k)\,|\,\mathbf{x}_1\ldots(\text{нет }\mathbf{x}_k)\ldots\mathbf{x}_n\rangle =$$

$$=\sum_{k=1}^{n}\zeta^{k-1}\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}_k)\sum_{\substack{j=1\\ j\neq k}}^{n}\eta_{jk}\delta^3(\mathbf{y}-\mathbf{x}_j)\,|\,\mathbf{x}_1\ldots\ (\text{нет }\mathbf{x}_k,\ \mathbf{x}_j)\ \ldots\ \mathbf{x}_n\rangle,$$

где

$$\eta_{jk}=\begin{cases}\zeta^{j-1}, & \text{если}\quad j<k\\ \zeta^{j}, & \text{если}\quad j>k.\end{cases}$$

Далее, имеем

$$a^+(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{y})\,a(\mathbf{y})\,a(\mathbf{x})\,|\,\mathbf{x}_1,\ \ldots,\ \mathbf{x}_n\rangle =$$

$$=\sum_{j\neq k}\zeta^{k-1}\eta_{jk}\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}_k)\,\delta^3(\mathbf{y}-\mathbf{x}_j)\,|\,\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{x}_1,\ .\ .,\ (\text{нет }\mathbf{x}_k,\ \mathbf{x}_j),\ \ldots,\ \mathbf{x}_n\rangle =$$

$$=\sum_{j\neq k}\zeta^{k-1}\eta_{jk}\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}_k)\,\delta^3(\mathbf{y}-\mathbf{x}_j)\,|\,\mathbf{x}_k,\ \mathbf{x}_j,\ \ldots,\ (\text{нет }\mathbf{x}_k,\ \mathbf{x}_j),\ \ldots,\ \mathbf{x}_n\rangle =$$

$$=\sum_{j\neq k}\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}_k)\,\delta^3(\mathbf{y}-\mathbf{x}_j)\,|\,\mathbf{x}_1,\ldots,\ \mathbf{x}_n\rangle.$$

Умножая теперь это выражение на $^1/_2 V^{(2)}(\mathbf{x},\mathbf{y})$ и интегрируя по $\mathbf{x}$ и $\mathbf{y}$, находим, что оператор V, определенный выражением (6.171), действительно удовлетворяет уравнению (6.170).

Учитывая формулу (6.168) и сделанные после нее замечания, можно ожидать, что взаимодействие между двумя частицами также может быть выражено через оператор плотности числа частиц:

$$V'=\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}\int d^3\mathbf{y}V^{(2)}(\mathbf{x},\mathbf{y})\,\rho(\mathbf{x})\,\rho(\mathbf{y}). \tag{6.172}$$

Однако оператор V' не равен в точности V. Чтобы выявить различие между ними, запишем

$$\rho(\mathbf{x})\,\rho(\mathbf{y})=a^+(\mathbf{x})\,a(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{y})\,a(\mathbf{y})=$$
$$=\zeta a^+(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{y})\,a(\mathbf{x})\,a(\mathbf{y})+\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{y})\,a^+(\mathbf{x})\,a(\mathbf{y})=$$
$$=a^+(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{y})\,a(\mathbf{y})\,a(\mathbf{x})+\delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{y})\,a^+(\mathbf{x})\,a(\mathbf{x}),$$

так что

$$V'=V+\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{x}V^{(2)}(\mathbf{x},\mathbf{x})\,\rho(\mathbf{x}). \tag{6.173}$$

Следовательно, оператор V' содержит дополнительный член, который можно интерпретировать как собственную энергию; он

дает вклад, даже если имеется только одна частица. Истинное взаимодействие V отлично от нуля только в том случае, если имеется две или более частиц. Нас интересует только взаимодействие между частицами, поскольку любая собственная энергия (если она существует в природе) может быть включена в гамильтониан (6.162). Кроме того, для многих потенциалов (например, для кулоновского потенциала) V' оказывается бесконечной величиной, поэтому V' нельзя рассматривать как истинный оператор энергии.

Если мы запишем оператор V в импульсном представлении, пользуясь (6.171) и (6.147), и предположим, что

$$V^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = V(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = V(\mathbf{y}-\mathbf{x}), \tag{6.174}$$

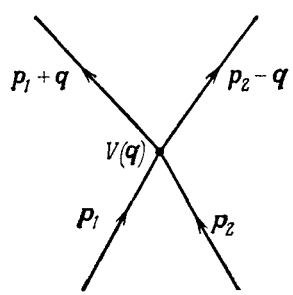
то получим представление

$$V = \frac{1}{2}\int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3}\int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3}\tilde{V}(\mathbf{q})\, a^+(\mathbf{p}+\mathbf{q})\, a^+(\mathbf{p}'-\mathbf{q})\, a(\mathbf{p}')\, a(\mathbf{p}). \tag{6.175}$$

Функция $\tilde{V}(\mathbf{q})$ здесь определяется равенством (6.164). При выводе формулы (6.175) мы воспользовались соотношением $\tilde{V}(\mathbf{q}) = \tilde{V}(-\mathbf{q})$, которое следует из $V(\mathbf{x}) = V(-\mathbf{x})$. Отметим, что

$$V|\mathbf{p}_1,\ \mathbf{p}_2\rangle = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\tilde{V}(\mathbf{q})\,|\mathbf{p}_1+\mathbf{q},\ \mathbf{p}_2-\mathbf{q}\rangle,$$

откуда следует, что оператор V увеличивает импульс одной частицы и уменьшает импульс другой на величину $\mathbf{q}$, причем амплитуда этого процесса равна $V(\mathbf{q})$. Этот процесс изображается



ФИГ. 6.1.

Диаграмма, изображающая действие оператора $V(\mathbf{q})$.

Оператор V увеличивает импульс одной частицы на величину $\mathbf{q}$ и уменьшает импульс другой на ту же величину.

диаграммой на фиг. 6.1. Полный импульс сохраняется, как и следует ожидать, поскольку в соответствии с (6.174) взаимодействие между двумя частицами инвариантно относительно трансляций.

Описанные здесь гамильтониан и взаимодействие сохраняют полное число частиц (см. задачу в конце § 5).

§ 9

Основное состояние для ферми-системы

В этом параграфе мы рассмотрим фермионы, для которых можно использовать результаты § 7 и 8 при $\zeta = -1$. Предположим, что нам известны собственные состояния и собственные значения одночастичного гамильтониана $H^{(1)}$:

$$H^{(1)}|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle \qquad (\alpha = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots). \tag{6.176}$$

Тогда многочастичный гамильтониан в пренебрежении взаимодействием частиц имеет вид

$$H = \sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha. \tag{6.177}$$

Любое состояние может быть построено из вакуумного состояния с помощью операторов рождения:

$$|\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_n\rangle = a_{\alpha_1}^+ \ldots a_{\alpha_n}^+|\mathrm{vac}\rangle. \tag{6.178}$$

Обе стороны равенства отличны от нуля только в том случае, когда все α_i различны.

Часто бывает неудобно при рассмотрении всех процессов исходить из вакуумного состояния, как в формуле (6.178). На практике мы можем рассматривать состояния, которые отличаются от некоторого „основного" состояния только наличием или отсутствием нескольких частиц. Предположим, что имеется G частиц. Примем, что энергетические уровни упорядочены таким образом, что

$$E_1 \leqslant E_2 \leqslant E_3 \leqslant \ldots .$$

Тогда состояние с наинизшей энергией имеет вид

$$|\mathrm{gnd}\rangle = |1,\ \ldots,\ G\rangle = a_1^+ \ldots a_G^+|\mathrm{vac}\rangle; \tag{6.179}$$

энергия этого состояния, которое мы будем называть *основным* состоянием (ground state), равна

$$E_{\text{осн}} = E_1 + \ldots + E_G. \tag{6.180}$$

Для всякого другого состояния G частиц некоторые уровни среди $1,\ \ldots,\ G$ будут свободны, а некоторые более высокие уровни будут заняты. Удобно использовать основное состояние $|\mathrm{gnd}\rangle$ как начало отсчета, описывая удаление частицы с одного из уровней $1,\ \ldots,\ G$ как рождение „дырки". Частицы же на уровнях $G+1,\ G+2,\ \ldots$ по-прежнему будут называться „частицами". Если при возбуждении частица переходит с уровня

α на уровень β ($\alpha \leqslant G \leqslant \beta$), то мы будем говорить, что родилась дырка с энергией $-E_\alpha$ и частица с энергией E_β. Математически понятие дырок можно сформулировать следующим образом. Определим операторы

$$b_\alpha = a_\alpha^+ \quad \text{для} \quad \alpha \leqslant G. \tag{6.181}$$

Учитывая антикоммутационные соотношения (6.139), для состояний α, $\alpha' > G$ и β, $\beta' \leqslant G$ получаем

$$\begin{aligned} &[a_\alpha,\ a_{\alpha'}]_+ = [a_\alpha,\ b_\beta]_+ = [b_\beta,\ b_{\beta'}]_+ = 0, \\ &[a_\alpha,\ a_{\alpha'}^+]_+ = \delta_{\alpha\alpha'},\ [b_\beta,\ b_{\beta'}^+]_+ = \delta_{\beta\beta'}, \\ &[a_\alpha,\ b_\beta^+]_+ = 0. \end{aligned} \tag{6.182}$$

Следовательно, операторы a_α^+ ($\alpha > G$) и b_α^+ ($\alpha \leqslant G$) ведут себя как операторы рождения. Мы можем записать теперь состояния в виде

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_m, \beta_1, \ldots, \beta_n, \text{gnd}\rangle \equiv a_{\alpha_1}^+ \ldots a_{\alpha_m}^+ b_{\beta_1}^+ \ldots b_{\beta_n}^+ |\text{gnd}\rangle, \tag{6.183}$$

где $\alpha_i > G$, $\beta_i \leqslant G$. Такое состояние мы будем называть состоянием с m частицами и n дырками. При этом основное состояние играет роль вакуумного состояния, т. е.

$$a_\alpha |\text{gnd}\rangle = b_\beta |\text{gnd}\rangle = 0. \tag{6.184}$$

Гамильтониан (6.177) может быть записан в виде

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha \leqslant G} E_\alpha b_\alpha b_\alpha^+ = \\ &= \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{a \leqslant G} E_\alpha (-b_\alpha^+ b_\alpha + 1) = \\ &= E_{\text{осн}} + \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha - \sum_{\alpha \leqslant G} E_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha, \end{aligned} \tag{6.185}$$

так что энергия дырки в состоянии α равна $-E_\alpha$. Другими словами, для рождения дырки необходима энергия $-E_\alpha$. Оператор числа частиц имеет вид

$$\begin{aligned} N &= \sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha = \\ &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha \leqslant G} (-b_\alpha^+ b_\alpha + 1) = \\ &= G + \sum_{\alpha > G} a_\alpha^+ a_\alpha - \sum_{\alpha \leqslant G} b_\alpha^+ b_\alpha, \end{aligned} \tag{6.186}$$

так что дырка дает вклад, равный -1. Число частиц и дырок вне основного состояния [т. е. число $m+n$ в (6.183)] определяется оператором

$$N' = \sum_{\alpha > G} a_\alpha^+ a_\alpha + \sum_{\alpha \leqslant G} b_\alpha^+ b_\alpha, \tag{6.187}$$

в котором каждая дырка дает вклад $+1$, а основное состояние вклада не дает.

Предположим теперь, что на систему действует внешнее возмущение, определяемое потенциалом

$$U = \sum_{\alpha,\,\beta} U^{(1)}_{\alpha\beta} a^+_\alpha a_\beta, \tag{6.188}$$

где предполагается, что одночастичный потенциал $U^{(1)}_{\alpha\beta}$ может быть недиагональным. Тогда

$$U = \sum_{\substack{\alpha > G \\ \beta > G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} a^+_\alpha a_\beta + \sum_{\substack{\alpha > G \\ \beta \leqslant G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} a^+_\alpha b^+_\beta + \sum_{\substack{\alpha \leqslant G \\ \beta > G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} b_\alpha a_\beta - \sum_{\substack{\alpha \leqslant G \\ \beta \leqslant G}} U^{(1)}_{\alpha\beta} b^+_\beta b_\alpha + \\ + \sum_{\alpha \leqslant G} U^{(1)}_{\alpha\alpha}. \tag{6.189}$$

Первый и четвертый члены в этом выражении изменяют энергию соответственно частиц и дырок, а пятый член изменяет энергию основного состояния. Второй член рождает пары частица — дырка, а третий член уничтожает их. Отметим, что число частиц N, определенное выражением (6.186), сохраняется, в то время как число N', определенное выражением (6.187), не сохраняется.

Предположим далее, что между частицами существует взаимодействие, описываемое двухчастичным потенциалом, рассмотренным в § 8:

$$V = \sum_{\alpha,\,\beta,\,\gamma,\,\delta} V^{(2)}_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} a^+_\alpha a^+_\beta a_\delta a_\gamma. \tag{6.190}$$

Так же как в формуле (6.189), можно выразить V через операторы $a_\alpha (\alpha > G)$ и $b_\alpha (\alpha \leqslant G)$ и затем, пользуясь антикоммутационными соотношениями (6.182), записать V в такой форме, чтобы в каждом члене все операторы рождения стояли слева от всех операторов уничтожения. Члены, записанные в таком виде, называются „нормальными произведениями". В результате получится некоторое число членов, содержащих четыре оператора; остальные члены могут быть приписаны к оператору U или добавлены к энергии основного состояния $E_{\text{осн}}$.

§ 10
Гамильтониан электрон-фононной системы

Теперь в качестве примера применения формализма операторов рождения и уничтожения рассмотрим взаимодействие между электронами и колебаниями решетки в кристалле. Именно

это взаимодействие (так же как и наличие примесей и дефектов в кристалле) обусловливает конечную проводимость металла в большинстве случаев. (Без учета этого взаимодействия электрон, попавший в незаполненную зону, согласно зонной теории металлов, должен двигаться без трения, так что проводимость будет бесконечно большой.) Покажем, как выводится гамильтониан и как он выражается через операторы рождения и уничтожения.

Для начала рассмотрим электрон в решетке без учета колебаний. Положения ядер описываются вектором $\mathbf{N}=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$ (где n_1, n_2, n_3 — целые числа). Потенциал $V(\mathbf{x})$, который действует на электрон в решетке, является периодическим и имеет вид

$$V_1(\mathbf{x})=\sum_N V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N}). \tag{6.191}$$

Гамильтониан системы невзаимодействующих электронов в решетке, согласно § 8 этой главы, записывается следующим образом:

$$H_{\text{эл}}=\int d^3\mathbf{x}a^+(\mathbf{x})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_1(\mathbf{x})\right]a(\mathbf{x}). \tag{6.192}$$

Предположим теперь, что мы решили эту часть задачи и знаем одночастичные собственные состояния $|\alpha\rangle$ и собственные значения E_α. Обозначая $\langle x|\alpha\rangle$ через $\varphi_\alpha(x)$, получаем

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_1(\mathbf{x})\right]\varphi_\alpha(\mathbf{x})=E_\alpha\varphi_\alpha(\mathbf{x}). \tag{6.193}$$

Тогда электронный гамильтониан можно записать в виде

$$H_{\text{эл}}=\sum_\alpha E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha. \tag{6.194}$$

Так как

$$|\mathbf{x}\rangle=\sum_\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathbf{x}\rangle=\sum_\alpha|\alpha\rangle\varphi_\alpha^*(\mathbf{x}),$$

то

$$a^+(\mathbf{x})=\sum_\alpha a_\alpha^+\varphi_\alpha^*(\mathbf{x}) \tag{6.195}$$

и аналогично

$$a_\alpha^+=\int d^3\mathbf{x}a^+(\mathbf{x})\varphi_\alpha(\mathbf{x}). \tag{6.196}$$

Чтобы получить соотношения между операторами уничтожения, достаточно просто взять уравнения, эрмитово сопряженные с (6.195) и (6.196).

Если, как и в § 9, отсчитывать все состояния от основного состояния (называемого „сферой Ферми"), которое обычно заполнено, то в обозначениях § 9 можно написать

$$H_{\text{эл}} = E_{\text{осн}} + \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha - \sum_{\alpha \leqslant G} E_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha. \tag{6.197}$$

В дальнейшем мы будем пренебрегать энергией основного состояния, так что электронный гамильтониан сводится к $H'_{\text{эл}}$:

$$H'_{\text{эл}} = \sum_{\alpha > G} E_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha - \sum_{\alpha \leqslant G} E_\alpha b_\alpha^+ b_\alpha. \tag{6.198}$$

Заметим, что в терминах операторов электронов и дырок соотношение (6.195) и сопряженное ему принимают вид

$$\begin{aligned} a^+(\mathbf{x}) &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha^+ \varphi_\alpha^*(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha \leqslant G} b_\alpha \varphi_\alpha^*(\mathbf{x}), \\ a(\mathbf{x}) &= \sum_{\alpha > G} a_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{x}) + \sum_{\alpha \leqslant G} b_\alpha^+ \varphi_\alpha(\mathbf{x}). \end{aligned} \tag{6.199}$$

Рассмотрим теперь колебания решетки. Введем для каждого $\mathbf{N}$ смещение $\mathbf{Z_N}$ соответствующего ядра из равновесного положения $\mathbf{N}$. Векторы $\mathbf{Z_N}$ образуют совокупность координат для системы гармонических осцилляторов. Процедура отыскания нормальных колебаний и квантования этой системы аналогична квантованию поля в § 6 с той лишь разницей, что интегральное преобразование Фурье заменяется разложением в ряды Фурье, причем „импульс" $\mathbf{k}$ фононов меняется в ограниченной области. Нормальные координаты $q_{\mathbf{k},\,a}$ связаны со смещениями $\mathbf{Z_N}$ соотношениями следующего вида (для простоты считаем, что индекс „a" пробегает значения от 1 до 3, как в случае одного атома на элементарную ячейку кристалла):

$$\begin{aligned} \frac{q_{\mathbf{k},\,a}}{\sqrt{V}} &= \sum_{\mathbf{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \mathbf{e}^*_{\mathbf{k},\,a} \cdot \mathbf{Z_N}, \\ \mathbf{Z_N} &= \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^{3} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\,a} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \frac{q_{\mathbf{k},\,a}}{\sqrt{V}}\ . \end{aligned} \tag{6.200}$$

Область интегрирования здесь определяется величиной $K = \{\mathbf{k} \mid -\pi \leqslant \mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i \leqslant \pi;\ i = 1, 2, 3\}$, $V = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3|$ — объем элементарной ячейки кристалла (напомним, что векторы $\mathbf{a}_i$ определяют периодичность решетки) и $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\,a}$ ($a = 1, 2, 3$) образуют ортонормированный базис в трехмерном пространстве для каждого $\mathbf{k}$ (т. е. $\mathbf{e}^*_{\mathbf{k},\,a} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},\,b} = \delta_{ab}$), которые выбираются так, чтобы мода $(\mathbf{k}, a)$ была нормальной модой.

В качестве упражнения предлагаем читателю проверить согласованность преобразований (6.200). При этом удобно пользоваться соотношением

$$V\int\limits_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\, e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{N}-\mathbf{N}')} = \delta_{\mathbf{N},\,\mathbf{N}'},$$

которое легче всего доказать, производя замену переменных $r_i = \mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_i$. Вектор $\mathbf{N}-\mathbf{N}'$ при этом может быть записан в виде

$$\sum_{i=1}^{3} m_i \mathbf{a}_i,$$

где m_i — целые числа, так что $\mathbf{K}\cdot(\mathbf{N}-\mathbf{N}') = \mathbf{m}\cdot\mathbf{r}$ и якобиан преобразования равен

$$\left\| \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial \mathbf{r}} \right\| = \left\| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{k}} \right\|^{-1} = \frac{1}{V}.$$

Соотношения (6.200) по существу являются частным случаем соотношений (1.28) и (1.29). Сопоставим обозначения, использованные в гл. 1 и 6:

Глава 1	*Глава 6*
$Q_r(\mathbf{k})$	$\frac{q_{\mathbf{k},\,r}}{\sqrt{V}}$
$a^r_\alpha(k)$	α-компонента $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\,r}$
$\mathbf{Z}_{\alpha,\,\mathbf{N}}$	α-компонента $\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}$
$\frac{V}{n}$	V

Условия нормировки, принятые в (6.200), удобны тем, что в предельном случае, когда решетку можно рассматривать как континуум (т. е. $\mathbf{a}_i \to 0$), область K расширяется до всего пространства импульсов; тогда, полагая $\mathbf{x} = \mathbf{N}$, получаем

$$V\sum_{\mathbf{N}} \to \int d^3\mathbf{x} \quad \text{и} \quad \frac{1}{V}\,\delta_{\mathbf{N}\mathbf{N}'} \to \delta^3(\mathbf{x}-\mathbf{x}'). \tag{6.201}$$

Следовательно, мы приходим к условиям нормировки поля $\varphi(\mathbf{x})$, использованным в § 6, где

$$\sqrt{\frac{M}{V}}\,\mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \to \varphi(\mathbf{x}).$$

Следуя процедуре, описанной в § 6, получаем следующее выражение для $\mathbf{Z}_{\mathbf{N}}$ через операторы рождения и уничтожения:

$$\mathbf{Z}_{\mathbf{N}} = \int\limits_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\mathbf{k},\,a)}} \times$$
$$\times \left[A(\mathbf{k},\,a)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},\,a} + A^+(\mathbf{k},\,a)\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \mathbf{e}^*_{\mathbf{k},\,a} \right], \tag{6.202}$$

где операторы A и A^+ связаны коммутационным соотношением

$$[A(\mathbf{k}, a), A^+(\mathbf{k}', a')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\,\delta_{aa'}; \qquad (6.203)$$

M — масса колеблющихся атомов и $\omega(\mathbf{k}, a)$ — частота соответствующей моды. Гамильтониан системы осцилляторов (с точностью до постоянного члена) имеет вид

$$H_{\text{осц}} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \hbar\omega(\mathbf{k}, a)\, A^+(\mathbf{k}, a)\, A(\mathbf{k}, a). \qquad (6.204)$$

(Мы пользуемся обозначением A для фононных операторов [1], чтобы не путать их с операторами рождения и уничтожения для электронов.)

Записав гамильтонианы для электронов и фононов (состояний, описывающих колебания решетки), обратимся теперь к изучению взаимодействия между ними. Потенциальная энергия электрона в невозмущенной решетке определяется выражением (6.191). Если ядро в узле $\mathbf{N}$ смещается на величину $\mathbf{Z}_\mathbf{N}$, то потенциальная энергия изменяется и становится равной

$$V_1(\mathbf{x}) + \Delta V_1(\mathbf{x}) = \sum_\mathbf{N} V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N}-\mathbf{Z}_\mathbf{N}), \qquad (6.205)$$

где мы предположили, что каждый атом в кристалле является жестким, т. е. при смещении атома создаваемый им потенциал V_0 просто смещается на величину $\mathbf{Z}_\mathbf{N}$ (на самом деле не все электронные оболочки, окружающие ядро, сдвигаются одинаково, так что потенциал не только смещается, но и меняет свою форму; мы будем, однако, пренебрегать этим обстоятельством). [2] Потенциал $V_1(\mathbf{x})$ уже был учтен в $H_{\text{эл}}$. Записывая

$$V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N}-\mathbf{Z}_\mathbf{N}) \approx V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N}) - \mathbf{Z}_\mathbf{N}\cdot\nabla V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N}),$$

получаем для энергии взаимодействия (т. е. для дополнительной энергии системы, возникающей при смещении решетки)

$$\Delta V_1(\mathbf{x}) = -\sum_\mathbf{N} \mathbf{Z}_\mathbf{N}\cdot\nabla V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N}). \qquad (6.206)$$

Для многоэлектронной системы гамильтониан взаимодействия имеет вид

$$H_{\text{вз}} = \int d^3\mathbf{x}\, \Delta V_1(\mathbf{x})\, a^+(\mathbf{x})\, a(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} a_\alpha^+ a_\beta, \qquad (6.207)$$

---

[1] Заметим, что оператор $A^+(\mathbf{k}, a)$ (а также и состояние, которое он порождает) имеет размерность (длина)$^{3/2}$, как и соответствующие операторы других частиц в импульсном представлении.

[2] Учет влияния этих эффектов на электрон-фононное взаимодействие см. в [1], гл. V. — *Прим. ред.*

где

$$V_{\alpha\beta} = \int d^3\mathbf{x}\varphi_\alpha^*(\mathbf{x})\,\Delta V_1(\mathbf{x})\,\varphi_\beta(\mathbf{x}) = \\ = -\sum_{\mathbf{N}} Z_{\mathbf{N}} \cdot \int d^3\mathbf{x}\,\varphi_\alpha^*(\mathbf{x})\,\nabla V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N})\,\varphi_\beta(\mathbf{x}). \quad (6.208)$$

Однако теперь $V_{\alpha\beta}$ является также оператором по отношению к фононным состояниям, поскольку $Z_{\mathbf{N}}$ — оператор. Пользуясь разложением (6.202), получаем

$$V_{\alpha\beta} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a [C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, a)\,A^+(\mathbf{k}, a) + C^*_{\beta\alpha}(\mathbf{k}, a)\,A(\mathbf{k}, a)], \quad (6.209)$$

где

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, a) = -\sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\mathbf{k}, a)}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}, a} \cdot \sum_N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \int d^3\mathbf{x}\,\varphi_\alpha^*(\mathbf{x}) \times \\ \times \nabla V_0(\mathbf{x}-\mathbf{N})\,\varphi_\beta(\mathbf{x}). \quad (6.210)$$

Следовательно,

$$H_{\text{вз}} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sum_{\alpha,\,\beta} [C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, a)\,A^+(\mathbf{k}, a) + \\ + C^*_{\beta\alpha}(\mathbf{k}, a)\,A(\mathbf{k}, a)]\,a_\alpha^+ a_\beta. \quad (6.211)$$

Полный гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_{\text{эл}} + H_{\text{осн}} + H_{\text{вз}}. \quad (6.212)$$

Замечание. Состояния нашей системы записываются в виде

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_n; \mathbf{k}_1, a_1, \ldots, \mathbf{k}_m, a_m\rangle$$

(n электронов и m фононов) или, если воспользоваться дырочным представлением,

$$|\alpha_1, \ldots, \alpha_m; \beta_1, \ldots, \beta_n; \mathbf{k}_1, a_1, \ldots, \mathbf{k}_p, a_p\rangle$$

(n электронов, m дырок и p фононов). Результат действия оператора $A^+(\mathbf{k}, a)$ на такое состояние можно представить в виде

$$A^+(\mathbf{k}, a)|\text{электроны, дырки, } \mathbf{k}_1, a_1, \ldots\rangle = |\mathbf{k}, a, \text{ электроны, дырки, } \mathbf{k}_1, a_1, \ldots\rangle.$$

Последнее состояние в свою очередь может быть записано в виде

$$|\text{электроны, дырки, } \mathbf{k}, a, \mathbf{k}_1, a_1, \ldots\rangle.$$

Из этого определения следует, что все фононные операторы коммутируют со всеми операторами электронов (и дырок). (В общем случае обычно говорят, что операторы рождения и уничтожения различных типов частиц коммутируют между собой, если только обе частицы не представляют собой фермионы. В последнем случае удобно считать, что операторы их антикоммутируют; тогда эти правила оказываются согласованными, если

принять, что все ферми-частицы являются различными состояниями одной частицы, как это делают для протона и нейтрона.)

Если мы запишем (6.211) через операторы электронов и дырок, то получим в 4 раза более длинное выражение, содержащее члены следующего вида:

$$A^+a^+a, \quad A^+a^+b^+, \quad A^+ba, \quad A^+bb^+,$$
$$Aa^+a, \quad Aa^+b^+, \quad Aba, \quad Abb^+.$$

Эти члены описывают переход электрона или дырки из одного состояния в другое или рождение (или уничтожение) пары электрон-дырка. В каждом процессе происходит излучение или поглощение фонона.

В предшествующем изложении предполагалось, что на элементарную ячейку кристалла приходится только по одному атому. Однако формулы сохраняют свой вид и в случае, когда на элементарную ячейку приходится большее число (скажем, A) атомов; единственное изменение окончательного результата состоит в увеличении числа фононных мод для каждого состояния $\mathbf{k}$ (a пробегает значения от 1 до $3A$). Задача может стать более простой, если окажется, что некоторые фононные моды не связаны с электронами, т. е. что они не влияют на потенциал, действующий на электроны; эти моды не зависят от других, и их можно не рассматривать. Такой случай реализуется в проблеме полярона (гл. 8), где для каждого $\mathbf{k}$ вклад дает только одна фононная мода.

§ 11
Электрон-фотонное взаимодействие

Предположим, что на кристалл, рассмотренный в § 10, падает свет. Какой вид будет теперь иметь гамильтониан этой системы? К гамильтониану H, записанному в § 10, мы должны добавить член H_γ, соответствующий свободному электромагнитному полю (индекс γ относится к фотонам), и член $H_{e\gamma}$, описывающий взаимодействие между электронами и фотонами.

Для свободного электромагнитного поля плотность лагранжиана в классическом случае равна

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{E}^2 - c^2\mathbf{B}^2) = \frac{1}{2}[\dot{\mathbf{A}}^2 - c^2(\nabla \times \mathbf{A})^2] =$$
$$= \frac{1}{2}\left[\dot{\mathbf{A}}^2 - c^2 \sum_{i,j=1}^{3} (\nabla_i A_j \nabla_i A_j - \nabla_i A_j \nabla_j A_i)\right], \qquad (6.213)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ удовлетворяет дополнительным условиям[1]

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \tag{6.214}$$

Уравнения движения, получающиеся при помощи этого лагранжиана, имеют вид

$$c^2 [\nabla^2 \mathbf{A} - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A})] - \ddot{\mathbf{A}} = c^2 \left[\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right] \mathbf{A} = 0. \tag{6.215}$$

Выполняя процедуру квантования, описанную в § 6 этой главы, получаем $\omega(\mathbf{k}) = c|\mathbf{k}| = ck$ и

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2ck}} [C(\mathbf{k}, r) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + C^+(\mathbf{k}, r) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}] \mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}. \tag{6.216}$$

Здесь $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}$ $(r = 1, 2)$ — два единичных вектора, перпендикулярных друг другу и вектору $\mathbf{k}$, и $C^+(\mathbf{k}, r)$ — оператор рождения фотона с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и поляризацией $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, r}$:

$$[C(\mathbf{k}, r), C^+(\mathbf{k}', r')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{r, r'}. \tag{6.217}$$

Гамильтониан электромагнитного поля имеет вид

$$H_\gamma = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} \hbar ck\, C^+(\mathbf{k}, r) C(\mathbf{k}, r). \tag{6.218}$$

Чтобы найти электрон-фотонное взаимодействие, заменим оператор[2] $\mathbf{P}$ на $\mathbf{P} + e\mathbf{A}(\mathbf{x})$ (заряд электрона равен $-e$) в одночастичном гамильтониане

$$H_{эл}^{(1)} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V_1,$$

так что получим

$$H_{эл}^{(1)} + H_{e\gamma}^{(1)} = \frac{(\mathbf{P} + e\mathbf{A})^2}{2m} + V_1 = H_{эл}^{(1)} + \frac{e}{2m}(\mathbf{P}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}) + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2. \tag{6.219}$$

Записывая

$$\mathbf{A}(\mathbf{X}) = \int d^3\mathbf{x}\, \mathbf{A}(\mathbf{x}) |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|, \tag{6.219'}$$

получаем

$$H_{e\gamma}^{(1)} = -\int d^3\mathbf{x}\, \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{2m} \int d^3\mathbf{x}\, \mathbf{A}^2(\mathbf{x}) |\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}|, \tag{6.220}$$

---

[1] Предполагается, что скалярный потенциал равен нулю. Мы пользуемся рационализированной системой единиц, но полагаем $\varepsilon_0 = 1$. Следовательно, в нашей системе единиц $e^2/4\pi\hbar c \approx 1/137$ и $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho$, $\nabla \times \mathbf{B} = (1/c^2)(\mathbf{j} + \partial\mathbf{E}/\partial t)$ и т. д.

[2] $\mathbf{P}$ и $\mathbf{X}$ — операторы координаты и импульса электрона, а оператор $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ действует на фотонные состояния, так что $\mathbf{A}(\mathbf{X})$ [см. (6.219')] действует одновременно на фотонные и электронные состояния.

где

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x}) = -\frac{e}{2m}(\mathbf{P}\,|\,\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}\,|+|\,\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}\,|\,\mathbf{P}) = \\ = -\frac{e\hbar}{2m}\,i\,[(\nabla\,|\,\mathbf{x}\rangle)\langle\mathbf{x}\,|-|\,\mathbf{x}\rangle(\nabla\langle\mathbf{x}\,|)]. \qquad (6.221)$$

Заметим, что оператор $\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x})$ равен заряду $-e$, умноженному на оператор плотности потока вероятности. Среднее значение его в некотором одноэлектронном состоянии $|\psi\rangle$ равно

$$\langle\psi\,|\,\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{x})\,|\,\psi\rangle = -\frac{e\hbar}{2m}\,i\,[\psi(\mathbf{x})\,\nabla\psi^*(\mathbf{x}) - \psi^*(\mathbf{x})\,\nabla\psi(\mathbf{x})].$$

Рассматривая выражение (6.220), находим, что гамильтониан взаимодействия фотонов с системой произвольного числа электронов имеет вид

$$H_{e\gamma} = -\int d^3\mathbf{x}\,\mathbf{A}(\mathbf{x})\cdot\mathbf{j}(\mathbf{x}) + \frac{e^2}{2m}\int d^3\mathbf{x}\,\mathbf{A}^2(\mathbf{x})\,a^+(\mathbf{x})\,a(\mathbf{x}), \quad (6.222)$$

где

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -\frac{e\hbar}{2m}\,i\,[\nabla a^+(\mathbf{x})\,a(\mathbf{x}) - a^+(\mathbf{x})\,\nabla a(\mathbf{x})] \qquad (6.223)$$

— оператор плотности электрического тока.

В выражении (6.222) величина $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ сама является оператором для каждого $\mathbf{x}$, определенным выражением (6.216). Если подставить (6.216) в (6.222) и выразить также $a^+(\mathbf{x})$ через операторы a^+_α, согласно (6.195), то мы получим выражение, содержащее члены вида

$$C^+(\mathbf{k},\,r)\,a^+_\alpha a_\beta, \quad C(\mathbf{k},\,r)\,a^+_\alpha a_\beta, \quad C(\mathbf{k},\,r)\,C(\mathbf{k}',\,r')\,a^+_\alpha a_\beta, \\ C(\mathbf{k},\,r)\,C^+(\mathbf{k}',\,r')\,a^+_\alpha a_\beta$$

и т. д., которые можно интерпретировать таким же образом, как и соответствующие члены в электрон-фононном взаимодействии.

Оператор электрического тока (6.223) можно записать в импульсном представлении

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = -e\int\frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3}\int\frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{\mathbf{p}'+\mathbf{p}}{2m}\,a^+(\mathbf{p}')\,a(\mathbf{p})\,e^{-i(\mathbf{p}'-\mathbf{p})\cdot\mathbf{x}/\hbar}, \quad (6.224)$$

Это выражение понадобится нам в следующем параграфе.

§ 12
Фейнмановские диаграммы

Графический метод, основанный на использовании, как теперь принято называть, „фейнмановских диаграмм", оказался очень полезным при отыскании решений по теории возмущений для сложных гамильтонианов. Эти диаграммы осуществляют своего рода „бухгалтерский учет" всех членов теории возмущений; кроме того, они позволяют вычислить величину вклада каждого члена. (Диаграммный метод наиболее эффективен в релятивистском случае, который мы здесь не рассматриваем.) Чтобы показать, как работает этот метод, рассмотрим гамильтониан для отдельного электрона, взаимодействующего с электромагнитным полем:

$$H = H_0 + H_{\text{вз}},$$

где

$$H_0 = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+(\mathbf{p})\, a(\mathbf{p}) + \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} ck \mathbf{A}^+(\mathbf{k},\ r)\, \mathbf{A}(\mathbf{k},\ r) \qquad (6.225)$$

и

$$H_{\text{вз}} = -\int d^3\mathbf{x}\, \mathbf{j}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x}\, \frac{e^2}{2m} a^+(\mathbf{x})\, a(\mathbf{x})\, (\mathbf{A}(\mathbf{x}))^2. \qquad (6.226)$$

Здесь мы обозначили оператор рождения фотона через $A^+(\mathbf{k},\ r)$ вместо $C^+(\mathbf{k},\ r)$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^{2} \sqrt{\frac{1}{2ck}}\ [A(\mathbf{k},\ \mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + A^+(\mathbf{k},\ r)\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}]\, \mathbf{e}_{\mathbf{k},\, r}. \qquad (6.227)$$

Оператор тока $\mathbf{j}(\mathbf{x})$ определяется выражениями (6.223) и (6.224). В этом параграфе принята система единиц, в которой $\hbar = 1$.

Состояния, которые будут рассматриваться, имеют вид

$$|\mathbf{p};\ \mathbf{k}_1,\ r_1;\ \ldots;\ \mathbf{k}_n,\ r_n\rangle \qquad (6.228)$$

(один электрон и n фотонов).

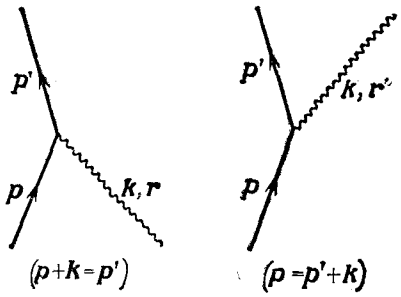
Согласно обычным методам квантовой механики, амплитуда перехода M_{fi} из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ может быть выражена через гамильтониан взаимодействия (с точностью до членов второго порядка) следующим образом:

$$(2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i)\, M_{fi} = \langle f|H|i\rangle + \sum_n \frac{\langle f|H|n\rangle \langle n|H|i\rangle}{E_i - E_n + i\varepsilon} + O(H^3). \qquad (6.229)$$

Сечение рассеяния и скорость перехода пропорциональны квадрату абсолютного значения амплитуды:

$$\text{Скорость перехода} = \sum_f |M_{fi}|^2 (2\pi)^4 \delta^3 (\mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i)\, \delta (E_f - E_i).$$

При практических расчетах обычно состояния $|i\rangle$ и $|f\rangle$ выбираются в виде (6.228), т. е. как состояния частиц с определен-



ФИГ. 6.2.

Диаграммы Фейнмана для оператора H_1.

ным импульсом. Поэтому удобно выразить $H_{вз}$ через операторы $A(k, r)$, подставляя (6.227) в выражение (6.226), и использовать представление (6.224) для оператора $\mathbf{j}(\mathbf{x})$:

$$H_{вз} = H_1 + H_2, \tag{6.230}$$

где

$$H_1 = \int \frac{d^3\mathbf{p}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_r e \frac{\mathbf{p}' + \mathbf{p}}{2m} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}, r} \frac{1}{\sqrt{2ck}} \times$$
$$\times [(2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}' - \mathbf{p} - \mathbf{k})\, a^+ (\mathbf{p}')\, a (\mathbf{p})\, A (\mathbf{k}, r) +$$
$$+ (2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}' + \mathbf{k} - \mathbf{p})\, a^+ (\mathbf{p}')\, a (\mathbf{p})\, A^+ (\mathbf{k}, r)] \tag{6.231}$$

и

$$H_2 = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{r', r} \frac{e^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2ck'}} \frac{1}{\sqrt{2ck}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}', r'} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}, r} \times$$
$$\times [(2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}' - \mathbf{p} - \mathbf{k}' - \mathbf{k})\, a^+ (\mathbf{p}')\, a (\mathbf{p})\, A (\mathbf{k}', r')\, A (\mathbf{k}, r) +$$
$$+ (2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}' + \mathbf{k}' - \mathbf{p} - \mathbf{k})\, a^+ (\mathbf{p}')\, a (\mathbf{p})\, A^+ (\mathbf{k}', r')\, A (\mathbf{k}, r) +$$
$$+ (2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}' + \mathbf{k} - \mathbf{p} - \mathbf{k}')\, a^+ (\mathbf{p}')\, a (\mathbf{p})\, A (\mathbf{k}', r')\, A^+ (\mathbf{k}, r) +$$
$$+ (2\pi)^3 \delta^3 (\mathbf{p}' + \mathbf{k}' + \mathbf{k} - \mathbf{p})\, a^+ (\mathbf{p}')\, a (\mathbf{p})\, A^+ (\mathbf{k}', r')\, A^+ (\mathbf{k}, r)]. \tag{6.232}$$

Заметим, что полный импульс при рассеянии сохраняется.

Каждый член в выражениях (6.231) и (6.232) изображается диаграммой, в которой прямая линия обозначает электрон, а волнистая линия — фотон. Диаграммы для оператора H_1 показаны на фиг. 6.2, *а* и *б*, амплитуда процесса, изображенного

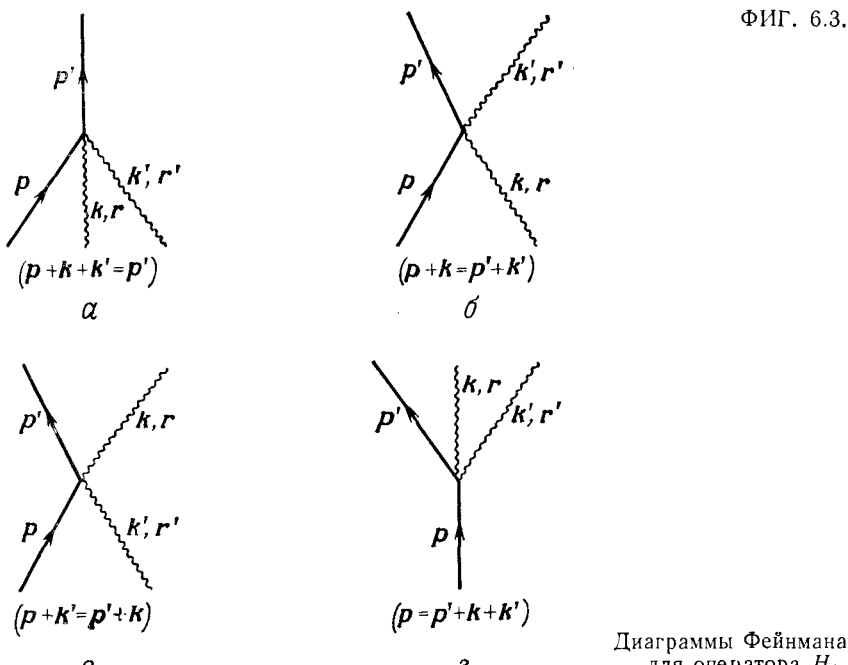
на каждой из них, равна

$$e\frac{\mathbf{p}'+\mathbf{p}}{2m}\cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},\,\mathbf{r}}\frac{1}{\sqrt{2ck}}.$$

Диаграммы для оператора H_2 показаны на фиг. 6.3, *а*—*г*; амплитуда для каждой из них составляет

$$\frac{e^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{2ck'}}\frac{1}{\sqrt{2ck}}\mathbf{e}_{\mathbf{k}'\mathbf{r}'}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k},\,\mathbf{r}}.$$

Отметим, что диаграммы на фиг. 6.3, *б* и *в* соответствуют одному и тому же процессу. Действительно, после интегрирования по импульсам второй и третий члены в (6.232) оказываются равными[1]; поэтому для любого процесса, содержащего эти члены,



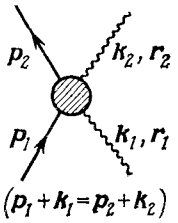
ФИГ. 6.3.

Диаграммы Фейнмана для оператора H_2.

необходимо вычислить только вклад диаграммы, изображенной, скажем, на фиг. 6.3, *б*, и полученный результат умножить на два.

[1] Мы пренебрегаем бесконечной собственной энергией электрона, которая появляется при перестановке операторов A и A^+ в третьем члене (6.232).

Предположим теперь, что нам необходимо вычислить амплитуду для определенного процесса, например для комптоновского рассеяния. Весь процесс показан на фиг. 6.4. Чтобы найти амплитуду, нарисуем все диаграммы, имеющие такие же входящие и выходящие линии, как и на фиг. 6.4, пользуясь при



ФИГ. 6.4.

Диаграммы Фейнмана для комптоновского рассеяния.

этом диаграммами на фиг. 6.2 и 6.3. Таким образом, мы получим три диаграммы, изображенные на фиг. 6.5, *а*—*в*. Вклады диаграмм на фиг. 6,5, *а* и *в* соответствуют члену второго порядка в (6.229), где в промежуточном состоянии $|n\rangle$ находится один электрон и $H = H_1 + O(e^2)$. (Пересечение фотонных линий на фиг. 6.5, *б* не играет роли.) Используя (6.229) и (6.231) и опуская множитель $(2\pi)^3\delta^3(\mathbf{p}_2+\mathbf{k}_2-\mathbf{p}_1-\mathbf{k}_1)$ для этих вкладов в амплитуду, получаем

$$M^{(а)} = \frac{\left(\frac{e}{\sqrt{ck_2}}\,\frac{\mathbf{p}_2+\mathbf{p}_1+\mathbf{k}_1}{2m}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}_2,\,r_2}\right)\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_1}}\,\frac{\mathbf{p}_1+\mathbf{k}_1+\mathbf{p}_1}{2m}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}_1,\,r_1}\right)}{\frac{p_1^2}{2m}+ck_1-\frac{(\mathbf{p}_1+\mathbf{k}_1)^2}{2m}} \qquad (6.233)$$

и

$$M^{(б)} = \frac{\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_1}}\,\frac{\mathbf{p}_2+\mathbf{p}_1-\mathbf{k}_2}{2m}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}_1,\,r_1}\right)\left(\frac{e}{\sqrt{2ck_2}}\,\frac{\mathbf{p}_1-\mathbf{k}_2+\mathbf{p}_1}{2m}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}_2,\,r_2}\right)}{\frac{p_1^2}{2m}+ck_1-\frac{(\mathbf{p}_1-\mathbf{k}_2)^2}{2m}}. \qquad (6.234)$$

Каждому из двух множителей в числителе можно сопоставить вершину, а знаменателю—функцию „распространения“ (или „пропагатор“) электрона в промежуточном состоянии.

Фиг. 6.5, *в* соответствует членам первого порядка в (6.229), из которых вклад дает только H_2. Учитывая множитель 2, соответствующий двум возможным способам реализации этого процесса в (6.232), получаем

$$M^{(в)} = 2\cdot\frac{e^2}{2m}\,\frac{1}{\sqrt{2ck_2}\,\sqrt{2ck_1}}\,\mathbf{e}_{\mathbf{k}_2,\,r_2}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}_1,\,r_1}. \qquad (6.235)$$

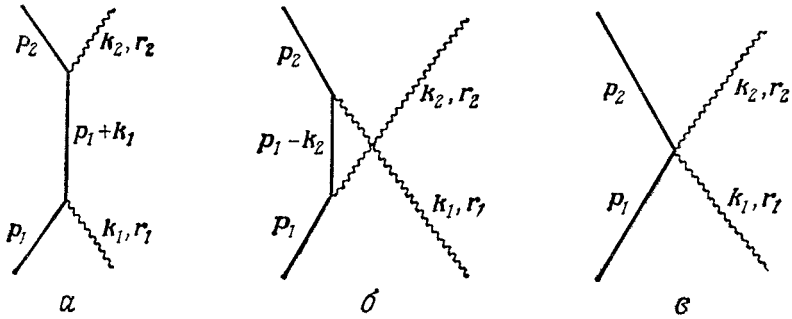
Полная амплитуда процесса комптоновского рассеяния равна

$$M = M^{(а)} + M^{(б)} + M^{(в)} + O(e^4). \tag{6.236}$$

В выражениях (6.233) и (6.234)

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{k}_1 = \mathbf{p}_2 + \mathbf{k}_2 \quad \text{и} \quad \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_1, r_1} = \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_2, r_2} = 0.$$

Поэтому если исходный электрон покоится ($\mathbf{p}_1 = 0$), то обе амплитуды $M^{(а)}$ и $M^{(б)}$ равны нулю.



ФИГ. 6.5.
Диаграммы Фейнмана с теми же самыми входящими и выходящими линиями, как и на фиг. 6.4.

Полученные результаты справедливы для фотонов низких энергий ($ck_1 \ll mc^2$). Для высоких энергий необходимо было бы пользоваться релятивистской теорией, а также учитывать наличие спина у электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1.* *Займан Дж.*, Электроны и фононы, ИЛ, 1962, гл. 5.
2.* *Швебер С.*, Введение в релятивистскую квантовую теорию поля, ИЛ, 1963.

7
Спиновые волны

§ 1
Спин-спиновое взаимодействие

В этом параграфе мы рассмотрим взаимодействие, которое приводит к связи спинов двух частиц и имеет вид

$$H \sim \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \tag{7.1}$$

В последующих параграфах мы выясним, что происходит при учете этого взаимодействия в решетке, содержащей большое число спинов.

Взаимодействие вида (7.1) может быть обусловлено прежде всего магнитным взаимодействием двух магнитных диполей. Взаимодействие между двумя магнитными диполями $\boldsymbol{\mu}_1$ и $\boldsymbol{\mu}_2$, расположенными на расстоянии $\mathbf{r}$, имеет вид

$$H = \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3\frac{(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}\right] - \frac{8\pi}{3}\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mu_2 \delta^3(\mathbf{r}) = H' + H'', \tag{7.2}$$

где H' — член в квадратных скобках. [Член H'', содержащий $\delta^3(\mathbf{r})$, обусловлен тем членом в выражении для магнитного поля диполя, который возникает при вычислении $\nabla \times ((\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r})/r^3)$.]

Предположим, что имеются две частицы, вращающиеся вокруг друг друга (как в атоме), и рассмотрим матричный элемент H между двумя состояниями с орбитальными моментами l и l'. Если рассматривать член H' как функцию направления (θ, φ) вектора $\mathbf{r}$, то он является комбинацией сферических гармоник второго порядка, и поэтому его матричный элемент отличен от нуля только для $|l-2| \leqslant l' \leqslant l+2$. В частности, расщепление первого порядка для S-состояния ($l = l' = 0$) равно нулю. (Это замечание эквивалентно утверждению, что S-состояния сферически симметричны, и значение H', усредненное по всем направлениям, равно нулю.) Однако член H'' дает вклад только для S-состояний, поскольку только для них волновые функции не равны

нулю при $\mathbf{r}=0$ (волновая функция состояния с орбитальным моментом l вблизи начала координат пропорциональна r^l). Таким образом, для S-состояний взаимодействие пропорционально произведению $\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2$, которое пропорционально $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, так как для частицы с массой m_i, зарядом q_i и g-фактором g_i

$$\boldsymbol{\mu}_i = g_i \frac{q_i}{2m_i c} S_i \tag{7.3}$$

соотношение (7.3) фактически является определением g_i].

Кроме прямого магнитного взаимодействия, член вида (7.1) может появиться и за счет взаимодействия, явно не зависящего от спина, при учете принципа Паули. В качестве примера рассмотрим молекулу водорода; будем считать, что ядра ее закреплены, и пренебрегать спинами ядер. Состояние двух электронов может быть задано их координатами $\mathbf{x}_1$ и $\mathbf{x}_2$ и значениями компонент их спинов $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$. Если ψ_a и ψ_b являются собственными функциями оператора энергии каждого электрона, а соответствующие энергии равны E_a и E_b, то состояние двух электронов без учета их взаимодействия

$$\psi_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_a(\mathbf{x}_1)\,\psi_b(\mathbf{x}_2) \tag{7.4}$$

будет иметь энергию $E_a + E_b$. При этом состояние $\psi_{ba}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_b(\mathbf{x}_1)\,\psi_a(\mathbf{x}_2)$ имеет ту же самую энергию.

Если мы добавим взаимодействие между электронами $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = V(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$, не зависящее от спинов, то состояние двух электронов будет описываться собственными функциями вида

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ab} + \psi_{ba}), \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{ab} - \psi_{ba}), \end{aligned} \tag{7.5}$$

которым соответствуют следующие значения энергии:

$$\begin{aligned} E_S &= E_a + E_b + I - J, \\ E_A &= E_a + E_b + I + J. \end{aligned} \tag{7.6}$$

Здесь

$$\begin{aligned} I &= \int \psi^*_{ab} V \psi_{ab}\, d^3\mathbf{x}_1\, d^3\mathbf{x}_2 = \int \psi^*_{ba} V \psi_{ba}\, d^3\mathbf{x}_1\, d^3\mathbf{x}_2, \\ J &= -\int \psi^*_{ab} V \psi_{ba}\, d^3\mathbf{x}_1\, d^3\mathbf{x}_2 = -\int \psi^*_{ba} V \psi_{ab}\, d^3\mathbf{x}_1\, d^3\mathbf{x}_2. \end{aligned} \tag{7.7}$$

Как отражено в обозначениях, функция ψ_S симметрична, а функция ψ_A антисимметрична относительно перестановки $\mathbf{x}_1$ и $\mathbf{x}_2$.

До сих пор мы не учитывали спины электронов и не принимали во внимание принцип Паули. Мы должны умножить наши пространственные волновые функции на спиноры, которые

описывают возможные состояния спинов электронов, причем полная волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к одновременной перестановке координат и спинов. Учтем теперь, что для двух частиц со спинами $^1/_2$ полный спин симметричного спинового состояния равен единице, а антисимметричного состояния — нулю (см. § 2). Следовательно, полные волновые функции имеют вид

$$\tilde{\psi}_S = \psi_S \chi^{(0)}, \qquad \tilde{\psi}_A = \psi_A \chi^{(1)}, \tag{7.8}$$

где $\chi^{(S)}$ — некоторое спиновое состояние двух электронов с полным спином s. (Заметим, что индексы S и A по-прежнему относятся только к пространственной симметрии.) Другими словами, собственные состояния оператора энергии являются также собственными состояниями оператора полного спина электронов. Поэтому мы можем записать энергию с помощью оператора спина следующим образом. Если S — оператор полного спина, то $\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}$ имеет собственные значения $S(S+1)=0$ и 2. Энергия состояния с полным спином S может быть записана в виде

$$E = E_S + (E_A - E_S)\frac{S(S+1)}{2}, \tag{7.9}$$

так как она равна E_S при $S=0$ и E_A при $S=1$. Следовательно, гамильтониан взаимодействия для системы двух электронов может быть записан в виде

$$H = E_S + (E_A - E_S)\frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}}{2}. \tag{7.10}$$

Далее,

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{S} = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)\cdot(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) = \frac{3}{2} + 2(\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2), \tag{7.11}$$

поскольку

$$\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_i = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{4}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} H &= E_S + (E_A - E_S)\left(\frac{3}{4} + \mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2\right) = \\ &= \frac{1}{4}(E_S + 3E_A) + (E_A - E_S)\,\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 = \\ &= E_a + E_b + I + \frac{1}{2}J + 2J\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2. \end{aligned} \tag{7.12}$$

Другими словами, расщепление энергетических уровней описывается оператором

$$\Delta H = 2J\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2, \tag{7.13}$$

который имеет вид (7.1). Таким образом, мы взяли не зависящее от спина взаимодействие (например, кулоновское взаимо-

действие) и преобразовали его так, что оно приняло вид спин-спинового взаимодействия. Отметим, что расщепление пропорционально величине „обменного интеграла" J (7.7), которая зависит от того, насколько сильно перекрываются волновые функции $\psi_a(\mathbf{x})$ и $\psi_b(\mathbf{x})$. Заметим также, что при выводе формулы (7.12) существенное значение имеет тот факт, что спины электронов равны $^1/_2$; для спинов большей величины мы получили бы полином по $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, если бы провели подобные расчеты.

Взаимодействие вида (7.13), определяемое обменным интегралом, оказывается значительно более сильным по сравнению с обычным магнитным дипольным взаимодействием.

§ 2
Алгебра спиновых операторов Паули

При изучении частицы со спином $^1/_2$ обычно используются (благодаря их удобству) спиновые матрицы Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{7.14}$$

Тогда спин

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}, \tag{7.15}$$

где

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{e}_x + \sigma_y \mathbf{e}_y + \sigma_z \mathbf{e}_z \tag{7.16}$$

и где принято, что $\hbar = 1$ (в обычных единицах $\mathbf{S} = \hbar\boldsymbol{\sigma}/2$). В представлении (7.14) подразумевается, что мы пользуемся базисом состояний, в котором z-компонента спина диагональна. Состояния

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{7.17}$$

являются соответственно состояниями со спином вверх ($S_z = {}^1/_2$) и спином вниз ($S_z = -{}^1/_2$). Из (7.14) получаем

$$\begin{aligned} &\sigma_x|\alpha\rangle = |\beta\rangle, \quad \sigma_y|\alpha\rangle = i|\beta\rangle, \quad \sigma_z|\alpha\rangle = |\alpha\rangle, \\ &\sigma_x|\beta\rangle = |\alpha\rangle, \quad \sigma_y|\beta\rangle = -i|\alpha\rangle, \quad \sigma_z|\beta\rangle = -|\beta\rangle. \end{aligned} \tag{7.18}$$

Алгебра σ-матриц определяется следующими соотношениями:

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \tag{7.19}$$

(другие соотношения получаются при циклической перестановке x, y, z),

$$\sigma_x\sigma_x = \sigma_y\sigma_y = \sigma_z\sigma_z = 1. \tag{7.20}$$

Иначе соотношения (7.19) и (7.20) можно записать в следующей изящной форме:

$$(\mathbf{a}\cdot\boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} + i\mathbf{a}\times\mathbf{b}\cdot\boldsymbol{\sigma}, \tag{7.21}$$

где a_i и b_i суть c-числа (или другие операторы при условии, что они коммутируют с $\boldsymbol{\sigma}$).

Рассмотрим теперь систему из двух частиц со спином $^1/_2$ (пренебрегая пространственными и другими степенями свободы). В качестве базиса состояний мы можем выбрать функции

$$|\alpha\alpha\rangle, \quad |\alpha\beta\rangle, \quad |\beta\alpha\rangle, \quad |\beta\beta\rangle, \tag{7.22}$$

где, например, $|\alpha\beta\rangle$ представляет собой состояние, в котором у первой частицы спин направлен вверх, а у второй — вниз. Введем теперь оператор $\boldsymbol{\sigma}_1$, действующий на первый спин, и $\boldsymbol{\sigma}_2$, действующий на второй спин. Например,

$$\sigma_{1y}|\alpha\alpha\rangle = i|\beta\alpha\rangle,$$
$$\sigma_{2y}|\alpha\alpha\rangle = i|\alpha\beta\rangle.$$

Заметим, что $\sigma_{1i}\sigma_{2j} = \sigma_{2j}\sigma_{1i}$, так что можно сказать, что операторы, относящиеся к различным частицам, коммутируют между собой.

Ранее мы рассмотрели оператор $\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 = \boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2/4$ (который будем обсуждать и в следующем параграфе). Путем прямых расчетов получаем

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2|\alpha\alpha\rangle = |\alpha\alpha\rangle,\\
&\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2|\alpha\beta\rangle = 2|\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\rangle,\\
&\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2|\beta\alpha\rangle = 2|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle,\\
&\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2|\beta\beta\rangle = |\beta\beta\rangle.
\end{aligned} \tag{7.23}$$

Записывая $|\alpha\alpha\rangle = 2|\alpha\alpha\rangle - |\alpha\alpha\rangle$ и подобным же образом $|\beta\beta\rangle$, сразу приходим к полезному соотношению

$$\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2 = 2p^{1,2} - 1, \tag{7.24}$$

где $p^{1,2}$ — оператор, который обменивает спины частиц, т. е.

$$p^{1,2}|\alpha\alpha\rangle = |\alpha\alpha\rangle, \qquad p^{1,2}|\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\rangle$$

и т. д.

Все симметричные состояния

$$|1,\ 1\rangle = |\alpha,\ \alpha\rangle, \quad |1,\ 0\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |1,\ -1\rangle = |\beta\beta\rangle \tag{7.25}$$

удовлетворяют равенству $p^{1,2}|1,\ m\rangle = |1,\ m\rangle$, и, следовательно, $\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2|1,\ m\rangle = |1,\ m\rangle$ $(m = 1,\ 0,\ -1)$. Антисимметричное состояние

$$|0,\ 0\rangle = \frac{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}} \tag{7.26}$$

удовлетворяет равенству $p^{1,2}|0,0\rangle = -|0,0\rangle$, и, следовательно, $\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2|0,0\rangle = -3|0,0\rangle$. Таким образом, собственные значения оператора $\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2$ равны 1 и -3. Далее, для полного спина имеем

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_2, \tag{7.27}$$

и квадрат его равен

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{S} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2. \tag{7.28}$$

Следовательно,

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}|1,m\rangle = 2|1,m\rangle, \qquad \mathbf{S}\cdot\mathbf{S}|0,0\rangle = 0,$$

так что состояние $|1,m\rangle$ имеет спин 1, а состояние $|0,0\rangle$ — спин 0, как это и отражено в принятых нами обозначениях. Тот факт, что симметричные состояния имеют спин 1, а антисимметричные состояния — спин 0, непосредственно следует также из соотношения

$$\mathbf{S}\cdot\mathbf{S} = p^{1,2} + 1, \tag{7.29}$$

которое можно вывести из (7.27) и (7.28).

§ 3
Спиновые волны в решетке

Рассмотрим решетку, в каждой i-й ячейке которой находится спин $\boldsymbol{\sigma}_i$. Взаимодействие между спинами носит обменный характер, так что гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_{ij} A_{i,j}\boldsymbol{\sigma}_i\cdot\boldsymbol{\sigma}_j. \tag{7.30}$$

Будем считать решетку кубической и каждый узел решетки определим с помощью вектора $\mathbf{N} = a(n_x\mathbf{e}_x + n_y\mathbf{e}_y + n_z\mathbf{e}_z)$, где a — постоянная решетки, а n_i — целые числа. Тогда

$$H = \sum_{\mathbf{N},\mathbf{N}'} A_{\mathbf{N},\mathbf{N}'}\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}'}. \tag{7.31}$$

Очевидно, что взаимодействие зависит лишь от расстояния между спинами $\mathbf{N}-\mathbf{N}' = \mathbf{M}$; если дополнительно предположить, что существенную роль играет только взаимодействие ближайших соседей, то гамильтониан запишется следующим образом:

$$H = \sum_{\mathbf{N}} A_1(\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}+a\mathbf{e}_x} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}+a\mathbf{e}_y} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{N}+a\mathbf{e}_z}). \tag{7.32}$$

Может оказаться, что существенно и взаимодействие следующих соседей. Оно может играть даже более важную роль, чем взаимо-

действие ближайших соседей, но и в этом случае задача решается тем же способом, какой мы используем для нашей модели.

Рассмотрим теперь гамильтониан (7.32) в одномерном случае. Обобщение на трехмерный случай не представляет труда. Будем изучать ферромагнитный случай, когда $A_1 < 0$. Граничными эффектами можно пренебречь, предполагая, что система спинов имеет вид замкнутой петли, т. е. для решетки из N узлов $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Таким образом, гамильтониан примет вид

$$H = -A\sum_n \boldsymbol{\sigma}_n \cdot \boldsymbol{\sigma}_{n+1}, \tag{7.33}$$

где $A = -A_1$. Знак минус перед A указан для того, чтобы подчеркнуть, что в случае ферромагнетиков $-A < 0$. В этом случае минимум энергии достигается при параллельной ориентации всех спинов. Те редкие случаи, когда $-A > 0$, обусловлены двойным обменом. Напомним, что мы пользовались обозначением α для спина, направленного вверх, и β для спина, направленного вниз, и ввели спиновый обменный оператор $p^{1,2} = \frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)$, который удовлетворяет уравнениям

$$\begin{aligned} p^{1,2}|\alpha\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\rangle, \\ p^{1,2}|\beta\beta\rangle &= |\beta\beta\rangle, \\ p^{1,2}|\alpha\beta\rangle &= |\beta\alpha\rangle, \\ p^{1,2}|\beta\alpha\rangle &= |\alpha\beta\rangle. \end{aligned} \tag{7.34}$$

Тогда

$$H = -A\sum_{n=1}^{N}(2p^{n,n+1} - 1) = NA - 2A\sum_{n=1}^{N} p^{n,n+1}. \tag{7.35}$$

Чтобы решить уравнение Шредингера с этим гамильтонианом, необходимо определить собственные состояния и собственные значения оператора H. Для этого заметим прежде всего, что, согласно (7.34), оператор H, действуя на состояние с фиксированным числом β-состояний, приводит к состоянию системы с тем же самым числом спинов в β-состояниях. Очевидно, что все состояния системы могут быть представлены в виде линейных комбинаций состояний с фиксированным числом β-состояний. Это дает нам метод частичной диагонализации гамильтониана. Не пытаясь провести полную диагонализацию H, найдем только собственные состояния с низкой энергией.

Предполагается, что наинизшей энергией (наибольшей по абсолютной величине отрицательной энергией) обладает такое состояние, когда все спины параллельны. Например, $|\alpha\alpha\ldots\alpha\rangle$ является таким состоянием. В более общем случае, когда мы говорим, что спины параллельны, то на самом деле имеем в виду, что величина полного спина имеет максимально возможное зна-

чение. Можно показать, что такие состояния являются полностью симметричными состояниями. Полностью симметричные состояния инвариантны по отношению к действию оператора $p^{n,n+1}$; следовательно, $p^{n,n+1}$ можно заменить единицей при вычислении энергии этих состояний. Таким образом, можно ожидать, что энергия основного состояния, вычисленная относительно полностью симметричных состояний:

$$E_{\text{осн}} = NA - 2A \sum_{n=1}^{N} 1 = -NA,$$

является наинизшей энергией. Действительно, поскольку собственные значения оператора $p^{n,n+1}$ равны ± 1, то минимально возможное значение энергия может достигнуть только тогда, когда для всех n оператор $p^{n,n+1}$ имеет максимально возможное среднее значение, т. е. когда $p^{n,n+1}$ можно заменить на $+1$.

Задача. Каковы наинизшее состояние и наинизшая энергия в случае $-A > 0$? [1)]

Чтобы считать основное состояние началом отсчета энергетического спектра, введем определение

$$H' = H + NA = -2A \sum_{n=1}^{N} (p^{n,n+1} - 1).$$

Можно предположить, что ближайшим к основному является состояние, в котором все спины параллельны, кроме одного. Но какой из них возбужден? Очевидно, что все состояния вида

$$\begin{aligned} &|\psi_1\rangle = |\beta\alpha\alpha \ldots \alpha\rangle, \quad |\psi_2\rangle = |\alpha\beta\alpha \ldots \alpha\rangle, \\ &|\psi_n\rangle = |\alpha \ldots \alpha\beta\alpha \ldots \alpha\rangle \quad (\beta \text{ на } n\text{-м месте}) \end{aligned} \tag{7.36}$$

эквивалентны и ни одно из них не является собственной функцией. Рассмотрим суперпозицию состояний $|\psi_n\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum a_n |\psi_n\rangle. \tag{7.37}$$

Чтобы решить уравнение $H'|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, рассмотрим равенство

$$\begin{aligned} \sum_n (Ea_n)|\psi_n\rangle = E|\psi\rangle = H'|\psi\rangle = -2A \sum_{n=1}^{N} a_n \sum_{m=1}^{N} (p^{m,m+1} - 1)|\psi_n\rangle = \\ = -2A \sum_{n=1}^{N} a_n [(p^{n,n+1} - 1) + (p^{n-1,n} - 1)]|\psi_n\rangle = \\ = -2A \sum_{n=1}^{N} a_n [|\psi_{n+1}\rangle + |\psi_{n-1}\rangle - 2|\psi_n\rangle]. \end{aligned}$$

[1)] См. [2], стр. 211.— *Прим. ред.*

Поскольку состояния $|\psi\rangle$ ортогональны, мы можем приравнять коэффициенты при различных $|\psi_n\rangle$; в результате получаем

$$Ea_n = -2A(a_{n+1} + a_{n-1} - 2a_n). \tag{7.38}$$

Чтобы решить эту совокупность уравнений для коэффициентов, положим $a_n = e^{i\delta n}$ и подставим в (7.38). Это дает

$$E = -2A(e^{i\delta} - 2 + e^{-i\delta}) = 4A(1 - \cos\delta) = 8A\sin^2\frac{\delta}{2}. \tag{7.39}$$

Принятые нами граничные условия эквивалентны предположению, что N узлов решетки расположены в виде кольца, т. е. $(N+1)$-й узел является первым. Другими словами,

$$a_{N+1} = a_1, \quad \text{или} \quad e^{i\delta(N+1)} = e^{i\delta}, \quad \text{или} \quad e^{iN\delta} = 1.$$

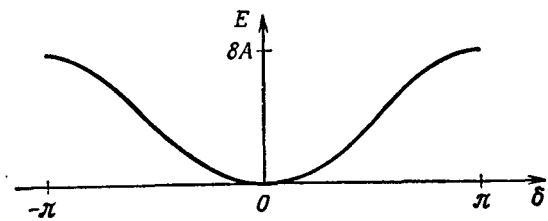
Это означает, что $\delta = (2\pi/N)\,l$, где l — целое число:

$$-\frac{N}{2} \leqslant l \leqslant \frac{N}{2}. \tag{7.40}$$

Из (7.39) и (7.40) имеем

$$E = 8A\sin^2\frac{\delta}{2} = 8A\sin^2\frac{2\pi}{N}\frac{l}{2}. \tag{7.41}$$

Эта функция изображена на фиг. 7.1. Как нетрудно видеть, мы имеем энергетическую зону, причем минимум энергии расположен при $\delta = 0$. При $\delta = 0$ получаем полностью симметричное



ФИГ. 7.1.
Зависимость энергии от параметра δ.

состояние, которое, как уже было показано, обладает наинизшей возможной энергией $E = 0$. Другой способ показать, что состояние с $\delta = 0$ имеет такую же энергию, как и состояние $|\alpha\alpha\ldots\alpha\rangle$, состоит в следующем. Предположим, что каждый спин отклонился от вертикального положения на очень малый угол θ. Этому состоянию соответствует функция

$$|\chi\rangle = |\left(\cos\frac{\theta}{2}\alpha + \sin\frac{\theta}{2}\beta\right)\left(\cos\frac{\theta}{2}\alpha + \sin\frac{\theta}{2}\beta\right)\ldots\rangle.$$

Поскольку угол $\theta/2$ мал, $\cos(\theta/2)\approx 1$ и $\sin(\theta/2)\approx\eta\ll 1$ $(\eta=\theta/2)$. Тогда

$$|\chi\rangle=|(\alpha+\eta\beta)(\alpha+\eta\beta\ \ldots)\rangle.$$

Пренебрегая членами η^2 и более высокими степенями η, получаем

$$|\chi\rangle=|\alpha\alpha\ldots\alpha\rangle+\eta(|\beta\alpha\alpha\ldots\alpha\rangle+|\alpha\beta\alpha\ldots\alpha\rangle+\ldots).$$

После вычитания члена, соответствующего основному состоянию, имеем $|\chi'\rangle=\sum_n\eta|\psi_n\rangle$, где $|\psi_n\rangle$ определяется выражением (7.36). Поскольку состояние $|\chi\rangle$ должно быть собственным состоянием оператора H с тем же собственным значением энергии, как и состояние $|\alpha,\alpha,\ldots,\alpha\rangle$ [1], то это же справедливо и для состояний $|\chi'\rangle$ и $(1/\eta)|\chi'\rangle=\sum_n|\psi_n\rangle$.

При $\delta\neq 0$ отклонения спинов находятся не в фазе. Это указывает на существование волн; чтобы показать волновую природу возбуждений более ясно, запишем функцию $e^{i\delta n}$ в другом виде.

В одномерном случае „вектором", определяющим узел решетки, является величина na, где a — постоянная решетки и n — целое число. Можно представить a_n в виде $a_n=e^{i\delta n}=e^{ik(an)}$; это выражение описывает плоскую волну с волновым числом k. Такие волны называются „спиновыми волнами" [2]. Итак,

$$E=4A(1-\cos ka),\qquad k=\frac{\delta}{a}=\frac{2\pi l}{Na}. \tag{7.42}$$

Для малых значений ka, что соответствует длинным волнам, $\cos ka\approx 1-k^2a^2/2$ и для энергии в длинноволновом приближении имеем

$$E\approx 2Aa^2k^2. \tag{7.43}$$

Обобщение на трехмерный случай не представляет труда. В наинизшем состоянии все спины также параллельны. Вычитая энергию основного состояния, получаем

$$H'=-\sum_{\mathbf{N},\mathbf{M}}A_{\mathbf{M}}(\sigma_{\mathbf{N}}\cdot\sigma_{\mathbf{N}+\mathbf{M}}-1)$$

и аналогично одномерному случаю

$$|\psi\rangle=\sum_{\mathbf{N}}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}a}|\psi_{\mathbf{N}}\rangle,\qquad E=-\sum_{\mathbf{M}}A_{\mathbf{M}}(e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}}-1).$$

---

[1] Если взаимодействие с внешним полем отсутствует, то энергия системы не меняется, когда все спины поворачиваются на один и тот же угол.

[2] Теорию спиновых волн в парамагнетиках читатель может найти в книге [2], гл. 6, а квантовую теорию магнетизма на основании метода функций Грина — в книге [3]. — *Прим. ред.*

В случае взаимодействия ближних соседей (для кубического кристалла)

$$E = -2A\{(e^{iK_x a}-1)+(e^{-iK_x a}-1)+(e^{iK_y a}-1)+\ldots\} = \\ = 8A\left\{\sin^2\frac{K_x a}{2}+\sin^2\frac{K_y a}{2}+\sin^2\frac{K_z a}{2}\right\}. \qquad (7.44)$$

Для длинных волн

$$E \approx 2Aa^2K^2 = \frac{K^2}{2\mu}, \qquad (7.45)$$

где

$$\frac{1}{2\mu} = 2Aa^2.$$

Чтобы найти следующую энергетическую зону, необходимо рассмотреть случай, когда все спины, за исключением двух, параллельны. Но сначала мы несколько отклонимся от этой темы и обсудим квазиклассическую интерпретацию спиновых волн. Очень часто задачи, где рассматриваются только спины, допускают квазиклассическую интерпретацию. Рассмотрим спиновые волны с этой точки зрения.

§ 4
Квазиклассическая интерпретация спиновых волн

Запишем гамильтониан

$$H = -2A\sum_{n=1}^{N}(p^{n,\,n+1}-1) = -A\sum_{n=1}^{N}(\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_{n+1}-1). \qquad (7.46)$$

Уравнение движения Гейзенберга для n-го спина имеет вид

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}}_n = \frac{i}{\hbar}(H\boldsymbol{\sigma}_n - \boldsymbol{\sigma}_n H). \qquad (7.47)$$

Преобразуем это уравнение, пользуясь коммутационными соотношениями

$$\sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x = 2i\sigma_z \text{ и т. д.} \qquad (7.48)$$

Получаем

$$(\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\boldsymbol{\sigma}_1)\,\sigma_{1x} - \sigma_{1x}(\boldsymbol{\sigma}_2\cdot\boldsymbol{\sigma}_1) = (\sigma_{2x}\sigma_{1x}+\sigma_{2y}\sigma_{1y}+\sigma_{2z}\sigma_{1z})\,\sigma_{1x} - \sigma_{1x}(\ldots) = \\ = 2i(\sigma_{1y}\sigma_{2z}-\sigma_{1z}\sigma_{2y}) = 2i(\boldsymbol{\sigma}_1\times\boldsymbol{\sigma}_2)_x. \qquad (7.49)$$

Используя (7.49) в уравнении (7.47), можем написать

$$\hbar\dot{\boldsymbol{\sigma}}_n = 2A\,(\boldsymbol{\sigma}_n \times \boldsymbol{\sigma}_{n+1} - \boldsymbol{\sigma}_{n-1} \times \boldsymbol{\sigma}_n). \tag{7.50}$$

Будем рассматривать это уравнение как классическое уравнение движения для вектора $\boldsymbol{\sigma}_n$. Это уравнение нелинейно, но его можно линеаризовать в том случае, если считать, что величина σ_{nz} близка к единице. При этом возможна следующая аппроксимация:

$$\begin{aligned} \hbar\dot{\sigma}_{n,x} &\approx 2A\,(2\sigma_{n,y} - \sigma_{n+1,y} - \sigma_{n-1,y}), \\ \hbar\dot{\sigma}_{n,y} &\approx -2A\,(2\sigma_{n,x} - \sigma_{n+1,x} - \sigma_{n-1,x}). \end{aligned} \tag{7.51}$$

Можно ожидать, что вектор $\boldsymbol{\sigma}_n$ должен вращаться вокруг оси z, поэтому решение должно иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{n,x} &\approx c \sin \omega t\, e^{inak}, \\ \sigma_{n,y} &\approx c \cos \omega t\, e^{inak}, \end{aligned} \tag{7.52}$$

где a — постоянная решетки. Используя (7.52), получаем для частоты вращения

$$\hbar\omega = 4A\,(1 - \cos ak). \tag{7.53}$$

§ 5
Две спиновые волны

Когда спины в положениях n_1 и n_2 направлены вниз, волновая функция φ_{n_1, n_2} имеет вид

$$|\varphi_{n_1, n_2}\rangle = |\alpha \ldots \alpha\beta\alpha \ldots \alpha\beta\alpha \ldots \alpha\rangle, \tag{7.54}$$

где функции β относятся к узлам n_1 и n_2. Гамильтониан системы по-прежнему имеет вид (7.46), и уравнение Шредингера записывается следующим образом:

$$H\,|\psi^{(2)}\rangle = 4A\varepsilon^{(2)}\,|\psi^{(2)}\rangle, \tag{7.55}$$

где $4A\varepsilon^{(2)}$ — энергия и

$$|\psi^{(2)}\rangle = \sum_{n_1 < n_2} a_{n_1, n_2}\,|\varphi_{n_1, n_2}\rangle. \tag{7.56}$$

Подставим (7.56) в (7.55) и сравним коэффициенты при функции φ_{n_1, n_2}. При этом возможны два случая. Когда $n_2 \neq n_1 + 1$ или, другими словами, когда два перевернутых спина в узлах n_1 и n_2 не являются ближайшими соседями, мы имеем

$$\begin{aligned} 2\varepsilon\, a_{n_1, n_2} = {} & (a_{n_1, n_2} - a_{n_1 - 1, n_2}) + (a_{n_1, n_2} - a_{n_1 + 1, n_2}) + \\ & + (a_{n_1, n_2} - a_{n_1, n_2 - 1}) + (a_{n_1, n_2} - a_{n_1, n_2 + 1}). \end{aligned} \tag{7.57}$$

Если же $n_2 = n_1 + 1$, т. е. два перевернутых спина расположены рядом, то уравнение (7.57) не выполняется. Тогда имеем

$$2\varepsilon a_{n,\,n+1} = (a_{n,\,n+1} - a_{n-1,\,n+1}) + (a_{n,\,n+1} - a_{n,\,n+2}). \qquad (7.58)$$

Прежде чем искать точное решение уравнений (7.57) и (7.58), получим некоторые приближенные результаты. Поскольку условие $n_2 = n_1 + 1$ реализуется лишь один раз из N возможностей (N — число узлов решетки), то в большинстве случаев выполняется уравнение (7.57). Следовательно, первое грубое приближение должно соответствовать решению в виде двух невзаимодействующих волн:

$$a_{n_1,\,n_2} = e^{ik_1 n_1 a} e^{ik_2 n_2 a}. \qquad (7.59)$$

Подставляя (7.59) в (7.57), находим

$$\varepsilon^{(2)} = (1 - \cos k_1 a) + (1 - \cos k_2 a) = \varepsilon(k_1) + \varepsilon(k_2), \qquad (7.60)$$

где энергия одной спиновой волны с волновым числом k_1 равна $4A\varepsilon(k_1)$.

При низких температурах возбуждаются только низкоэнергетические моды; следовательно, для одной спиновой волны энергия должна иметь вид

$$E = \frac{k^2}{2\mu} \quad \left(\mu = \frac{1}{4Aa^2}\right)$$

и для двух спиновых волн

$$E = \frac{k_1^2}{2\mu} + \frac{k_2^2}{2\mu}.$$

Можно составить волновые пакеты с групповой скоростью $\partial\omega/\partial k$, причем $E = \hbar\omega$ и фазовая скорость равна ω/k. Проведенные рассуждения выявляют необычное сходство спиновых волн с колебаниями кристаллической решетки, или фононами. По аналогии с понятиями «фонон», «фотон» и т. д. мы назовем спин-волновое возбуждение «магноном». Поскольку рассмотренная выше приближенная модель спиновой системы состоит из независимых бозе-частиц, можно воспользоваться для ее описания формулами, полученными ранее. Свободная энергия F описывается выражением

$$F = k_B T \int \ln\left(1 - e^{-\beta E(\mathbf{k})}\right) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \qquad (7.61)$$

Поскольку при низких температурах существенный вклад дают только энергии $E(\mathbf{k})$ вблизи дна зоны, можно использовать приближение

$$E(k) \approx \frac{k^2}{2\mu}$$

и

$$F = k_B T \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{-k^2/2\mu k_B T}\right) \frac{4\pi k^2\, dk}{(2\pi)^3}. \tag{7.62}$$

Для внутренней энергии имеем

$$U = \int_0^\infty \frac{k^2/2\mu}{e^{k^2/2\mu k_B T} - 1} \frac{4\pi k^2\, dk}{(2\pi)^3}. \tag{7.63}$$

Эта энергия пропорциональна температуре в степени $^5/_2$:

$$U \sim T^{5/2}.$$

Следовательно, теплоемкость пропорциональна температуре в степени $^3/_2$:

$$C \sim T^{3/2}.$$

Этот результат для спиновых волн был получен Блохом.

Хотя система состоит из невзаимодействующих бозе-частиц, конденсация Бозе—Эйнштейна в ней не происходит, так как число частиц не сохраняется.

Задача. Получить выражение для энергии спиновых волн при наличии внешнего магнитного поля. Определить магнитную восприимчивость.

§ 6
Две спиновые волны (точное решение)

Бете [1] получил строгое решение для двух спиновых волн в линейной системе[1]). Когда в системе имеются две спиновые волны, то их взаимодействие можно описать как рассеяние двух квазичастиц, как это показано на фиг. 7.2. В процессе рассеяния энергия и импульс сохраняются и собственное состояние является суперпозицией падающей и расходящейся волн:

$$a_{n_1, n_2} = \alpha e^{i(k_1 n_1 a + k_2 n_2 a)} + \beta e^{i(k_2 n_1 a + k_1 n_2 a)}. \tag{7.64}$$

С этого момента будем считать $a = 1$. Иными словами, ради удобства будем предполагать, что либо постоянная решетки равна единице, либо множитель a включен в определение k. Как было принято ранее, $n_1 < n_2$. Отношение коэффициентов

[1]) Точное решение Бете и более подробное изложение теории спиновых волн читатель может найти в работе [2]. — *Прим. ред.*

α/β связано со сдвигом фазы, возникающим при рассеянии, и его следует определять из уравнения рассеяния.

Стоящий в левой части соотношения (7.64) коэффициент a_{n_1, n_2} должен удовлетворять уравнениям (7.57) и (7.58). Сначала, подставляя a_{n_1, n_2} в (7.57), обнаруживаем, что

$$\varepsilon^{(2)} = (1 - \cos k_1) + (1 - \cos k_2). \tag{7.65}$$

Это уравнение совпадает по форме с уравнением (7.60), хотя теперь предполагается, что k_1 определяется другим уравнением, отличающимся от полученного в § 5.



ФИГ. 7.2.
Две спиновые волны, или рассеяние двух квазичастиц.

Подставим теперь (7.64) в уравнение (7.58). Но прежде чем это делать, заметим, что (7.58) является частным случаем уравнения (7.57), если определить коэффициент $a_{n, n}$ (который до этого был произволен) следующим образом:

$$2a_{n, n+1} = a_{n, n} + a_{n+1, n+1}. \tag{7.66}$$

При этом подстановка (7.64) в (7.66) оказывается эквивалентной подстановке (7.64) в (7.58). Из формул (7.64) и (7.66) получаем

$$2(\alpha e^{ik_2} + \beta e^{ik_1}) = \alpha + \beta + \alpha e^{i(k_1+k_2)} + \beta e^{i(k_1+k_2)}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_1}}{1 + e^{i(k_1+k_2)} - 2e^{ik_2}} = -\frac{\cos[(k_1+k_2)/2] - e^{i(k_1-k_2)/2}}{\cos[(k_1+k_2)/2] - e^{-i(k_1-k_2)/2}}. \tag{7.67}$$

Если k_1 и k_2 — действительные числа, то

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{z}{z^*}, \qquad \text{где} \qquad z = i\cos\frac{k_1+k_2}{2} - ie^{i(k_1-k_2)/2}.$$

Следовательно, $|\alpha/\beta| = 1$, и можно ввести

$$\frac{\alpha}{\beta} = e^{i\varphi}, \tag{7.68}$$

где $\varphi/2$ — фаза комплексного числа z:

$$\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2} = \frac{\operatorname{Re} z}{\operatorname{Im} z} = \frac{\sin[(k_1-k_2)/2]}{\cos[(k_1+k_2)/2] - \cos[(k_1-k_2)/2]} = \frac{1}{2}\left(\operatorname{ctg}\frac{k_1}{2} - \operatorname{ctg}\frac{k_2}{2}\right),$$

или

$$2\operatorname{ctg}\frac{\varphi}{2}=\operatorname{ctg}\frac{k_1}{2}-\operatorname{ctg}\frac{k_2}{2}. \tag{7.69}$$

Рассмотрим также случаи, когда k_1 и k_2—комплексные числа. Тогда величина $|\alpha/\beta|$ уже не равна единице, но фазу φ по-прежнему можно определить выражением (7.68) (теперь φ—комплексное число). Уравнение (7.69) также выполняется, но имеет теперь смысл алгебраического тождества и его также можно получить аналитическим продолжением уравнения для действительных φ.

При решении задачи рассеяния предположим, что k_1 и k_2 действительны. Тогда $|\alpha/\beta|=1$ и фаза φ, действительная в этом случае, определяет сдвиг фазы при рассеянии. Одно из частных решений имеет вид

$$\begin{aligned}\alpha&=e^{i\varphi/2},\\ \beta&=e^{-i\varphi/2}.\end{aligned} \tag{7.70}$$

Подставляя (7.70) в (7.64), получаем

$$a_{n_1,\,n_2}=e^{i\,(k_1n_1+k_2n_2+\varphi/2)}+e^{i\,(k_2n_1+k_1n_2-\varphi/2)}. \tag{7.71}$$

Требуя выполнения условия периодичности с периодом N, находим

$$a_{n_2,\,n_1+N}=a_{n_1,\,n_2}. \tag{7.72}$$

(Так как $n_1+N>n_2$, мы не выписываем условия $a_{n_1+N,\,n_2}=a_{n_1,\,n_2}$.) Условие (7.72) удовлетворяется, когда, согласно (7.71),

$$\begin{aligned}Nk_1&=2\pi m_1+\varphi,\\ Nk_2&=2\pi m_2-\varphi,\end{aligned} \tag{7.73}$$

где m_1 и m_2—целые числа. Следует отметить, что здесь величина Nk_1 не равна $2\pi m_1$, как это было в случае одной спиновой волны, а отличается от этого значения на небольшую величину φ. Пользуясь формулами (7.69) и 7.73), можно исключить k_1 и k_2 и определить φ как функцию m_1 и m_2.

Можно показать, что область действительных значений k не исчерпывает всех возможностей. Исследуем случай комплексных волновых чисел, полагая

$$\begin{aligned}k_1&=u+iv,\\ k_2&=u-iv.\end{aligned} \tag{7.74}$$

Соотношения (7.70)—(7.73) в этом случае по-прежнему выполняются (хотя фаза φ комплексна). Учитывая (7.74), соотношения (7.73) можно переписать через u и v:

$$u=\frac{\pi}{N}(m_1+m_2), \tag{7.75}$$

$$\varphi=\pi(m_2-m_1)+iNv. \tag{7.76}$$

Из (7.75) следует, что u — действительная величина. Подставляя (7.74) в (7.67) и (7.76) в (7.68), получаем связь между u и v:

$$e^{i\pi(m_2-m_1)}e^{-Nv} = -\frac{\cos u - e^{-v}}{\cos u - e^{v}}.$$

Если зафиксировать теперь v и положить $N \to \infty$, то левая часть уравнения обратится в нуль; следовательно, для больших N получаем

$$e^{-v} \approx \cos u, \tag{7.77}$$

т. е. v приближенно является действительной величиной. (Мы предположили, что $\mathrm{Re}\, v > 0$, но последующий результат сохранится и для $\mathrm{Re}\, v < 0$.) Энергия определяется формулами (7.65) и (7.74); пользуясь соотношением (7.77), находим

$$\varepsilon^{(2)} = 2 - \cos(u+iv) - \cos(u-iv) = 2(1-\cos u \operatorname{ch} v) \approx$$
$$\approx \sin^2 u = \frac{1}{2}(1-\cos k), \tag{7.78}$$

где мы ввели

$$k = 2u = k_1 + k_2. \tag{7.79}$$

Чтобы получить a_{n_1, n_2}, подставим (7.74) и (7.76) в (7.71). В результате находим (меняя нормировку)

$$a_{n_1, n_2} = e^{i(n_1+n_2)k/2} \operatorname{ch} v \left(\frac{N}{2} + n_1 - n_2\right), \tag{7.80}$$

или

$$a_{n_1, n_2} = e^{i(n_1+n_2)k/2} \operatorname{sh} v \left(\frac{N}{2} + n_1 - n_2\right)$$

в зависимости от того, является $m_1 + m_2$ четной или нечетной величиной. Коэффициент a_{n_1, n_2} имеет острый максимум при $n_1 = n_2$ (или при $n_1 = n_2 - N$) и уменьшается с ростом $n_2 - n_1$ (напомним, что принято условие $n_1 \leqslant n_2$).

Полученное решение описывает связанное состояние. Какова энергия связи этой квазичастицы? Если имеются две независимые спиновые волны, каждая с волновым числом K, то энергия их равна

$$\varepsilon = 2(1-\cos K) = K^2 - \frac{K^4}{12} + \ldots. \tag{7.81}$$

Для энергии квазичастицы с волновым числом $2K$, согласно (7.78), имеем

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(1-\cos 2K) = K^2 - \frac{K^4}{3} + \ldots. \tag{7.82}$$

Выражение (7.82) дает более низкую энергию, чем (7.81), но разность энергий равна очень малой величине $K^4/4$. Другими

словами, связь очень слабая, и зависимость ее от K такова, что длинноволновые спиновые волны не дают заметного вклада. По этой причине аппроксимация возбуждений невзаимодействующими спиновыми волнами является хорошим приближением в области низких температур.

§ 7
Рассеяние двух спиновых волн

В этом и следующем параграфах мы рассмотрим систему из двух спиновых волн в несколько ином плане. В § 6 были найдены собственные состояния для гамильтониана, содержащего две спиновые волны. Здесь мы будем рассматривать найденные в § 5 простые спиновые волны, которые не являются собственными состояниями гамильтониана H, а описывают пары невзаимодействующих спиновых волн. Далее мы воспользуемся теорией возмущения, чтобы вычислить амплитуду рассеяния этих волн.

Общее выражение для гамильтониана спиновых волн в трехмерном случае имеет вид

$$H = -\sum_{\mathbf{M},\,\mathbf{N}} 2A_{\mathbf{M}}\,(p^{\mathbf{N},\,\mathbf{N}-\mathbf{M}} - 1), \tag{7.83}$$

где $A_{\mathbf{M}}$ — постоянная. В одномерном случае при учете обменного взаимодействия ближайших соседей можно написать

$$H = -2A\sum_{n}(p^{n,\,n+1} - 1). \tag{7.84}$$

В этом параграфе мы рассмотрим рассеяние двух спиновых волн в одномерном случае, хотя подобные же рассуждения можно провести и в трехмерном случае.

Как нам известно, основное состояние гамильтониана (7.84) описывается функцией

$$|\varphi^{(0)}\rangle \equiv |\alpha\alpha\ldots\alpha\rangle, \tag{7.85}$$

где все спины направлены вверх. Когда один из спинов направлен вниз, то собственной функцией гамильтониана (7.84) является функция

$$|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum e^{ikn}\,|\varphi_n\rangle, \tag{7.86}$$

а собственная энергия равна

$$E_k = 4A\,(1 - \cos k). \tag{7.87}$$

Когда два спина направлены вниз, то функция

$$|\psi_{k_1,\,k_2}\rangle=\frac{1}{\sqrt{N^2}}\sum_{n_1,\,n_2}e^{ik_1n_1}e^{ik_2n_2}\,|\varphi_{n_1,\,n_2}\rangle \tag{7.88}$$

описывает состояние, в котором возбуждены две спиновые волны. Однако функция (7.88) не является собственной функцией гамильтониана (7.84), как мы это видели раньше, и две спиновые волны рассеиваются друг на друге. Исследуем, как взаимодействуют две спиновые волны. По определению $|\varphi_{n_1n_2}\rangle=|\varphi_{n_2n_1}\rangle$ является состоянием, в котором спины в узлах n_1 и n_2 направлены вниз; при этом $|\varphi_{n_1n_1}\rangle=0$. Нам нужно вычислить выражение

$$\sqrt{N^2}\,H\,|\psi_{k_1k_2}\rangle=\sum_{n_1n_2}e^{ik_1n_1}e^{ik_2n_2}H\,|\varphi_{n_1n_2}\rangle.$$

Вычислим функцию $H\,|\varphi_{n_1n_2}\rangle$ в следующих четырех случаях:

1) n_1 и n_2 расположены не рядом, т. е. $n_2\neq n_1$, $n_2\neq n_1+1$, $n_2\neq n_1-1$,

2) $n_2=n_1+1$,

3) $n_2=n_1-1$,

4) $n_2=n_1$. В этом случае $|\varphi_{n_1n_2}\rangle=0$.

В случае 1 имеем

$$\begin{aligned}H\,|\varphi_{n_1n_2}\rangle=-2A\,[&(|\varphi_{n_1+1,\,n_2}\rangle-|\varphi_{n_1n_2}\rangle)+(|\varphi_{n_1-1,\,n_2}\rangle-|\varphi_{n_1n_2}\rangle)+\\&+(|\varphi_{n_1,\,n_2+1}\rangle-|\varphi_{n_1n_2}\rangle)+(|\varphi_{n_1,\,n_2-1}\rangle-|\varphi_{n_1n_2}\rangle)].\end{aligned} \tag{7.89}$$

В случае 2

$$\begin{aligned}H\,|\varphi_{n,\,n+1}\rangle=-2A\,[&(|\varphi_{n-1,\,n+1}\rangle-|\varphi_{n,\,n+1}\rangle)+\\&+(|\varphi_{n,\,n+2}\rangle-|\varphi_{n,\,n+1}\rangle)].\end{aligned}$$

Чтобы это уравнение по форме соответствовало уравнению (7.89), перепишем его следующим образом:

$$\begin{aligned}H\,|\varphi_{n,\,n+1}\rangle=-2A\,[&-2\,|\varphi_{n,\,n+1}\rangle+(|\varphi_{n-1,\,n+1}\rangle-|\varphi_{n,\,n+1}\rangle)+\\&+(|\varphi_{n,\,n+2}\rangle-|\varphi_{n,\,n+1}\rangle)]-4A\,|\varphi_{n,\,n+1}\rangle,\end{aligned} \tag{7.90}$$

где член в квадратных скобках соответствует такому же члену в (7.89) при $n_2=n_1+1$. Подобным же образом в случае 3 получаем

$$\begin{aligned}H\,|\varphi_{n,\,n-1}\rangle=-2A\,[&-2\,|\varphi_{n,\,n-1}\rangle+(|\varphi_{n,\,n-2}\rangle-|\varphi_{n,\,n-1}\rangle)+\\&+(|\varphi_{n+1,\,n-1}\rangle-|\varphi_{n,\,n-1}\rangle)]-4A\,|\varphi_{n,\,n-1}\rangle.\end{aligned} \tag{7.91}$$

В случае 4

$$H|\varphi_{n,n}\rangle = -2A\left[|\varphi_{n+1,n}\rangle + |\varphi_{n-1,n}\rangle + |\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle\right] + \\ + 4A\left[|\varphi_{n,n+1}\rangle + |\varphi_{n,n-1}\rangle\right] = 0. \qquad (7.92)$$

Здесь первый член соответствует выражению (7.89) при $n_1 = n_2$.

Используя выражения (7.89)—(7.92) для вычисления $\sqrt{N^2}H|\psi_{k_1k_2}\rangle$, получаем, что первые члены в (7.90)—(7.92) вместе с (7.89) дают сумму членов (7.89) по n_1 и n_2 без ограничения на значения n_1 и n_2. В результате имеем

$$\sqrt{N^2}H\psi_{k_1k_2} = -2A\sum_{n_1n_2} e^{i(k_1n_1+k_2n_2)}|\varphi_{n_1n_2}\rangle\left[(e^{ik_1}-1)+(e^{-ik_1}-1)+\right. \\ \left.+(e^{ik_2}-1)+(e^{-ik_2}-1)\right] - 4A\sum_n\left[e^{i[k_1n+k_2(n+1)]}|\varphi_{n,n+1}\rangle + \right. \\ \left. + e^{i[k_1n+k_2(n-1)]}|\varphi_{n,n-1}\rangle - e^{i(k_1n+k_2n)}(\varphi_{n,n+1}+\varphi_{n,n-1})\right] = \\ = 4A\left[(1-\cos k_1)+(1-\cos k_2)\right]\sqrt{N^2}\psi_{k_1k_2} + \sqrt{N^2}|x\rangle. \qquad (7.93)$$

„Остаток" $|x\rangle$ записан в виде

$$\sqrt{N^2}|x\rangle = -4A\sum_n e^{i(k_1+k_2)n}(e^{ik_2}+e^{ik_1}-1-e^{i(k_1+k_2)})|\varphi_{n,n+1}\rangle. \qquad (7.94)$$

Первый член в выражении (7.93), как видно из (7.88), является двойной суммой по n, в то время как (7.94) представляет собой одинарную сумму по n. Следовательно, второй член в (7.93) можно рассматривать как выражение, описывающее рассеяния двух спиновых волн, которые определяются первым членом в (7.93).

Заметим, что, когда H действует на $|\psi_{k_1k_2}\rangle$, возникает новое состояние, но это новое состояние по-прежнему является комбинацией состояний с двумя перевернутыми спинами. Другими словами, когда сталкиваются две спиновые волны, то после столкновения мы опять имеем две спиновые волны.

С помощью (7.87) можно записать (7.93) в виде

$$H|\psi_{k_1k_2}\rangle = (E_{k_1}+E_{k_2})|\psi_{k_1k_2}\rangle + |x\rangle, \qquad (7.95)$$

где

$$|x\rangle = -\frac{4A}{\sqrt{N^2}}\sum_n e^{i(k_1+k_2)n}\xi|\varphi_{n,n+1}\rangle \qquad (7.96)$$

и

$$\xi = e^{ik_2}+e^{ik_1}-1-e^{i(k_1+k_2)}. \qquad (7.97)$$

§ 8
Неортогональность спин-волновых состояний

Согласно общей теории рассеяния, сечение рассеяния определяется выражением

$$\sigma v = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \times \frac{\text{Число конечных состояний}}{\Delta E}, \tag{7.98}$$

где v—скорость сталкивающихся частиц. Пользуясь теорией возмущений, находим

$$M_{fi} = H'_{fi} + \sum_{n \neq i} \frac{H'_{fn} H'_{ni}}{E_i - E_n} + \ldots, \tag{7.99}$$

где H'_{fi}—матричный элемент гамильтониана возмущения между начальным и конечным состояниями. В настоящем параграфе мы ограничимся рассмотрением только первого члена в (7.99).

Нас интересует рассеяние из начального состояния $|\psi_{k_1 k_2}\rangle$ в конечное состояние $|\psi_{L_1, L_2}\rangle$, при котором

$$E_{k_1} + E_{k_2} = E_{L_1} + E_{L_2}. \tag{7.100}$$

Уравнение (7.99) нельзя использовать в том виде, как оно написано, поскольку состояния $|\psi_{k_1, k_2}\rangle$ не ортогональны друг другу. Это можно показать следующим образом. Вычислим скалярное произведение начального и конечного состояний, пользуясь выражением (7.88):

$$\langle \psi_{L_1, L_2} | \psi_{k_1, k_2} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{n_1 n_2} \sum_{n'_1 n'_2} e^{i (k_1 n_1 + k_2 n_2 - L_1 n'_1 - L_2 n'_2)} \left\langle \varphi_{n'_1 n'_2} \middle| \varphi_{n_1 n_2} \right\rangle. \tag{7.101}$$

Согласно определению $|\varphi_{n_1 n_2}\rangle$, имеем

$$\left\langle \varphi_{n'_1 n'_2} \middle| \varphi_{n_1 n_2} \right\rangle = \begin{cases} 1, & \text{когда } n'_1 = n_1 \neq n_2 = n'_2 \\ & \text{или } n'_1 = n_2 \neq n_1 = n'_2, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях,} \\ & \text{включая случай } n'_1 = n_1 = n_2 = n'_2. \end{cases} \tag{7.102}$$

Следовательно, мы можем написать

$$\langle \psi_{L_1, L_2} | \psi_{k_1, k_2} \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{n_1 n_2} \left\{ e^{i [(k_1 - L_1) n_1 + (k_2 - L_2) n_2]} + e^{i [(k_1 - L_2) n_1 + (k_2 - L_1) n_2]} \right\} - \frac{2}{N^2} \sum_{n} e^{i (k_1 + k_2 - L_1 - L_2) n}. \tag{7.103}$$

В первой сумме в (7.103) на значения n_1 и n_2 не наложено никаких ограничений, поэтому

$$\frac{1}{N^2}\sum_{n_1 n_2} e^{i[(k_1-L_1)n_1+(k_2-L_2)n_2]} = \begin{cases} 1, & \text{когда } k_1=L_1 \text{ и } k_2=L_2, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (7.104)$$

Если бы в соотношении (7.103) не было второго члена, то оно указывало бы на ортогональность состояний $\psi_{k_1k_2}$. Если же k_1, k_2 не равны L_1, L_2, то

$$(k_1+k_2)-(L_1+L_2)=\text{„0“}, \quad (7.105)$$

где „0“ означает любое целое число, умноженное на 2π. Хотя первая сумма в (7.103) обращается в нуль, последний член дает вклад, равный $-2/N$. Следовательно, состояния $|\psi_{k_1k_2}\rangle$ не являются строго ортогональными друг другу.

Чтобы вычислить амплитуду рассеяния, рассмотрим первый член в (7.99), пользуясь гамильтонианом возмущения

$$H'=H-(E_{k_1}+E_{k_2}). \quad (7.106)$$

Таким образом,

$$M_{fi}=\langle\psi_{L_1,L_2}|\,[H-(E_{k_1}+E_{k_2})]\,|\psi_{k_1,k_2}\rangle=\langle\psi_{L_1,L_2}|x\rangle, \quad (7.107)$$

где было использовано уравнение (7.95). Учитывая (7.96) и (7.88), находим

$$M_{fi}=-\frac{4A}{N^2}\sum_n\sum_{n_1n_2} e^{i(k_1+k_2)n}e^{-i(L_1n_1+L_2n_2)}\xi\langle\varphi_{n_1n_2}|\varphi_{n,n+1}\rangle=$$
$$=-\frac{4A}{N^2}\sum_n e^{i(k_1+k_2-L_1-L_2)n}(e^{-iL_2}+e^{-iL_1})\,\xi, \quad (7.108)$$

поскольку

$$\langle\varphi_{n_1n_2}|\varphi_{n,n+1}\rangle=\begin{cases} 1, & \text{когда } n_1=n,\ n_2=n+1 \\ & \text{или } n_1=n+1,\ n_2=n, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Далее, в (7.108)

$$\sum_n e^{i(k_1+k_2-L_1-L_2)n}=\begin{cases} N, & \text{когда } k_1+k_2=L_1+L_2+\text{„0“}, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Следовательно, пользуясь (7.97), получаем

$$M_{fi}=-\frac{4A}{N}(e^{-iL_1}+e^{-iL_2})(e^{ik_1}+e^{ik_2}-1-e^{i(k_1+k_2)}), \quad (7.109)$$

где $k_1+k_2=L_1+L_2+\text{„0“}$. Вследствие существования этой связи между k и L, а также связи (7.100), матричный элемент M_{fi} симметричен по k и L.

Разлагая M_{fi} по малым k_i, можно видеть, что

$$|M|^2 \sim (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2)^2.$$

Следовательно, при малых k_i сечение рассеяния мало.

§ 9
Операторный метод

Гамильтониан спиновых волн можно выразить через операторы рождения и уничтожения.

Пользуясь спиновыми операторами σ_x и σ_y, определим операторы σ_+ и σ_-:

$$\sigma_+ = \frac{\sigma_x + i\sigma_y}{2}, \qquad \sigma_- = \frac{\sigma_x - i\sigma_y}{2}. \tag{7.110}$$

Вспоминая, что

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \tag{7.111}$$

получаем

$$\sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{7.112}$$

Легко показать, что

$$\sigma_+ \sigma_- = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sigma_z. \tag{7.113}$$

Если $|\varphi_0\rangle$ является „вакуумным“ состоянием, в котором все спины направлены вверх, то состояние $|\varphi_{\mathbf{N}}\rangle$, в котором спин в узле $\mathbf{N}$ направлен вниз, можно записать в виде

$$|\varphi_{\mathbf{N}}\rangle = \sigma_{\mathbf{N}-} |\varphi_0\rangle. \tag{7.114}$$

Состояние $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$, описываемое выражением (7.86) (обобщенное на трехмерный случай), может быть представлено в виде

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \sigma_{\mathbf{N}-} \right) |\varphi_0\rangle = a_{\mathbf{k}}^+ |\varphi_0\rangle, \tag{7.115}$$

где мы определили оператор рождения магнона равенством

$$a_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \sigma_{\mathbf{N}-}. \tag{7.116}$$

При этом оператор уничтожения имеет вид

$$a_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{N}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \sigma_{\mathbf{N}+}. \tag{7.117}$$

Далее, для функции $|\psi_{k_1, k_2}\rangle$, определяемой выражением (7.88), в этом представлении имеем

$$|\psi_{k_1, k_2}\rangle = a^+_{k_1} a^+_{k_2} |\varphi_0\rangle. \tag{7.118}$$

Чтобы убедиться в справедливости этого равенства, вспомним, что

$$\sigma_- \sigma_- = 0.$$

Соотношение (7.117) можно разрешить относительно σ_{N+} и найти

$$\sigma_{N+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik \cdot N} a_k. \tag{7.119}$$

Гамильтониан (7.83) содержит член $p^{N, N+M}$, который выражается через $\sigma_N \cdot \sigma_{N+M}$ или члены вида

$$\sigma^1_x \sigma^2_x + \sigma^1_y \sigma^2_y + \sigma^1_z \sigma^2_z.$$

Первые два члена могут быть записаны через произведение двух операторов a. Последний член соответствует произведению четырех операторов a согласно соотношению (7.113).

Выясним теперь, удовлетворяют ли операторы a коммутационным соотношениям вида

$$[a_k, a^+_L] = \delta_{kL}. \tag{7.120}$$

Ответ будет отрицательным; и это связано с тем, что функции $\psi_{k_1 k_2}$ не ортогональны друг другу. Невыполнение соотношений (7.120) можно доказать, используя (7.116) и (7.117) совместно с соотношением $[\sigma_+, \sigma_-] = \sigma_z$:

$$[a_k, a^+_L] = \frac{1}{N} \sum_{N_1 N_2} e^{-i k \cdot N_1} e^{i L \cdot N_2} \left[\sigma_{N_1^-}, \sigma_{N_2^+}\right] = \frac{1}{N} \sum_N e^{-i (k-L) \cdot N} \sigma_{Nz} =$$

$$= \delta_{k, L} + \frac{1}{N} \sum_N e^{-i (k-L) \cdot N} (\sigma_{Nz} - 1), \tag{7.121}$$

так как

$$\frac{1}{N} \sum_N e^{-i (k-L) \cdot N} = \delta_{k, L}.$$

Из-за появления второго члена в (7.121) соотношение (7.120) точно не выполняется, хотя второй член имеет величину порядка $1/N$, если в системе число частиц со спином, перевернутым вниз, невелико.

§ 10
Рассеяние спиновых волн — сопоставление с осциллятором

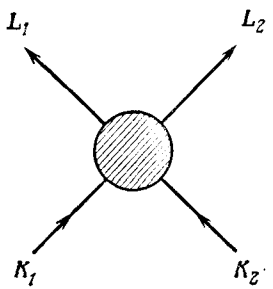
На фиг. 7.3 показано взаимодействие двух спиновых волн с импульсами $\mathbf{K}_1$ и $\mathbf{K}_2$, которые после рассеяния имеют импульсы $\mathbf{L}_1$ и $\mathbf{L}_2$. Матрица рассеяния определяется выражением

$$M_{fi} = -2A \sum_{\mathbf{M}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{M}} (1 - e^{-i\mathbf{M}\cdot\mathbf{K}_2})(1 - e^{i\mathbf{M}\cdot\mathbf{K}_1}). \qquad (7.122)$$

Для малых K_1, K_2 матрица $M_{fi} \sim K_1 K_2 \sim K^2$. Для сечения рассеяния имеем приближенно

$$\sigma \sim |M|^2 \sim K^4. \qquad (7.123)$$

При температуре T имеем $\hbar K^2/2\mu \sim k_B T$ и $K^2 \approx T$. Из выражений (7.122) и (7.123) получаем $\sigma \sim T^2$. Для обычных частиц имеем



ФИГ. 7.3.

Рассеяние двух спиновых волн.

$M_{fi} \sim 1$, следовательно, $\sigma \sim 1$ и вириальный коэффициент $b_2 \sim T^{1/2}$. Однако в случае спиновых волн $\sigma \sim T^2$, так что

$$b_2 \sim T^{5/2}. \qquad (7.124)$$

Представляется разумным предположить, что в вириальном разложении необходимо сначала рассмотреть невзаимодействующие спиновые волны, во втором члене учесть столкновения двух частиц, затем трех частиц и т. д. Это весьма правдоподобное рассуждение можно провести строго, если воспользоваться аналогией между спиновыми волнами и возбуждениями гармонического осциллятора.

Аналогия заключается в том, что спиновому состоянию с направленным вниз i-м спином мы ставим в соответствие состояние *осцилляторов*, в котором i-й осциллятор находится на первом уровне, а остальные осцилляторы совсем не возбуждены.

Следовательно, состояние осцилляторов 00100 соответствует спиновому состоянию $\alpha\alpha\beta\alpha\alpha$ и т. д. Будем считать α_N^+ оператором рождения для осцилляторов. Иными словами, мы считаем, что оператор α_N^+ рождает фонон, скажем, в N-м осцилляторе:

$$a_K^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_N \alpha_N^+ e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{N}}. \tag{7.125}$$

Далее, реальный гамильтониан H (для *спиновых* волн) действует следующим образом:

$$H(\alpha\alpha\beta\alpha\alpha) \longrightarrow \begin{cases} (\alpha\beta\alpha\alpha\alpha) \\ (\alpha\alpha\alpha\beta\alpha). \end{cases} \tag{7.126}$$

Сконструируем теперь гамильтониан H для осцилляторов, действующий аналогичным образом:

$$H(00100) \longrightarrow \begin{cases} (01000) \\ (00010). \end{cases}$$

Гамильтониан

$$H = \sum_i [-2A(\alpha_{i+1}^+\alpha_i - \alpha_i^+\alpha_i) - 2A(\alpha_{i-1}^+\alpha_1 - \alpha_i^+\alpha_i)] =$$
$$= -\sum_N A_M(\alpha_{M+N}^+ - \alpha_N^+)\,\alpha_M = \sum_{\mathbf{K}} \varepsilon_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}}, \tag{7.127}$$

где

$$\varepsilon_{\mathbf{K}} = -\sum_M A_M(e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{M}} - 1)$$

будет действовать таким образом, если имеется только одно состояние β. Рассмотрим, однако, следующий процесс:

$$H(\alpha\alpha\beta\beta\alpha\alpha) \longrightarrow \begin{cases} (\alpha\beta\alpha\beta\alpha\alpha) \\ (\alpha\alpha\beta\alpha\beta\alpha). \end{cases} \tag{7.128}$$

При этом гамильтониан H, определенный выражением (7.127), действует иначе:

$$H(001100) \longrightarrow \begin{cases} (010100) \\ (001010) \\ \sqrt{2}\,(000200) \leftarrow \\ \sqrt{2}\,(002000) \leftarrow . \end{cases} \tag{7.129}$$

Отметим, что состояния, отмеченные стрелкой справа, не имеют аналогов в (7.128). Следовательно, необходимо добавить к H члены, которые уничтожали бы члены со стрелками, т. е. не-

обходимо определить новый гамильтониан $H' = H + \Delta$, такой, чтобы

$$H'(001100) \longrightarrow \begin{cases} (010100) \\ (001010). \end{cases}$$

Следовательно, дополнительный к H член Δ ведет себя следующим образом:

$$\Delta(001100) \longrightarrow \begin{cases} -\sqrt{2}\ (000200) \\ -\sqrt{2}\ (002000). \end{cases}$$

Таким образом, нужный нам новый член имеет вид

$$\Delta = \sum 2A\,[\alpha^+_{i+1}\alpha^+_{i+1}\alpha_{i+1}\alpha_i - \alpha^+_{i+1}\alpha^+_i\alpha_{i+1}\alpha_i]. \qquad (7.130)$$

Например, оператор $\alpha_{i+1}\alpha_i$ уничтожает два соседних фонона в узлах i и $i+1$, а $\alpha^+_{i+1}\alpha^+_{i+1}$ рождает два фонона в узле $i+1$.

Определенный выше гамильтониан $H' = H + \Delta$ не является эрмитовым, поэтому к нему необходимо добавить члены вида $\alpha^+_{i+1}\alpha^+_i\alpha_i\alpha_i$. Осцилляторный гамильтониан H является точным аналогом реального спинового гамильтониана H только в том случае, если рассматриваются состояния с одним перевернутым спином (с одним β); гамильтониан H' точно соответствует реальному гамильтониану для состояний с одним и двумя β и т. д.

Заметим, что состояние (00200) может давать такой вклад E_l в энергию, что величина $e^{-\beta E_l}$ не будет пренебрежимо малой; в этом случае член $e^{-\beta E_l}$ следует вычесть при определении статистической суммы $e^{-\beta E_n}$.

Задача. Пользуясь операторами α_N и α^+_N, которые удовлетворяют антикоммутационным соотношениям, можно решить проблему состояний с более чем одной „частицей". Какие трудности при этом возникают?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sommerfeld A., Bethe H.*, Handbuch der Physik, Bd. 24, Berlin, 1933, S. 604. (Имеется перевод: *Г. Бете, А. Зоммерфельд*, Электронная теория металлов, М.—Л., 1938, стр. 238.)

3*. *Маттис Д.*, Теория магнетизма, изд-во „Мир", 1967.

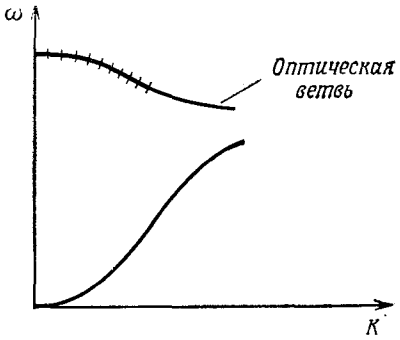
2*. *Тябликов С. В.*, Методы квантовой теории магнетизма, М., 1965.

8
Проблема полярона

§ 1
Введение

Электрон в ионном кристалле поляризует решетку в некоторой окрестности вокруг себя. Взаимодействие меняет энергию электрона; кроме того, когда электрон движется, поляризационное состояние должно двигаться вместе с ним. Электрон, движущийся с сопутствующим ему искажением решетки, иногда называют *поляроном*. Его эффективная масса больше массы электрона. Наша задача состоит в вычислении энергии и эффективной массы такого электрона.

ФИГ. 8.1.



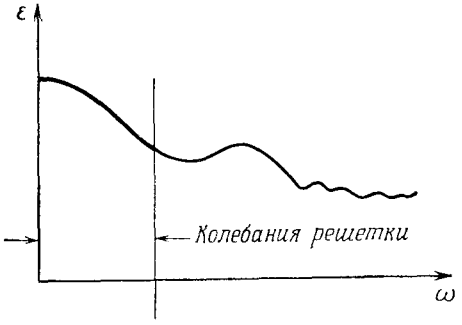
Дисперсионные кривые в кристалле.

Даже без учета колебаний атомов на электрон в решетке действует поле (определяемое периодическим потенциалом). Приближенно действие периодического потенциала учитывается тем, что электрон в поле рассматривается как свободная частица с эффективной массой M. Следовательно, энергия электрона без учета колебаний решетки равна $P^2/2M$, где P — импульс электрона.

Напомним, что дисперсионные кривые для частот колебаний в кристалле имеют вид, показанный на фиг. 8.1.

Нас интересует та область частот, которая описывается почти не зависящей от волнового числа частью оптической ветви, т. е. область, в которой положительные ионы движутся в противофазе с движением окружающих их отрицательных ионов.

Если рассматривать диэлектрическую проницаемость как функцию частоты (фиг. 8.2), то нас будет интересовать тот интервал, где колебания решетки играют существенную роль.



ФИГ. 8.2.

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты.

Будем рассматривать кристаллическую решетку с элементарной ячейкой вблизи каждой точки $\mathbf{x}$. Колебания решетки квантуются (см. гл. 6, § 10); переход от дискретной решетки к непрерывной описывается соотношениями (6.201). Прежде чем выписывать гамильтониан, рассмотрим, какая из мод колебаний решетки действительно взаимодействует с электроном; другими модами при решении этой проблемы можно пренебречь.

Пользуясь обозначениями гл. 6, § 10, предположим, что потенциал невозмущенной решетки, в котором находится электрон, либо равен нулю, либо учтен путем изменения массы электрона, как это было сказано выше. Если решетка смещена, то потенциал $\Delta V_1(\mathbf{x})$, действующий на электрон, определяется возникшей при смещении плотностью заряда $\rho(\mathbf{x})$, которая в свою очередь связана с поляризацией $\mathbf{P}(\mathbf{x})$:

$$\nabla^2 \Delta V_1(\mathbf{x}) = e\rho(\mathbf{x}) = -e\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{x}) \tag{8.1}$$

(где заряд электрона равен $-e$). Предположим, что в каждой элементарной ячейке кристаллической решетки имеются положительный и отрицательный ионы. Тогда каждому волновому вектору $\mathbf{K}$ соответствуют шесть колебательных мод. В трех модах оба иона сдвигаются на одинаковые расстояния в одном и том же направлении; при $\mathbf{K} \to 0$ эти моды соответствуют движению кристалла как целого, поэтому для них $\omega(\mathbf{K}) \to 0$. Эти моды не дают значительного вклада в поляризацию $\mathbf{P}(\mathbf{x})$. В других трех модах положительные и отрицательные ионы движутся в противоположных направлениях в каждой элементарной ячейке, создавая поляризацию, пропорциональную амплитуде этой моды. Для таких мод частота колебаний стремится к ненулевому значению ω при $\mathbf{K} \to 0$, и мы будем пользоваться аппроксимацией $\omega(\mathbf{K}) = \omega$ для всех $\mathbf{K}$. Другими словами, мы будем предполагать, что частота колебаний не зависит от волнового числа.

Обозначим через $a^+(\mathbf{K}, a)$ оператор рождения фононов. По аналогии с выражениями (6.200) и (6.202) [в которых $A^+(\mathbf{k}, a)$ — оператор рождения фононов] находим, что поляризация (которая должна быть пропорциональна смещению) имеет вид

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^{3} \left[a(\mathbf{K}, a) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{e}_{\mathbf{K}, a} + a^+(\mathbf{K}, a) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{e}^*_{\mathbf{K}, a} \right],$$

где α' — действительная постоянная. Для плотности заряда тогда имеем

$$\rho(\mathbf{x}) = -\nabla\cdot\mathbf{P}(\mathbf{x}) =$$
$$= i\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^{3} \left[a(\mathbf{K}, a) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{K}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{K}, a} - a^+(\mathbf{K}, a) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{K}\cdot\mathbf{e}^*_{\mathbf{K}, a} \right].$$

С очень хорошим приближением можно считать, что один из векторов $\mathbf{e}_{\mathbf{K}, a}$ направлен вдоль $\mathbf{K}$ (продольная оптическая мода) и, следовательно, два других перпендикулярны ему (поперечные оптические моды). В действительности эти колебания отличаются по частоте, причем отношение частот равно $(\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{1/2}$, где ε_0 и ε_∞ — соответственно статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости кристалла. Только продольная мода колебаний, для которой $\mathbf{e}_{\mathbf{K}, a} \| \mathbf{K}$, дает вклад в $\rho(\mathbf{x})$; обозначим оператор рождения для этой моды просто $a^+_{\mathbf{K}}$ и пренебрежем другими модами. Таким образом,

$$\rho(\mathbf{x}) = i\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} K \left[a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a^+_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \right], \tag{8.2}$$

так что, согласно (8.1), изменение потенциальной энергии электрона, обусловленное колебаниями решетки, равно

$$\Delta V_1(\mathbf{x}) = -ie\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} \left[a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a^+_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \right] =$$
$$= i\left(\sqrt{2}\,\pi\alpha\right)^{1/2} \left(\frac{\hbar^5\omega^3}{M}\right)^{1/4} \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} \left[a^+_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \right], \tag{8.3}$$

где α — безразмерная постоянная. Можно показать, что[1)]

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) \frac{e^2}{\hbar\omega} \left(\frac{2M\omega}{\hbar}\right)^{1/2}, \tag{8.4}$$

где ε_0 и ε_∞ — опять статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости кристалла. В таком типичном случае, как кристалл поваренной соли, постоянная α приближенно равна 5, а в общем случае она принимает значения от 1 до 20.

Гамильтониан для свободного электрона и решетки имеет вид

$$H_{\text{эл}} + H_{\text{осц}} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \hbar\omega \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} a^+_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}, \tag{8.5}$$

[1)] См. [6], стр. 168, и [7], § 5. — *Прим. ред.*

где рассматривается только один электрон с импульсом $\mathbf{P}$ и не учитываются остальные моды колебаний решетки, которые, согласно нашим предположениям, не взаимодействуют с электроном.

Чтобы несколько упростить вычисления в последующих параграфах, мы примем такую систему единиц, в которой $\hbar = M = \omega = 1$. Иногда мы будем также пользоваться обозначениями

$$\sum_{\mathbf{K}} = \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}, \qquad \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{K}-\mathbf{K}').$$

С учетом сделанных выше предположений (введенных Фрёлихом [1]) задача сводится к определению свойств системы с гамильтонианом:

$$H = \frac{1}{2} P^2 + \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}} + i(\sqrt{2}\,\alpha\pi)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} \left[a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}\right]. \quad (8.6)$$

Здесь вектор $\mathbf{X}$ определяет координату электрона, $\mathbf{P}$ — сопряженный импульс и $a_{\mathbf{K}}^+$, $a_{\mathbf{K}}$ — операторы рождения и уничтожения фонона с импульсом $\mathbf{K}$.

Проблема полярона сама по себе не особенно важна, но интересна тем, что она приводит к некоторой математической задаче. Метод, которым мы будем пользоваться при решении этой математической задачи, применим и для других проблем подобного же вида. Наш метод пригоден при произвольной величине связи, но сначала рассмотрим случай малых α и воспользуемся обычной теорией возмущений. Это позволит нам, во-первых, получить ответ, который можно будет сравнить с результатами для произвольной связи, и, во-вторых, посмотреть, что происходит, когда электрон движется слишком быстро.

§ 2
Решение поляронной проблемы по теории возмущений

Нас будет интересовать определение энергии возмущения ΔE_0, возникающей при учете взаимодействия с колебаниями решетки. Гамильтониан имеет вид $H = H_0 + H'$, где

$$H_0 = \frac{P^2}{2} + \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}},$$

$$H' = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} \left(a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}\right). \quad (8.7)$$

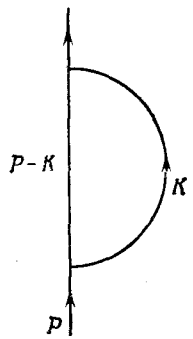
Имеем

$$\Delta E_0 = H'_{00} + \sum_n \frac{H'_{0n}H'_{n0}}{E_0^0 - E_n^0} + \ldots;$$

здесь $H'_{mn} = \langle m|H'|n\rangle$, $|m\rangle$ и $|n\rangle$ — собственные состояния H_0 и E_n^0 — собственное значение H_0, соответствующее состоянию $|n\rangle$.

Поскольку H', действуя на состояние, меняет число фононов, то диагональный член H'_{00} равен нулю. Нас интересует энергия электрона, движущегося с импульсом $\mathbf{P}$. Рассмотрим поэтому диаграмму на фиг. 8.3. В начальном состоянии здесь имеется

ФИГ. 8.3.



Электрон с импульсом $(\mathbf{P}-\mathbf{K})$ и фонон с импульсом $\mathbf{K}$.

электрон с импульсом $\mathbf{P}$ и нет фононов. В промежуточном состоянии имеются электрон с импульсом $(\mathbf{P}-\mathbf{K})$ и фонон с импульсом $\mathbf{K}$. Следовательно, энергии E_0^0 и E_n^0 описываются выражениями

$$E_0^0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2},$$
$$E_n^0 = \frac{(\mathbf{P}-\mathbf{K})^2}{2} + 1. \qquad (8.8)$$

Здесь слагаемое «1» в выражении для E_n^0 есть энергия фонона (в принятых нами единицах).

Рассмотрим матричный элемент

$$H_{n0} = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\left\langle n\left|\sum_{\mathbf{K}}\frac{1}{K}(a_{\mathbf{K}}^{+}e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}})\right|\mathbf{P},\ 0\right\rangle,$$

где 0 в состоянии $|\mathbf{P}, 0\rangle$ обозначает отсутствие фононов. Этот матричный элемент не равен нулю только тогда, когда в состоянии $|n\rangle$ имеется один электрон с импульсом $\mathbf{P}'$ и фонон. Если импульс фонона равен $\mathbf{K}$, то

$$H_{n0} = i(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\left\langle \mathbf{P}',\ 0\left|\frac{1}{K}e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}\right|\mathbf{P},\ 0\right\rangle. \qquad (8.9)$$

Поскольку $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}|\mathbf{P}\rangle = |\mathbf{P}-\mathbf{K}\rangle$, то импульс $\mathbf{P}'$ должен быть равен $\mathbf{P}-\mathbf{K}$, как и предполагалось, так что

$$H_{n0} = i\,(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\,\frac{1}{K}\,\delta_{\mathbf{P}',\,\mathbf{P}-\mathbf{K}}$$

и

$$\Delta E_0 = -\sqrt{2}\pi\alpha \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K^2}\,\frac{1}{(\mathbf{P}-\mathbf{K})^2/2+1-P^2/2}\cdot 2. \tag{8.10}$$

Дополнительный множитель 2 возникает при учете спина электрона: имеются два промежуточных состояния с импульсом $\mathbf{P}-\mathbf{K}$. Обобщая формулу (8.10) на трехмерный случай и записывая сумму в виде интеграла, находим

$$\Delta E_0 = -2\sqrt{2}\pi\alpha \int \frac{2}{(2\pi)^3}\,\frac{d^3\mathbf{K}}{K^2\,(K^2-2\mathbf{P}\cdot\mathbf{K}+2)}. \tag{8.11}$$

При вычислении этого интеграла воспользуемся тождеством

$$\frac{1}{ab} = \int_0^1 \frac{dx}{[ax+b\,(1-x)]^2}. \tag{8.12}$$

Полагая $b = K^2$ и $a = K^2 - 2\mathbf{P}\cdot\mathbf{K} + 2$, можно записать (8.11) в виде

$$\Delta E_0 = -4\sqrt{2}\alpha\pi \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \int_0^1 \frac{dx}{[x\,(K^2-2\mathbf{P}\cdot\mathbf{K}+2)+(1-x)\,K^2]^2} =$$

$$= -4\pi\sqrt{2}\alpha \int_0^1 dx \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\,\frac{1}{(K^2-2x\,\mathbf{P}\cdot\mathbf{K}+2x)^2} =$$

$$= -4\pi\sqrt{2}\alpha \int_0^1 dx \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\,\frac{1}{[(\mathbf{K}-x\mathbf{P})^2+(2x-x^2P^2)]^2}.$$

Используя интеграл

$$\int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\,\frac{1}{(K^2+a)^2} = \frac{1}{8\pi\sqrt{a}},$$

находим

$$\Delta E_0 = -4\pi\sqrt{2}\alpha \int_0^1 \frac{dx}{8\pi\sqrt{2x-x^2P^2}} = -\frac{4\pi\sqrt{2}\alpha}{8\pi}\,\frac{2}{P}\arcsin\frac{P}{\sqrt{2}}.$$

Таким образом, окончательно получаем

$$\Delta E_0 = -\alpha\,\frac{\sqrt{2}}{P}\arcsin\frac{P}{\sqrt{2}}. \tag{8.13}$$

Если импульс $P=0$, то формула (8.13) дает

$$\Delta E_0 = -\alpha. \tag{8.14}$$

Если провести вычисления по теории возмущений с учетом членов более высокого порядка [2], то соотношение (8.14) примет вид

$$\Delta E_0 = -\alpha + 1{,}26\left(\frac{\alpha}{10}\right)^2.$$

Эта энергия возмущения соответствует покоящемуся электрону. Если импульс P мал, то выражение (8.13) можно разложить и записать в виде

$$\Delta E_0 = -\alpha\frac{\sqrt{2}}{P}\left[\frac{P}{\sqrt{2}} + \frac{1}{6}\left(\frac{P}{\sqrt{2}}\right)^3 + \ldots\right] = -\alpha - \frac{P^2}{12}\alpha + \ldots . \tag{8.15}$$

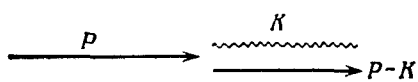
Объединяя энергию возмущения с кинетической энергией, для полной энергии получаем

$$E = \frac{P^2}{2} - \alpha - \frac{P^2}{12}\alpha + \ldots = \frac{P^2}{2(1+\alpha/6)} - \alpha + \ldots . \tag{8.16}$$

Выражение (8.16) показывает, что за счет взаимодействия с фононами масса электрона возрастает в $(1+\alpha/6)$ раз. Таким образом,

$$\frac{m_{\text{эфф}}}{m} = 1 + \frac{\alpha}{6}. \tag{8.17}$$

Если в формуле (8.13) импульс $P > \sqrt{2}$, то величина ΔE_0 становится мнимой. Это означает, что энергия электрона растрачивается на рождение фононов — процесс, аналогичный черен-



ФИГ. 8.4.
Процесс рождения фонона, сопровождающийся диссипацией энергии электрона.

ковскому излучению. Оценим наименьшее значение P, достаточное для возникновения этого эффекта распада. Очевидно, импульс **P** имеет наименьшее значение в таком процессе, при котором импульс совпадает по направлению с **K**. Рассмотрим случай, изображенный на фиг. 8.4. Согласно закону сохранения энергии, имеем

$$\frac{(\mathbf{P}-\mathbf{K})^2}{2} + 1 = \frac{P^2}{2}. \tag{8.18}$$

Уравнение (8.18) можно переписать в виде

$$\frac{K}{2}+\frac{1}{K}=P. \tag{8.19}$$

Наименьшее значение P, удовлетворяющее уравнению (8.19), соответствует минимальному значению левой части уравнения, которое равно $\sqrt{2}$. Следовательно, для возникновения «черенковского эффекта» должно выполняться неравенство

$$P \geqslant \sqrt{2}, \tag{8.20}$$

как и можно было ожидать согласно (8.13).

Вычислим теперь скорость процесса $1/\tau$ для «черенковского эффекта». Она определяется формулой

$$\frac{1}{\tau}=\sum 2\pi |H_{f0}|^2 \delta(E_f-E_i), \tag{8.21}$$

где суммирование производится по конечным состояниям f. В начальном состоянии i имеется электрон с импульсом $\mathbf{P}$, а в конечном состоянии — электрон с импульсом $(\mathbf{P}-\mathbf{K})$ и фонон с импульсом $\mathbf{K}$. Учитывая (8.6), находим

$$H_{fi}=\langle \mathbf{P}',\ 1_{\mathbf{K}} | H_{\text{вз}} | \mathbf{P}\rangle = \frac{i}{K}(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2}\delta_{\mathbf{P}',\,\mathbf{P}-\mathbf{K}},$$

где состояние $1_{\mathbf{K}}$ обозначает фонон с импульсом $\mathbf{K}$. Следовательно, для скорости процесса получаем

$$\frac{1}{\tau}=2\pi\int \frac{\sqrt{2}\pi\alpha}{K^2}\delta\left[\frac{(\mathbf{P}-\mathbf{K})^2}{2}+1-\frac{P^2}{2}\right]\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\cdot 2; \tag{8.22}$$

входящая сюда δ-функция обеспечивает сохранение энергии. Мы можем написать

$$d^3\mathbf{K}=4\pi K^2\, dK\,\frac{d\Omega}{4\pi},$$

так что

$$\frac{1}{\tau}=2\sqrt{2}\alpha\int\frac{d\Omega}{4\pi}\int dK\delta\left(-PK\cos\theta+\frac{K^2}{2}+1\right), \tag{8.23}$$

где θ — угол между $\mathbf{P}$ и $\mathbf{K}$.

Если K_θ является решением уравнения

$$-PK_\theta\cos\theta+\frac{K_\theta^2}{2}+1=0, \tag{8.24}$$

то можно провести следующее преобразование:

$$\int dK\delta\left(-PK\cos\theta+\frac{K^2}{2}+1\right)=$$

$$=\int dK\delta\left\{\frac{1}{2}[(K-P\cos\theta)^2-(K_\theta-P\cos\theta)^2]\right\}=\frac{2}{|K_\theta-P\cos\theta|}.$$

Следовательно, выражение (8.23) принимает вид

$$\frac{1}{\tau} = 4\sqrt{2}\alpha \int \frac{d\Omega}{4\pi |K_\theta - P\cos\theta|}. \qquad (8.23a)$$

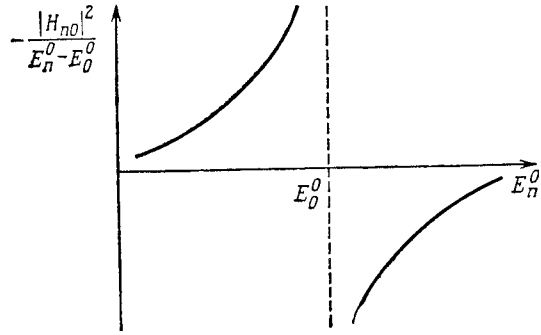
Если импульс падающего электрона P задан, то импульс рождающегося фонона K_θ является функцией угла θ и определяется уравнением (8.24). Решая уравнение (8.24), получаем

$$\frac{1}{\tau} = 2\sqrt{2}\alpha \int_0^{P\cos\theta = \sqrt{2}} \frac{\sin\theta\, d\theta}{\sqrt{P^2\cos^2\theta - 2}} = 2\alpha \frac{\sqrt{2}}{P} \operatorname{Arch} \frac{P}{\sqrt{2}}. \qquad (8.25)$$

Следует заметить, что, поскольку $P/\sqrt{2} > 1$, можно написать

$$\arcsin \frac{P}{\sqrt{2}} = \frac{\pi}{2} + i \operatorname{Arch} \frac{P}{\sqrt{2}}.$$

Следовательно, функция $\operatorname{Arch} P/\sqrt{2}$ в (8.25) является мнимой частью функции $\arcsin P/\sqrt{2}$, т. е. множителя, который входит в (8.13). Связь между уравнениями (8.13) и (8.25) можно про-



ФИГ. 8.5.

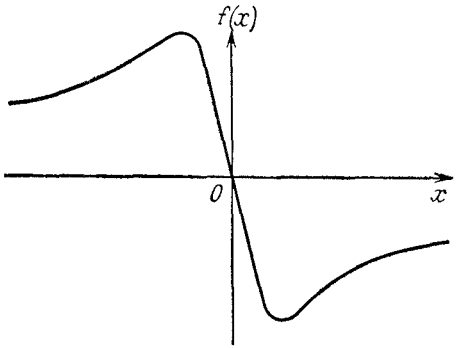
Выражение, стоящее под знаком суммы в формуле (8.7).

следить следующим образом. Если скорость процесса распада равна γ, то *амплитуда* начального состояния содержит множитель $e^{-\gamma t/2}$, а зависящая от времени волновая функция имеет множитель

$$e^{-\gamma t/2} e^{-iEt} = e^{-i(E - i\gamma/2)t},$$

и, следовательно, $(-\gamma/2)$ соответствует мнимой части энергии. Формула (8.25) согласуется с (8.13), поскольку обе они получены в пределе малых α и обе основаны на теории возмущений.

Хотя мы и нашли, что формула (8.25) согласуется с (8.13), здесь можно возразить, что выражение (8.13) должно быть справедливым только при $P < \sqrt{2}$. Эту ситуацию можно пояснить следующим образом. Строго говоря, выражение (8.7) не справедливо, когда $E_n^0 = E_0^0$ или когда сумма по E_n^0 расходится вблизи E_0^0. Примерный ход функции, стоящей под знаком суммы



ФИГ. 8.6.

График функции $f(x) = -x/(x^2+\varepsilon^2)$.

в выражении (8.7), изображен на фиг. 8.5. Чтобы правильно учесть область вблизи E_0^0, запишем энергию возмущения в виде [см. (8.7)]

$$\Delta E_0 = \sum_n \frac{H_{0n}H_{n0}}{E_0^0 - E_n^0 + i\varepsilon} \tag{8.7'}$$

и перейдем к пределу $\varepsilon \to 0$.

Имеем

$$\frac{1}{x+i\varepsilon} = \frac{x}{x^2+\varepsilon^2} - \frac{i\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}.$$

График функции, соответствующей первому члену, показан на фиг. 8.6. Учет этого члена эквивалентен вычислению главного значения интеграла. Мнимая часть при $\varepsilon \to 0$ стремится к δ-функции, умноженной на π, так как

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2}\, dx = \pi$$

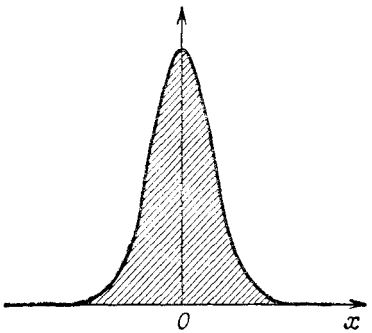
(соответствующая функция изображена на фиг. 8.7). Таким образом, мы можем написать

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{x+i\varepsilon} = \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x), \tag{8.26}$$

где $\mathcal{P}$ — главное значение. Следовательно, формулу (8.7′) можно представить в виде

$$\Delta E_0 = \sum_n \mathcal{P} \frac{H_{0n} H_{n0}}{E_0^0 - E_n^0} - i\pi \sum_f |H_{f0}|^2 \delta(E_f - E_0). \qquad (8.27)$$

Выражение (8.27) доказывает согласованность формул (8.7) и (8.21). Хотя формула (8.13) первоначально была получена при



ФИГ. 8.7.

Вычисление интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}\, dx = \pi.$$

$P < \sqrt{2}$, потом было проведено неявное аналитическое продолжение ее небольшим смещением полюса в верхнюю полуплоскость.

Задача. Для низкочастотных звуковых волн

$$\omega = KC_s,$$

где C_s — скорость звука. Вычислить критическое значение P для излучения звука. Вычислить направление излучаемых звуковых волн как функцию энергии. Оценить скорость испускания.

§ 3
Формулировка вариационного метода решения

Статистическую сумму можно записать в виде

$$e^{-\beta F} = \mathrm{Sp}\,[e^{-\beta H}] = \sum_l e^{-\beta E_l}. \qquad (8.28)$$

Если $\beta \to \infty$, главный член равен $e^{-\beta E_0}$. Следовательно, можно утверждать, что

$$\lim_{\beta \to \infty} \left[-\frac{1}{\beta} \ln (\mathrm{Sp}\, e^{-\beta H}) \right] = E_{\text{мин}}. \qquad (8.29)$$

Итак, чтобы оценить $E_{\text{мин}}$, вычислим сначала статистическую сумму. Особенно нас будет интересовать случай больших β.

Пользуясь методом интеграла по траекториям, запишем статистическую функцию в виде

$$\mathrm{Sp}\,(e^{-\beta H}) = \int e^{-S}\mathcal{D}x\,(u). \tag{8.30}$$

Представление в виде интеграла по траекториям используется в том случае, когда гамильтониан записан через координаты и импульсы.

Поскольку оператор H записан в операторах рождения и уничтожения, мы должны сначала сделать обратное преобразование и выразить его через координаты и импульсы. При квантовании колебаний в кристалле необходимо выбирать операторы рождения и уничтожения таким образом, чтобы

$$\begin{aligned} q_{\mathbf{K}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(a^{+}_{\mathbf{K}} + a_{-\mathbf{K}}), \\ p_{\mathbf{K}} &= \frac{i}{\sqrt{2}}\,(a^{+}_{-\mathbf{K}} - a_{\mathbf{K}}). \end{aligned} \tag{8.31}$$

В этом случае взаимодействие между электроном и фононами имеет вид

$$\begin{aligned} H_{\text{вз}} &= i\,(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{|\mathbf{K}|}\,[a^{+}_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}] = \\ &= i\,(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{|\mathbf{K}|}\,(a^{+}_{-\mathbf{K}} - a_{\mathbf{K}})\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} = \\ &= \sqrt{2}\,(\sqrt{2}\pi\alpha)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{|\mathbf{K}|}\, p_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}. \end{aligned}$$

Однако приведенная выше форма $H_{\text{вз}}$ неудобна, так как нам нужно, чтобы в интеграле по траекториям потенциалы были функциями координат, а не импульсов. Мы можем поменять местами $q_{\mathbf{K}}$ и $p_{\mathbf{K}}$ либо до квантования колебаний в кристалле (с помощью канонического преобразования), либо после этого, как показано ниже.

Положим $a'_{\mathbf{K}} = -ia_{-\mathbf{K}}$. Тогда, если определить $q'_{\mathbf{K}}$ и $p'_{\mathbf{K}}$ так же, как и в (8.31), получим

$$q'_{\mathbf{K}} = p_{\mathbf{K}}; \qquad p'_{\mathbf{K}} = -q_{\mathbf{K}}.$$

В результате гамильтониан принимает вид (штрихи опускаем)

$$H = \frac{1}{2}P^2 + \sum_{\mathbf{K}} \left(\frac{1}{2}p^2_{\mathbf{K}} + \frac{1}{2}q^2_{\mathbf{K}}\right) + \sqrt{2}\,(\sqrt{2}\alpha\pi)^{1/2} \sum_{\mathbf{K}} \frac{q_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}}}{K}. \tag{8.32}$$

Таким образом, гамильтониан выражен через координату электрона $\mathbf{X}$, импульс $\mathbf{P}$, координаты фононов $q_{\mathbf{K}}$ и импульсы $p_{\mathbf{K}}$. Запишем

$$\mathrm{Sp}\,(e^{-\beta H}) = \int\limits_{\substack{\mathbf{X}(0)=\mathbf{X}(\beta)\\ q_l(0)=q_l(\beta)}} e^{-S}\mathcal{D}x(u)\,\mathcal{D}q_1(u)\,\mathcal{D}q_2(u)\,\ldots, \qquad (8.33)$$

где интеграл действия S имеет вид

$$S = \int\left[\frac{\dot{X}^2(u)}{2} + \sum_K \frac{1}{2}\left(\dot{q}_{\mathbf{K}}^2(u) + q_{\mathbf{K}}^2(u)\right) + \right.$$
$$\left. + \sqrt{2}\,(\sqrt{2\pi\alpha})^{1/2}\sum_{\mathbf{K}}\frac{1}{K}\,q_{\mathbf{K}}(u)\,e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{X}(u)}\right]du. \qquad (8.34)$$

Преимущества этого метода состоят в том, что интеграл по траекториям по фононным координатам может быть вычислен, поскольку как $q_{\mathbf{K}}$, так и $\dot{q}_{\mathbf{K}}$ входят квадратично (и линейно) в (8.34). Пользуясь результатом, найденным ранее [см. (3.39)], находим

$$\int\exp\left\{-\int_0^\beta\left[\frac{1}{2}\left(\dot{q}^2+\omega^2q^2\right)+q(u)\,\gamma(u)\right]du\right\}\mathcal{D}q(u) =$$
$$= \exp\left\{\frac{1}{4\omega}\int_0^\beta\int_0^\beta\gamma(t)\,\gamma(s)\,e^{-\omega|t-s|}\,dt\,ds\right\}. \qquad (8.35)$$

Поскольку γ и q здесь комплексны, преобразуем (8.35) таким образом, чтобы вместо $\gamma(t)\,\gamma(s)$ появилось произведение $\gamma^*(t)\,\gamma(s)$. Это преобразование нам потребуется немного позже. Отметим также, что соотношение (8.35) является приближенным, так как в нем опущен член $e^{-\beta\omega}$ [1].

Пользуясь соотношением (8.35), перепишем уравнение (8.33) в виде

$$\mathrm{Sp}\,(e^{-\beta H}) = \int e^{-S}\mathcal{D}x(u) =$$
$$= \int\exp\left(-\frac{1}{2}\int_0^\beta\dot{X}^2(u)\,du\right)\exp\left(2\sqrt{2}\alpha\pi\sum_{\mathbf{K}}\int_0^\beta\int_0^\beta\frac{1}{2K^2}\right)\times$$
$$\times\exp\left[i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s))\,e^{-|t-s|}\,dt\,ds\right]\mathcal{D}\mathbf{X}(u),$$

---

[1] Полная форма соотношения (8.35) получается при замене $e^{-\omega|t-s|}$ выражением

$$\frac{e^{-\omega|t-s|}}{1-e^{-\omega\beta}}+\frac{e^{\omega|t-s|}e^{-\omega\beta}}{1-e^{-\omega\beta}}.$$

Напомним, однако, что значение β очень велико.

или, если заменить суммирование по $\mathbf{K}$ интегрированием,

$$S=\frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}^2\,du-\sqrt{2}\alpha\pi\int_0^\beta\int_0^\beta\int\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\,\frac{e^{i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)]}}{K^2}\,e^{-|t-s|}\,dt\,ds.$$

Итак,

$$S=\frac{1}{2}\int\dot{X}^2\,du-\frac{\alpha}{\sqrt{8}}\int_0^\beta\int_0^\beta\frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|}\,dt\,ds. \tag{8.36}$$

В действительности мы допустили ошибку, когда считали все $q_{\mathbf{K}}$ независимыми действительными переменными, как при выводе (8.35). Переменные $q_{\mathbf{K}}$ являются комплексными, причем $q^*_{\mathbf{K}}=q_{-\mathbf{K}}$. Но если бы мы не поленились провести вычисления должным образом, то все равно пришли бы к формуле (8.36) в том виде, как она записана выше.

Мы воспользовались методом интеграла по траекториям для того, чтобы скомбинировать его с вариационной теоремой, сформулированной выше. Запишем равенство

$$\int e^{-S}\mathscr{D}x=\frac{\int e^{-(S-S_0)}e^{-S_0}\mathscr{D}x}{\int e^{-S_0}\mathscr{D}x}\int e^{-S_0}\mathscr{D}x=\langle e^{-(S-S_0)}\rangle\int e^{-S_0}\mathscr{D}x, \tag{8.37}$$

где S_0 — должным образом выбранная аппроксимация S. Используя неравенство

$$\langle e^{-f}\rangle\geqslant e^{-\langle f\rangle},$$

запишем (8.37) в виде

$$\int e^{-S}\mathscr{D}x\geqslant e^{-\langle S-S_0\rangle}\int e^{-S_0}\mathscr{D}x, \tag{8.38}$$

где

$$\langle S-S_0\rangle=\frac{\int(S-S_0)\,e^{-S_0}\mathscr{D}x}{\int e^{-S_0}\mathscr{D}x}. \tag{8.39}$$

В используемом нами приближении для гамильтониана свободная энергия F_0 определяется равенством

$$e^{-\beta F_0}=\int e^{-S_0}\,\mathscr{D}x,$$

и мы можем записать соотношение (8.38) в виде

$$F\leqslant F_0+\frac{1}{\beta}\langle S-S_0\rangle. \tag{8.40}$$

Прежде чем выбирать S_0, обсудим физический смысл выражения (8.36) для S. Первый член аналогичен кинетической

энергии, а второй член представляет собой потенциальную энергию. Особенность этого потенциала состоит в том, что его значение в точке t, где t рассматривается как „время", зависит от предыстории с весовой функцией $e^{-|t-s|}$. Это *запаздывающий потенциал*, и причина влияния предыстории состоит в том, что возмущению, вызванному движением электрона, необходимо время для распространения в кристалле.

При малых значениях α мы можем взять в качестве S_0 только первый член в (8.36):

$$S_0 = \frac{1}{2}\int \dot{X}^2(u)\,du.$$

Тогда из (8.40) и (8.29) находим

$$E \leqslant E_0 + \lim_{\beta\to\infty} \frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle.$$

В этом случае получаем прежний результат теории возмущений:

$$E - E_0 \leqslant -\alpha.$$

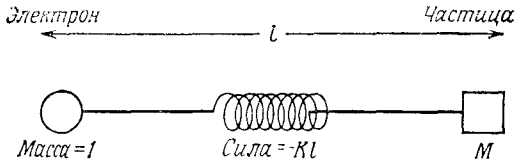
§ 4
Вариационное решение

Как было показано выше, если выбрать в качестве S_0 кинетическую энергию $^1/_2\int_0^\beta \dot{X}^2\,dt$, то мы приходим к результату теории возмущений (второго порядка) $\Delta E \leqslant -\alpha$. Кроме того, было показано, что этот результат является верхней оценкой энергии (обычными методами доказать последнее значительно труднее).

Однако можно значительно лучше аппроксимировать физическую ситуацию, используя более реалистический выбор S_0, и таким образом получить значительно лучшую оценку E. Следующий, наиболее очевидный выбор состоит в том, чтобы принять величину S_0 равной интегралу действия для электрона, находящегося в поле классического потенциала $V(X)$. Как можно показать, такой выбор эквивалентен использованию некоторой пробной волновой функции в обычном вариационном методе (методе Ритца). В частности, если выбрать в качестве $V(X)$ кулоновский потенциал, то для E получается такой же результат (при больших значениях α), как и при выборе пробной волновой функции в виде e^{-Kr}. Если в качестве $V(X)$ выбрать гармонический потенциал, то для E получается улучшенная

оценка, которую также можно было бы получить с помощью пробной волновой функции вида e^{-KX^2} (по крайней мере для больших α).

Можно показать, однако, что при α, меньшем примерно 6, ни при каком выборе $V(X)$ нельзя улучшить результат, полученный для $V=0$! Это показывает, что классический потенциал недостаточно хорошо аппроксимирует реальную физическую ситуацию, за исключением, быть может, очень больших энергий связи. Это обусловлено двумя главными причинами.



ФИГ. 8.8.
Электрон, связанный с помощью „пружины“ с другой частицей массой M.

Во-первых, электрон может свободно перемещаться, а не должен находиться в какой-то определенной части кристалла. Любой же потенциал $V(X)$ будет удерживать электрон вблизи минимума потенциала.

Во-вторых, как видно из точного выражения для интеграла действия, потенциальное поле, действующее на электрон в любой момент „времени“, зависит от положения электрона в предыдущие моменты времени с весовым множителем $e^{-|t-s|}$. Другими словами, то возмущение, которое создает электрон в кристалле, распространяется с конечной скоростью и может воздействовать на тот же электрон в более поздние моменты времени. Этот эффект проявляется слабее при сильной связи, т. е. при быстрой реакции кристалла. Следовательно, можно ожидать, что классический потенциал будет хорошей аппроксимацией только в случае сильной связи.

В качестве модели, не приводящей к названным выше трудностям, можно выбрать такую систему, где электрон связан не с решеткой, а с некоторой другой частицей посредством „пружины“, причем эта пара частиц может свободно перемещаться (фиг. 8.8). Пробный интеграл действия для такой системы после исключения координат частицы с массой M имеет вид

$$S_0=\frac{1}{2}\int_0^\beta \dot{X}^2\,dt+\frac{C}{2}\int_0^\beta\int_0^\beta [\mathbf{X}_{(t)}-\mathbf{X}_{(s)}]^2 e^{-W|t-s|}\,dt\,ds, \qquad (8.41)$$

где $W=\sqrt{K/M}$ и $C=MW^3/4$.

Конечно, убедиться в том, что такой выбор S_0 не приводит к упомянутым выше трудностям, можно было бы и с помощью математических вычислений, не рассматривая никакой физической модели, поскольку мы вольны выбирать любую форму пробного интеграла действия, какая нам нравится (если она не очень сложна). Однако использование физической модели при построении S_0 позволяет в значительной мере избежать математических трудностей при рассмотрении вопросов о граничных условиях, асимптотическом поведении и т. д., а также может облегчить вычисления (см. ниже).

В соответствии с нашим вариационным принципом запишем

$$E \leqslant E_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle, \tag{8.42}$$

где E_0 — энергия связи в нашей модели и скобки $\langle \ldots \rangle$ означают усреднение с весовым множителем e^{-S_0}.

Рассмотрим

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \langle e^{i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)]} \rangle = \frac{\int e^{i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)]} e^{-S_0} \mathscr{D}X}{\int e^{-S_0} \mathscr{D}X}.$$

Если мы сможем вычислить $I(\mathbf{K}, t, s)$, то тогда легко найдем $\langle S - S_0 \rangle$:

$$\langle S - S_0 \rangle = -\frac{\alpha}{\sqrt{8}} \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}\, dt\, ds}{|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|} \right\rangle -$$

$$-\frac{C}{2} \left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta \{\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)\}^2 e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \right\rangle.$$

Например,

$$\left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \right\rangle =$$

$$= \int_0^\beta \int_0^\beta dt\, ds e^{-W|t-s|} \langle |\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|^2 \rangle =$$

$$= \int_0^\beta \int_0^\beta dt\, ds\, e^{-W|t-s|} [-\nabla_{\mathbf{K}}^2 I(\mathbf{K}, t, s)]_{\mathbf{K}=0}.$$

В общем случае для любой функции f от $|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|$ мы можем вычислить $\langle f(|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|) \rangle$ с помощью преобразования Фурье:

$$\left\langle \frac{1}{|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|} \right\rangle = \left\langle \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} e^{i\mathbf{K}\cdot[\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)]} \right\rangle = \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} I(\mathbf{K}, t, s).$$

Чтобы вычислить $I(\mathbf{K}, t, s)$, рассмотрим более общую функцию

$$I(\mathbf{g}, t, s)=\left\langle \exp\left[i\int_0^{\beta}\mathbf{g}(u)\cdot\mathbf{X}(u)\,du\right]\right\rangle,$$

а затем перейдем к частному случаю $\mathbf{g}(u)=\mathbf{K}[\delta(u-t)-\delta(u-s)]$. Имеется несколько способов вычисления этого общего интеграла по траекториям.

а) Если разделить „время“ на малые интервалы, то задача сводится к вычислению интеграла:

$$\int\int\int \ldots dX_1\,dX_2\,dX_3 \ldots \exp\left(-\sum_{ij}A_{ij}X_iX_j+i\sum_i B_iX_i\right). \quad (8.43)$$

Этот интеграл был вычислен для положительно определенной и самосопряженной матрицы A_{ij} [3]. В результате выражение (8.43) принимает вид

$$(\pi)^{n/2}(\mathrm{Det}\,A)^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{4}\sum_{ij}B_iB_j(A^{-1})_{ij}\right]. \quad (8.44)$$

Здесь n — число интервалов времени в промежутке β, которое можно устремить к бесконечности после соответствующей нормировки, обеспечивающей обращение всего выражения в единицу при $B_i\longrightarrow 0$. В этом методе необходимо ввести граничные условия $X_n=X_0=0$ с помощью какого-либо искусственного приема (например, путем введения дополнительного члена в движущую силу B).

б) Другой способ, основанный на физической интерпретации модели, состоит в представлении S_0 в виде „нормальных мод“, т. е. в виде интеграла для свободной частицы с полной массой $M+1$ плюс гармонический осциллятор с частотой $v=\sqrt{W^2+4C/W}$ и приведенной массой $M/(1+M)$. Интеграл по траекториям для движущейся свободной частицы и гармонического осциллятора был уже вычислен, и, следовательно, искомый результат можно написать сразу.

в) Наконец, мы можем вычислить интеграл с помощью метода [4], использованного выше при рассмотрении простого гармонического осциллятора. Этот метод состоит в отыскании пути $\mathbf{X}'(t)$, обеспечивающего экстремум интеграла действия. При этом искомый результат (с точностью до нормирующего множителя) имеет вид

$$I=\exp\left[\frac{1}{2}\int_0^{\beta}\mathbf{g}(t)\cdot\mathbf{X}'(t)\,dt\right].$$

Мы воспользуемся четвертым методом. Положим

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(0) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a}_n \sin \frac{n\pi t}{\beta}.$$

Заметим, что $\mathbf{X}(t)$ удовлетворяет условию $\mathbf{X}(0) = \mathbf{X}(\beta)$. Интегрирование по всем путям эквивалентно интегрированию по всем $\mathbf{X}(0)$ и всем $\mathbf{a}_n$. Рассматривая для простоты одномерный случай, выразим S_0 через $X(0)$ и a_n:

$$\int_0^\beta \frac{\dot{X}^2}{2}\, dt = \frac{1}{2} \int_0^\beta \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2\pi^2}{\beta^2} \cos^2 \frac{n\pi t}{\beta}\, dt = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2\pi^2}{\beta}, \qquad (8.45)$$

$$\frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [X(t) - X(s)]^2 e^{-W|t-s|}\, dt\, ds =$$

$$= \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\sin \frac{n\pi t}{\beta} - \sin \frac{n\pi s}{\beta} \right) \right]^2 e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \approx$$

$$\approx \frac{C}{W} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n^2\pi^2/\beta}{W^2 + n^2\pi^2/\beta^2} \right) a_n^2. \qquad (8.46)$$

Соотношение (8.46) выполняется только приближенно, поскольку мы сделали ряд аппроксимаций, справедливых только при больших β. Итак, получаем

$$i \int_0^\beta g(u) X(u)\, du = X(0) b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n = \sum_{n=1}^{\infty} a_n b_n, \qquad (8.47)$$

где

$$b_n = i \int_0^\beta g(u) \sin \frac{n\pi u}{\beta}\, du = iK \left(\sin \frac{n\pi t}{\beta} - \sin \frac{n\pi s}{\beta} \right).$$

При этом

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \frac{\int\int\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\sum_{n=1}^{\infty} (A_n a_n^2 - a_n b_n) \right] da_1\, da_2 \ldots}{\int\int\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\sum_{n=1}^{\infty} A_n a_n^2 \right] da_1\, da_2 \ldots}, \qquad (8.48)$$

где

$$A_n = \frac{n^2\pi^2}{4\beta} \left(1 + \frac{4C/W}{W^2 + n^2\pi^2/\beta^2} \right).$$

Из (8.48) следует, что

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \exp\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n^2}{4A_n}\right) =$$

$$= \exp \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-K^2 [\sin(n\pi t/\beta) + \sin(n\pi s/\beta)]^2}{n^2\pi^2/\beta \left[1 + \frac{4C/W}{W^2 + n^2\pi^2/\beta}\right]}. \quad (8.49)$$

При $\beta \to \infty$ сумма в (8.49) превращается в интеграл, причем $n\pi/\beta \to x$ и $\pi/\beta = (\pi/\beta)\, dn \to dx$. Этот интеграл можно вычислить и получить

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \exp\left\{-\frac{K^2}{2}\left[\frac{W^2}{V^2}|t-s| + \frac{4C}{WV^3}\left(1 - e^{-|t-s|V} + \right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + e^{-(t+s)V} - \frac{1}{2}e^{-2Vt} - \frac{1}{2}e^{-2Vs}\right)\right]\right\}, \quad (8.50)$$

где

$$V^2 = W^2 + \frac{4C}{W}.$$

Функция $I(\mathbf{K}, t, s)$ используется только при вычислении интегралов по s и t при больших β. В такие интегралы дают вклад только те области, где величина $(K^2W^2/2V^2)|t-s|$ ненамного больше единицы, т. е. области размером порядка $2\beta V^2/K^2W^2$ (в плоскости переменных s и t). Поскольку мы рассматриваем случай больших β, практически по всей области интегрирования слагаемые $e^{-(t+s)V}$, e^{-2Vt} и e^{-2Vs} очень малы, так что мы можем написать

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \exp\left\{-\frac{K^2}{2}\left[\frac{W^2}{V^2}|t-s| + \frac{4C}{WV^3}\left(1 - e^{-|t-s|V}\right)\right]\right\}. \quad (8.51)$$

Из формулы (8.51) получаем для одномерного случая

$$\left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta [X(t) - X(s)]^2 e^{-W|t-s|}\, dt\, ds \right\rangle =$$

$$= -\int_0^\beta \int_0^\beta dt\, ds e^{-W|t-s|} \frac{d^2}{dK^2} I(K, t, s)\Big|_{K=0} \sim \frac{2\beta}{VW} \text{ при } \beta \to \infty.$$

Для трехмерного случая этот результат надо умножить на три (так как в трехмерном случае $\nabla \cdot \mathbf{K} = 3$). Тогда имеем

$$\frac{C}{2}\left\langle \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|} \right\rangle = \frac{3\beta C}{VW}. \quad (8.52)$$

Теперь мы можем найти величину E_0, которая входит в соотношение (8.42), следующим образом. При больших β, пользуясь соотношением

$$e^{-\beta F_0(C)} = \int e^{-S_0(C)}\,\mathcal{D}X,$$

находим

$$E_0'(C) = F_0'(C) = \frac{1}{-\beta e^{-\beta F_0(C)}}\frac{d}{dC}e^{-\beta F_0(C)} =$$

$$= -\frac{1}{\beta}\left\langle -\frac{1}{2}\int\int dt\,ds\,|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|}\right\rangle =$$

$$= \frac{3}{VW} = \frac{3}{W\sqrt{W^2+4C/W}}.$$

Проинтегрируем с учетом того, что $E_0(0)=0$; это дает

$$E_0(C) = \frac{3}{2}(V-W). \tag{8.53}$$

Чтобы найти $\langle S-S_0\rangle$, необходимо вычислить интеграл

$$\int_0^\beta\int_0^\beta \left\langle \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|}\right\rangle dt\,ds = \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{K^2}\int_0^\beta\int_0^\beta I(\mathbf{K},t,s)\,e^{-|t-s|}dt\,ds.$$

Положим $I(\mathbf{K},t,s)\,e^{-|t-s|} = g(|t-s|)$. При этом мы предполагаем, что соотношение (8.51) выполняется, так как мы рассматриваем случай больших значений β. Тогда легко показать, что

$$\int_0^\beta\int_0^\beta g(|t-s|)\,dt\,ds = 2\int_0^\beta(\beta-u)\,g(u)\,du.$$

Поскольку $g(u)\approx 0$ для больших u, то для всех областей, дающих заметный вклад в интеграл, имеем $\beta g(u)\gg ug(u)$ и величиной $ug(u)$ можно пренебречь. Мы может также перейти к бесконечному верхнему пределу интегрирования. В этом случае

$$\int_0^\beta\int_0^\beta\left\langle\frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s)|}\right\rangle dt\,ds =$$

$$= \int\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\frac{2\beta(4\pi)}{K^2}\int_0^\beta du\exp\left\{-\left[\frac{K^2}{2}\frac{W^2u}{V^2}+\frac{4C}{WV^3}(1-e^{-uV})+u\right]\right\} =$$

$$= \frac{4\beta V}{\sqrt{2\pi}}\int_0^\infty\frac{e^{-u}\,du}{\sqrt{W^2u+[(V^2-W^2)/V](1-e^{-uV})}}. \tag{8.54}$$

Используя (8.52)—(8.54), находим окончательный результат:

$$E \leqslant E_0 + \frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle \underset{(\beta\to\infty)}{\longrightarrow} \frac{3}{4V}(V-W)^2 - \\ - \frac{\alpha V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{du e^{-u}}{\{W^2 u + [(V^2-W^2)/V](1-e^{-uV})\}^{1/2}}. \quad (8.55)$$

Теперь мы можем варьировать величины V и W, чтобы получить наинизшую верхнюю оценку. (Эти результаты дают наинизшую верхнюю оценку для данной задачи.)

Для малых α наилучшими значениями являются $W=3$ и $V=3[1+2\alpha(1-P)/3W]$, где

$$P = \frac{2}{W}[(1-W)^{1/2}-1].$$

Для этих значений имеем

$$E \leqslant -\alpha - \frac{\alpha^2}{81} = -\alpha - 1{,}23\left(\frac{\alpha}{10}\right)^2. \quad (8.56)$$

Правильный результат, найденный по теории возмущений, в этом порядке имеет вид

$$E = -\alpha - 1{,}26\left(\frac{\alpha}{10}\right)^2.$$

Для больших α наилучшими являются значения $W=1$ и $V=(4\alpha^2/9\pi)-[4(\ln 2 + C/2)-1]$, где $C=0{,}5772\ldots$ — постоянная Эйлера — Маскерони. При этом

$$E \leqslant -\frac{\alpha^2}{2\pi} - \frac{3}{2}(2\ln 2 + C) - \frac{3}{4} + O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right)\ldots. \quad (8.57)$$

Эта оценка вплоть до $\alpha = 10^3$ оказывается ниже всякой другой оценки, полученной из верхней оценки или другим способом.

Промежуточные значения α. Большим преимуществом изложенного здесь метода является возможность получать гладкие оценки для E, непрерывно переходя от слабой связи к промежуточной и сильной связи; при этом в области промежуточной связи этот метод дает единственно известные надежные результаты. К сожалению, здесь необходимо проводить небольшие численные расчеты при интегрировании $\langle S\rangle/\beta$. Чтобы читатель мог сравнить наш метод с какими-либо другими вычислениями, мы приводим в табл. 8.1 несколько результатов, полученных Шульцем [5] с помощью формулы (8.55) на вычислительной машине.

Поскольку мы используем приближенный метод, интересно было бы иметь некоторое представление о величине допускаемых ошибок. Наше приближение основано на допущении, что неравенство

$$\langle e^{-f}\rangle \geqslant e^{-\langle f\rangle}$$

можно заменить равенством. Чтобы оценить ошибки, возникающие при этом допущении, проведем разложение

$$\langle e^{-f}\rangle = \left\langle 1 - f + \frac{1}{2!}f^2 + \ldots \right\rangle = 1 - \langle f\rangle + \frac{1}{2}\langle f^2\rangle \ldots =$$
$$= e^{-\langle f\rangle} + \frac{1}{2}(\langle f^2\rangle - \langle f\rangle^2) - \ldots .$$

Для малых значений f хорошим приближением является пренебрежение всеми членами справа, кроме $e^{-\langle f\rangle}$. Однако несколько лучшим приближением при малых f является формула

$$\langle e^{-f}\rangle = \exp\left[-\langle f\rangle + \frac{1}{2}(\langle f^2\rangle - \langle f\rangle^2)\right] +$$
$$+ \text{Члены более высокого порядка.}$$

Полагая $e^{-\beta(F-F_0)} = \langle e^{-(S-S_0)}\rangle_0$, находим

$$F \approx F_0 + \frac{1}{\beta}\langle S - S_0\rangle_0 - \frac{1}{2\beta}[\langle |S-S_0|^2\rangle_0 - \langle S-S_0\rangle_0^2] +$$
$$+ \text{Члены более высокого порядка по } (S-S_0).$$

Если разность $(S-S_0)$ не мала, то поправочные члены

$$-\frac{1}{2\beta}[\langle |S-S_0|^2\rangle - \langle S-S_0\rangle^2]$$

могут не улучшать результат, но позволяют оценить по порядку величины ошибку в первоначальном результате $F \approx F_0 + (1/\beta) \times \times \langle S-S_0\rangle$. Такая оценка показала, что ошибка в поляронной энергии имеет малую величину.

Таблица 8.1

α	3	5	7	9	11
Верхняя оценка E	—3,1333	—5,4401	—8,1127	—11,986	—15,710

§ 5
Эффективная масса

Вариационный принцип в изложенном выше виде не был сформулирован для вычисления эффективной массы полярона, так как в этом случае приходится рассматривать интеграл по траекториям от функции $e^{-S'}$, где S' — комплексная величина. Действительно, для наинизшего значения энергии электрона со скоростью $\mathbf{U}$ необходимо выполнять интегрирование по траекториям, пользуясь соотношением

$$S'(X)=\frac{1}{2}\int \dot{\mathbf{X}}^2 dt-\frac{\alpha}{2\sqrt{2}}\int\int |\mathbf{X}_t-\mathbf{X}_s+2i\mathbf{U}\cdot(t-s)|^{-1}e^{-|t-s|}dt\,ds=$$
$$=S(\mathbf{X}_t+i\mathbf{U}t),$$

как и следует ожидать в пространстве „мнимого времени". Однако, если бы скорость $\mathbf{U}$ была мнимой, мы снова бы получили действительное значение S' и могли бы воспользоваться вариационным принципом. Можно показать теперь, что $E(|\mathbf{U}|)$ как функция комплексной переменной является аналитической функцией вблизи $|\mathbf{U}|=0$. Следовательно, значение E вблизи $|\mathbf{U}|=0$ можно получить, зная E для мнимых $\mathbf{U}$. Таким образом, можно сделать вывод, что для малых скоростей эффективная масса определяется выражением

$$m=1+\frac{1}{3\sqrt{\pi}}\alpha V^3\int_0^\infty \frac{d\tau\,\tau^2 e^{-\tau}}{\{W^2\tau+[(V^2-W^2)/V](1-e^{-V\tau})\}^{3/2}}, \qquad (8.58)$$

где V и W — наилучшие значения параметров, полученные для $E(U=0)$. Интересно отметить, что значения m, найденные с помощью выражения (8.58), всегда лишь на несколько процентов отличаются от полной массы $1+M=V^2/W^2$ пробной модели [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fröhlich H.*, Adv. in Phys., **3**, 325 (1954).
2. *Haga E.*, Progr. Theor. Phys. (Japan), **11**, 449 (1954).
3. *Friedman B.*, Principles and Techniques of Applied Mathematics, New York, 1964.
4. *Feynman R. P.*, Phys. Rev., **97**, 660 (1955).
5. *Schultz T. D.*, Electron-Lattice Interactions in Polar Crystals, Thesis, MIT, 1956.
6.* *Киттель Ч.*, Квантовая теория твердых тел, М., 1967.
7.* *Пекар С. И.*, Исследования по электронной теории кристаллов, М.-Л., 1951.

[1] Детали вычислений см. в работе [4].

9
Электронный газ в металле

§ 1
Введение. Волновая функция основного состояния

Реальный металл является весьма сложной системой: электроны в металле взаимодействуют с решеткой, с колебаниями решетки и друг с другом. В качестве первого приближения примем, что решетка является жесткой, и будем пренебрегать электростатическими и магнитными взаимодействиями, полагая, однако, что каждый электрон находится в некотором среднем поле, обусловленном другими электронами и периодическим потенциалом решетки.

Следовательно, гамильтониан записывается следующим образом:

$$H = h_1 + h_2 + \ldots, \qquad h_1 = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} + V(\mathbf{R}_1), \tag{9.1}$$

и значения энергии определяются уравнениями

$$h_i u_i = \varepsilon_i u_i, \qquad E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad \text{и} \quad \sum_i n_i = N. \tag{9.2}$$

Согласно принципу Паули, $n_i = 0$ или 1, и волновая функция всего электронного газа должна быть антисимметричной. При умеренных температурах *почти* все электроны в газе находятся в основном состоянии, т. е. *почти* все N электронов занимают низшие N состояний. Для электронного газа, спины всех частиц которого направлены в одну сторону (например, вверх или вниз), волновая функция основного состояния имеет вид

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(P\mathbf{R}_1)\, u_2(P\mathbf{R}_2) \ldots, \tag{9.3}$$

где $\sum_P$ означает сумму по всем перестановкам, причем четное число перестановок входит с весом 1, а нечетное с весом -1. Символ

$P\mathbf{R}_1$, который лучше было бы записать в виде $\mathbf{R}_{P1}$, означает перестановку электронов. Нормирующий множитель $1/\sqrt{N!}$ будет получен позже.

С учетом этих определений для $\sum_P$ и $P\mathbf{R}_1$ функцию (9.3) можно записать в виде

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \operatorname{Det}\left[u_i(\mathbf{R}_j)\right] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{R}_1)\, u_2(\mathbf{R}_1) \dots \\ u_1(\mathbf{R}_2)\, u_2(\mathbf{R}_2) \dots \\ \dots\dots\dots \end{vmatrix}. \tag{9.4}$$

Предположим, что $V(\mathbf{R}) = 0$. Тогда (используя результаты гл. 1) получаем

$$h = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \quad \text{и} \quad u(R) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}. \tag{9.5}$$

Энергия системы равна [1]

$$E = \sum_i \varepsilon_i = \sum_K \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \int \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} V F(\mathbf{K}). \tag{9.6}$$

Здесь V — объем и функция $F(\mathbf{K}) = 1$, если $|\mathbf{K}| \leqslant K_0$, и $F(\mathbf{K}) = 0$, если $|\mathbf{K}| > K_0$, где $\hbar K_0$ — максимальный импульс, т. е. $E_0 = \hbar^2 K_0^2/2m$ — энергия Ферми. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} E &= V \int_0^{K_0} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = V \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\pi^2} K_0^5, \\ N &= V \int_0^{K_0} \frac{4\pi K^2}{(2\pi)^3} dK = \frac{4}{3} \pi K_0^3 \frac{V}{(2\pi)^3}. \end{aligned} \tag{9.7}$$

Следовательно, если $\rho_0 = N/V$ и $\varepsilon = E/V$, то

$$\varepsilon = \frac{3}{5} \rho_0 \frac{\hbar^2 K_0^2}{2m} = \frac{1}{5} \frac{\hbar^2}{4m\pi^2} (6\pi^2)^{5/3} \rho_0^{5/3} = a\rho_0^{5/3}. \tag{9.8}$$

Иногда удобно определить r_0 и r_s таким образом, чтобы объем на один электрон $1/\rho_0$ удовлетворял соотношению

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{4\pi}{3} r_0^3,$$

$$r_s = \frac{r_0}{a_0},$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{Zme^2} \tag{9.9}$$

[1] Предполагаются периодические граничные условия.

— радиус Бора. Параметр r_s является, конечно, безразмерным; для большинства металлов он лежит в интервале от 2 до 6. Энергия часто выражается в ридбергах; 1 ридберг $= me^4/2\hbar^2$.

Формулы (9.7) и (9.8), а также, конечно, многие другие результаты можно получить исходя из функции φ, записанной в виде (9.3). Получим сначала нормирующий множитель в (9.3)[1]. Потребуем, чтобы выполнялось условие

$$\int \varphi^*\varphi d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2 \ldots d^3\mathbf{R}_n = 1.$$

Рассмотрим какой-либо характерный член в сумме в (9.3), опуская нормирующий множитель. Таким членом является, например, $u_1(\mathbf{R}_2)\,u_2(\mathbf{R}_1)\ldots$. Поскольку функции u_i ортонормированы, имеем

$$\int u_1^*(\mathbf{R}_1)\,u_2^*(\mathbf{R}_2)\ldots u_1(\mathbf{R}_2)\,u_2(\mathbf{R}_1)\ldots d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2\ldots = 0.$$

Имеем также

$$\int u_1^*(\mathbf{R}_1)\,u_2^*(\mathbf{R}_2)\ldots u_1(\mathbf{R}_1)\,u_2(\mathbf{R}_2)\ldots d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2\ldots = 1.$$

Другими словами,

$$\int \varphi^* u_1(\mathbf{R}_2)\,u_2(\mathbf{R}_1)\ldots d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2\ldots = 1$$

и т. д. Имеется $N!$ членов типа $u_1(\mathbf{R}_1)\,u_2(\mathbf{R}_2)\ldots$, следовательно, для ненормированной функции $\int \varphi^*\varphi d^{3N}\mathbf{R} = N!$ Поэтому, если функции $u_i(\mathbf{R})$ нормированы, нормирующий множитель равен $1/\sqrt{N!}$.

Кинетическую энергию T можно вычислить тем же способом, что и интеграл нормировки:

$$T = \left(\varphi,\ \sum_i -\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}\varphi\right) = -\int \varphi^* \sum_i \frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}\varphi d^{3N}\mathbf{R}. \qquad (9.10)$$

Рассмотрим отдельный член функции φ, которую будем предполагать теперь нормированной. Таким членом является $(1/\sqrt{N!})\,u_1(\mathbf{R}_2)\,u_2(\mathbf{R}_1)$, для которого (опуская $1/\sqrt{N!}$) имеем

$$-\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2m}u_1(\mathbf{R}_2)\,u_2(\mathbf{R}_1)\ldots = u_1(\mathbf{R}_2)\,u_3(\mathbf{R}_3)\ldots\left(-\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2m}\right)u_2(\mathbf{R}_1).$$

Хотя заранее не очевидно, что

$$-\frac{\hbar^2\nabla_1^2}{2m}u_2(\mathbf{R}_1) = \lambda_2 u_2(\mathbf{R}_1),$$

[1] Множитель $1/N!$ не появляется в (6.125), поскольку там была выбрана нормировка $(1/N!)\int \varphi^*\varphi d^3\mathbf{R}_1\ldots d^3\mathbf{R}_n = 1$.

где λ_2 — некоторое собственное значение, это уравнение должно иметь место, поскольку электрон с номером 1 не может появляться нигде, кроме функции $u_2(\mathbf{R}_1)$. Иными словами, оператор ∇_1^2 действует только на функцию $u_2(\mathbf{R}_1)$ и не затрагивает другие электроны. Теперь мы можем воспользоваться теми же соображениями, что и при вычислении интеграла нормировки, и, поскольку

$$T=\sum_i\left(-\frac{\hbar^2\nabla_i^2}{2m}\right), \quad \text{имеем} \quad T=\sum_i\lambda_i.$$

Так как $V=0$[1], кинетическая энергия T равна полной энергии E и функции u_i являются плоскими волнами. Следовательно, $\lambda_K=\hbar^2K^2/2m$ и

$$\frac{E}{V}=\sum_K\frac{\hbar^2K^2}{2m}=\int\frac{\hbar^2K^2}{2m}F(\mathbf{K})\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}=\frac{3}{5}\rho_0\frac{\hbar^2K_0^2}{2m}. \tag{9.11}$$

Выражение (9.11) совпадает с (9.8).

Энергия на один электрон равна $(3/5)(\hbar^2K_0^2/2m)=2{,}22/r_s^2$ ридберг, где мы использовали определение (9.9).

§ 2
Звуковые волны

Интересно узнать, какова скорость звука c_0 в электронном газе. Ее можно определить, вводя возмущение плотности $\rho=\rho_{ср}+(\delta\rho)\cos kx$ и рассматривая, как оно распространяется. Можно также воспользоваться более прямым способом, вычисляя $c_0^2=\partial P/\partial\rho$, где давление P определяется соотношением (1.53) и ρ — массовая плотность (а не плотность числа частиц ρ_0). Тогда получаем

$$c_0=\sqrt{\frac{\partial P}{\partial\rho}}=\frac{\hbar K_0}{\sqrt{3}m}=\frac{P_0}{\sqrt{3}m}. \tag{9.12}$$

Скорость возбуждений в электронном газе

$$V_g=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\varepsilon}{\partial K_0}=\frac{\hbar K_0}{m}=\frac{P_0}{m}, \quad V_g>c_0, \tag{9.13}$$

где P_0 — импульс Ферми (не давление).

Соотношение (9.12) выражает общий результат: если скорость частиц газа постоянна, например равна C, то скорость звука

[1] Не следует путать объем V с потенциалом V.

равна $C/\sqrt{3}$. Действительно, предположим, что P — давление в газе, ε — плотность внутренней энергии и $\mathbf{p}$ — плотность импульса частиц. Тогда, пользуясь стандартными уравнениями гидродинамики, получаем в первом порядке по возмущению в звуковой волне

$$\dot{\mathbf{p}} = -\nabla P,$$

$$\dot{\varepsilon} = -C^2 \nabla \cdot \mathbf{p} \quad \text{(уравнение сохранения энергии)}.$$

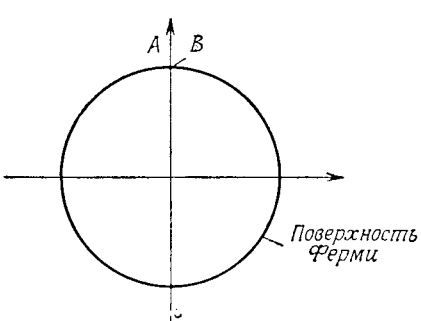
При постоянной скорости частиц имеем также $P = \varepsilon/3$. Объединяя эти уравнения, находим

$$\ddot{\varepsilon} - \frac{C^2}{3} \nabla^2 \varepsilon = 0.$$

Это уравнение описывает распространение волны со скоростью $C/\sqrt{3}$.

Можно показать, однако, что распространение звука в электронном газе без столкновений невозможно,— результат, который кажется на первый взгляд весьма странным. Другими словами, энергия, связанная с возмущением плотности, очень быстро рассеивается. В этом можно убедиться следующим образом. Рассмотрим сферу Ферми (фиг. 9.1).

ФИГ. 9.1.



Ферми-сфера.

Данное возбуждение с импульсом $\mathbf{K}$ может увеличить энергию газа на любую, сколь угодно малую величину (например, когда электрон при возбуждении переходит из точки A в точку B по касательной к поверхности Ферми). Следовательно, при данном увеличении импульса существует очень большое число возбужденных энергетических уровней. Эти энергетические уровни лежат ниже энергии звуковой волны, и поэтому энергия звуковой волны будет быстро рассеиваться.

§ 3
Вычисление парной функции P(R)

Снимем теперь ограничение $V=0$. Положим

$$V=\sum_{ij} V(\mathbf{R}_i,\ \mathbf{R}_j).$$

Как нетрудно проверить,

$$\left(\varphi,\ \sum_{ij} V(\mathbf{R}_i,\ \mathbf{R}_j)\,\varphi\right)=\sum_{ij}\int [u_i^*(\mathbf{R}_1)\,u_j^*(\mathbf{R}_2)-u_i^*(\mathbf{R}_2)\,u_j^*(\mathbf{R}_1)]\times \times V(\mathbf{R}_1,\ \mathbf{R}_2)\,[u_i(\mathbf{R}_1)\,u_j(\mathbf{R}_2)]\,d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2. \quad (9.14)$$

Какова вероятность $P(\mathbf{R})$ того, что два электрона с одинаковыми спинами находятся на заданном расстоянии R? Функция

$$P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})=\left(\varphi,\ \sum_{ij}\delta(\mathbf{R}_i-\mathbf{a})\,\delta(\mathbf{R}_j-\mathbf{b})\,\varphi\right)$$

описывает вероятность того, что в точке $\mathbf{a}$ находится одна частица и в точке $\mathbf{b}$ — другая. Поскольку эта функция имеет тот же вид, что и (9.14), то

$$P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})=\sum_{ij}\{|u_i(\mathbf{a})|^2\,|u_j(\mathbf{b})|^2-[u_i^*(\mathbf{a})\,u_j(\mathbf{a})]\,[u_j^*(\mathbf{b})\,u_i(\mathbf{b})]\}. \quad (9.15)$$

Будем считать $V=0$. Тогда $u_{\mathbf{K}}\sim(1/\sqrt{\mathcal{V}})\,e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}$ и $\sum_i\to\int d^3\mathbf{K}\,\mathcal{V}/(2\pi)^3$, так что

$$P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})=\iint\frac{d^3\mathbf{K}d^3\mathbf{L}}{(2\pi)^6}\left[1-e^{i(\mathbf{K}-\mathbf{L})\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b})}\right]\frac{F(\mathbf{K})\,F(\mathbf{L})}{N^2}= =\frac{1}{\mathcal{V}^2}\left|\int e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b})}\,\frac{F(\mathbf{K})}{N}\,\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\right|^2, \quad (9.15')$$

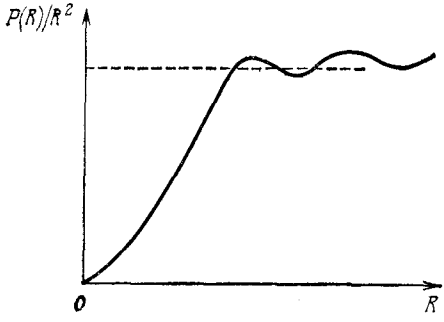
$$P(\mathbf{R})\equiv\int d^3\mathbf{a}d^3\mathbf{b}\,P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})\,\delta(\mathbf{a}-\mathbf{b}-\mathbf{R})= =\frac{4\pi R^2}{\mathcal{V}}\left\{1-\left[\frac{3}{K_0^3R^3}(\sin K_0R-K_0R\cos K_0R)\right]^2\right\}. \quad (9.16)$$

Результат (9.16), представленный на фиг. 9.2, весьма важен. Например, на основании этого результата легко было бы рассмотреть модель газа из частиц в виде твердых шариков, имеющих одинаковый спин, так как в большинстве случаев электроны не располагаются близко друг к другу [$P(R)=0$ при $R=0$]. Поэтому короткодействующая часть кулоновского взаимодействия не существенна, хотя дальнодействующая часть играет важную роль. Очевидно также, что выражение (9.14)

можно было бы записать в виде

$$\left(\varphi,\ \sum_{ij} V(\mathbf{R}_i,\ \mathbf{R}_j)\,\varphi\right) = \int V(\mathbf{a},\ \mathbf{b})\,P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})\,d^3\mathbf{a}d^3\mathbf{b}. \qquad (9.17)$$

Средняя потенциальная энергия определяется интегралом по координатам **a** и **b** от произведения потенциальной энергии двух частиц в точках **a** и **b** и вероятности нахождения двух частиц в **a** и **b**.



ФИГ. 9.2.

Вероятность $P(R)$ того, что два электрона (с одинаковыми спинами) находятся на расстоянии R друг от друга.

Предположим, что нас интересует, какое число электронов n находится в некоторой области R:

$$n = \sum_i R(\mathbf{R}_i) = \sum_i \int \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a})\,R(\mathbf{a})\,d^3\mathbf{a} = \int \rho(\mathbf{a})\,R(\mathbf{a})\,d^3\mathbf{a},$$

где

$$\mathbf{R}(\mathbf{a}) = \begin{cases} 1 & \text{внутри области } R \\ 0 & \text{вне области } R \end{cases}$$

и

$$\rho(\mathbf{a}) = \sum_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a})$$

— плотность электронов в точке **a**.

Флуктуации также могут быть рассмотрены. Например, пользуясь определением $P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})$, находим

$$(\varphi,\ n^2\varphi) = \left(\varphi,\ \sum_{ij}\int \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a})\,\delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{b})\,R(\mathbf{a})\,R(\mathbf{b})\,d^3\mathbf{a}d^3\mathbf{b}\varphi\right) =$$
$$= \int R(\mathbf{a})\,R(\mathbf{b})\,P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})\,d^3\mathbf{a}d^3\mathbf{b}. \qquad (9.18)$$

Рассмотрим

$$\rho_{\mathbf{K}} = \int \rho(\mathbf{a})\,e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}d^3\mathbf{a}$$

или

$$\rho_{\mathbf{K}} = \sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} = \sum_i \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{a})\,e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}}d^3\mathbf{a}. \qquad (9.19)$$

Очевидно, $\langle\rho_{\mathbf{K}}\rangle=0$ для $\mathbf{K}\neq 0$. Но, возведя в квадрат выражение (9.19), получим

$$\langle|\rho_{\mathbf{K}}|^2\rangle=(\varphi,\ |\rho_{\mathbf{K}}|^2\varphi)=\int e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b})}P(\mathbf{a},\ \mathbf{b})\,d^3\mathbf{a}d^3\mathbf{b}=VS(\mathbf{K}),$$

где

$$S(\mathbf{K})=\int e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}P(\mathbf{R},\ 0)\,d^3\mathbf{R}$$

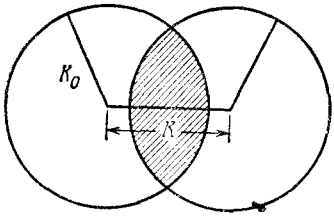
— фурье-образ функции $P(\mathbf{R}, 0)$. Из выражения (9.15′) находим

$$S(\mathbf{K})=\frac{\mathscr{V}^2}{N^2}\int F(\mathbf{L})F(\mathbf{K}-\mathbf{L})\frac{d^3\mathbf{L}}{(2\pi)^3},\quad \mathbf{K}\neq 0. \tag{9.20}$$

Вспоминая, что

$$F(\mathbf{K}-\mathbf{L})=\begin{cases}1, & \text{если}\quad |\mathbf{K}-\mathbf{L}|\leqslant K_0,\\ 0, & \text{если}\quad |\mathbf{K}-\mathbf{L}|> K_0,\end{cases}$$

можно показать, что $S(\mathbf{K})$ определяется заштрихованной частью



ФИГ. 9.3.

Пересечение двух сфер радиусом K_0, центры которых находятся на расстоянии K.

объема, показанного на фиг. 9.3. Вычисляя этот объем, получаем

$$S(\mathbf{K})=-\frac{3(2\pi)^3}{4\pi K_0^3}\left[1-\frac{3}{4}\frac{K}{K_0}+\frac{1}{16}\left(\frac{K}{K_0}\right)^3\right],\quad K\leqslant 2K_0,\quad K\neq 0,$$
$$S(\mathbf{K})=0,\quad K>2K_0. \tag{9.21}$$

Задача. Вычислить $\langle|\rho_{\mathbf{K}}|^2\rangle$ для звуковых волн. Будут ли флуктуации в этом случае больше или меньше флуктуаций в реальном электронном газе?

§ 4
Корреляционная энергия

Рассмотрим электронный газ на фоне положительного однородного заряда. Волновая функция электронов φ в виде детерминанта (9.4) приводит к радиальной функции распределения $P(\mathbf{R})$, обращающейся в нуль на малых расстояниях, как показано на фиг. 9.2. Кулоновскую энергию взаимодействия тогда можно вычислить по формуле

$$\left(\varphi,\ \sum_{i_j}\frac{e^2}{r_{ij}}\varphi\right)=\int\frac{e^2}{R}P(\mathbf{R})\,d^3\mathbf{R}=\int\frac{4\pi e^2}{K^2}S(\mathbf{K})\frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}, \tag{9.22}$$

где $S(\mathbf{K})$ — фурье-образ функции $P(\mathbf{R})$. Пользуясь выражением для $S(\mathbf{K})$, полученным в (9.21), из формулы (9.22) находим

$$\left(\varphi, \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi\right) = -\frac{0{,}916}{r_s} \text{ ридберг}. \tag{9.23}$$

Здесь в соответствии с (9.9) $r_s = r_0/a_0$, где a_0 — боровский радиус и $4\pi r_0^3/3$ — объем на один электрон.

Полная энергия системы (в ридбергах) обычно записывается в виде

$$E = \frac{2{,}22}{r_s^2} - \frac{0{,}916}{r_s} + \varepsilon_c. \tag{9.24}$$

Первый член представляет собой кинетическую энергию, вычисленную в § 1. Величина ε_c называется *корреляционной* энергией, но обычно ее определяют как разность между точной энергией E и первыми двумя членами в правой части равенства (9.24).

Было сделано несколько попыток вычислить ε_c. Если плотность электронов мала, а значение r_s велико, то, как видно из (9.24), кинетической энергией можно пренебречь по сравнению с потенциальной энергией. Если расположить электроны регулярным образом, то наименьшее значение потенциальная энергия будет иметь для объемноцентрированной решетки; для больших r_s она равна

$$E_{\text{пот}} = -\frac{1{,}7}{r_s} \text{ ридберг}. \tag{9.25}$$

Сравнивая (9.24) и (9.25), находим для больших r_s

$$\varepsilon_c = -\frac{0{,}88}{r_s}. \tag{9.26}$$

Вигнер рассмотрел также случай малых r_s. Наилучшая формула, предложенная им, имеет вид [1]:

$$\varepsilon_c = -\frac{0{,}88}{r_s + 7{,}8} \text{ ридберг}. \tag{9.27}$$

При вычислении (9.26) предполагалось, что электроны образуют объемноцентрированную кубическую решетку и их волновые функции имеют вид δ-функций. Можно получить лучшую оценку для энергии, если использовать другие волновые функции. Были проведены вычисления для системы электронов, в которых предполагалось гауссовское распределение их плотности вблизи узлов объемноцентрированной кубической решетки и варьировалась ширина гауссовского распределения. При этом были получены разумные количественные результаты.

[1] См. [1]. Поправки к этой формуле см. также в примечании в работе [2]. (См. также [9], стр. 128.— *Прим. перев.*)

§ 5
Плазменные колебания

Электрическое сопротивление проводника возрастает при внедрении примесных ионов. Увеличение сопротивления связано с рассеянием электронов на избыточном положительном заряде примеси. Однако вычисленное при учете этого рассеяния сопротивление оказывается много больше наблюдаемого. Это показывает, что избыток положительного заряда частично нейтрализуется увеличением плотности электронов, собирающихся вокруг положительного заряда. Например, в модели Томаса — Ферми изменение электронной плотности связано с медленно меняющимся потенциалом φ соотношением

$$\frac{\delta n}{n} = \frac{3}{2}\frac{\delta E_F}{E_F} = \frac{3}{2}\frac{e\varphi}{E_F},$$

где E_F — энергия Ферми. Следовательно,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot \mathbf{E} - 4\pi e\delta n = \left[\nabla^2 - \frac{6\pi ne^2}{E_F}\right]\varphi,$$

и диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon(k) = \frac{k^2 + 6\pi ne^2/E_F}{k^2}.$$

Это означает, очевидно, что поле точечного заряда, а также и δn падают до нуля на расстоянии порядка $(E_F/6\pi ne^2)^{1/2}$ (длина волны Томаса — Ферми) от точечного заряда. Таким образом, точечный заряд экранируется (если он положителен) электронами, которые образуют небольшое облако вокруг него.

Приведенное выше рассуждение можно применить и к каждому отдельному электрону в проводнике. Тогда величина δn будет отрицательной, так что каждый электрон создает вокруг себя „дырку", в которой он движется. Это явление имеет место наряду с эффектом отталкивания, показанным на фиг. 9.2. Подобного же типа флуктуации плотности электронов приводят к плазменным колебаниям. Частоту последних можно вычислить следующим образом.

Рассмотрим одномерную флуктуацию плотности электронов, задав ее в виде синусоиды:

$$\rho = \rho_{\text{ср}} + (\delta\rho)\cos kx. \tag{9.28}$$

Потенциальная энергия, возникающая при изменении локальной плотности, записывается в виде:

$$E_1 = \frac{1}{2}\int \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\rho^2}(\delta\rho)^2 \cos^2 kx\, dx, \tag{9.29}$$

где ε — зависящая от плотности энергия на поверхности сферы Ферми. Из теории звука мы знаем, что скорость звуковых волн c_0 определяется из уравнения

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} = \frac{m}{\rho_{\text{ср}}} c_0^2, \tag{9.30}$$

где m — масса электрона. Для плазмы из заряженных частиц имеется другой вклад в потенциальную энергию, связанный с электростатическим потенциалом. Он вычисляется из уравнения Пуассона

$$-\nabla^2 V = -4\pi e (\delta\rho) \cos kx, \tag{9.31}$$

решение которого имеет вид

$$V = -4\pi e (\delta\rho) \frac{\cos kx}{k^2}. \tag{9.32}$$

Электростатическая потенциальная энергия равна

$$E_2 = \frac{1}{2} \int (-e\rho) V \, dx = \frac{1}{2} \int \frac{4\pi e^2}{k^2} (\delta\rho)^2 \cos^2 kx \, dx. \tag{9.33}$$

Складывая (9.29) и (9.33), для полной потенциальной энергии находим

$$E_1 + E_2 = \frac{1}{2} \int \left(\frac{m}{\rho_{\text{ср}}} c_0^2 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \right) (\delta\rho)^2 \cos^2 kx \, dx. \tag{9.34}$$

Эта величина равна кинетической энергии волны, описываемой уравнением (9.28):

$$K = \frac{1}{2} \int \frac{m}{\rho_{\text{ср}}} \frac{\omega_k^2}{k^2} (\delta\rho)^2 \cos^2 kx \, dx, \tag{9.35}$$

где ω — угловая частота волны:

$$u = Ae^{i(\omega_k t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{x})}.$$

Приравнивая выражения (9.34) и (9.35), мы можем написать

$$c_k^2 = c_0^2 + \frac{4\pi e^2 n_0}{mk^2}, \tag{9.36}$$

где мы положили

$$c_k = \frac{\omega_k}{k}$$

и $\rho_{\text{ср}}$ обозначили через n_0. Выразим второй член в (9.36) через плазменную частоту ω_P, определяемую равенством

$$\omega_P = \left(\frac{4\pi e^2 n_0}{m} \right)^{1/2}.$$

Тогда (9.36) можно переписать следующим образом:

$$\omega_k = \sqrt{\omega_P^2 + c_0^2 k^2}. \tag{9.37}$$

Минимальная энергия, необходимая для возбуждения плазменных колебаний, равна $\hbar\omega_P$, что составляет примерно 10—15 эВ. Возбуждение плазменных колебаний наблюдалось при прохождении пучка электронов через тонкие пленки алюминия и бериллия.

На первый взгляд не совсем ясно, как эти полуклассические рассуждения могут соответствовать квантовомеханическому представлению о вырожденном электронном газе. Чтобы установить эту связь, заметим, что простейший процесс рождения возбуждения с волновым вектором $\mathbf{q}$ для электронов, заполняющих ферми-сферу, описывается оператором $a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}a_{\mathbf{k}}$ при определенном выборе вектора $\mathbf{k}$, а именно таком, чтобы вектор $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ лежал вне поверхности Ферми, а $\mathbf{k}$—внутри нее. Поскольку нет причин ограничиваться каким-то определенным значением $\mathbf{k}$, построим оператор в общем виде:

$$\hat{O} = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})\, a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\, a_{\mathbf{k}}\,.$$

Средняя энергия состояния $\hat{O}\,|\,0\rangle$ равна

$$E = \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon_0 + \theta(\mathbf{k},\ \mathbf{q})]\,|f(\mathbf{k})|^2 + \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} [V(\mathbf{q}) - V(\mathbf{k}-\mathbf{k}')]\, f^*(\mathbf{k})\, f(\mathbf{k}'),$$

где

$$\theta(\mathbf{k},\ \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}}{m} + \frac{q^2}{2m}\,.$$

Попробуем минимизировать ее с учетом условия нормировки

$$\sum_{\mathbf{k}} |f(\mathbf{k})|^2 = 1.$$

Очевидно, что это сводится к диагонализации матрицы A (только для допустимых значений вектора $\mathbf{k}$):

$$A_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} = [\varepsilon_0 - \lambda + \theta(\mathbf{k},\ \mathbf{q})]\,\delta_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} + V(\mathbf{q}) - V(\mathbf{k}-\mathbf{k}').$$

Для больших $\mathbf{q}$ функция $\theta(\mathbf{k},\ \mathbf{q})$, по-видимому, дает основной вклад, так что наиболее выгодными возбуждениями будут электронно-дырочные пары $f(\mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}_0}$. Но при достаточно малых $\mathbf{q}$ в силу дальнодействующего характера кулоновского потенциала основной вклад будет давать, по-видимому, член с $V(\mathbf{q})$, так что минимум энергии будет достигаться при $f(\mathbf{k}) \sim \text{const}$. Тогда наилучшим выбором для оператора $\hat{O}$ будет функция

$$\hat{O} \sim \sum_{\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}},$$

которая есть не что иное, как оператор флуктуаций плотности с волновым числом $\mathbf{q}$.

Таким образом, с помощью этих качественных рассуждений мы приходим к выводу, что при малых $\mathbf{q}$ флуктуации плотности должны играть важную роль.

Посмотрим теперь, как можно построить микроскопическую картину этого явления более точно.

§ 6
Приближение случайных фаз

Бом и Пайнс [6] рассмотрели плазменные колебания следующим образом[1]. Гамильтониан системы

$$H=\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{9.38}$$

при помощи фурье-преобразования потенциальной энергии записывается в виде

$$H=\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+\frac{1}{2\mathcal{V}}\sum_{K'}\frac{4\pi e^2}{K'^2}\left[\sum_i e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_i}\sum_j e^{-i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_j}-N\right]. \tag{9.39}$$

(Вычитанием N исключаем собственно-энергетический член с $i=j$.)

Перейдем к определению уравнений движения для флуктуаций плотности. Рассмотрим оператор плотности

$$\rho(\mathbf{x})=\sum_i \delta(\mathbf{R}_i-\mathbf{x}); \tag{9.40}$$

его фурье-образ имеет вид

$$\rho_{\mathbf{K}}=\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}. \tag{9.41}$$

Исследуем уравнения движения Гейзенберга для $\rho_{\mathbf{K}}$.

Как можно показать, уравнение движения для $\rho_{\mathbf{K}}$ записывается следующим образом:

$$\dot{\rho}_{\mathbf{K}}=i(H\rho_{\mathbf{K}}-\rho_{\mathbf{K}}H)=i\sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}\frac{1}{m}\mathbf{K}\cdot\left(\mathbf{P}_l+\frac{\mathbf{K}}{2}\right), \tag{9.42}$$

где $\mathbf{P}_l$—оператор импульса l-го электрона. При выводе уравнения (9.42) мы учли тот факт, что оператор $\rho_{\mathbf{K}}$ (9.41) коммутирует с потенциальной энергией в (9.39), и использовали также соотношение

$$\mathbf{P}_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}-e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}\mathbf{P}_l=\mathbf{K}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} \tag{9.43}$$

[1] См. [9], а также [10].—*Прим. перев.*

(напомним, что в принятой системе единиц $\hbar = 1$). При вычислении $\ddot{\rho}_{\mathbf{K}}$ заметим, что оператор (9.42) не коммутирует больше с потенциальной энергией в гамильтониане (9.39), поэтому имеем

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{K}} = -\sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}\frac{1}{m}\left[\mathbf{K}\cdot\left(\mathbf{P}_l+\frac{\mathbf{K}}{2}\right)\right]^2 - \\ -\frac{1}{V}\sum_{K'}\sum_{l,j}\frac{4\pi e^2}{mK'^2}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}e^{-i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_l}e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_j}\,\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'. \qquad (9.44)$$

Сделаем теперь грубую аппроксимацию

$$\sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}\frac{1}{m}\left[\mathbf{K}\cdot\left(\mathbf{P}_l+\frac{\mathbf{K}}{2}\right)\right]^2 \approx \frac{K^2p_f^2}{3m}\sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} = \frac{K^2p_f^2}{3m}\rho_{\mathbf{K}}, \qquad (9.45)$$

где p_f — значение импульса на поверхности Ферми. Множитель 3 в знаменателе появляется при усреднении по всем трем направлениям.

Во втором члене в (9.44) отделим члены с $\mathbf{K}' = \mathbf{K}$ от членов с $\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}$. Для первых получаем

$$\frac{4\pi e^2}{m}\frac{N}{\mathcal{V}}\sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j} = \frac{4\pi e^2 n}{m}\rho_{\mathbf{K}}, \qquad (9.46)$$

где $n = N/\mathcal{V}$ — число электронов в единице объема. Для членов с $\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}$ мы можем написать

$$\sum_{\mathbf{K}'\neq\mathbf{K}}\sum_j \frac{4\pi e^2}{mK'^2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}_j}\sum_l e^{i\,(\mathbf{K}-\mathbf{K}')\cdot\mathbf{R}_l}. \qquad (9.47)$$

Бом и Пайнс показали, что этот член мал в случае достаточно высокой плотности. Так называемое *приближение случайных фаз* состоит в том, что этим членом пренебрегают. Физически это означает, что когда координата $\mathbf{R}_l$ пробегает набор точек в пространстве, то отдельные компоненты суммы по l компенсируют друг друга и вся сумма $\sum_l$ стремится к нулю. Следует подчеркнуть, что Бом и Пайнс доказали справедливость этого приближения, а не просто приняли его.

С учетом этих приближений уравнение (9.44) упрощается и принимает вид

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{K}} = -\omega_{\mathbf{K}}^2\rho_{\mathbf{K}}, \qquad (9.48)$$

где

$$\omega_{\mathbf{K}}^2 = \frac{p_f^2K^2}{3m^2} + \frac{4\pi e^2 n}{m}. \qquad (9.49)$$

Последний член дает плазменную частоту

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}. \qquad (9.50)$$

§ 7
Вариационный метод

Плазму можно исследовать, пользуясь вариационным методом. Ее можно рассматривать как состояние свободных электронов, видоизмененное наличием плазменных колебаний. Следовательно, мы можем воспользоваться пробной волновой функцией

$$\varphi_{\text{пробн}} = \exp\left[-\sum_{\mathbf{K}} \alpha_{\mathbf{K}} |\rho_{\mathbf{K}}|^2\right] \varphi_{\text{своб}}, \tag{9.51}$$

где $\rho_{\mathbf{K}}$—фурье-компонента оператора плотности:

$$\rho_{\mathbf{K}} = \sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}.$$

В выражении (9.51) $\alpha_{\mathbf{K}}$—вариационный параметр. Минимизируя энергию, находим, что метод Бома и Пайнса соответствует следующему выбору $\alpha_{\mathbf{K}}$:

$$\alpha_{\mathbf{K}} = \begin{cases} \dfrac{2\pi e^2}{\hbar\omega_P K^2} & \text{для} \quad K < K_c, \\ 0 & \text{для} \quad K > K_c. \end{cases} \tag{9.52}$$

Следовательно, волновая функция основного состояния при учете плазменных колебаний имеет вид

$$\varphi = \exp\left[-\sum_{|\mathbf{K}|<K_c} \frac{2\pi e^2}{\hbar\omega_P K^2} |\rho_{\mathbf{K}}|^2\right] \varphi_{\text{своб}}. \tag{9.53}$$

Вариационные вычисления, проведенные с помощью приведенных выше функций [3], дают значения для корреляционной энергии, которые совпадают с результатами Вигнера при $r_s \gtrsim 4$, хотя оказываются несколько больше при малых r_s. Эти значения для корреляционной энергии также больше значений, полученных в модифицированном приближении случайных фаз для больших (и более реалистических) плотностей электронного газа [4, 5].

§ 8
Корреляционная энергия и фейнмановские диаграммы

Рассмотрим теперь процедуру вычисления корреляционной энергии электронного газа. Хотя существуют и более простые приемы (см. ниже), предлагаемый здесь метод, развитый в работе Гелл-Манна и Брекнера[1)], имеет то преимущество, что он

[1)] Укажем некоторые работы, где обсуждается корреляционная энергия: [2, 6—8] (См. также [11—14].—*Прим. перев.*).

может служить примером применения метода диаграмм Фейнмана. Диаграммный метод оказался очень полезным и нашел широкое применение в квантовой электродинамике. Именно в этой области и были впервые введены диаграммы (см. гл. 6, § 12).

Сформулируем проблему следующим образом. В металле имеется электронный газ с кулоновским взаимодействием. Гамильтониан системы задается в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{r_{ij}}. \tag{9.54}$$

Требуется найти корреляционную энергию ΔE, обусловленную кулоновским взаимодействием. Выражение (9.54) можно записать в представлении операторов рождения и уничтожения. Обозначим через $a_{\mathbf{P}}^+$ оператор рождения электрона, т. е. оператор $a_{\mathbf{P}}^+$ рождает электрон с импульсом $\mathbf{P}=\hbar\mathbf{K}$ и волновой функцией $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}$. Тогда оператор $a_{\mathbf{P}}$ уничтожает электрон и, как обычно, $a_{\mathbf{P}'}a_{\mathbf{P}}^+ + a_{\mathbf{P}}^+ a_{\mathbf{P}'} = \delta_{\mathbf{P},\mathbf{P}'}$. Согласно гл. 6, § 8, гамильтониан (9.54) можно записать теперь в виде

$$H = \sum_{\mathbf{P}}\frac{P^2}{2m}a_{\mathbf{P}}^+ a_{\mathbf{P}} + \frac{2\pi e^2\hbar^2}{V}\sum_{\mathbf{Q}}\frac{1}{Q^2}\sum_{\mathbf{P}_1}\sum_{\mathbf{P}_2} a_{\mathbf{P}_1-\mathbf{Q}}^+ a_{\mathbf{P}_2+\mathbf{Q}}^+ a_{\mathbf{P}_2}a_{\mathbf{P}_1} = H_0 + H_1, \tag{9.55}$$

где зависимость от $\mathbf{Q}$ можно получить с помощью фурье-преобразования гамильтониана (9.54). При этом $\mathbf{Q}$ — передаваемый импульс при кулоновском взаимодействии и $4\pi e^2/Q^2$ — амплитуда этого процесса. Можно сделать несколько упрощений. Одно из главных упрощений состоит в введении $b_{\mathbf{P}}$ и $b_{\mathbf{P}}^+$ — операторов уничтожения и рождения дырки. При температуре $T=0$ все состояния ниже уровня Ферми $\varepsilon_0 = P_0^2/2m$ заполнены. Определим тогда $b_{\mathbf{P}}^+$ и $b_{\mathbf{P}}$ следующим образом:

$$\begin{aligned}
a_{\mathbf{P}} &= a_{\mathbf{P}}, \quad \text{если} \quad |\mathbf{P}| > P_0,\\
a_{\mathbf{P}} &= b_{-\mathbf{P}}^+, \quad \text{если} \quad |\mathbf{P}| < P_0,\\
a_{\mathbf{P}}^+ &= a_{\mathbf{P}}^+, \quad \text{если} \quad |\mathbf{P}| > P_0,\\
a_{\mathbf{P}}^+ &= b_{-\mathbf{P}}, \quad \text{если} \quad |\mathbf{P}| < P_0.
\end{aligned} \tag{9.56}$$

Другими словами, если электрон, находившийся ниже уровня Ферми, перепрыгивает в состояние выше уровня Ферми, то мы говорим, что произошло рождение электрона и дырки и т. д. Имеем также $P_0 = \hbar/\alpha r_0$, где объем $\mathcal{V} = N(4\pi/3)r_0^3$ определяет r_0 (N — число электронов, $\mathcal{V}$ — объем системы) и $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$. Импульс P будем выражать в единицах импульса Ферми ($P_0 = 1$), а энергию — в ридбергах.

Согласно обычной теории возмущений,

$$\Delta E = \langle 0|H_1|0\rangle + \sum_{n\neq 0}\frac{(H_1)_{0n}(H_1)_{n0}}{E_0-E_n} + \sum_{n\neq 0}\sum_{m\neq 0}\frac{(H_1)_{0m}(H_1)_{mn}(H_1)_{n0}}{(E_0-E_m)(E_0-E_n)} + \ldots . \tag{9.57}$$

Выражение (9.57) можно записать в виде

$$\Delta E \rightleftharpoons \langle 0|H_1|0\rangle + \langle 0|H_1\frac{1}{E_0-H_0}H_1|0\rangle + \\ + \langle 0|H_1\frac{1}{E_0-H_0}H_1\frac{1}{E_0-H_0}H_1|0\rangle + \ldots . \tag{9.58}$$

Стрелка над знаком равенства здесь означает, что равенство следует понимать в условном смысле, т. е. соотношение (9.58) справедливо, если выполнены некоторые дополнительные условия. Эти условия оказываются удивительно простыми, если выразить их с помощью фейнмановских диаграмм. Вскоре мы сформулируем их. В (9.57) и (9.58) приняты обычные обозначения

$$\langle 0|H_1|0\rangle = \int \varphi_0^* H_1\varphi_0\, dx, \\ (H_1)_{mn} = \int \varphi_m^* H_1\varphi_n\, dx \text{ и т. д.}, \tag{9.59}$$

где $H_0\varphi_n = E_n\varphi_n$.

Прежде чем идти дальше, постараемся „понять смысл" уравнения (9.58). Прежде всего легко показать, что соотношения (9.57) и (9.58) (почти) эквивалентны друг другу. Согласно обычным правилам умножения матриц,

$$\langle 0|H_1\frac{1}{E_0-H_0}H_1|0\rangle \equiv \left(H_1\frac{1}{E_0-H_0}H_1\right)_{00} = \\ = \sum_{n,m}(H_1)_{0m}\left(\frac{1}{E_0-H_0}\right)_{mn}(H_1)_{n0}. \tag{9.60}$$

Исключая „патологические" случаи, имеем

$$\int \varphi_m^* f(H_0)\varphi_n\, dx = f(E_n)\int \varphi_m^*\varphi_n\, dx = \delta_{mn} f(E_n).$$

Следовательно,

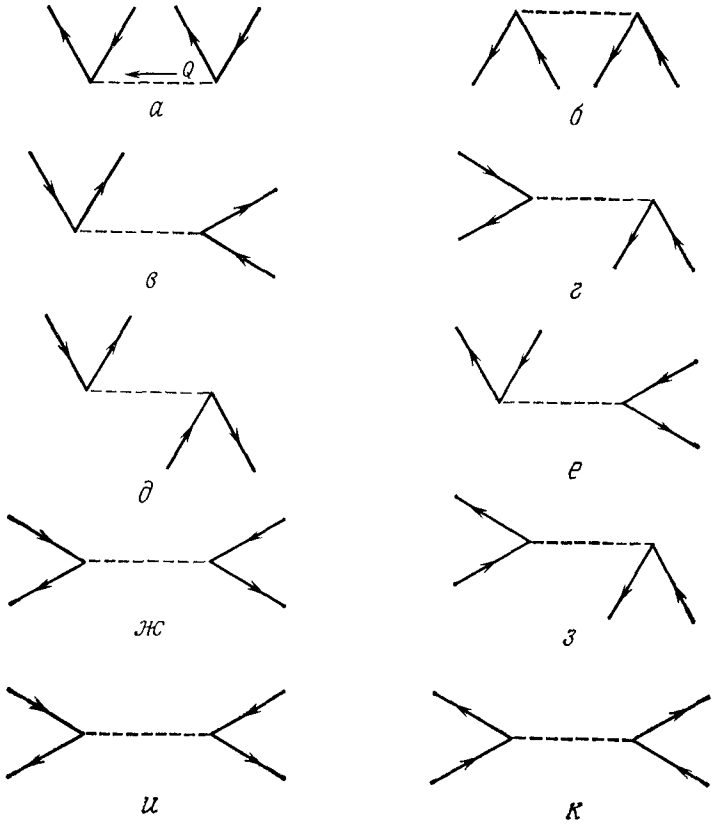
$$\left(\frac{1}{E_0-H_0}\right)_{mn} = \delta_{mn}\frac{1}{E_0-E_n},$$

и выражение (9.60) равно

$$\sum_n \frac{(H_1)_{0n}(H_1)_{n0}}{E_0-E_n}.$$

Дополнительные условия для соотношения (9.58) состоят в том, что при умножении всех матриц мы должны исключать члены с $n=0$. Это требование можно выразить более точно, записывая $(1-|0\rangle\langle 0|)/(E_0-H_0)$ вместо $1/(E_0-H_0)$.

Далее, можно было непосредственно показать, что соотношение (9.58) представляет собой разложение по теории возмущений.



ФИГ. 9.4.
Основные процессы, разрешенные для оператора H_1.

Не останавливаясь на этом подробно, укажем здесь лишь, что в основе доказательства лежит следующее разложение для матриц [1]:

$$\frac{1}{A+B}=\frac{1}{A}-\frac{1}{A}B\frac{1}{A}+\frac{1}{A}B\frac{1}{A}B\frac{1}{A}-\ldots\ . \qquad (9.61)$$

[1] Тождество (9.61) можно доказать следующим образом. Запишем

$$S=\frac{1}{A}-\frac{1}{A}B\frac{1}{A}+\frac{1}{A}B\frac{1}{A}B\frac{1}{A}-\ldots\ .$$

Умножая слева на A, получаем

$$AS=1-B\frac{1}{A}+B\frac{1}{A}B\frac{1}{A}=\ldots=1-BS, \qquad (A+B)S=\mathbf{1}.$$

Вернемся теперь к главной нашей задаче. Используя (9.55) и (9.56), все основные процессы, разрешенные для оператора взаимодействия H_1, можно представить с помощью диаграмм, показанных на фиг. 9.4. Линии со стрелкой вниз соответствует дырка, а линии со стрелкой вверх — электрон. Пространство ниже пунктирной линии относится к моменту „до взаимодействия", выше пунктирной линии — „после взаимодействия".

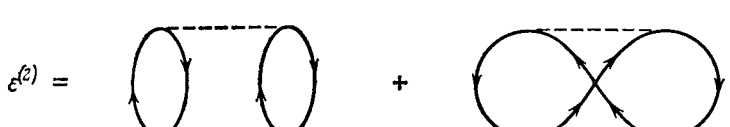
Полезно сделать несколько замечаний в связи с фиг. 9.4. Процесс на фиг. 9.4, *а* является единственным, который может начаться из вакуумного, или основного, состояния. Интерпретация его такова: рождаются электрон и дырка, разность импульсов которых $\mathbf{Q}$ передается вдоль пунктирной линии, и рождается другая электронно-дырочная пара с таким импульсом, что полный импульс сохраняется. В общем случае каждое соединение на диаграмме представляет двухчастичное взаимодействие, сохраняющее импульс. Другой пример — диаграмма на фиг. 9.4, *в* — описывает аннигиляцию одного электрона и рождение двух электронов (с разными импульсами) и дырки.

Чтобы показать, как можно использовать диаграммы на фиг. 9.4 для вычисления желаемого матричного элемента в разложении (9.58), рассмотрим сначала более подробно член второго порядка

$$\langle 0 | H_1 \frac{1}{E_0 - H_0} H_1 | 0 \rangle = \varepsilon^{(2)}.$$

Первый оператор H_1 действует на волновую функцию основного состояния; следовательно, первый процесс должен описываться диаграммой на фиг. 9.4, *а*.

При следующем действии оператора H_1 система должна вернуться в основное состояние, так как $\langle 0 | A | 0 \rangle = 0$, если только не выполняется условие $A\varphi_0 = a\varphi_0$. [Действие оператора $(E_0 - H_0)^{-1}$



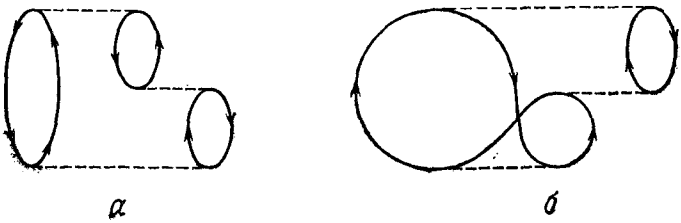
ФИГ. 9.5.
Результат сложения процессов, представленных на фиг. 9.4, *а* и *б*.

не меняет состояния системы.] Все возможные процессы показаны на фиг. 9.4, откуда сразу находим, что только процесс *б* в дополнение к процессу *а* может вернуть систему в основное состояние (фиг. 9.5).

Прежде чем обсуждать амплитуды или вклады каждой из диаграмм на фиг. 9.5, рассмотрим некоторые из диаграмм

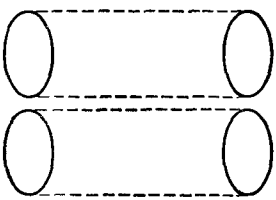
третьего и четвертого порядков, показанные на фиг. 9.6 и фиг. 9.7. Обе диаграммы на фиг. 9.6, *а* и *б* построены из основных диаграмм, показанных на фиг. 9.4, *а*, *б* и *д*.

Когда мы переходим к диаграммам четвертого порядка, появляется новый класс диаграмм. Диаграмма на фиг. 9.7 соответствует, казалось бы, возможному процессу. Заметим, однако,

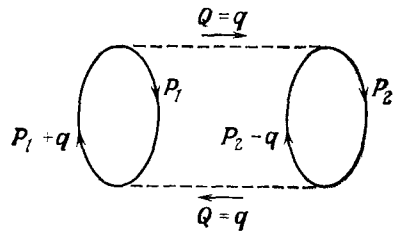


ФИГ. 9.6.
Две диаграммы третьего порядка.

что диаграмма в этом случае состоит из двух независимых частей, или несвязных кластеров. Можно показать, что несвязные кластеры следует опустить и их вклад не нужно учитывать [поскольку в них в качестве промежуточного состояния в разложении (9.58) появляется состояние $|n\rangle = |0\rangle$]. Другими словами, процесс, показанный на фиг. 9.7, не разрешен и не должен происходить. Условие, заключающееся в том, что диаграммы с несвязными кластерами не нужно учитывать, и является вышеупомянутым дополнительным условием к разложению (9.58). С учетом этого дополнительного условия в этом разложении можно опустить стрелку над знаком равенства.



ФИГ. 9.7.
Диаграмма четвертого порядка.



ФИГ. 9.8.
Первая диаграмма на фиг. 9.5.

Возвращаясь к вычислению $\varepsilon^{(2)}$, постараемся найти, какова величина вклада каждой диаграммы на фиг. 9.5. Прежде всего всем основным диаграммам (фиг. 9.4) соответствует амплитуда $2\pi e^2\hbar^2/VQ^2$, где Q — передаваемый импульс при кулоновском

взаимодействии [см. (9.55)]. Рассмотрим теперь первую диаграмму на фиг. 9.5, показанную снова на фиг. 9.8. Импульсы $\mathbf{q}$, $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$ на ней произвольны, но все остальные величины фиксированы.

Согласно (9.58), имеем

$$\varepsilon^{(2)}=\langle 0|H_1\frac{1}{E_0-H_0}H_1|0\rangle. \tag{9.62}$$

Как отсюда видно, амплитуда процесса для данного $\mathbf{q}$ должна быть равна

$$\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathcal{V}}\right)^2\frac{1}{q^2}\frac{1}{q^2}\frac{1}{E_0-E_n}, \tag{9.63}$$

где $|n\rangle$ — промежуточное состояние на фиг. 9.8. Имеем теперь

$$E_n-E_0=\frac{(\mathbf{P}_1+\mathbf{q})^2}{2m}-\frac{\mathbf{P}_1^2}{2m}+\frac{(\mathbf{P}_2-\mathbf{q})^2}{2m}-\frac{\mathbf{P}_2^2}{2m}=\frac{1}{m}[q^2+\mathbf{q}\cdot(\mathbf{P}_1-\mathbf{P}_2)]. \tag{9.64}$$

Отметим, что дырке приписывается отрицательная энергия, так как энергию мы измеряем относительно уровня Ферми. Функция $1/(E_0-H_0)$ называется *функцией распространения (пропагатором)*, а величина $-m/[q^2+(\mathbf{P}_1-\mathbf{P}_2)\cdot\mathbf{q}]$ — *энергетическим знаменателем*. Произведение двух констант связи дает $(2\pi e^2\hbar^2/\mathcal{V})^2\times\times(1/q^2)(1/q^2)$. Таким образом, для заданных $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{P}_2$ и $\mathbf{q}$ амплитуда процесса, показанного на фиг. 9.8, равна

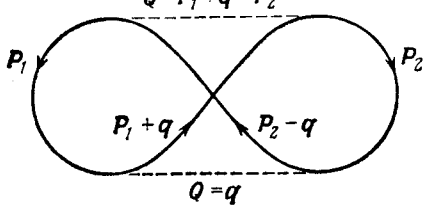
$$A=\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathcal{V}}\right)^2\frac{1}{q^2}\frac{1}{q^2}\left[-\frac{m}{q^2+(\mathbf{P}_1-\mathbf{P}_2)\cdot\mathbf{q}}\right]. \tag{9.65}$$

Чтобы найти полную амплитуду A_T (связанную с диаграммой на фиг. 9.8), необходимо просуммировать по $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{P}_2$ и $\mathbf{q}$. В результате получим:

$$A_T=\iiint\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathcal{V}}\right)^2\frac{1}{q^2}\frac{1}{q^2}\left[-\frac{m}{q^2+(\mathbf{P}_1-\mathbf{P}_2)\cdot\mathbf{q}}\right]\mathcal{V}^3\frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3}\frac{d^3\mathbf{P}_1}{(2\pi\hbar)^3}\frac{d^3\mathbf{P}_2}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{9.66}$$

Пределы интегрирования определяются таким образом, что если R обозначает радиус сферы Ферми, то $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$ лежат внутри этой сферы, а $\mathbf{P}_1+\mathbf{q}$ и $\mathbf{P}_2+\mathbf{q}$ — вне ее. Суммирование по спинам электронов дает дополнительный множитель 4, по 2 для каждой петли.

ФИГ. 9.9.



Вторая диаграмма на фиг. 9.5.

Рассмотрим теперь вторую диаграмму на фиг. 9.5, изображенную отдельно на фиг. 9.9. Глядя на эту диаграмму, мы можем сразу написать для нее амплитуду

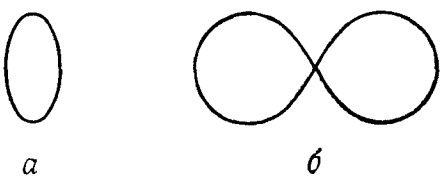
$$A_T=(-1)\int\int\int\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathcal{V}}\right)\frac{1}{q^2}\left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathcal{V}}\right)\frac{1}{(\mathbf{P}_1+\mathbf{q}-\mathbf{P}_2)^2}\left[-\frac{m}{q^2+(\mathbf{P}_1-\mathbf{P}_2)\cdot\mathbf{q}}\right]\times$$

$$\times\mathcal{V}^3\frac{d^3\mathbf{q}\,d^3\mathbf{P}_1\,d^3\mathbf{P}_2}{(2\pi\hbar)^9}f(\mathbf{P}_1)f(\mathbf{P}_2)\,[1-f(\mathbf{P}_1+\mathbf{q})]\,[1-f(\mathbf{P}_2-\mathbf{q})], \quad (9.67)$$

где

$$f(\mathbf{P})=\begin{cases}1 & \text{при } |\mathbf{P}|<P_0,\\ 0 & \text{при } |\mathbf{P}|>P_0.\end{cases}$$

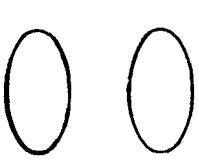
Введение последнего множителя [содержащего $f(\mathbf{P})$] позволяет нам отказаться от оговорок относительно пределов интегрирования, сделанных после выражения (9.66). Теперь интегрирование можно проводить в бесконечных пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Знак каждой амплитуды определяется следующим образом. Для стати-



ФИГ. 9.10.

Диаграммы, состоящие из одной замкнутой петли.

стики Ферми—Дирака (настоящий случай) каждая замкнутая петля дает множитель -1. Для статистики Бозе—Эйнштейна каждая замкнутая петля дает множитель $+1$. Диаграммы на фиг. 9.10, *а* и *б* рассматриваются как состоящие из одной замкнутой петли. Диаграмма на фиг. 9.11 состоит из двух замкнутых петель. Следовательно, вклад от первой диаграммы на



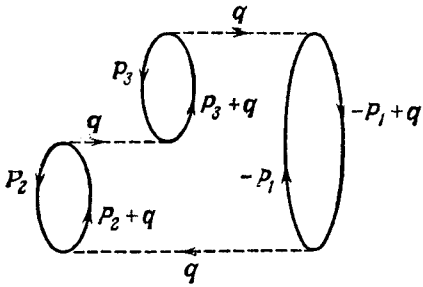
ФИГ. 9.11.

Диаграмма, состоящая из двух замкнутых петель.

фиг. 9.5 имеет знак плюс, а вклад второй диаграммы—минус. Суммирование по спинам для второй диаграммы на фиг. 9.5 дает дополнительный множитель 2 в выражении (9.67).

§ 9
Вклады членов высшего порядка теории возмущений

Рассмотрим диаграмму на фиг. 9.12. Следует заметить, что взаимодействие на этой диаграмме всегда переносит импульс $\mathbf{q}$.



ФИГ. 9.12.

Диаграмма, дающая расходящийся вклад при интегрировании по q.

Вклад в поправку к энергии от этой диаграммы записывается (с учетом суммирования по спинам) в виде:

$$(-1)^3 2^3 \int \left(\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathcal{V}q^2}\right)^3 \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{P}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{P}_2}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{P}_3}{(2\pi)^3} \mathcal{V}^4 \times$$
$$\times \left[-\frac{m}{(q^2/2+\mathbf{q}\cdot\mathbf{P}_1)+(q^2/2+\mathbf{q}\cdot\mathbf{P}_2)}\right] \left[-\frac{m}{(q^2/2+\mathbf{q}\cdot\mathbf{P}_1)+(q^2/2+\mathbf{q}\cdot\mathbf{P}_3)}\right], \quad (9.68)$$

где интегрирование производится в соответствующих пределах.

Из-за наличия высоких степеней q в знаменателе вклад диаграмм этого типа при интегрировании по q оказывается расходящимся, несмотря на ограничение области интегрирования. Однако нас интересует окончательный результат, а именно сумма вкладов этих диаграмм, причем предполагается, что этот конечный результат не должен расходиться. Чтобы расходимости не помешали нам получить конечный результат, заменим сначала $1/q^2$ на $1/(q^2+\varepsilon^2)$, где ε — малая величина, выполним интегрирование при конечных значениях ε, а затем в конце вычислений устремим ε к нулю.

Наиболее расходящийся вклад дают диаграммы, показанные на фиг. 9.13. Они называются *кольцевыми диаграммами*; пунктирной линией показано взаимодействие, переносящее один и тот же импульс q.

Рассмотрим интегралы

$$F_{\mathbf{q}}(t) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} F(\mathbf{p}) [1 - F(\mathbf{p}+\mathbf{q})] e^{-|t|(q^2/2+\mathbf{q}\cdot\mathbf{p})} \quad (9.69)$$

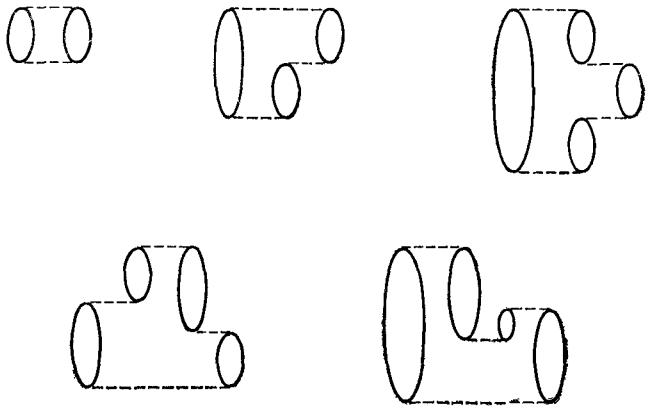
и

$$A_n = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots dt_n \, \delta(t_1 + t_2 + \dots + t_n) \times \\ \times F_{\mathbf{q}}(t_1) F_{\mathbf{q}}(t_2) \dots F_{\mathbf{q}}(t_n). \quad (9.70)$$

Простейшим из интегралов A_n является

$$A_2 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int \delta(t_1 + t_2) e^{-|t_1|(q^2/2 + \mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_1)} \times \\ \times e^{-|t_2|(q^2/2 + \mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_2)} \frac{d^3\mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{p}_2}{(2\pi)^3} = \\ = \int \frac{d^3\mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}_2}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-|t_1|\{q^2 + \mathbf{q}\cdot(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)\}} = \\ = \int \frac{d^3\mathbf{p}_1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}_2}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2 + \mathbf{q}\cdot(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)}, \quad (9.71)$$

где области интегрирования определяются соответствующими условиями.



ФИГ. 9.13.
Кольцевые диаграммы.

Вклад диаграммы, содержащей n колец, очевидно, равен

$$C_n = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{\mathscr{V} q^2} \right)^n A_n(\mathbf{q}) (-1)^n. \quad (9.72)$$

Чтобы упростить вычисление $A_n(\mathbf{q})$, воспользуемся интегральным представлением δ-функции

$$\delta(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iut} \frac{du}{2\pi},$$

так что выражение (9.70) принимает вид

$$A_n = \frac{1}{n}\int dt_1 \ldots dt_n e^{i(t_1+t_2+\ldots+t_n)u} F_q(t_1) F_q(t_2) \ldots F_q(t_n) \frac{du}{2\pi} = \\ = \frac{1}{n}\int \frac{du}{2\pi}\left[\int dt e^{itu} F_q(t)\right]^n. \quad (9.73)$$

Пользуясь (9.72) и (9.71), запишем сумму всех кольцевых диаграмм в виде

$$\sum_n C_n = \sum_n \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} A_n(\mathbf{q}) \left(\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{\mathscr{V} q^2}\right)^n (-1)^n = \\ = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{du}{2\pi} \sum_n \frac{(-1)^n}{n}\left[\frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathscr{V} q^2}\int dt e^{itu} F_q(t)\right]^n = \\ = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\int \frac{du}{2\pi} \ln\left[1 + \frac{2\pi e^2\hbar^2}{\mathscr{V} q^2}\int dt e^{itu} F_q(t)\right]. \quad (9.74)$$

Интегрирование по dt проводится для малых $\mathbf{q}$ и дает

$$Q_q(u) = \int dt e^{itu} F_q(t) = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{2(q^2/2 + \mathbf{q}\cdot\mathbf{p})}{(q^2/2+\mathbf{q}\cdot\mathbf{p})^2 + u^2} F(\mathbf{p})[1 - F(\mathbf{p}+\mathbf{q})] \approx \\ \approx 4\pi\left(1 - \frac{u}{q}\operatorname{arctg}\frac{q}{u}\right). \quad (9.75)$$

При малых q

$$Q_q(u) \approx \frac{4\pi}{3}\frac{q^2}{u^2}. \quad (9.76)$$

Следовательно, при малых значениях q величина $Q_q(u)$ конечна.

Окончательное выражение для вклада всех кольцевых диаграмм имеет вид

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi^2}(1 - \ln 2)\left[\ln\frac{4\alpha r_s}{\pi} + \frac{\int (\ln R) R^2\, dy}{\int R^2\, dy} - \frac{1}{2}\right], \quad (9.77)$$

где

$$R = 1 - y\operatorname{arctg} y, \\ \alpha = \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} \quad (9.78)$$

и r_s—среднее расстояние между электронами, измеренное в единицах боровского радиуса. Следует отметить, что в выражении (9.77) появляется член $\ln r_s$. Окончательно для полной энергии имеем формулу

$$E = \frac{2{,}22}{r_s^2} - \frac{0{,}916}{r_s} + 0{,}0622\ln r_s - 0{,}096 + O(r_s). \quad (9.79)$$

Здесь последний член, постоянная —0,096, является обменным вкладом, вычисленным отдельно от суммы кольцевых диаграмм.

Следует напомнить, что в этом параграфе был развит метод суммирования только кольцевых диаграмм, показанных на фиг. 9.13. Хотя каждая из этих диаграмм действительно дает наиболее расходящийся вклад, теория была бы неполна, если бы не были учтены остальные диаграммы типа показанной на фиг. 9.9. Гелл-Манн и Брекнер вычислили вклад этих диаграмм и получили величину —0,096; как и следовало ожидать, она меньше (при малых r_s), чем вклад кольцевых диаграмм, хотя ею и не следует пренебрегать[1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wigner E. P.*, Phys. Rev., **46**, 1002 (1934); Trans. Far. Soc., **34**, 678 (1938).
2. *Pines D.*, Solid State Physics, **1**, 375 (1955).
3. *Gaskell T.*, Proc. Phys. Soc., **72**, 685 (1958).
4. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc., **A243**, 336 (1957). (Имеется перевод в сб. [11].)
5. *Nozieres P., Pines D.*, Phys. Rev., **111**, 442 (1958).
6 *Bohm D., Pines D.*, Phys. Rev., **92**, 609 (1953).
7. *Gell-Mann M., Brueckner K. A.*, Phys. Rev., **106**, 2, 364 (1957).
8. *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.)

9*. *Пайнс Д.*, Элементарные возбуждения в твердых телах, изд-во „Мир“, 1965.

10*. *Зубарев Д. Н.*, ЖЭТФ, **25**, 548 (1953).

11.* Вопросы квантовой теории многих тел, ИЛ, 1959.

12.* *Марч Н., Янг У., Сампантхар С.*, Проблема многих тел в квантовой механике, изд-во „Мир“, 1969.

13*. *Таулес Д.*, Квантовая механика систем многих тел, изд-во „Мир“, 1963.

14.* *Киржниц Д. А.*, Полевые методы теории многих частиц, М., 1963.

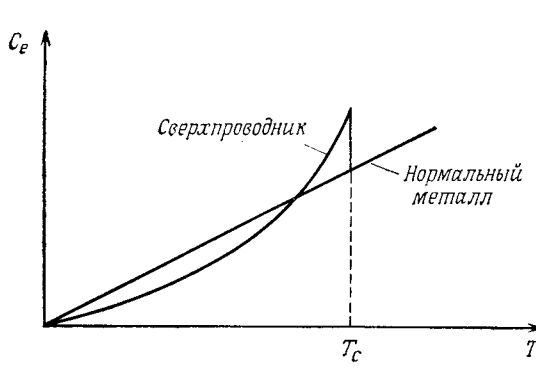
---

[1] Вклад кольцевых диаграмм в корреляционную энергию в пределе малых r_s равен $E_{\text{корр}} = 0{,}0622 \ln r_s - 0{,}142 + O(r_s)$, а вклад обменной диаграммы (фиг. 9.9) равен $+0{,}046$; сумма этих вкладов и дает результат (9.79). (см. [9], гл. III, § 3). — *Прим. перев.*

10
Сверхпроводимость

§ 1
Экспериментальные результаты и первые теории

Многие проводники с помощью охлаждения их ниже определенной критической температуры могут быть переведены в сверхпроводящее состояние, в котором исчезает электрическое сопротивление. Температура перехода зависит от материала; она может достигать таких высоких значений, как ~ 21К, для сплава $Nb_{12}Al_3Ge$ [1]. Хотя исчезновение сопротивления является, возможно, наиболее ярким эффектом в сверхпроводниках, по-



ФИГ. 10.1.

Зависимость электронной теплоемкости от температуры для сверхпроводника и для нормального металла.

нять причину появления сверхпроводимости можно, изучая другие эффекты. Одним из таких явлений является скачок теплоемкости при критической температуре.

Вклад теплоемкости электронов C_e в теплоемкость металла меньше вклада решетки aT^3. На фиг. 10.1 сравниваются теплоемкости нормального металла и сверхпроводника, показанные двумя кривыми. Для нормального металла теплоемкость C_e

[1] См., например, обзор [10]. — *Прим. перев.*

пропорциональна T, так как энергия возбуждения по порядку равна k_BT, а возбуждаться могут только электроны, находящиеся в энергетическом слое k_BT вблизи поверхности Ферми. Таким образом, полная тепловая энергия системы электронов пропорциональна T^2.

Интегрирование зависимости теплоемкости от температуры показывает, что энергия сверхпроводника меньше энергии нормального металла.

Эффект Мейсснера. Переменное магнитное поле возбуждает электрическое поле, поэтому в среде с нулевым сопротивлением переменное магнитное поле не может существовать. Если сверхпроводящий шар поместить в магнитное поле, то силовые линии поля будут выталкиваться из шара. Если кольцо охлаждать в магнитном поле до тех пор, пока оно не перейдет в сверхпроводящее состояние, то поток магнитного поля через кольцо сохраняется после выключения внешних источников магнитного поля. При этом сопротивление оказывается точно равным нулю, поскольку эксперимент показывает, что поток магнитного поля остается постоянным бесконечно долго (если кольцо не нагревается).

Более удивительным является эффект Мейсснера. Если твердый односвязный кусок сверхпроводящего материала поместить в магнитное поле и затем охладить его ниже критической температуры, то магнитное поле будет вытолкнуто из сверхпроводника. Практически может оказаться, что некоторые линии магнитного поля будут захвачены образцом, так как отдельные его части перейдут в сверхпроводящее состояние раньше других. Более того, достаточно сильное магнитное поле вообще не будет выталкиваться. В таком случае материал не становится сверхпроводящим. Его сопротивление и теплоемкость остаются нормальными. Например, железо нельзя перевести в сверхпроводящее состояние из-за наличия магнитных доменов.

Термодинамический потенциал определяется равенством $G=F+P\mathscr{V}$, где P — давление и $\mathscr{V}$ — объем. Здесь давление можно принять равным отнесенной к единице объема энергии магнитного поля, которая необходима для выталкивания поля. Согласно классической термодинамике, термодинамический потенциал при обратимых фазовых превращениях при постоянной температуре и давлении не меняется. Поэтому критическое поле можно определить из уравнения

$$F_s+\frac{\mu H_c^2}{8\pi}\mathscr{V}=G_s=G_n=F_n. \tag{10.1}$$

При критической температуре $H_c=0$; с уменьшением температуры F_n возрастает, так что H_c также растет (фиг. 10.2).

Рассматривая эффект Мейсснера, Лондон показал, что если n — плотность электронов, m — их масса, $-e$ — заряд и E — электрическое поле, то ускорение электронов определяется уравнением

$$-e\mathbf{E} = m\ddot{\mathbf{x}}$$

и плотность тока — уравнением

$$-ne\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{j}.$$

В магнитном поле с вектором-потенциалом $\mathbf{A}$ (в системе единиц СГС)

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

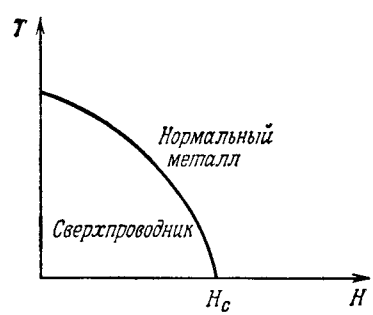
и скорость изменения плотности тока равна

$$\frac{d\mathbf{j}}{dt} = -\Lambda \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Следовательно,

$$-\Lambda(\mathbf{A} - \mathbf{A}_0) = \mathbf{j},$$

где $\Lambda = ne^2/mc$ — постоянная величина. Постоянная $\mathbf{A}_0$ не зависит от времени, но может зависеть от координат. Эта постоянная определяется из условий, что в сверхпроводящей области не могут существовать магнитные поля (эффект Мейсснера).



ФИГ. 10.2.

Зависимость критического поля от температуры.

Лондон предложил выбрать постоянную $\mathbf{A}_0$ равной нулю для сверхпроводников. Тогда граничные условия будут состоять в том, что на поверхности сверхпроводника $\mathbf{j}_\perp = 0$ и, следовательно, $\mathbf{A}_\perp = 0$. Эти условия удовлетворяются при соответствующем выборе калибровки, называемой поперечной калибровкой.

Таким образом, мы приходим к выводу, что

$$\mathbf{j} = -\Lambda \mathbf{A}. \qquad (10.2)$$

Уравнение (10.2) несколько меняет утверждение об отсутствии магнитного поля в сверхпроводнике. Согласно уравнению

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c}\mathbf{j} = \frac{4\pi}{c}\Lambda \mathbf{A}, \tag{10.3}$$

магнитное поле не может меняться скачком до нуля при переходе в сверхпроводящую область. В одномерном случае, например,

$$A \sim \exp\left(\pm \sqrt{\frac{4\pi\Lambda}{c}}\, x\right),$$

где знак в экспоненте выбирается таким образом, чтобы значение A уменьшалось по мере проникновения вглубь образца. Магнитное поле проникает на глубину порядка 700 Å ($\sim\sqrt{c/4\pi\Lambda}$). Существование конечной глубины проникновения можно установить экспериментально, измеряя диамагнитную восприимчивость маленьких шариков из сверхпроводящего материала или исследуя тонкие пленки.

Вышеприведенная теория показывает, каким образом появляется величина Λ, и позволяет ее оценить. Однако следует напомнить, что электроны в металле не являются свободными, так что Λ не есть просто ne^2/mc. Теория лучше согласуется с экспериментом, если выбрать $\mathbf{j} = -\Lambda \mathbf{A}'$, где $\mathbf{A}'$ значение $\mathbf{A}$, усредненное по пространственным координатам с подходящей весовой функцией. Например, в одномерном случае усреднение может быть выполнено следующим образом:

$$\mathbf{A}' = C \int \mathbf{A}(y)\, e^{-|x-y|/\xi}\, dy,$$

где C — постоянная нормировки. Для „жестких" сверхпроводников, или сверхпроводников II рода, величина ξ много меньше глубины проникновения. Для „мягких" сверхпроводников, или сверхпроводников I рода, ξ имеет большую величину. Примеси делают сверхпроводник более жестким.

Далее в своей теории Лондон рассматривает квантовомеханическое выражение для электрического тока, который равен умноженной на заряд $-e$ плотности потока вероятности:

$$\mathbf{j} = -\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi^* \nabla\psi - (\nabla\psi)^* \psi\right].$$

В магнитном поле оператор импульса становится равным $\mathbf{p} + (e/c)\mathbf{A}$, так что ток в этом случае описывается уравнением

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{2m}\left\{\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{e\mathbf{A}}{c}\right)\psi + \left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{e\mathbf{A}}{c}\right)\psi\right]^*\psi\right\} =$$
$$= -\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi^*\nabla\psi - (\nabla\psi)^*\psi\right] - \frac{e^2\mathbf{A}}{mc}\psi^*\psi. \tag{10.4}$$

При $\mathbf{A}=0$ получаем

$$\mathbf{j}=-\frac{\hbar e}{2im}\left[\psi_0^*\nabla\psi_0-(\nabla\psi_0)^*\psi_0\right]=0.$$

Если $\mathbf{A}\neq 0$, то волновая функция ψ_0 преобразуется в ψ. Если же $\psi\approx\psi_0$, то из уравнения (10.4) следует [см. (10.2)]

$$\mathbf{j}=-\frac{e^2\mathbf{A}}{mc}\psi^*\psi=-\frac{ne^2}{mc}\mathbf{A}=-\Lambda\mathbf{A}.$$

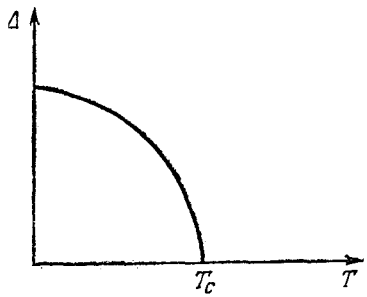
Мы видим, что если волновая функция является „жесткой" (т. е. если она не меняется при включении $\mathbf{A}$), то уравнение (10.4) сводится к уравнению (10.2). Чем это объясняется?

Согласно теории возмущений, имеем

$$\psi=\psi_0+\sum_{n\neq 0}\frac{\langle n|H_{\text{возм}}|0\rangle}{E_n-E_0}|n\rangle,$$

где E_0—энергия основного состояния и E_n—энергия возбужденного состояния. Если между энергией основного состояния и энергией первого возбужденного уровня имеется энергетическая щель, то разность E_n-E_0 велика и $\psi\approx\psi_0$.

ФИГ. 10.3.



Зависимость величины щели Δ от температуры.

Предположение о существовании энергетической щели может объяснить и аномальное поведение теплоемкости. Из-за наличия щели энергия уже не зависит от температуры как T^2, а характеризуется зависимостью вида $e^{-\Delta/kT}$, где Δ—величина щели. Более непосредственное подтверждение существования щели можно получить с помощью экспериментов по поглощению микроволнового излучения. Энергия, необходимая для создания таких возбуждений в сверхпроводнике, которые могут преодолеть щель, может быть даже измерена как функция температуры. При этом оказывается, что Δ уменьшается с ростом температуры (фиг. 10.3).

Потребовалось почти пятьдесят лет для того, чтобы проблему сверхпроводимости удалось свести к объяснению появления энергетической щели. В последующих параграфах мы объясним возникновение щели на основе теории Бардина, Купера и

Шриффера. По существу эта теория не вызывает сомнений, но мне кажется, что ее можно представить в еще более строгом виде. В настоящее время в теории имеется несколько не совсем ясных мест, нуждающихся в уточнении [1].

§ 2
Выбор гамильтониана

Энергетическая щель $\Delta \sim kT_c \sim 10^{-3}$ эВ мала, но она обусловливает заметный качественный эффект. Следовательно, кулоновская корреляционная энергия, значительно превышающая величину щели, не может быть причиной сверхпроводимости, и поэтому ее можно не учитывать.

Если это рассуждение о роли кулоновского взаимодействия покажется странным, то напомним, что мы не пытаемся объяснить и предсказать все свойства твердого тела. Мы лишь пытаемся понять явление сверхпроводимости. Поэтому, если мы знаем, что какой-то эффект связан с большой энергией, то этот эффект не может быть причиной появления сверхпроводимости. Точно так же, поскольку нам известно, что энергия сверхпроводящего перехода мала, то на основании этого можно предсказать, что сверхпроводимость не будет слишком влиять на определенные явления (например, аннигиляцию пар e^+e^-).

Если изменить изотопический состав материала сверхпроводника, то критическая температура изменится. Спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия не меняются при изменении изотопического состава, и поэтому ими тоже можно пренебречь.

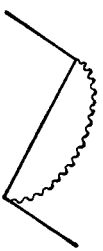
Скорость же звука, очевидно, зависит от массы атомов сверхпроводника. Поэтому представляется разумным предположить, что сверхпроводимость имеет какое-то отношение к взаимодействию электронов и фононов. Исходя из сказанного, рассмотрим гамильтониан следующего типа:

$$H = \sum_{\mathbf{K}} \varepsilon_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^{+} a_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}} \omega_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}}^{+} C_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K},\,\mathbf{K}'} M_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} C_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}'}^{+} a_{\mathbf{K}} + \\ + \sum_{\mathbf{K},\,\mathbf{K}'} M_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{*} C_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}}^{+} a_{\mathbf{K}}^{+} a_{\mathbf{K}'}, \qquad (10.5)$$

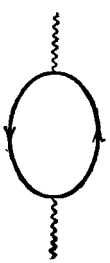
где $a_{\mathbf{K}}^{+}$ — оператор рождения электрона и $C_{\mathbf{K}}^{+}$ — оператор рождения фонона, $\varepsilon_{\mathbf{K}}$ — энергия свободного электрона с импульсом $\mathbf{K}$ и $\omega_{\mathbf{K}}$ — энергия свободного фонона ($\hbar = 1$). Энергия электронов

[1] В своей первоначальной формулировке теория сверхпроводимости имела неясные места, например, связанные с нарушением градиентной инвариантности (см. обсуждение в сборнике [4]). В настоящее время в этих вопросах достигнута ясность (см. [5—9]). — *Прим. ред.*

измеряется относительно поверхности Ферми, а дырки рассматриваются как электроны с отрицательной энергией ε. Последние два члена в (10.5) описывают взаимодействие между электронами и фононами. Обычно считают, что это взаимодействие обусловливает сопротивление металла. Высокое сопротивление при комнатных температурах указывает, что взаимодействие



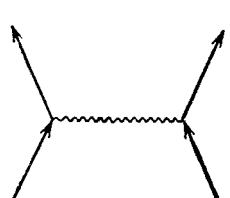
ФИГ. 10.4.
Процесс, приводящий к большому изменению энергии электрона.



ФИГ. 10.5.
Процесс, изменяющий свойства фонона.

$M_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}$ велико, а это в свою очередь указывает на особую предрасположенность материала к появлению сверхпроводимости.

Существует много процессов, которые приводят к большим изменениям энергии, но они довольно просты и никак не связаны с возникновением сверхпроводимости. Например, процесс, показанный на фиг. 10.4, изменяет энергию электрона на величину, превышающую размер щели, но не приводит к появлению щели. Диаграмма на фиг. 10.5 изображает процесс, который



ФИГ. 10.6.
Двухэлектронный процесс.

также только меняет энергию фонона, но не приводит к сверхпроводимости. Очевидно, что сверхпроводимость должна быть обусловлена взаимодействием, в котором участвует больше одного электрона или одного фонона. Следовательно, необходимо рассмотреть диаграммы типа показанной на фиг. 10.6. Физически эта диаграмма описывает процесс деформации решетки под действием одного из электронов; эта деформация в свою очередь оказывает влияние на другой электрон. Например, на фиг. 10.7 показано, как два электрона с импульсами $\mathbf{K}_1$ и $\mathbf{K}_2$ взаимодействуют через фонон и разлетаются,

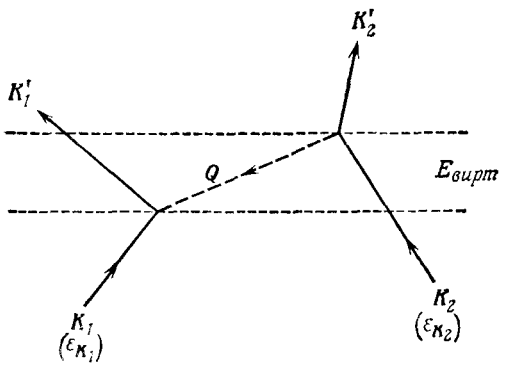
имея импульсы $\mathbf{K}_1'$ и $\mathbf{K}_2'$. Их импульсы подчиняются соотношениям:

$$\mathbf{K}_1' - \mathbf{K}_1 = \mathbf{Q}, \qquad \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_2' = \mathbf{Q}.$$

Начальная энергия электронов равна $E_{\text{нач}} = \varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2}$, а виртуальная энергия в промежуточном состоянии равна

$$E_{\text{вирт}} = \varepsilon_{\mathbf{K}_1'} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2} + \hbar\omega_{\mathbf{Q}}.$$

ФИГ. 10.7.



Процесс, при котором один электрон вызывает деформацию решетки, влияющую на другой электрон.

Энергия возмущения, обусловленная процессом на фиг. 10.7, равна

$$V_1 = M_{\mathbf{K}_2\mathbf{K}_2'} \frac{1}{E_{\text{нач}} - E_{\text{вирт}}} M^*_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_1} =$$

$$= M_{\mathbf{K}_2\mathbf{K}_2'} \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2}) - (\varepsilon_{\mathbf{K}_1'} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2} + \hbar\omega_{\mathbf{Q}})} M^*_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_1}. \qquad (10.6)$$

На фиг. 10.8 показан другой процесс подобного же вида. Энергия возмущения для этого процесса равна

$$V_2 = M_{\mathbf{K}_1\mathbf{K}_1'} \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{K}_1} - \varepsilon_{\mathbf{K}_2}) - (\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2'} + \hbar\omega_{\mathbf{Q}})} M^*_{\mathbf{K}_2'\mathbf{K}_2}. \qquad (10.7)$$

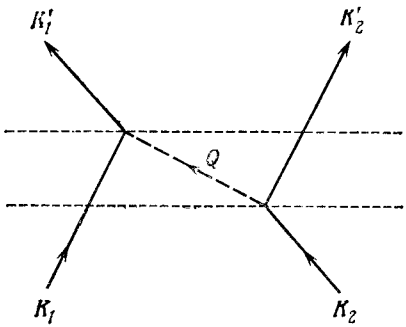
При вычислении энергии возмущения следует учесть, что в начальном и конечном состояниях электроны обладают одной и той же энергией:

$$\varepsilon_{\mathbf{K}_1} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2} = \varepsilon_{\mathbf{K}_1'} + \varepsilon_{\mathbf{K}_2'} \text{ или } \varepsilon_{\mathbf{K}_2} - \varepsilon_{\mathbf{K}_2'} = -(\varepsilon_{\mathbf{K}_1} - \varepsilon_{\mathbf{K}_1'}).$$

Полная энергия возмущения равна сумме $V_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_2';\ \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2}$. Нас интересуют в основном электроны вблизи поверхности Ферми, поэтому мы можем считать все ε приближенно равными. Тогда

$$V_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_2';\ \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2} \approx -\frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{Q}}} \left(M_{\mathbf{K}_2\mathbf{K}_2'} M^*_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_1} + M_{\mathbf{K}_1\mathbf{K}_1'} M^*_{\mathbf{K}_2'\mathbf{K}_2} \right). \qquad (10.8)$$

Если все M приближенно равны друг другу, то энергия возмущения отрицательна; следовательно, электроны вблизи поверхности Ферми притягиваются друг к другу.



ФИГ. 10.8.

Другой двухэлектронный процесс, аналогичный изображенному на фиг. 10.7.

В металлах поверхность Ферми имеет конечную кривизну. Если пренебречь кривизной поверхности Ферми, то можно найти точное решение для гамильтониана. Однако при этом мы не получим сверхпроводящего состояния. Следовательно, конечная кривизна поверхности Ферми играет важную роль при объяснении сверхпроводимости.

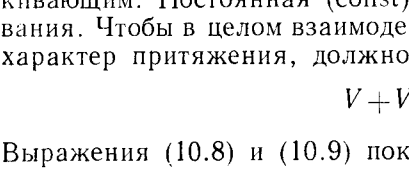
Энергия кулоновского взаимодействия между электронами равна

$$V_{\text{кул}} = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1'|^2 + (\text{const})^2}; \qquad (10.9)$$

она всегда положительна, т. е. взаимодействие является отталкивающим. Постоянная $(\text{const})^2$ возникает при учете экранирования. Чтобы в целом взаимодействие между электронами носило характер притяжения, должно выполняться условие:

$$V + V_{\text{кул}} < 0.$$

Выражения (10.8) и (10.9) показывают, что при $\varepsilon_{\mathbf{K}_1} \approx \varepsilon_{\mathbf{K}_1'}$ для возникновения притяжения наиболее благоприятны большие значения $|\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1'|$; см., например, случай, показанный на фиг. 10.9.



ФИГ. 10.9.

Случай больших значений $|\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_1'|$.

Учитывая все вышесказанное, мы можем записать гамильтониан только для одних электронов. Роль фононов сводится к

изменению энергии электронов $\varepsilon_{\mathbf{K}}$ и изменению взаимодействия между электронами, так что при некоторых определенных условиях взаимодействие носит характер притяжения. Мы будем работать с гамильтонианом

$$H=\sum_{\mathbf{K}}\varepsilon_{\mathbf{K}}a_{\mathbf{K}}^{+}a_{\mathbf{K}}+\sum_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_2';\ \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2}V_{\mathbf{K}_1'\mathbf{K}_2';\ \mathbf{K}_1\mathbf{K}_2}a_{\mathbf{K}_1'}^{+}a_{\mathbf{K}_2'}^{+}a_{\mathbf{K}_1}a_{\mathbf{K}_2}. \quad (10.10)$$

Наша задача состоит в том, чтобы выяснить, как гамильтониан (10.10) может привести к основному состоянию с особо низкой энергией.

§ 3
Полезная теорема

Рассмотрим гамильтониан

$$H=H_0+U.$$

Собственные значения и собственные состояния H_0 обозначим через E_i и φ_i. Введем также матричный элемент

$$U_{ij}=(\varphi_i,\ U\varphi_j).$$

Если все E_i и все U_{ij} близки друг к другу, то возможно значительное понижение энергии системы. Покажем это следующим образом. Выберем пробную волновую функцию

$$\psi=\sum_i a_i\varphi_i$$

и вычислим среднюю энергию для этого состояния:

$$\xi=\sum_i E_i\,|\,a_i\,|^2+\sum_{ij}U_{ij}a_i^{*}a_j.$$

Учитывая сделанные предположения, будем считать

$$E_i\approx E_0,\quad U_{ij}\approx -V.$$

Коэффициенты a_i нормированы следующим образом:

$$\sum_i|\,a_i\,|^2=1.$$

Следовательно,

$$\xi=E_0-V\sum_{ij}a_i^{*}a_j. \quad (10.11)$$

Предположим, что имеется m состояний, обладающих нужными нам свойствами. Каков наилучший выбор коэффициентов a_i, который приводит к минимальному значению энергии ξ (10.11)?

Это требование выполняется при следующем выборе [1]:

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{m}};$$

Тогда энергия (10.11) становится равной

$$\xi = E_0 - mV.$$

Следовательно, если $V > 0$ или $U_{ij} < 0$, то интенсивность взаимодействия, приводящего к понижению энергии, увеличивается в m раз.

§ 4
Основное состояние сверхпроводника

Учитывая доказанную выше теорему, приступим к отысканию такой совокупности функций φ_i, для которых матричные элементы U_{ij} были бы почти равны и отрицательны и энергии E_i были бы почти одинаковы.

Волновая функция в k-пространстве определяется конфигурацией занятых и свободных состояний. Для U_{ij} рассмотрим матричный элемент

$$\langle \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \ldots, \mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2' | V | \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \ldots, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle,$$

где

$$V = \sum_{\mathbf{k}_1' \mathbf{k}_2'; \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a^+_{\mathbf{k}_1'} a^+_{\mathbf{k}_2'} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}.$$

Можно предположить, что суммирование здесь подчиняется некоторым ограничениям, скажем $\mathbf{k}_1' > \mathbf{k}_2'$ и $\mathbf{k}_1 > \mathbf{k}_2$. Напомним, что $a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2} = -a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1}$ и $a^+_{\mathbf{k}_1'} a^+_{\mathbf{k}_2'} = -a^+_{\mathbf{k}_2'} a^+_{\mathbf{k}_1'}$. Считается, что два состояния различаются лишь индексами $\mathbf{k}_1'$, $\mathbf{k}_2'$ и $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$. При этом матричный элемент имеет вид

$$\langle \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \ldots, \mathbf{k}_1', \mathbf{k}_2' | V | \mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta, \ldots, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle = \pm V_{\mathbf{k}_1' \mathbf{k}_2'; \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}. \tag{10.12}$$

Знак плюс или минус определяется порядком расположения состояний $\mathbf{k}$; правило нахождения знака легко получить, поль-

---

[1] Для доказательства следует воспользоваться неравенством Шварца

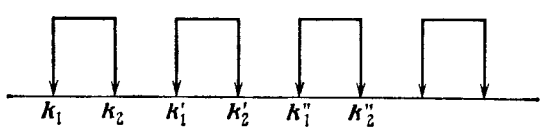
$$\sum_{ij} a_i^* a_j = \left| \sum_i 1 \cdot a_i \right|^2 \leqslant \sum_i 1^2 \sum_j |a_j|^2 = m,$$

которое становится равенством, если все a_i равны (и могут быть выбраны действительными).

зуясь ферми-статистикой. Этот знак определяется выражением $(-1)^{N+N'}$, где N — число состояний между $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ в функции, описывающей начальную конфигурацию, и N' — число состояний между $\mathbf{k}_1'$ и $\mathbf{k}_2'$ в функции, описывающей конечную конфигурацию. Например,

$$\langle \mathbf{k}_\alpha,\ \mathbf{k}_1',\ \mathbf{k}_\beta,\ \mathbf{k}_2' | V | \mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_\alpha,\ \mathbf{k}_\beta,\ \mathbf{k}_2 \rangle = (-1)^{1+2} V_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2';\ \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}.$$

Бардину, Куперу и Шриффера удалось показать, что при определенном выборе совокупности этих конфигураций все матричные элементы $V_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2';\ \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ в (10.12) можно сделать действительными и отрицательными, а знак перед матричным элементом — всегда положительным. Идея их метода состоит в том,



ФИГ. 10.10.
k-состояния, расположенные таким образом, что все спаренные состояния находятся рядом друг с другом.

что состояния в **k**-пространстве всегда выбираются парами. Это означает, что в выбранной паре состояний $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ либо оба заняты, либо оба свободны, тогда как конфигурации, в которых одно из них занято, а другое свободно, запрещены. Если наложить это ограничение на все конфигурации, то можно показать, что знак в (10.12) всегда будет положительным. Предположим, что все **k**-состояния расположены в таком порядке, что спаренные состояния находятся рядом друг с другом, как показано на фиг. 10.10. Поскольку знак определяется выражением $(-1)^{N+N'}$ и $N = N' = 0$, находим, что знак всегда положителен.

Чтобы матричный элемент $V_{\mathbf{k}_1'\mathbf{k}_2';\ \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ не обращался в нуль, примем, что для каждой пары должно выполняться условие

$$\mathbf{k}_1' + \mathbf{k}_2' = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{p} = \text{const}.$$

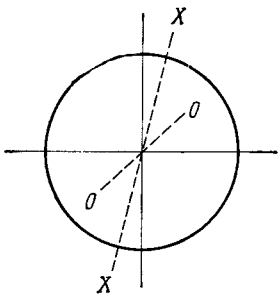
Этот постоянный импульс $\mathbf{p}$ может быть выбран равным произвольному вектору, но для основного состояния мы положим его равным нулю:

$$\mathbf{p} = 0.$$

Таким образом, мы рассматриваем пары, для которых

$$\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$$

(фиг. 10.11). Что можно сказать относительно спинов частиц? При вычислении потенциала взаимодействия мы учли диаграммы, показанные на фиг. 10.12, *а*, и опустили диаграммы типа фиг. 10.12, *б*, дающие соответственно вклад со знаком плюс и минус. Со знаком плюс входят состояния, симметричные по координатам, т. е. состояния, антисимметричные по спину. Чтобы сделать потенциал отрицательным и настолько большим



ФИГ. 10.11.

Пары в **k**-пространстве.

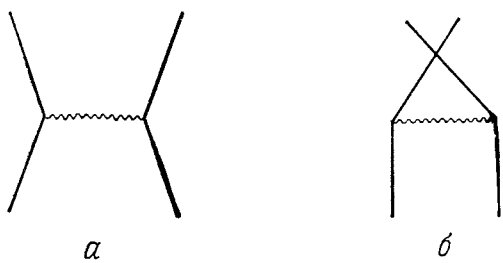
по абсолютной величине, насколько это можно, выберем антисимметричные спиновые состояния, т. е. состояния с полным спином, равным нулю. Таким образом, мы выбираем

$$\boldsymbol{\sigma}_2 = -\boldsymbol{\sigma}_1.$$

Чтобы упростить запись, будем обозначать в этом параграфе пару $(\mathbf{k}\uparrow;\ -\mathbf{k}\downarrow)$ одним индексом $\mathbf{k}$. Рассмотрим все пары в $\mathbf{k}$-пространстве и расположим их в определенном порядке:

$$\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2,\ \mathbf{k}_3,\ \ldots .$$

Любая пара $\mathbf{k}_i$ либо занята, либо свободна.



ФИГ. 10.12.

Состояния, учитываемые и неучитываемые при вычислении потенциала.

Введем определение:

$|\varphi_{\mathbf{k}}(0)\rangle$ — волновая функция для состояний $\mathbf{k}\uparrow$ и $-\mathbf{k}\downarrow$, которые оба свободны; $|\varphi_{\mathbf{k}}(1)\rangle$ — волновая функция для состояний $\mathbf{k}\uparrow$ и $-\mathbf{k}\downarrow$, которые оба заняты.

Тогда волновая функция, которую можно выбрать в качестве

пробной функции основного состояния, имеет вид

$$|\psi\rangle = \prod_i |\psi_{k_i}\rangle, \tag{10.13}$$

где

$$|\psi_k\rangle = U_k |\varphi_k(1)\rangle + V_k |\varphi_k(0)\rangle$$

и

$$|U_k|^2 + |V_k|^2 = 1.$$

Настоящее основное состояние является некоторой линейной комбинацией состояний вида (10.13), но мы сделаем упрощающее предположение, а именно будем считать, что при соответствующем выборе U_k и V_k функция (10.13) описывает основное состояние. Выбором фаз $|\varphi_k(1)\rangle$ и $|\varphi_k(0)\rangle$ можно сделать U_k и V_k действительными. Первая наша задача состоит в отыскании энергии основного состояния путем варьирования U_k и $V_k = \sqrt{1-U_k^2}$. Затем мы определим энергию возбужденных состояний, которая, как будет показано, отличается на конечную макроскопическую величину от энергии основного состояния.

Энергия пробного основного состояния равна

$$E = \langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_k \langle\psi|\varepsilon_k a_k^+ a_k + \varepsilon_{-k} a_{-k}^+ a_{-k}|\psi\rangle + \sum_{k',k} V_{k'k}\langle\psi|a_{k'}^+ a_{-k'}^+ a_k a_{-k}|\psi\rangle, \tag{10.14}$$

где все суммы берутся только по полупространству импульсов и где $V_{k'k} = V_{k',-k';k,-k}$. Следовательно,

$$E = \sum_k \varepsilon_k \langle\psi_k|a_k^+ a_k + a_{-k}^+ a_{-k}|\psi_k\rangle + \sum_{k',k} V_{k'k}\langle\psi_{k'}|\langle\psi_k|a_{k'}^+ a_{-k'}^+ a_k a_{-k}|\psi_k\rangle|\psi_{k'}\rangle.$$

Введем

$$s_k = \langle\psi_k|a_k^+ a_k + a_{-k}^+ a_{-k}|\psi_k\rangle$$

и

$$t_k = \langle\psi_k|a_k^+ a_{-k}^+|\psi_k\rangle. \tag{10.15}$$

Тогда энергия запишется в виде

$$E = \sum_k \varepsilon_k s_k + \sum_{k',k} V_{k'k} t_k t_{k'}^*. \tag{10.16}$$

Если

$$|\psi_k\rangle = U_k|\varphi_k(1)\rangle + V_k|\varphi_k(0)\rangle,$$

то

$$s_k = 2U_k^2, \quad t_k = U_k V_k = t_k^*,$$

$$E = \sum_k 2\varepsilon_k U_k^2 + \sum_{k'k} V_{k'k} U_{k'} V_{k'} U_k V_k. \tag{10.17}$$

Для невозмущенного состояния имеем

$$U_{\mathbf{k}}=1 \quad \text{для} \quad k<k_F,$$
$$U_{\mathbf{k}}=0 \quad \text{для} \quad k>k_F.$$

Наилучший выбор волновой функции основного состояния достигается при минимизации выражения (10.17) по отношению к $U_{\mathbf{k}}$, так как $V_{\mathbf{k}}$ являются функциями $U_{\mathbf{k}}$. При минимизации нет необходимости в явном виде фиксировать полное число электронов. Варьируя $U_{\mathbf{k}}$ и $V_{\mathbf{k}}$, мы варьируем и число электронов. Если выбрать подходящим образом начало отсчета энергии $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, то после минимизации полной энергии мы придем к правильной плотности числа электронов. Выберем начало отсчета энергии на поверхности Ферми, так чтобы $\varepsilon_F=0$.

§ 5
Основное состояние сверхпроводника (продолжение)

Следуя нашей программе, перейдем к минимизации энергии (10.17) по отношению к $U_{\mathbf{k}}$. В результате приходим к следующей системе уравнений:

$$4\varepsilon_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}}+2\sum_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}U_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}'}\left(V_{\mathbf{k}}-\frac{U_{\mathbf{k}}^2}{V_{\mathbf{k}}}\right)=0. \tag{10.18}$$

Поскольку $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$—действительные отрицательные числа, мы можем ввести определение

$$\Delta_{\mathbf{k}}=-\sum_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}U_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}'}>0 \tag{10.19}$$

и записать уравнения (10.18) в виде

$$2\varepsilon_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}}=\Delta_{\mathbf{k}}\frac{1-2U_{\mathbf{k}}^2}{\sqrt{1-U_{\mathbf{k}}^2}}. \tag{10.20}$$

Введем величину x с помощью равенства

$$U_{\mathbf{k}}^2=\frac{1}{2}(1+x), \tag{10.21}$$

так что

$$1-U_{\mathbf{k}}^2=\frac{1}{2}(1-x)$$

и

$$1-2U_{\mathbf{k}}^2=-x. \tag{10.22}$$

Возводя в квадрат уравнение (10.20) и пользуясь уравнениями (10.21) и (10.22), находим

$$x^2 = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}^2}, \tag{10.23}$$

где мы использовали определение

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \tag{10.24}$$

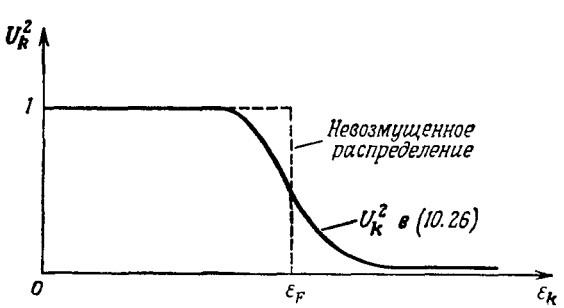
Выбирая правильный знак, из (10.23) находим

$$-(1-2U_{\mathbf{k}}^2) = x = -\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}, \tag{10.25}$$

так что для $\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0$ (т. е. ниже уровня Ферми) $x > 0$ и $U_{\mathbf{k}} > V_{\mathbf{k}}$, как и должно быть. Подставляя это решение обратно в (10.21), получаем

$$\begin{aligned} U_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right), \\ V_{\mathbf{k}}^2 &= \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right). \end{aligned} \tag{10.26}$$

Функция $U_{\mathbf{k}}^2$ определяет вероятность того, что пара $\mathbf{k}$ занята. Вид функции $U_{\mathbf{k}}^2$ [см. (10.26)] качественно показывает,



ФИГ. 10.13. Сглаженное распределение Ферми.

что распределение $U_{\mathbf{k}}^2$ является размазанным ферми-распределением. Предполагая, что величина $\Delta_{\mathbf{k}}$ мала, находим

$$\begin{aligned} &U_{\mathbf{k}}^2 \longrightarrow 1 \quad \text{глубоко внутри сферы Ферми } (\varepsilon_{\mathbf{k}} < 0) \\ &\text{и} \\ &U_{\mathbf{k}}^2 \longrightarrow 0 \quad \text{далеко вне сферы Ферми } (\varepsilon_{\mathbf{k}} > 0). \end{aligned} \tag{10.27}$$

Исходя из этих предельных случаев, можно представить примерный вид распределения; оно показано на фиг. 10.13.

Чтобы завершить вычисления, мы должны определить $\Delta_{\mathbf{k}}$. Если мы собираемся использовать для этого уравнение (10.19),

то прежде необходимо найти $U_k V_k$. Так как согласно (10.26) имеем

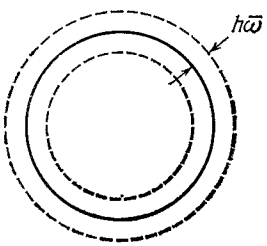
$$U_k V_k = \frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{\varepsilon_k^2}{E_k^2}} = \frac{\Delta_k}{2E_k}, \tag{10.28}$$

то уравнение (10.19) можно записать в виде

$$\Delta_k = -\sum_k V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2\sqrt{\varepsilon_{k'}^2+\Delta_{k'}^2}}. \tag{10.29}$$

Для определения Δ_k необходимо решить это уравнение.

Чтобы получить некоторое представление о характере решения, Бардин, Купер и Шриффер предположили, что взаимодействие $V_{kk'}$ равно некоторой постоянной для $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, лежащих



ФИГ. 10.14.

Область отличного от нуля взаимодействия $V_{kk'}$ по предположению Бардина, Купера и Шриффера.

в слое $\hbar\bar{\omega}$ выше и ниже поверхности Ферми, и равно нулю вне этого слоя (фиг. 10.14). Если сделать это предположение, то функция Δ_k в уравнении (10.29) становится постоянной, не зависящей от $\mathbf{k}$, и уравнение для нее принимает вид

$$1 = -V\sum_k \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon_k^2+\Delta^2}}.$$

Преобразуя сумму по $\mathbf{k}$ в интеграл по ε, получаем

$$1 = \left|\frac{V}{2}\right| \int_{-\hbar\bar{\omega}}^{\hbar\bar{\omega}} \frac{M(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}} \approx |V|\,M(0) \int_0^{\hbar\bar{\omega}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}.$$

Здесь $M(\varepsilon)$ — плотность состояний для энергии ε; вблизи поверхности Ферми она близка к постоянной $M(0)$. Решая уравнение относительно Δ, получаем

$$\Delta = \frac{\hbar\bar{\omega}}{\operatorname{sh}(1/|V|\,M(0))}. \tag{10.30}$$

§ 6
Возбуждения

Теперь мы можем найти энергию возбуждений. Чтобы описать возбужденные состояния, необходимо предположить, что пара состояний с данным импульсом может быть заполнена только наполовину. Введем определения

$$\varphi_{\mathbf{k}}(2) = a^{+}_{\mathbf{k}\uparrow}\varphi_{\mathbf{k}}(0), \quad \varphi_{\mathbf{k}}(3) = a^{\pm}_{\mathbf{k}\downarrow}\varphi_{\mathbf{k}}(0). \tag{10.31}$$

Тогда волновая функция $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ будет представлять собой некоторую линейную комбинацию следующих четырех ортонормированных состояний:

$$\left.\begin{aligned}
&|\psi_{\mathbf{k}}(0)\rangle = U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0) && \text{— волновая функция } |\psi_{\mathbf{k}}\rangle, \text{ соответствующая основному состоянию,}\\
&|\psi_{\mathbf{k}}(1)\rangle = V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) - U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0) && \text{— волновая функция } |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \text{ для возбужденной пары,}\\
&|\psi_{\mathbf{k}}(2)\rangle = \varphi_{\mathbf{k}}(2) && \text{— волновая функция } |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \text{ одночастичного возбуждения, состояние } -\mathbf{k}\downarrow \text{ свободно,}\\
&|\psi_{\mathbf{k}}(3)\rangle = \varphi_{\mathbf{k}}(3) && \text{— волновая функция } |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \text{ одночастичного возбуждения, состояние } \mathbf{k}\uparrow \text{ свободно.}
\end{aligned}\right\} \tag{10.32}$$

Если $\psi_{\mathbf{k}_1} = \varphi_{\mathbf{k}_1}(2)$ и $\psi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0)$ при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_1$, то энергия возбуждения, которую мы будем обозначать через E', определяется выражением (10.16). Выберем энергию основного состояния равной E_0. В этом случае $s_{\mathbf{k}_1} = 1$ и $t_{\mathbf{k}_1} = 0$ и, следовательно,

$$E' - E_0 = \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - 2\varepsilon_{\mathbf{k}_1}U^2_{\mathbf{k}_1} - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}(U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}) -$$

$$- \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}(U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}) = \varepsilon_{\mathbf{k}_1}(1 - 2U^2_{\mathbf{k}_1}) - 2\left(\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}\right)U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}.$$

Здесь мы учли, что $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}=V^*_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}=V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}$. Пользуясь (10.19), (10.25) и (10.28), находим

$$E'-E_0=\varepsilon_{\mathbf{k}_1}\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}_1}}{E_{\mathbf{k}_1}}\right)-2\,(-\Delta_{\mathbf{k}_1})\left(\frac{\Delta_{\mathbf{k}_1}}{2E_{\mathbf{k}_1}}\right)=\frac{\varepsilon^2_{\mathbf{k}_1}+\Delta^2_{\mathbf{k}_1}}{E_{\mathbf{k}_1}}=E_{\mathbf{k}_1}. \quad (10.33)$$

Если $\psi_{\mathbf{k}_1}=\varphi_{\mathbf{k}_1}(3)$, то $s_{\mathbf{k}_1}=1$ и $t_{\mathbf{k}_1}=0$, так что по-прежнему выполняется (10.33). Если $\psi_{\mathbf{k}_1}=V_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(1)-U_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(0)$, то получаем другую энергию E''. Легко показать, что $s_{\mathbf{k}_1}=2V^2_{\mathbf{k}_1}$, $t_{\mathbf{k}_1}=-U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}$ и

$$E''-E_0=2E_{\mathbf{k}_1}. \quad (10.34)$$

Заметим, что $E_{\mathbf{k}_1}>\Delta_{\mathbf{k}_1}$.

Предположим, что $\psi_{\mathbf{k}_1}=\varphi_{\mathbf{k}_1}(2)$ и $\psi_{\mathbf{k}_2}=\varphi_{\mathbf{k}_2}(2)$. Тогда, внимательно следя за тем, чтобы не учесть вклад с $V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ несколько раз, получаем

$$E-E_0=E_{\mathbf{k}_1}+E_{\mathbf{k}_2}+2V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}_2}V_{\mathbf{k}_2}\approx E_{\mathbf{k}_1}+E_{\mathbf{k}_2},$$

поскольку величина $V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}U_{\mathbf{k}_1}V_{\mathbf{k}_1}U_{\mathbf{k}_2}V_{\mathbf{k}_1}$ дает бесконечно малый вклад. Таким образом, для энергии возбуждения получаем

$$E_2-E_0=E_{\mathbf{k}_1}+E_{\mathbf{k}_2}. \quad (10.35)$$

Если $\psi_{\mathbf{k}_1}=V_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(1)-U_{\mathbf{k}_1}\varphi_{\mathbf{k}_1}(0)$, то естественно рассматривать это возбуждение как два возбуждения, когда оба состояния $\mathbf{k}_1$ и $-\mathbf{k}_1$ возбуждены.

Таким образом, мы приходим к выводу, что возбужденные состояния отделены от основного состояния щелью и возбуждения представляют собой разрушение пар. При этом энергия возбуждения определяется суммой энергий $E_{\mathbf{k}}$ для каждого возбужденного электрона в каждой паре.

§ 7
Конечные температуры

Чтобы определить энергию системы при конечных температурах, воспользуемся следующей формулой для средней энергии:

$$E=\sum_i(\text{вероятность состояния } i)\times(\text{энергия состояния } i).$$

Будем описывать состояние системы произведением $\prod_j|\psi_{\mathbf{k}_j}(n_j)\rangle$ или последовательностью чисел $n_1, n_2, \ldots$, где $n_j=0, 1, 2, 3$.

Если $P_{\mathbf{k}}(n)$ представляет собой вероятность состояния $|\psi_{\mathbf{k}}\rangle=|\psi_{\mathbf{k}}(n)\rangle$, то вероятность состояния всей системы есть

$\prod_j P_{\mathbf{k}_j}(n_j)$. Конечно, $\sum_n P_{\mathbf{k}}(n) = 1$. Таким образом, получаем

$$E = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \prod_j P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \left[\sum_l \varepsilon_{\mathbf{k}_l} s_{\mathbf{k}_l}(n_l) + \sum_{lm} V_{\mathbf{k}_l \mathbf{k}_m} t_{\mathbf{k}_l}(n_l) t^*_{\mathbf{k}_m}(n_m) \right] =$$

$$= \sum_l \left(\sum_{\substack{n_1, \ldots \\ (n_j \neq n_l)}} \prod_{j \neq l} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \right) \sum_{n_l} P_{\mathbf{k}_l}(n_l)\, \varepsilon_{\mathbf{k}_l} s_{\mathbf{k}_l}(n_l) +$$

$$+ \sum_{l, m} \left(\sum_{\substack{n_1, \ldots \\ n_j \neq n_l, n_m}} \prod_{j \neq l, m} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) \right) \sum_{n_l, n_m} P_{\mathbf{k}_l}(n_l)\, P_{\mathbf{k}_m}(n_m) \times$$

$$\times V_{\mathbf{k}_l \mathbf{k}_m} t_{\mathbf{k}_l}(n_l)\, t^*_{\mathbf{k}_m}(n_m).$$

Но

$$\sum_{\substack{n_1, \ldots \\ (n_j \neq n_l)}} \prod_{j \neq l} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} \sum_{n_j} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = \prod_{j \neq l} 1 = 1$$

и аналогично

$$\sum_{\substack{n_1, \ldots \\ (n_j \neq n_l, n_m)}} \prod_{j \neq l, m} P_{\mathbf{k}_j}(n_j) = 1.$$

Следовательно,

$$E = \sum_l \sum_n P_{\mathbf{k}_l}(n)\, \varepsilon_{\mathbf{k}_l} s_{\mathbf{k}_l}(n) + \sum_{l, m} \sum_{n, n'} P_{\mathbf{k}_l}(n)\, P_{\mathbf{k}_m}(n')\, V_{\mathbf{k}_l \mathbf{k}_m} t_{\mathbf{k}_l}(n)\, t^*_{\mathbf{k}_m}(n'). \tag{10.36}$$

Предположим, что $f_{\mathbf{k}}$ является вероятностью того, что состояние $\mathbf{k}$ возбуждено. Тогда вероятность того, что данная пара $\mathbf{k}$-состояний не возбуждена, равна

$$P_{\mathbf{k}}(0) = (1 - f_{\mathbf{k}})^2. \tag{10.37а}$$

Вероятность того, что одно состояние (скажем, $\mathbf{k}$) возбуждено, а другое — нет, равна

$$P_{\mathbf{k}}(2) = P_{\mathbf{k}}(3) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}}). \tag{10.37б}$$

Вероятность того, что оба состояния пары возбуждены, равна

$$P_{\mathbf{k}}(1) = f_{\mathbf{k}}^2. \tag{10.37в}$$

Учитывая (10.37), получаем из (10.15)

$$s_{\mathbf{k}}(0) = 2U_{\mathbf{k}}^2, \qquad t_{\mathbf{k}}(0) = U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}},$$
$$s_{\mathbf{k}}(1) = 2V_{\mathbf{k}}^2, \qquad t_{\mathbf{k}}(1) = -U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}},$$
$$s_{\mathbf{k}}(2) = s_{\mathbf{k}}(3) = 1, \qquad t_{\mathbf{k}}(2) = t_{\mathbf{k}}(3) = 0.$$

Таким образом, из (10.36) и (10.37) находим

$$E = \sum_{\mathbf{k}} 2\varepsilon_{\mathbf{k}} \left[U_{\mathbf{k}}^2 (1 - 2f_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}} \right] +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (1 - 2f_{\mathbf{k}'})(1 - 2f_{\mathbf{k}}). \tag{10.38}$$

Здесь мы предполагаем, что $U_k^2+V_k^2=1$, но не предполагаем, что U_k выбраны так, чтобы обеспечить минимум E при нулевой температуре. Как U_k, так и f_k являются функциями температуры.

Для данной совокупности ортонормированных состояний U_k и f_k определим совокупность вероятностей P_i для состояния i, Тогда имеем

$$E=\sum_i E_iP_i,$$

$$S=-k_B\sum_i P_i\ln P_i, \tag{10.39}$$

$$F(P_i)=E-TS,$$

где k_B — постоянная Больцмана. Если вероятность P_i пропорциональна $\exp(-E_i/k_BT)$, то $F(P_i)$ представляет собой свободную энергию. Легко доказать, что если минимизировать $F(P_i)$ относительно P_i $\left(\text{при условии } \sum_i P_i=1\right)$, то P_i будет иметь правильное значение при температуре T.

Пользуясь методом множителей Лагранжа, находим

$$\frac{\partial F}{\partial P_i}-\lambda\frac{\partial\sum P_i}{\partial P_i}=E_i+k_BT(\ln P_i+1)-\lambda=0.$$

Следовательно, $P_i=\exp(\lambda/k_BT-1)\exp(-E_i/k_BT)$.

Параметр λ следует выбрать из условия $\sum P_i=1$; в этом случае P_i имеет правильное значение для равновесного состояния.

Для сверхпроводников при конечных температурах минимизация F относительно P_i эквивалентна минимизации относительно U_k и f_k.

Прежде чем переходить к вычислениям, заметим, что функция F, которую мы здесь рассматриваем, относится к системе с неопределенным числом электронов. Поэтому минимизация должна проводиться при условии, что среднее число частиц фиксировано. Например, функцию P_i следует записывать в виде $P(n_1, n_2, \ldots)$, где n_1, n_2, ... — число частиц соответственно в состояниях 1, 2, ... В дополнение к условию

$$\sum_{n_1, n_2, \ldots} P(n_1, n_2, \ldots)=1$$

имеем также условие

$$\sum_{n_1, n_2, \ldots}(n_1+n_2+n_3+\ldots)P(n_1, n_2, \ldots)=N,$$

где N — фиксированное число. Метод множителей Лагранжа в этом случае определяет химический потенциал (см. гл. 1, § 6). Рассматривая сверхпроводник, мы не выписываем в явном виде химический потенциал, поскольку правильное определение его

обеспечивается соответствующим выбором начала отсчета энергии.

Энтропия системы S определяется уравнением

$$S = -k_B \sum_i (\text{вероятность состояния } i) \ln (\text{вероятность состояния } i) = \\ = -k_B \sum_{\mathbf{k}} \sum_n P_{\mathbf{k}}(n) \ln P_{\mathbf{k}}(n).$$

Следовательно,

$$TS = -2\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}} + (1-f_{\mathbf{k}}) \ln (1-f_{\mathbf{k}})],$$

$$\frac{\delta F}{\delta f_{\mathbf{k}}} = 0 = \frac{\delta E}{\delta f_{\mathbf{k}}} - \frac{\delta TS}{\delta f_{\mathbf{k}}} = \\ = 2\varepsilon_{\mathbf{k}}(1-2U_{\mathbf{k}}^2) - 4 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (1-2f_{\mathbf{k}'}) + 2\beta^{-1} \ln \frac{f_{\mathbf{k}}}{1-f_{\mathbf{k}}}. \tag{10.40}$$

Положим

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}(1-2U_{\mathbf{k}}^2) - 2 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (1-2f_{\mathbf{k}'}). \tag{10.41}$$

Тогда

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta \mathscr{E}_{\mathbf{k}}} + 1}. \tag{10.42}$$

Если теперь провести вариацию

$$\frac{\delta F}{\delta U_{\mathbf{k}}} = \frac{\delta E}{\delta U_{\mathbf{k}}} = 0 = \\ = \left[4\varepsilon_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} \left(V_{\mathbf{k}} - \frac{U_{\mathbf{k}}^2}{V_{\mathbf{k}}} \right) (1-2f_{\mathbf{k}'}) \right] (1-2f_{\mathbf{k}}), \tag{10.43}$$

то мы получаем (в принципе) систему уравнений, которая может быть решена относительно двух переменных $U_{\mathbf{k}}$ и $f_{\mathbf{k}}$. Определим теперь

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} (1-2f_{\mathbf{k}'}). \tag{10.44}$$

Тогда уравнение (10.43) становится идентичным уравнению (10.20). При этом все результаты (10.20)—(10.28) оказываются справедливыми и при конечных температурах. Выражение (10.41) принимает вид

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}(1-2U_{\mathbf{k}}^2) + 2U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) + 2 \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \Delta_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}, \tag{10.45}$$

где были использованы уравнения (10.44), затем (10.25) и (10.28) и, наконец, (10.24). Окончательный результат имеет вид

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \operatorname{th} \frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_BT}, \qquad E_{\mathbf{k}}^2 = \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2. \tag{10.46}$$

Чтобы упростить это уравнение, предположим, что

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V < 0 \quad \text{для} \quad |\varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\bar{\omega}.$$

Тогда $\Delta_{\mathbf{k}}$ не зависит от $\mathbf{k}$ и уравнение (10.46) упрощается:

$$\frac{1}{M(0)V} = \int_0^{\hbar\bar{\omega}} \frac{d\varepsilon}{E} \operatorname{th} \frac{E}{2k_BT}, \tag{10.47}$$

где $M(0)$ — плотность энергетических состояний на поверхности Ферми. Множитель 2, стоящий в знаменателе уравнения (10.46), не появляется в (10.47), так как интегралы $\int_{-\hbar\bar{\omega}}^{0} d\varepsilon$ и $\int_0^{\hbar\bar{\omega}} d\varepsilon$ дают одинаковый вклад. При $T \longrightarrow 0$ уравнение (10.47) дает

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \operatorname{Ar\,sh} \frac{\hbar\bar{\omega}}{\Delta} - 2\int_0^{\hbar\bar{\omega}} \frac{d\varepsilon \exp\left[-\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}/k_BT\right]}{\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}}. \tag{10.48}$$

Предполагая, что величина $M(0)V$ мала, находим

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \ln \frac{2\hbar\bar{\omega}}{\Delta(0)}, \qquad \Delta(0) = \Delta \quad \text{при} \quad T = 0. \tag{10.48'}$$

Легко показать, что с ростом T величина Δ уменьшается. Очевидно, что значение Δ не может быть конечным при всех температурах, так как в пределе высоких температур мы получаем уравнение, не зависящее от Δ:

$$\frac{1}{M(0)V} \approx \int_0^{\hbar\bar{\omega}} \frac{d\varepsilon}{2k_BT} = \frac{\hbar\bar{\omega}}{2k_BT},$$

а это уравнение может просто не выполняться.

Величина Δ входит в уравнение (10.47) только в квадрате (в энергию $E = \sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}$). При уменьшении Δ уменьшается энергия $E(\varepsilon)$. Но $E(\varepsilon)$ не может стать меньше значения, которое она имеет при $\Delta = 0$. Следовательно, выше критической температуры, которая определяется из условия $\Delta = 0$, не существует

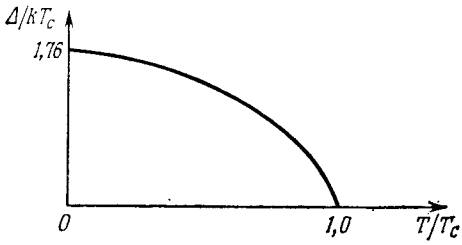
отличных от нуля решений для Δ. Полагая $\Delta=0$ в (10.47), получаем

$$\frac{1}{M(0)V}=\int_0^{\hbar\bar{\omega}}\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}\,\mathrm{th}\,\frac{\varepsilon}{2k_BT_C}\approx\ln\left(1{,}14\,\frac{\hbar\bar{\omega}}{k_BT_C}\right). \tag{10.49}$$

Приравнивая (10.48′) и (10.49), находим

$$2\Delta(0)=3{,}52k_BT_C. \tag{10.50}$$

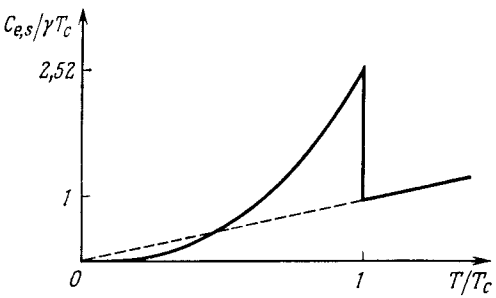
Мы записали это соотношение для $2\Delta(0)$, так как в экспериментах по возбуждению сверхпроводников обычно одновременно



ФИГ. 10.15.

Зависимость Δ от T/T_c.

рождаются электрон и дырка. Соотношение (10.50) достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Положим $T=T_C-\tau$ и будем считать, что τ возрастает, начиная от нулевого значения. Если при этом уравнение (10.47) должно оставаться справедливым,



ФИГ. 10.16.

Зависимость теплоемкости сверхпроводника $C_{e,s}$ от T/T_c.

то энергия E должна увеличиваться от значения ε на величину, пропорциональную τ. Но $E=\sqrt{\varepsilon^2+\Delta^2}\approx\varepsilon+\Delta^2/2\varepsilon$, следовательно, величина Δ^2 пропорциональна τ при $T\approx T_C$. Иначе говоря,

$$\Delta^2=A(T_C-T),$$

где A — некоторая положительная константа. Таким образом, мы приходим к выводу, что общий характер зависимости $\Delta(T)$ должен соответствовать фиг. 10.15.

Другая экспериментальная проверка состоит в определении электронной части теплоемкости. В нормальном состоянии теплоемкость $C_{e,n}$ пропорциональна T:

$$C_{e,n} = \gamma T,$$

где γ — постоянная. Для сверхпроводящего состояния строится график температурной зависимости теплоемкости $C_{e,s}$, отнесенной к γT_C. Эта зависимость, показанная на фиг. 10.16, согласуется с экспериментом.

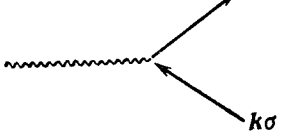
§ 8
Проверка существования спаренных состояний и энергетической щели

Любое явление, в котором происходит рассеяние электронов, может быть использовано для проверки существования спаренных состояний электронов. Примерами таких явлений могут служить затухание фононов и парамагнитная релаксация.

Рассеяние электронов описывается частью гамильтониана, содержащей следующие члены:

$$H' = \sum_{\mathbf{k}\sigma,\ \mathbf{k}'\sigma'} B_{\mathbf{k}'\sigma',\ \mathbf{k}\sigma}\, a^{+}_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}, \tag{10.51}$$

где σ — спин электрона. Выражение (10.51) представляет собой амплитуду рассеяния электрона из состояния $\mathbf{k}\sigma$ в состояние $\mathbf{k}'\sigma'$, как показано на фиг. 10.17. Если существуют спаренные состоя-



ФИГ. 10.17.

Рассеяние электрона.

ния электронов, предложенные в теории Бардина, Купера, Шриффера (БКШ), то при рассеянии электрона в состоянии $\mathbf{k}\uparrow$ возникает интерференция со спаренным электроном в состоянии $-\mathbf{k}\downarrow$.

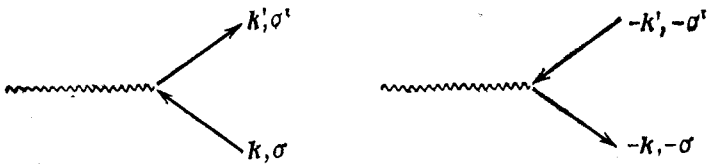
Коэффициент B обычно обладает симметрией, показанной на фиг. 10.18. Следует различать два случая:

$$\begin{aligned} B_{\mathbf{k}'\sigma';\,\mathbf{k}\sigma} &= B_{-\mathbf{k},\,-\sigma;\,-\mathbf{k}',\,-\sigma'} && \text{(случай I)},\\ B_{\mathbf{k}'\sigma';\,\mathbf{k}\sigma} &= -B_{-\mathbf{k},\,-\sigma;\,-\mathbf{k}',\,-\sigma'} && \text{(случай II)}. \end{aligned} \tag{10.52}$$

Для обычного рассеяния мы можем составить следующую таблицу:

	$\mathbf{k}\uparrow$	$\mathbf{k}'\uparrow$
Начальное состояние	*Занято*	Свободно
Конечное состояние	Свободно	*Занято*

Иначе говоря, мы рассматриваем рассеяние электрона из состояния $\mathbf{k}\uparrow$ в состояние $\mathbf{k}'\uparrow$.



ФИГ. 10.18.
Симметрия коэффициента B.

Для теории БКШ таблица должна одновременно содержать состояния $\mathbf{k}\uparrow$ и $-\mathbf{k}\downarrow$. В этом случае, если мы говорим о рассеянии электрона из состояния $\mathbf{k}\uparrow$ в $\mathbf{k}'\uparrow$, то это означает, что в качестве волновой функции начального состояния берутся функция $\psi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}(2)$ и функция $\psi_{\mathbf{k}'} = U_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(1) + V_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(0)$. Тогда волновыми функциями конечного состояния будут $\psi_{\mathbf{k}'} = \varphi_{\mathbf{k}'}(2)$ и $\psi_{\mathbf{k}} = U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0)$. Следовательно, для матричного элемента процесса рассеяния имеем

$$\langle\psi_2|H'|\psi_1\rangle = \langle\varphi_{\mathbf{k}'}(2)|\langle U_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(1) + V_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(0)|\times$$
$$\times(B_{\mathbf{k}'\uparrow\mathbf{k}\uparrow}a^{+}_{\mathbf{k}'\uparrow}a_{\mathbf{k}\uparrow} + B_{-\mathbf{k}\downarrow-\mathbf{k}'\downarrow}a^{+}_{-\mathbf{k}\downarrow}a_{-\mathbf{k}'\downarrow})|\varphi_{\mathbf{k}}(2)\rangle|U_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(1) + V_{\mathbf{k}'}\varphi_{\mathbf{k}'}(0)\rangle =$$
$$= B_{\mathbf{k}'\uparrow\mathbf{k}\uparrow}V_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}'} + B_{-\mathbf{k}\downarrow-\mathbf{k}'\downarrow}U_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}'} = B_{\mathbf{k}'\uparrow\mathbf{k}\uparrow}(V_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}'} \pm U_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}'}). \quad (10.53)$$

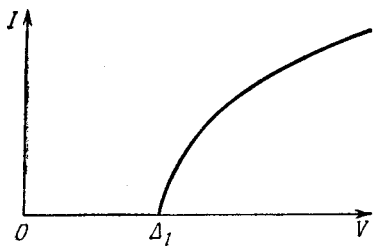
Знак „$\pm$“ соответствует двум различным случаям (I) и (II) в соотношении (10.52). Изменение знака с плюса на минус приводит к значительному изменению амплитуды рассеяния. Качественно это изменение можно понять, если рассмотреть случай $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}$. Тогда имеем

$$V_{\mathbf{k}}^2 + U_{\mathbf{k}}^2 = 1, \qquad V_{\mathbf{k}}^2 - U_{\mathbf{k}}^2 = 1 - 2U_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}}. \quad (10.54)$$

Если знак положительный, то рассеяние усиливается; если знак отрицательный, то подавляется.

Экспериментальное исследование таких явлений, как поглощение звука, теплопроводность, парамагнитная релаксация, показало, что теория может описать их достаточно хорошо.

Обсудим теперь некоторые эксперименты по определению энергетической щели. Предположим, что мы имеем контакт сверхпроводник — тонкий диэлектрический слой — другой металл (нормальный или сверхпроводящий). Диэлектрический слой может представлять собой оксидный слой на поверхности сверхпроводника. Если приложить разность потенциалов к этому контакту, то величина тока будет определяться энергетической щелью. Полуколичественно можно сформулировать проблему следующим образом.



ФИГ. 10.19.

Ток через контакт нормальный металл — сверхпроводник при $T=0$.

Обозначим металлы номерами 1 и 2. Имеется некоторая амплитуда перехода электрона из состояния $\mathbf{k}$ в металле 1 в состояние $\mathbf{q}$ в металле 2. Предположим, что амплитуда перехода в интересующей нас области энергий (вблизи поверхности Ферми) является постоянной и равной M. Вероятность перехода электрона из состояния $\mathbf{k}$ в металле 1 в некоторое состояние в металле 2 определяется формулой

$$\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\mathbf{q}}|M|^2\times(\text{вероятность того, что состояние } \mathbf{k} \text{ занято})\times$$
$$\times(1-\text{вероятность того, что состояние } \mathbf{q} \text{ свободно})\times\delta(E_{\mathbf{k}}-E_{\mathbf{q}}),$$

где $E_{\mathbf{k}}$ и $E_{\mathbf{q}}$ — энергии соответствующих состояний. Вероятность того, что состояние $\mathbf{k}$ занято, равна

$$f(E_{\mathbf{k}})=\frac{1}{\exp(E_{\mathbf{k}}/k_BT)+1};$$

аналогичный вид имеет выражение для состояния $\mathbf{q}$. Если к металлу 2 приложить разность потенциалов $-V$, то энергия состояния $\mathbf{q}$ становится равной $E'_{\mathbf{q}}=E_{\mathbf{q}}-V$, а вероятность того, что состояние $\mathbf{q}$ занято, остается прежней, а именно $f(E_{\mathbf{q}})=f(E'_{\mathbf{q}}+V)$. Величина тока, протекающего от металла 1 к металлу 2, равна

$$\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}}|M|^2f(E_{\mathbf{k}})[1-f(E'_{\mathbf{q}}+V)]\,\delta(E_{\mathbf{k}}-E'_{\mathbf{q}}).$$

Для величины полного тока I, равного разности между током от металла 1 к 2 и током от металла 2 к 1, находим

$$I=\frac{2\pi e}{\hbar}\sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{q}}|M|^2\{f(E_{\mathbf{k}})\,[1-f(E'_{\mathbf{q}}+V)]-$$
$$-f(E'_{\mathbf{q}}+V)\,[1-f(E_{\mathbf{k}})]\}\,\delta(E_{\mathbf{k}}-E'_{\mathbf{q}})=$$
$$=\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2\sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{q}}[f(E_{\mathbf{k}})-f(E'_{\mathbf{q}}+V)]\,\delta(E_{\mathbf{k}}-E'_{\mathbf{q}}).$$

Заменяя теперь суммирование по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$ интегрированием

$$\int dE_{\mathbf{k}}dE'_{\mathbf{q}}\rho_1(E_{\mathbf{k}})\,\rho_2(E_{\mathbf{q}}),$$

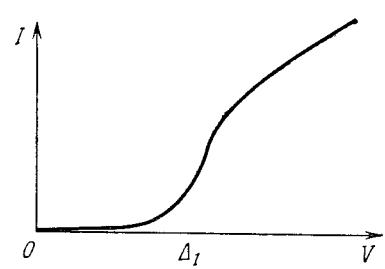
где $\rho_1(E_{\mathbf{k}})$ и $\rho_2(E_{\mathbf{q}})$—функции плотности состояний в соответствующих металлах, получаем

$$I(T)=\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2\int dE\,[f(E)-f(E+V)]\,\rho_1(E)\,\rho_2(E+V).$$

При абсолютном нуле температуры

$$I(0)=\frac{2\pi e}{\hbar}|M|^2\int\limits_{-V}^{0}dE\rho_1(E)\,\rho_2(E+V). \qquad (10.55)$$

Таким образом, величина тока зависит от плотности состояний вблизи поверхности Ферми E_F для двух металлов. Для нормальных металлов функцию $\rho(E)$ можно считать примерно постоянной, но для сверхпроводников взаимодействие между электронами деформирует энергетический спектр. Состояние, которое без учета взаимодействия имело бы энергию $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, на самом деле имеет энергию $|E_{\mathbf{k}}|=\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2+\Delta_{\mathbf{k}}^2}$. Для простоты положим



ФИГ. 10.20.

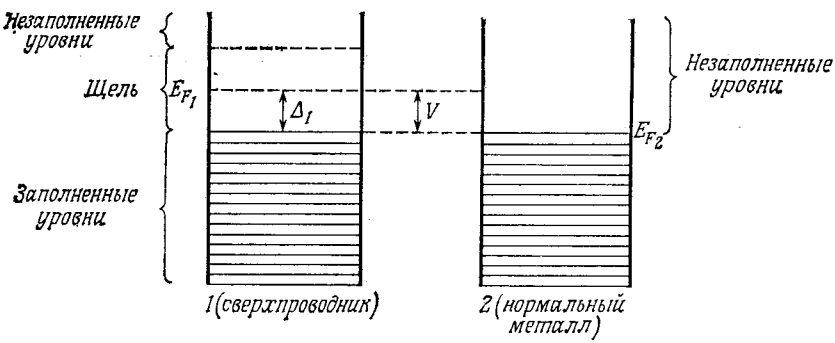
Ток через контакт нормальный металл—сверхпроводник при конечной температуре.

$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$, т. е. будем считать, что Δ не зависит от $\mathbf{k}$. Следовательно, имеется щель в спектре при $E_{\mathbf{k}} = 0$. В то время как $dN/d\varepsilon$ (плотность состояний без учета взаимодействий) — примерно постоянная величина, функция

$$\rho(E_{\mathbf{k}}) = \left|\frac{dN}{dE_{\mathbf{k}}}\right| = \frac{dN}{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}\frac{1}{|dE_{\mathbf{k}}/d\varepsilon_{\mathbf{k}}|} = \frac{dN}{d\varepsilon}\frac{|E_{\mathbf{k}}|}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}$$

стремится к бесконечности при приближении к щели и обращается в нуль для энергий внутри щели.

Если металлы 1 и 2 являются нормальными, то $\rho_1(E)$ и $\rho_2(E+V)$ представляют собой постоянные и ток I пропорционален V. Но если металл 1 является сверхпроводящим, то величина $\rho_1(E)$ в интеграле в (10.55) остается равной нулю для всех E, пока V не превысит значения Δ. Следовательно,

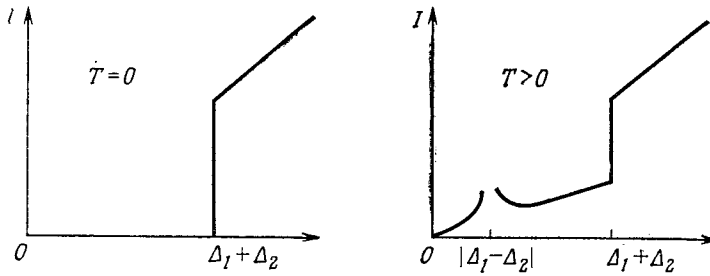


ФИГ. 10.21.
Уровни в нормальном и сверхпроводящем металлах, разделенных слоем диэлектрика.

при $V < \Delta$ ток отсутствует. При $V > \Delta$, как легко показать при наших упрощениях, ток I пропорционален $\sqrt{V^2-\Delta_1^2}$. Характер зависимости I от V соответствует кривой, изображенной на фиг. 10.19. Для конечных температур зависимость показана на фиг. 10.20.

Случай, когда металл 1 является сверхпроводником, а металл 2 — нормальным, можно пояснить схемой, изображенной на фиг. 10.21. При $V = 0$ энергия E_{F_1} совпадает с E_{F_2}. Когда разность потенциалов V понижает уровень E_{F_2} относительно E_{F_1} на величину, большую, чем Δ_1, возникает ток от металла 1 к металлу 2.

Предположим, что оба металла 1 и 2 являются сверхпроводниками. Тогда зависимость тока от напряжения имеет вид, показанный на фиг. 10.22. Вторая кривая на фиг. 10.22 позво-



ФИГ. 10.22.
Ток через контакт сверхпроводник — сверхпроводник при нулевой и конечной температурах.

ляет определить обе щели Δ_1 и Δ_2. Более подробно вопрос об определении энергетической щели обсуждается в обзоре [1].

§ 9
Сверхпроводник с током

В § 4 мы предположили, что полный импульс электронной пары равен нулю, т. е. $\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2=0$. Более общей является ситуация, когда сумма $\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2$ равна $2\mathbf{Q}$ — постоянному импульсу для всех пар; в этом случае в системе возникает ток. Как и раньше, мы можем описать пару одним импульсом $\mathbf{k}$, но теперь

$$\mathbf{k}_1=\mathbf{k}+\mathbf{Q}, \qquad \mathbf{k}_2=-\mathbf{k}+\mathbf{Q}.$$

Энергия пары ранее равнялась $\varepsilon_{\mathbf{k}}+\varepsilon_{-\mathbf{k}}=2\varepsilon_{\mathbf{k}}$, а теперь

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{Q})^2+\frac{\hbar^2}{2m}(-\mathbf{k}+\mathbf{Q})^2=2\frac{\hbar^2k^2}{2m}+2\frac{\hbar^2Q^2}{2m},$$

так что

$$\varepsilon_{\mathbf{k}_1}+\varepsilon_{\mathbf{k}_2}=2\varepsilon_{\mathbf{k}}+2\frac{\hbar^2Q^2}{2m}.$$

По аналогии с предыдущими вычислениями определим $V_{\mathbf{kk}'}^{(\mathbf{Q})}$ как функцию $V_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\,-\mathbf{k}+\mathbf{Q};\,\mathbf{k}'+\mathbf{Q},\,-\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}$. Заметим, однако, что величина $V_{\mathbf{kk}'}^{(\mathbf{Q})}$ приблизительно равна $V_{\mathbf{kk}'}$ плюс члены порядка Q^2 или меньше. Изменение $V_{\mathbf{kk}'}$ на члены порядка Q^2 аналогично допплеровскому сдвигу частоты звука, излучаемого движущимся

объектом. Пренебрегая „допплеровским сдвигом", преобразуем (10.17), заменив только $2\varepsilon_{\mathbf{k}}$ на $2\varepsilon_{\mathbf{k}} + 2\hbar^2 Q^2/2m$. Энергия основного состояния при этом увеличивается на $(\hbar^2 Q^2/2m) \sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2$.

Плотность числа электронов $\mathcal{N} = \sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2$, а скорость может быть определена в виде $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{Q}/m$. Тогда увеличение энергии системы равно

$$\Delta E = \mathcal{N} \frac{mv^2}{2}. \tag{10.56}$$

Ток в системе определяется выражением

$$\mathbf{J} = \langle\psi| - \frac{e}{m}\mathbf{p}|\psi\rangle,$$

где $\mathbf{p}$ — оператор импульса. Отсюда следует, что

$$\mathbf{J} = -\frac{e\hbar}{m}\sum_{\mathbf{k}}[(\mathbf{k}+\mathbf{Q}) + (-\mathbf{k}+\mathbf{Q})]\,U_{\mathbf{k}}^2 = -e\frac{\hbar\mathbf{Q}}{m}\sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2 = -\mathcal{N}e\mathbf{v}. \tag{10.57}$$

Как меняется волновая функция при замене пар с импульсом $\pm\mathbf{k}$ парами с импульсом $\pm\mathbf{k}+\mathbf{Q}$? Уравнение для $U_{\mathbf{k}}$ можно преобразовать к новому виду, заменив $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ на $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar^2 Q^2/2m$. Помимо добавки к энергии электронов $\hbar^2 Q^2/2m$, необходимо добавить еще одну константу, чтобы согласовать нулевой уровень отсчета энергии с заданной плотностью числа электронов. В результате нулевой уровень отсчета энергии снова попадает на поверхность Ферми, так что функция $U_{\mathbf{k}}$ остается такой же, как и раньше. Но теперь функция $U_{\mathbf{k}}$ уже описывает амплитуду вероятности того, что состояние $\pm\mathbf{k}+\mathbf{Q}$ занято.

Предположим, что основное состояние описывается волновой функцией $\psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots)$. Нам хотелось бы так модифицировать эту волновую функцию, чтобы получить $\psi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots)$. Эту модификацию можно осуществить, заменяя каждую компоненту с импульсом $\mathbf{p}$ компонентой с той же самой амплитудой, но с импульсом $\mathbf{p}+\hbar\mathbf{Q}$. Иначе говоря, $\exp(i\mathbf{p}_e\cdot\mathbf{x}_e/\hbar)$ умножается на $\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{x}_e)$. Тогда получаем

$$\psi_Q = \exp\left(i\mathbf{Q}\cdot\sum_e \mathbf{x}_e\right)\psi_0 = \exp\left(i\frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\cdot\sum_e \mathbf{x}_e\right)\psi_0. \tag{10.58}$$

Следует заметить, что выражения (10.56) и (10.58) являются просто результатом применения преобразования Галилея к уравнению Шредингера. В нашем приближении мы рассматриваем сверхпроводник с током как сверхпроводник в основном состоянии в движущейся системе координат.

В реальных металлах ток может меняться от одной точки образца к другой. Поскольку импульсы $\mathbf{k}$ велики вблизи по-

верхности Ферми, волновые функции с наинизшей энергией существенно не сдвигаются по энергии, если изменение тока в пространстве происходит плавно.

Чтобы понять, как можно учесть изменение тока в пространстве, предположим, что металл разделен на некоторые области. Каждый электрон может двигаться только в заданной области, и для каждой области ток имеет свое значение. В этом случае волновая функция имеет вид

$$\psi = \exp\left(i\frac{m}{\hbar}\mathbf{v}_1\cdot\sum\nolimits^{(1)}\mathbf{x}_e\right)\exp\left(i\frac{m}{\hbar}\mathbf{v}_2\cdot\sum\nolimits^{(2)}\mathbf{x}_e\right)\ldots\psi_0 = \exp\left[\frac{im}{\hbar}\sum_e \mathbf{v}(\mathbf{x}_e)\cdot\mathbf{x}_e\right]\psi_0, \qquad (10.59)$$

где индексы (1), (2), ... над знаком суммы означают, что суммирование производится по электронам в области 1, 2, ... Примем теперь, что $\mathbf{v}(\mathbf{x}_e)$ плавно меняется с $\mathbf{x}_e$. Однако такое предположение не совсем правильно. Чтобы показать, почему это представление функции ψ не точно, напомним, что выражение для плотности тока содержит производные по координатам. Из-за того, что скорость $\mathbf{v}(\mathbf{x}_e)$ не постоянна, происходит изменение тока.

Чтобы улучшить наше описание тока в сверхпроводнике, выберем другое представление

$$\psi = \exp\left[i\sum_e \theta(\mathbf{x}_e)\right]\psi_0.$$

Плотность числа электронов определяется выражением

$$\mathcal{N}(\mathbf{R}) = \sum_e \int \psi^*\psi\,\delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R})\,d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\ldots,$$

а плотность тока — выражением

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = -\sum_e \frac{\hbar e}{2im}\int\left[\psi^*\nabla_e\psi - (\nabla_e\psi)^*\psi\right]\delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R})\,d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\ldots.$$

Если мы вспомним, что ток в состоянии $\psi = \psi_0$ равен нулю, то получим

$$\mathbf{j}(\mathbf{R}) = -\mathcal{N}e\frac{\hbar}{m}\nabla\theta. \qquad (10.60)$$

Например, если $\theta = m\mathbf{v}\cdot\mathbf{x}/\hbar$, то выражение для $\mathbf{j}(\mathbf{R})$ совпадает с (10.57).

Отметим, что мы рассматриваем только ту часть тока, для которой $\nabla\times\mathbf{j} = 0$. В стационарном случае $\nabla\cdot\mathbf{j} = 0$.

В кольце эти условия могут выполняться и для тока, не равного нулю. В этом случае

$$\oint \mathbf{j}\cdot d\mathbf{s} = -\mathcal{N}e\frac{\hbar}{m}\Delta\theta,$$

где $\Delta\theta$ — изменение функции θ при обходе кольца. Величина $\Delta\theta$ не обязательно равна нулю, но она должна быть кратной 2π, поскольку требуется, чтобы волновая функция была однозначной. Если ввести определение $\mathbf{v} = -\mathbf{j}/\mathscr{N}e = (\hbar/m)\nabla\theta$, то

$$\oint \mathbf{v}\cdot d\mathbf{s} = 2\pi n\frac{\hbar}{m}, \tag{10.61}$$

где n — целое число. Если внутреннее отверстие в кольце сжимается в точку, то n может быть больше нуля только в том случае, если вдоль некоторых линий сверхпроводящее состояние будет разрушено.

Вводя определение $\mathbf{v} = -\mathbf{j}/\mathscr{N}e$, мы неявно предположили, что эту величину можно считать скоростью. Такая интерпретация подтверждается вычислением среднего значения энергии:

$$\begin{aligned} E &= \int \psi^* H\psi\, d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \ldots = \int \psi^* \left[\sum_e -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 + V\right]\psi\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\sum_e \int \nabla_e\psi^*\cdot\nabla_e\psi\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots + \int \psi^* V\psi\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\sum_e \int d^3\mathbf{R}\int (\nabla_e\psi^*\cdot\nabla_e\psi)\,\delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R})\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots + \\ &\qquad + \int \psi^* V\psi\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots . \end{aligned} \tag{10.62}$$

Имеем

$$\psi^* V\psi = \psi_0^* V\psi_0;$$

кроме того,

$$\nabla\psi^*\cdot\nabla\psi = \nabla\psi_0^*\cdot\nabla\psi_0 + i\nabla\theta\cdot[\psi_0\nabla\psi_0^* - \psi_0^*\nabla\psi_0] + (\nabla\theta)^2\psi_0^*\psi_0.$$

Выражение (10.62) принимает вид (если E_0 — энергия в состоянии $\psi = \psi_0$)

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\mathbf{R}\, i\nabla\theta(\mathbf{R})\times \\ &\quad \times\int\sum_e [\psi_0\nabla_e\psi_0^* - \psi_0^*\nabla_e\psi_0]\,\delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R})\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots + \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\mathbf{R}\,|\nabla\theta(\mathbf{R})|^2\int\sum_e \psi_0^*\psi_0\,\delta(\mathbf{x}_e - \mathbf{R})\, d\mathbf{x}_1\, d\mathbf{x}_2 \ldots = \\ &= E_0 + \frac{\hbar}{e}\int d^3\mathbf{R}\nabla\theta(\mathbf{R})\cdot\mathbf{j}_0(\mathbf{R}) + \frac{\hbar^2}{2m}\int d^3\mathbf{R}\,|\nabla\theta(\mathbf{R})|^2\mathscr{N}(\mathbf{R}). \end{aligned} \tag{10.63}$$

Но в основном состоянии $\mathbf{j}_0(\mathbf{R}) = 0$. Тогда

$$E = E_0 + \int d^3\mathbf{R}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)\mathscr{N}(\mathbf{R}), \tag{10.64}$$

как и следовало ожидать, если считать $\mathbf{v}(\mathbf{R})$ скоростью.

§ 10
Зависимость тока от поля

В уравнении $\mathbf{j}(r) = -\Lambda \mathbf{A}'(r)$ функция $\mathbf{A}'$ усреднена по некоторой области вблизи точки r. Другими словами, мы должны использовать некоторый „размазанный" потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Такое „размазывание" потенциала можно объяснить конечным размером электронных пар; этот эффект можно рассчитать на основе теории БКШ.

Эмпирическое соотношение имеет вид

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}') = C \int \frac{[\mathbf{A}(\mathbf{r}) e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\xi_0} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')]\,(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^4} d^3\mathbf{r}, \qquad (10.65)$$

где C — должным образом выбранная нормировочная постоянная (так, чтобы для постоянного значения $\mathbf{A}$ усредненный потенциал $\mathbf{A}'$ был равен $\mathbf{A}$). Заметим, что соотношение (10.65) имеет вид свертки. Если записать

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{q}) &= \int \mathbf{j}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, & \mathbf{A}(\mathbf{q}) &= \int \mathbf{A}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \\ K_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) &= \int K_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, & K_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= Ce^{-r/\xi_0} \frac{r_\alpha r_\beta}{r^4} \end{aligned} \qquad (10.66)$$

то

$$\mathbf{j}_\alpha(\mathbf{q}) = \sum_\beta K_{\alpha\beta}(\mathbf{q})\, A_\beta(\mathbf{q}). \qquad (10.67)$$

Ниже мы определим компоненту тока $\mathbf{j}(\mathbf{q})$ в направлении вектора-потенциала $\mathbf{A}(\mathbf{q})$.

Предположим, что вектор-потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ направлен вдоль оси z и имеет величину $A_0 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}$, где вектор $\mathbf{q}$ перпендикулярен $\mathbf{A}$ (мы пользуемся поперечной калибровкой $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$). Тогда

$$A_z(\mathbf{q}') = \int A_z(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{x}} d^3\mathbf{x} = A_0 \delta_{\mathbf{q},\,\mathbf{q}'},$$

где все величины нормированы на единичный объем.

В § 1 этой главы мы показали, что если волновая функция является „жесткой", то имеется только диамагнитный ток $\mathbf{j}_D = -\Lambda \mathbf{A}$. Но если волновая функция не является жесткой, то имеется и парамагнитная составляющая тока

$$\mathbf{j} = -\frac{\hbar e}{2im} [\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi)^* \psi]; \qquad \mathbf{j}_{\text{полн}} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_D.$$

Положим $\hbar = 1$. Рассматривая ψ как оператор (как в представлении вторичного квантования), мы могли бы получить оператор тока $\mathbf{j}(\mathbf{r})$. Но мы воспользуемся несколько другим методом.

Для одной частицы оператор тока $\mathbf{j}_1(\mathbf{r})$ равен

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m}\left[\mathbf{P}_1\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\mathbf{P}_1\right],$$

где $\mathbf{r}_1$ — оператор координаты, а $\mathbf{r}$ — простой вектор (совокупность трех чисел). Тогда

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{q}) = \int \langle j_1(\mathbf{r})\rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d^3\mathbf{r} = \int \langle\psi\,|\,j_1(\mathbf{r})\,|\,\psi\rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d^3\mathbf{r} =$$
$$= -\frac{e}{2m}\iint d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}\,\psi^*(\mathbf{r}_1)\left[\frac{1}{i}\nabla_1\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) + \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\frac{1}{i}\nabla_1\right]\psi(\mathbf{r}_1)\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

После некоторых преобразований получаем

$$\mathbf{j}_1(\mathbf{q}) = -\frac{e}{2m}\langle\psi\,|\,\mathbf{P}_1 e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1}\mathbf{P}_1\,|\,\psi\rangle.$$

Суммируя по всем частицам, находим

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = \sum_l \mathbf{j}_l(\mathbf{q}) = -\frac{e}{2m}\langle\psi\,|\sum_l (\mathbf{P}_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l}\mathbf{P}_l)\,|\,\psi\rangle. \quad (10.68а)$$

Здесь величина $\sum_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l}\mathbf{P}_l$ представляет собой оператор, действующий на все частицы, тогда как оператор $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{P}$ действует на одну частицу ($\mathbf{r}$ и $\mathbf{P}$ — операторы). Пользуясь представлениями

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}\,|\,\mathbf{x}\rangle\langle\mathbf{x}\,|$$

и

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{P}}{(2\pi)^3}\mathbf{P}\,|\,\mathbf{P}\rangle\langle\mathbf{P}\,|,$$

легко показать, что

$$e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}\,|\,\mathbf{k}-\mathbf{q}\rangle\langle\mathbf{k}\,|.$$

В гл. 6, § 8 было показано, как найти соответствующие операторы для произвольного числа частиц. В соответствии с этим получаем

$$\sum_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l}\mathbf{P}_l = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a^+(\mathbf{k}-\mathbf{q})\, a(\mathbf{k})$$

и аналогично

$$\sum_l \mathbf{P}_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k}-\mathbf{q})\, a^+(\mathbf{k}-\mathbf{q})\, a(\mathbf{k}).$$

Выражение (10.68а) тогда принимает вид

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = -\frac{e}{2m}\langle\psi\,|\sum_{\mathbf{k}} (2\mathbf{k}-\mathbf{q})\, a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}\,|\,\psi\rangle. \quad (10.68б)$$

Поскольку вектор $\mathbf{q}$ перпендикулярен оси z (т. е. вектору-потенциалу $\mathbf{A}$), имеем

$$j_z(\mathbf{q}) = -\frac{e}{m}\langle\psi|\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}|\psi\rangle. \tag{10.69}$$

Волновую функцию $|\psi\rangle$ легко найти с помощью теории возмущений.

Гамильтониан сверхпроводника в отсутствие поля содержит член

$$\sum_l \frac{P_l^2}{2m},$$

который при включении поля преобразуется к виду

$$\frac{1}{2m}\sum_l \left[\mathbf{P}_l + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{x}_l)\right]^2.$$

Пользуясь условием $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$ и пренебрегая членами второго порядка по $\mathbf{A}$, находим, что гамильтониан изменяется на величину

$$H' = \frac{e}{mc}\sum_l \mathbf{A}(\mathbf{x}_l)\cdot\mathbf{P}_l = \frac{e}{mc}\sum_l A_0 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_l} P_{l_z} \longrightarrow \frac{eA_0}{mc}\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}. \tag{10.70}$$

Волновая функция при этом имеет вид

$$|\psi\rangle = |\psi_0\rangle + \sum_n \lambda_n |\psi_n\rangle,$$

где

$$\lambda_n = \frac{\langle n|H'|0\rangle}{E_0 - E_n} = -\frac{eA_0}{mc}\frac{\langle n|\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}|0\rangle}{E_n - E_0}. \tag{10.71}$$

Здесь мы одновременно использовали оба обозначения $|n\rangle$ и $|\psi\rangle$. Через $|\psi_0\rangle$ обозначена волновая функция основного состояния, рассмотренная в § 4 и 5. Объединяя формулы (10.71) и (10.69), получаем

$$j_z(\mathbf{q}) \approx -\frac{e}{m}\left[\langle 0|\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}|0\rangle + \sum_n \lambda_n^* \langle n|\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}|0\rangle + \right.$$
$$\left. + \sum_n \lambda_n \langle 0|\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}|n\rangle\right].$$

Мы вычислим третий член в этом выражении, после чего нетрудно будет показать, что первые два равны нулю. Имеем

$$\langle 0|\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}|n\rangle = \langle n|\left(\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}\right)^+|0\rangle^*.$$

Учитывая, что

$$\left(\sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}\right)^+ = \sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}$$

(где в последнем равенстве использовано, что $k_z + q_z = k_z$), и полагая $\mathbf{k}+\mathbf{q}=\mathbf{k}'$, получаем

$$j_z(\mathbf{q}) = \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_n \frac{|\langle n | \sum_{\mathbf{k}} k_z a^+_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} | 0\rangle|^2}{E_n - E_0}. \tag{10.72}$$

Волновая функция основного состояния является произведением членов вида

$$\psi_{\mathbf{k}}(0) = U_{\mathbf{k}} | \mathbf{k}\uparrow,\ -\mathbf{k}\downarrow\rangle + V_{\mathbf{k}} | 0,\ 0\rangle.$$

Оператор $k_z a^+_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}$, действуя на $\psi_{\mathbf{k}}(0)\psi_{\mathbf{k}'}(0)$, дает $k_z U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} | 0, -\mathbf{k}\uparrow\rangle | \mathbf{k}'\uparrow, 0\rangle$. Другими словами, оператор $k_z a^+_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}$ переводит состояние

$$\begin{array}{cc} \mathbf{k}\uparrow,\ -\mathbf{k}\downarrow & \mathbf{k}'\uparrow,\ -\mathbf{k}'\downarrow \\ \text{занято} & \text{свободно} \end{array}$$

в состояние

$$\begin{array}{cc} -\mathbf{k}\downarrow,\ \mathbf{k}'\uparrow & \mathbf{k}\uparrow,\ -\mathbf{k}'\downarrow \\ \text{занято} & \text{свободно,} \end{array}$$

причем амплитуда перехода равна $k_z U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'}$. Можно получить аналогичное конечное состояние, пользуясь оператором $-k_z a^+_{-\mathbf{k}\uparrow} a_{-\mathbf{k}'\uparrow}$. Этот оператор переводит состояние

$$\begin{array}{cc} \mathbf{k}\uparrow,\ -\mathbf{k}\downarrow & \mathbf{k}'\uparrow,\ -\mathbf{k}'\downarrow \\ \text{свободно} & \text{занято} \end{array}$$

в такое же состояние, какое получается при действии оператора $k_z a^+_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}\uparrow}$, с той лишь разницей, что амплитуда перехода теперь равна $-k_z U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}}$. Таким образом,

$$j_z(\mathbf{q}) = \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k} \text{ и } \mathbf{k}' \text{ возбуждены} | (k_z a^+_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{\mathbf{k}\uparrow} - k_z a^+_{-\mathbf{k}\downarrow} a_{-\mathbf{k}'\downarrow}) | 0\rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}'}} =$$

$$= \frac{e^2 A_0}{m^2 c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_z^2 (U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}'})^2}{E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}'}}. \tag{10.73}$$

Проведенные выше алгебраические преобразования не являются достаточно строгими. Например, не были сформулированы правила выбора знака для матричного элемента. Читателю следует самому проделать эти алгебраические выкладки и проверить, в частности, правильность знаков. При этом важно соблюдать последовательность при вычислениях, например, следует однозначно установить, какая функция, $a^+_{\mathbf{k}\uparrow} a^+_{-\mathbf{k}\downarrow} | 0,\ 0\rangle$ или $a^+_{-\mathbf{k}\downarrow} a^+_{\mathbf{k}\uparrow} | 0,\ 0\rangle$ (которые отличаются знаком), отвечает состоянию

$|\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow\rangle$. Дальнейшие выкладки не представляют труда:

$$(U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}'}-V_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}'})^2 = U_{\mathbf{k}}^2V_{\mathbf{k}'}^2 + V_{\mathbf{k}}^2U_{\mathbf{k}'}^2 - 2U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}'}.$$

Учитывая (10.26) и (10.28), правую часть записываем в виде

$$\frac{1}{2}\left(1-\frac{\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}'}\varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}}\right).$$

При учете равенства $j_z(\mathbf{q}) = K_{zz}(\mathbf{q})\,A_z(\mathbf{q})$ выражение (10.73) принимает вид

$$K_{zz}(\mathbf{q}) = \frac{e^2}{2m^2c}\sum_{\mathbf{k}}\frac{k_z^2}{E_{\mathbf{k}}+E_{\mathbf{k}'}}\left(1-\frac{\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}'}\varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}'}}\right),$$

где $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2+\Delta_{\mathbf{k}}^2}$ [см. (10.24)].

Бардин, Купер и Шриффер определили все компоненты тензора $K_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ и нашли его значения при ненулевых температурах. Они показали также, что при нулевой температуре их результат приближенно соответствует эмпирической формуле (10.65), причем значение ξ_0 не равно 0,18, а лежит в интервале от 0,15 до 0,27. Учитывая те приближения, которые (следуя Бардину, Куперу и Шрифферу) мы использовали, нужно считать, что теория очень хорошо согласуется с экспериментом.

§ 11
Ток при конечной температуре

Чтобы вычислить энергию сверхпроводника с током при отличных от нуля температурах, необходимо изменить формулы (10.36) и (10.37) в соответствии с табл. 10.1.

Тогда для энергии имеем

$$\begin{aligned}
E = &\sum_{\mathbf{k}}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1-f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}+\varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})U_{\mathbf{k}}^2 + \\
&+\sum_{\mathbf{k}}f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}+\varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})V_{\mathbf{k}}^2 + \\
&+\sum_{\mathbf{k}}f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1-f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}+\sum_{\mathbf{k}}f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})\varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \\
&+\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}'}\left[(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1-f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})-f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}\right]\times \\
&\times\left[(1-f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}})(1-f_{-\mathbf{k}'+\mathbf{Q}})-f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}f_{-\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}\right] = \\
&=\sum_{\mathbf{k}}\left[(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}+\varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})U_{\mathbf{k}}^2(1-2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})+2\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}\right] + \\
&+\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(\mathbf{Q})}U_{\mathbf{k}}V_{\mathbf{k}}U_{\mathbf{k}'}V_{\mathbf{k}'}(1-2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1-2f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}).
\end{aligned} \tag{10.74}$$

Здесь мы использовали соотношения $U_{\mathbf{k}} = U_{-\mathbf{k}}$, $V_{\mathbf{k}} = V_{-\mathbf{k}}$ и $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$.

До сих пор, однако, мы не определили ни $f_{\mathbf{k}}$, ни $U_{\mathbf{k}}$. Как и раньше, необходимо минимизировать свободную энергию $F = E - TS$, где

$$TS = -\beta^{-1} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}(n) \ln P_{\mathbf{k}}(n) =$$

$$= -\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \ln f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \ln f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} +$$

$$+ (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \ln (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) + (1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \ln (1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})] =$$

$$= -2\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}} [f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \ln f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \ln (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})]. \qquad (10.75)$$

Таблица 10.1

Прежнее выражение	Новое выражение
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(0) = 2\varepsilon_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^2$	$(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) U_{\mathbf{k}}^2$
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(1) = 2\varepsilon_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^2$	$(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) V_{\mathbf{k}}^2$
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(2) = \varepsilon_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$
$\varepsilon_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}(3) = \varepsilon_{\mathbf{k}}$	$\varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$
$P_{\mathbf{k}}(0) = (1 - f_{\mathbf{k}})(1 - f_{-\mathbf{k}}) = (1 - f_{\mathbf{k}})^2$	$(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})$ — вероятность того, что ни состояние $(\mathbf{k}+\mathbf{Q})$, ни состояние $(-\mathbf{k}+\mathbf{Q})$ не возбуждены
$P_{\mathbf{k}}(1) = f_{\mathbf{k}}^2$	$f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$
$P_{\mathbf{k}}(2) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}})$	$f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1 - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})$ — вероятность того, что состояние $(\mathbf{k}+\mathbf{Q})$ занято (возбуждено), состояние $(-\mathbf{k}+\mathbf{Q})$ свободно
$P_{\mathbf{k}}(3) = f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}})$	$f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})$.

Если мы проведем вариацию по $U_{\mathbf{k}}$ и положим

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{(\mathbf{Q})} U_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}'} (1 - 2f_{\mathbf{k}'+\mathbf{Q}}), \tag{10.76}$$

то получим соотношение, аналогичное (10.20). Фактически, если мы пренебрежем ошибками порядка Q^2, то получим соотношение, точно совпадающее с (10.20), и все формулы от (10.20) до (10.28) снова будут справедливы. В более общем случае мы можем ввести величину $\varepsilon(\mathbf{k}) = {}^1/_2 (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})$ и тогда придем к формулам (10.20)—(10.28) с $\varepsilon(\mathbf{k})$ вместо $\varepsilon_{\mathbf{k}}$.

Выполним теперь вариацию по $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$. В результате получим

$$\begin{aligned} -2\varepsilon(\mathbf{k}) U_{\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} + 2\Delta_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} + \beta^{-1} \ln \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} = \\ = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - \varepsilon(\mathbf{k}) + E_{\mathbf{k}} + \beta^{-1} \ln \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} = \\ = \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{Q} + E_{\mathbf{k}} + \beta^{-1} \ln \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}}{1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} = 0, \end{aligned} \tag{10.77}$$

откуда находим

$$f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = \frac{1}{\exp\{[E_{\mathbf{k}} + \hbar^2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q})/m] \beta\} + 1}. \tag{10.78}$$

Выражение (10.78) можно было бы получить, совершая преобразование Галилея для скорости $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{Q}/m$.

Можно было бы ожидать, что ток в системе должен быть равен скорости, умноженной на полную плотность электронов. На самом деле это не так. В действительности ток оказывается меньше этой величины, так как возбуждениям оказывается энергетически выгоднее двигаться навстречу потоку частиц.

Этот эффект, описанный выше, не следует путать с «противотоком», который возникает следующим образом. Рассмотрим задачу о движении волнового пакета возбужденных электронов в сверхпроводнике. Такой волновой пакет может быть описан некоторой приближенной волновой функцией, которая в свою очередь может быть использована для определения энергий и локальных потоков. Но оказывается, что при использовании этой приближенной волновой функции поток не сохраняется. При использовании улучшенной пробной волновой функции (которая существенно не улучшает энергию) поток сохраняется. При этом «противоток» представляет собой тот дополнительный поток, который возникает за счет поправки к первоначально выбранной волновой функции.

Посмотрим теперь, какой ток мы получим при использовании волновой функции, которую мы выбрали для описания однородного тока в сверхпроводнике. При этом электрический

ток может быть записан в виде произведения e/m на полный импульс, который равен

$$\text{Импульс} = \sum_i (\text{Вероятность состояния } i) \times (\text{Импульс состояния } i) =$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \sum_n P_{\mathbf{k}}(n) \times (\text{вклад состояний } \pm\mathbf{k}+\mathbf{Q} \text{ в среднее значение импульса}) =$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} (1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(1-f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})\, U_{\mathbf{k}}^2 [(\mathbf{k}+\mathbf{Q})+(-\mathbf{k}+\mathbf{Q})] +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1-f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(\mathbf{k}+\mathbf{Q}) + \sum_{\mathbf{k}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(1-f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}})(-\mathbf{k}+\mathbf{Q}) +$$

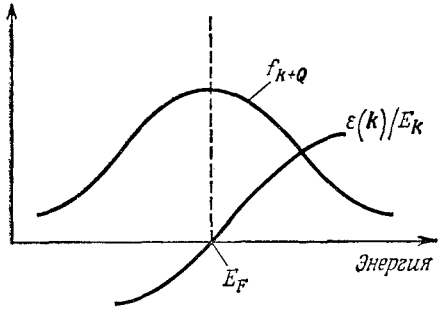
$$+ \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}} V_{\mathbf{k}}^2 [(\mathbf{k}+\mathbf{Q})+(-\mathbf{k}+\mathbf{Q})] =$$

$$= \mathbf{Q} \sum_{\mathbf{k}} \left[2U_{\mathbf{k}}^2 (1-2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) + 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}\right] + \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}\,(f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}). \qquad (10.79)$$

Первый член с сомножителем $\mathbf{Q}$ может быть записан в виде

$$\mathbf{Q} \sum_{\mathbf{k}} 2U_{\mathbf{k}}^2 + \mathbf{Q} \sum_{\mathbf{k}} (1-2U_{\mathbf{k}}^2)\, 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = \mathcal{N}\mathbf{Q} + 2\mathbf{Q} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}}}$$

[см. (10.25)]. Второе слагаемое $\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ здесь приближенно равно нулю. Чтобы показать это, рассмотрим зависимость $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ и $\varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ от энергии ε (фиг. 10.23). Функция $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ почти



ФИГ. 10.23.

Функции $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ и $\varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$. E_F — энергия Ферми.

симметрична относительно энергии Ферми, а функция $\varepsilon(\mathbf{k})/E_{\mathbf{k}}$ почти антисимметрична. Следовательно, их произведение приближенно антисимметрично и при интегрировании в симметричных пределах дает нуль.

Таким образом, член с сомножителем $\mathbf{Q}$ равен $\mathcal{N}\mathbf{Q}$. Второй член в (10.79) равен

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}\,(f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} - f_{-\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) = \sum_{\mathbf{k}} 2\mathbf{k} f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = 2\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{k}}{\exp\{[E_{\mathbf{k}} + (\mathbf{k}\cdot\mathbf{Q})/m]\,\beta\} + 1}.$$

С точностью до линейных членов по $\mathbf{Q}$ подынтегральное выражение в этом члене равно

$$\frac{\mathbf{k}}{\exp\{[E_{\mathbf{k}}+(\mathbf{k}\cdot\mathbf{Q}/m)]\beta\}+1}\approx\frac{\mathbf{k}}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}}+1}-\frac{\mathbf{k}}{\left(e^{\beta E_{\mathbf{k}}}+1\right)^2}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{Q}}{m}\beta e^{\beta E_{\mathbf{k}}}.$$

После интегрирования вклад дает только второй член, который с учетом соотношений симметрии имеет вид

$$-2\int\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{\mathbf{k}}{\left(e^{\beta E_{\mathbf{k}}}+1\right)^2}\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{Q}}{m}\beta e^{\beta E_{\mathbf{k}}}=-\frac{2\beta\mathbf{Q}}{3m}\int\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{k^2e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{\left(e^{\beta E_{\mathbf{k}}}+1\right)^2}.$$

Объединяя оба члена в (10.79), находим, что полный электрический ток равен

$$\mathbf{j}=-\mathscr{N}_s e\mathbf{v},$$

где эффективная плотность сверхпроводящих электронов $\mathscr{N}_s=\mathscr{N}-\mathscr{N}_n$, а $\mathscr{N}$ — полная плотность электронов:

$$\begin{aligned}\mathscr{N}&=2\int\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}U_{\mathbf{k}}^2,\\ \mathscr{N}_n&=\frac{2\beta}{3m}\int\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{k^2e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{\left(e^{\beta E_{\mathbf{k}}}+1\right)^2},\\ \mathbf{v}&=\frac{\mathbf{Q}}{m}.\end{aligned}\qquad(10.80)$$

Когда температура стремится к нулю, величина β стремится к бесконечности, $\mathscr{N}_n$ стремится к нулю и $\mathscr{N}_s$ приближается к $\mathscr{N}$. Величина $\mathscr{N}_n$ обусловлена наличием возбуждений, и ее можно рассматривать как плотность числа нормальных (несверхпроводящих) электронов.

Чтобы облегчить анализ поведения функции $\mathscr{N}_n$, сделаем некоторые приближения. Предположим, что подынтегральное выражение в формуле для $\mathscr{N}_n$ дает существенный вклад только вблизи поверхности Ферми в $\mathbf{k}$-пространстве. Такое предположение является следствием предположения о том, что функция $f_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ отлична от нуля лишь вблизи поверхности Ферми, как показано на фиг. 10.23. Следовательно, мы можем заменить k^2 на k_F^2 и перейти от суммы к интегралу согласно правилу

$$\int\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\longrightarrow\int_{-\infty}^{\infty}M(0)\,d\varepsilon,$$

где $M(0)$ — плотность состояний при $\varepsilon=0$. При этом выполняется равенство

$$M(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{4\pi k^2dk}{(2\pi)^3}=\frac{4\pi km}{(2\pi)^3}\frac{kdk}{m}=\frac{4\pi km}{(2\pi)^3}d\varepsilon.$$

Следовательно,

$$M(0) = \frac{4\pi k_F m}{(2\pi)^3}.$$

Полная плотность электронов связана с импульсом Ферми соотношением

$$\mathcal{N} = 2 \cdot \frac{4}{3} \frac{\pi k_F^3}{(2\pi)^3},$$

где множитель 2 учитывает спиновые состояния.

Объединяя все эти выражения, получаем

$$\mathcal{N}_n \approx \beta \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{\left(e^{\beta E_{\mathbf{k}}}+1\right)^2} = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \beta\Delta \frac{e^{\beta\Delta\sqrt{1+x^2}}}{\left(e^{\beta\Delta\sqrt{1+x^2}}+1\right)^2} = \mathcal{N} y(\beta\Delta), \tag{10.81}$$

где функция y определяется равенством

$$y(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{z\sqrt{1+x^2}}}{\left(e^{z\sqrt{1+x^2}}+1\right)^2} dx.$$

Как мы уже знаем, при абсолютном нуле температуры $y = 0$. При критической температуре $\Delta = 0$, $E_{\mathbf{k}} = \varepsilon$ и $y = 1$. Другими словами, $\mathcal{N}_s = 0$ при критической температуре, и сверхпроводящий ток отсутствует. Качественно зависимость $\mathcal{N}_s$ от температуры представлена на фиг. 10.24.



ФИГ. 10.24.

Зависимость плотности сверхпроводящих электронов $\mathcal{N}_s$ от температуры.

Нетрудно обобщить этот вывод. Вместо отыскания простого минимума функции F будем минимизировать F при условии, что среднее значение импульса фиксировано. Тогда вместо устойчивого состояния мы получим состояние с конечным временем жизни, которое будет релаксировать к устойчивому. Опишем в общих чертах этот вывод.

Теперь вместо отыскания минимума F мы будем минимизировать функцию $F + \mathbf{V}_n \cdot \langle \mathbf{P} \rangle$. Компоненты $\mathbf{V}_n$ являются лагранжевыми множителями с размерностью скорости. Величина $\langle \mathbf{P} \rangle$

с самого начала является заданной, а в конце вычислений параметры $\mathbf{V}_n$ подбираются так, чтобы получить правильное значение $\langle \mathbf{P} \rangle$. В результате находим

$$\mathbf{j} = -\mathscr{N} e \mathbf{V} \frac{2e}{m} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{k}}{\exp\{[E_{\mathbf{k}} + \mathbf{k}\cdot(\mathbf{V}-\mathbf{V}_n)]\,\beta\}+1},$$

где $\mathbf{V} = \mathbf{Q}/m$. Мы уже вычисляли интеграл, входящий в это выражение, и поэтому можем легко показать, что

$$\mathbf{j} = -\mathscr{N} e \mathbf{V} + \mathscr{N}_n e (\mathbf{V} - \mathbf{V}_n) = -\mathscr{N}_s e \mathbf{V} - \mathscr{N}_n e \mathbf{V}_n. \qquad (10.82)$$

С помощью тех же рассуждений получаем другое равенство

$$E_{\text{энтр}} = \frac{1}{2} \mathscr{N}_s m V^2 + \frac{1}{2} \mathscr{N}_n m V_n^2, \qquad (10.83)$$

где энергия $E_{\text{энтр}}$ вычислена при фиксированной энтропии. Можно показать (хотя и не очень просто), что $\mathbf{V}_n$ является скоростью волновых пакетов в сверхпроводнике.

Резюмируя результаты (10.82) и (10.83), мы можем сформулировать следующее не совсем строгое утверждение:

В сверхпроводнике имеются два типа электронов — нормальные электроны, которые создают ток, затухающий вследствие сопротивления, и сверхпроводящие электроны, которые «закорачивают» ток, создаваемый нормальными электронами.

Это утверждение не точно, поскольку $\mathscr{N}_s$ и $\mathscr{N}_n$ в действительности не определяют число электронов. Величина $\mathscr{N}_n \mathbf{V}$ определена некоторым интегралом, а величина $\mathscr{N}_s$ равна разности $\mathscr{N} - \mathscr{N}_n$. Подобным же образом можно описать жидкий гелий в рамках двухжидкостной модели, причем в нашем случае эта модель также может давать разумные результаты, если пользоваться ей достаточно осторожно, хотя и не следует относиться к ней слишком серьезно.

§ 12
Другая точка зрения

С помощью вариационного принципа можно получить уравнение Шредингера в виде

$$\delta \int \mathscr{L}\, d^3x\, dt = 0, \qquad (10.84)$$

где плотность лагранжиана определяется равенством

$$\mathscr{L}(\psi,\ \psi^*,\ \nabla\psi,\ \nabla\psi^*,\ \dot{\psi},\ \dot{\psi}^*) = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c}\right)\psi\right]^* \cdot \left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q\mathbf{A}}{c}\right)\psi\right] + qV\psi^*\psi + \frac{\hbar}{i}\psi^*\dot{\psi}. \qquad (10.85)$$

Задача определения функций ψ и ψ^*, соответствующих экстремуму величины $\int \mathscr{L}\, d^3\mathbf{x}\, dt$, эквивалентна решению уравнений

$$\frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \psi} = 0, \qquad \frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \psi^*} = 0, \tag{10.86}$$

где, например,

$$\frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \psi} = \frac{\partial \mathscr{L}}{\partial \psi} - \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial \dot{\psi}} - \sum_{i=1}^{3} \frac{d}{dx_i}\frac{\partial \mathscr{L}}{\partial\, (\partial \psi / \partial x_i)}. \tag{10.87}$$

Пользуясь (10.87) совместно с (10.86), получим уравнение Шредингера и комплексно сопряженное ему уравнение.

Если записать ψ в виде $\psi = \sqrt{\rho} e^{i\theta}$, то $\mathscr{L}$ можно рассматривать как функцию ρ и θ и их производных. Тогда

$$\frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \rho} = \frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \psi}\frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \psi^*}\frac{\partial \psi^*}{\partial \rho} = 0 \tag{10.88}$$

и

$$\frac{\delta \mathscr{L}}{\delta \theta} = 0.$$

Переходя к переменным ρ и θ, запишем

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2m}\rho\left(\hbar\nabla\theta - \frac{q\mathbf{A}}{c}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m}(\nabla\sqrt{\rho})\cdot(\nabla\sqrt{\rho}) + qV\rho + \hbar\rho\dot{\theta} + \frac{\hbar}{2i}\dot{\rho}.$$

Отсюда следуют уравнения

$$\begin{gathered} \frac{1}{2}mv^2 + qV + U = -\hbar\dot{\theta}, \\ \nabla\cdot\rho\mathbf{v} + \dot{\rho} = 0, \end{gathered} \tag{10.89}$$

где

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}\left(\hbar\nabla\theta - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right) \quad \text{и} \quad U = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{\rho}}\nabla^2\sqrt{\rho}. \tag{10.90}$$

Теперь

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m}\left\{\psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)\psi + \left[\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)\psi\right]^*\psi\right\} = \rho\mathbf{v}$$

является плотностью тока вероятности, а не электрическим током.

Как применить все эти формулы к сверхпроводнику? В сверхпроводниках в основном состоянии электроны с противоположными спинами образуют пары. Линейную комбинацию таких пар с наинизшей энергией можно рассматривать как частицу. Поскольку ее спин равен нулю, эта „частица" подчиняется бозе-статистике, и в основном состоянии сверхпроводника

имеется огромное число „частиц" в одном и том же состоянии. Если ρ выбрать так, чтобы функция ψ была нормирована, то уравнение (10.89) описывает движение отдельной „частицы". Однако поскольку „частицы" являются бозонами, то в одном и том же состоянии может находиться произвольное число „частиц", и ρ может быть плотностью числа „частиц".

Заметим, что $q=2e$ и m представляет собой удвоенную эффективную массу электрона. Заметим также, что если ρ является плотностью числа частиц, то $\mathscr{L}$ необходимо модифицировать таким образом, чтобы значение ρ не отклонялось слишком сильно от характерного для данного материала значения, скажем ρ_s. Поэтому мы должны добавить к $\mathscr{L}$ член вида

$$\frac{\alpha}{2}(\rho-\rho_s)^2,$$

где α не определяется из электростатики, так как из электростатики следует только равенство $\mathscr{N}_s+\mathscr{N}_n=\text{const}$, где $\mathscr{N}_s=\rho$. Мы не будем более обсуждать способы определения α.

Уравнения (10.89) могут быть заменены уравнениями

$$\begin{gathered}\nabla\cdot\mathbf{j}+\frac{\partial\rho}{\partial t}=0,\\ \left[m\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\,\mathbf{v}\right]=q\,(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B})+\nabla U\end{gathered}\tag{10.91}$$

где

$$\mathbf{E}=-\nabla V-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t},\quad \mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}.$$

Уравнения (10.91) представляют собой не что иное, как уравнения гидродинамики. Первое является уравнением неразрывности, а второе определяет действующие на частицы силы $\mathbf{F}=m\mathbf{a}$, причем U играет роль давления. Из-за наличия дополнительного члена $(\alpha/2)(\rho-\rho_s)^2$ в $\mathscr{L}$ величина U уже не определяется выражением (10.90). Подобно тому, как уравнения Максвелла описывают движение большого числа фотонов в одном и том же состоянии, уравнения (10.91) являются макроскопическими уравнениями для большого числа сверхпроводящих „частиц" в одном и том же состоянии.

Согласно (10.90), величина $m\mathbf{v}+q\mathbf{A}/c=\hbar\nabla\theta$ является градиентом; следовательно, ее ротор равен нулю. Если вектор $\mathbf{B}=\nabla\times\mathbf{A}$ равен нулю, то $\nabla\times\mathbf{v}=0$ и движение жидкости является безвихревым. Согласно (10.90),

$$\hbar\,(\theta_2-\theta_1)=\int_1^2\left(m\mathbf{v}+\frac{q\mathbf{A}}{c}\right)\cdot d\mathbf{s}.$$

Если точки 1 и 2 совпадают, то

$$\hbar(2\pi n) = \oint \left(m\mathbf{v} + \frac{q\mathbf{A}}{c}\right)\cdot d\mathbf{s} = \frac{q}{c}\oint \left(\frac{mc\mathbf{v}}{q} + \mathbf{A}\right)\cdot d\mathbf{s} = \\ = \frac{q}{c}\oint (\Lambda'\mathbf{j} + \mathbf{A})\cdot d\mathbf{s},$$

где n — целое число и $\Lambda' = mc/q\rho_s = -2m_e c/2e\rho_s$. Имеем

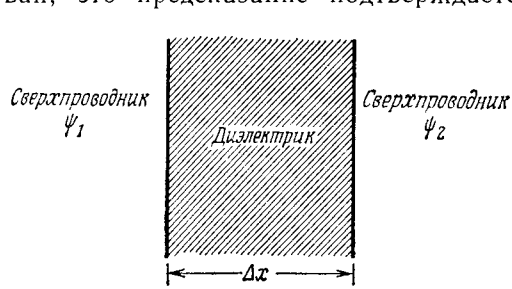
$$\oint (\Lambda'\mathbf{j} + \mathbf{A})\cdot d\mathbf{s} = -\frac{2\pi\hbar c}{2e}\, n \approx -(2{,}09\cdot 10^{-7}\ \text{Гс}\cdot\text{см}^2)\, n. \quad (10.92)$$

Далее заменим n на $-n$.

Для односвязного (т. е. не имеющего отверстий) сверхпроводника функции V и $\mathbf{A}$ всюду непрерывны; поэтому $n = 0$. Отсюда следует, что $\mathbf{A} = -\Lambda'\mathbf{j}$ [1]. Предположим теперь, что сверхпроводник имеет форму кольца. Поле не проникает глубоко внутрь кольца (см. § 1), так что в глубине кольца тока нет. Поэтому при интегрировании по замкнутой кривой, лежащей вблизи середины достаточно толстого кольца, получим

$$\oint (\Lambda'\mathbf{j} + \mathbf{A})\cdot d\mathbf{s} = \oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{s} = \iint \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S} = 2{,}09\cdot 10^{-7} n. \quad (10.93)$$

Уравнение (10.93) показывает, что поток через кольцо квантован; это предсказание подтверждается экспериментом. Более



ФИГ. 10.25.

Слой диэлектрика толщиной Δx между двумя одинаковыми сверхпроводниками.

того, если бы величина q была равна e, а не $2e$, то коэффициент при n был бы в два раза больше экспериментально найденного значения.

Имеются и другие очень интересные применения теоретического подхода, изложенного в этом параграфе. Рассмотрим диэлектрик, помещенный между двумя одинаковыми сверхпроводниками [2] (фиг. 10.25).

---

[1] Это уравнение совпадает по виду с уравнением (10.2). Напомним, что в (10.2) $\mathbf{j}$ является электрическим током, а не плотностью тока вероятности, как в вышеприведенном уравнении.

[2] Теорию туннельных эффектов в сверхпроводниках (эффект Джозефсона) см. в работе [3]. — *Прим. ред.*

Если размер Δx достаточно велик, то два сверхпроводника не влияют друг на друга и

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_1 = E_1\psi_1,$$

$$-\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_2 = E_2\psi_2.$$

Если к диэлектрику приложена разность потенциалов, то E_1 может отличаться от E_2. Если толщина Δx очень мала, то благодаря просачиванию частиц через потенциальный барьер волновая функция ψ_2 будет проникать в область волновой функции ψ_1 и наоборот. Поскольку уравнение Шредингера является линейным и однородным, то скорость просачивания в область 1 (или 2) пропорциональна ψ_2 (или ψ_1). Можно показать, что при этом выполняются уравнения

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_1 &= E_1\psi_1 + a\psi_2, \\ -\frac{\hbar}{i}\dot{\psi}_2 &= E_2\psi_2 + a^*\psi_1, \end{aligned} \tag{10.94}$$

где a — действительная величина, если вектор-потенциал равен нулю. Для отличного от нуля вектора-потенциала

$$a_A = a_0 \exp\left(\frac{iq}{\hbar c}\mathbf{A}\cdot\Delta\mathbf{x}\right).$$

Будем рассматривать действительные значения a; расчет для более общего случая предлагаем читателю выполнить самостоятельно. Представим ψ в виде $\psi = \sqrt{\rho}\, e^{i\theta}$; тогда уравнения (10.94) дают

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{2\sqrt{\rho_1}}\dot{\rho}_1 + \hbar\dot{\theta}_1\sqrt{\rho_1} = E_1\sqrt{\rho_1} + a\sqrt{\rho_2}\exp\left[i\left(\theta_2-\theta_1\right)\right] \tag{10.95}$$

и аналогичное уравнение с заменой индексов 1 на 2 и наоборот. Приравнивая действительные части уравнения (10.95), находим

$$\hbar\dot{\theta}_1 = a\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos\left(\theta_2-\theta_1\right) + E_1$$

и, меняя местами индексы 1 и 2,

$$\hbar\dot{\theta}_2 = a\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos\left(\theta_2-\theta_1\right) + E_2.$$

Аналогично из равенства мнимых частей имеем

$$\dot{\rho}_1 = -\frac{2a}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\left(\theta_2-\theta_1\right) = -\dot{\rho}_2.$$

Ток, протекающий через контакт, $j = -\dot{\rho}_1$.

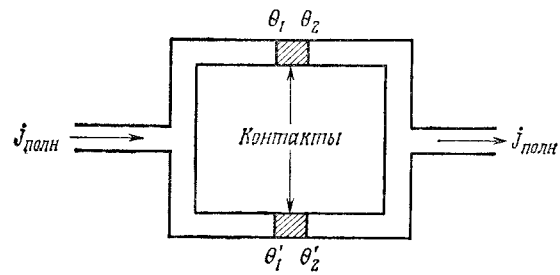
Введем определение

$$\delta = (\theta_2 - \theta_1), \qquad j_0 = \frac{2a}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2} \approx \frac{2a\rho_s}{\hbar}.$$

При $\rho_1 \approx \rho_2$ получаем

$$\begin{aligned} j &= j_0 \sin\delta, \\ \frac{d\delta}{dt} &= \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{qV}{\hbar} = \frac{2eV}{\hbar}, \end{aligned} \tag{10.96}$$

где V — разность потенциалов, приложенная к контакту.



ФИГ. 10.26.

Схема с двумя контактами.

Предположим теперь, что мы собрали схему, показанную на фиг. 10.26. Если $\delta = \theta_2 - \theta_1$ и $\delta' = \theta_2' - \theta_1'$, то полный ток, проходящий через всю схему, равен

$$j_{\text{полн}} = j_0(\sin\delta + \sin\delta'). \tag{10.97}$$

Для внутренней части схемы, образующей сверхпроводящее кольцо, имеем $\nabla\theta = (1/\hbar)(m\mathbf{v} + q\mathbf{A}/c)$, так что изменение фазы θ при обходе кольца равно

$$2\pi n = \delta' - \delta + \oint \frac{1}{\hbar}\left(m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)\cdot d\mathbf{s}.$$

Но если сверхпроводящее кольцо и контакты достаточно толстые, то скорость $\mathbf{v}$ мала, и

$$2\pi n = \delta' - \delta + \frac{q}{\hbar c}\oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{s} = \delta' - \delta + \frac{q\varphi}{\hbar c}, \tag{10.98}$$

где $\varphi = \int \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S}$ — поток через кольцо.

Уравнение (10.97) можно представить графически, замечая, что

$$j_{\text{полн}} = \operatorname{Im} j_0(e^{i\delta} + e^{i\delta'}).$$

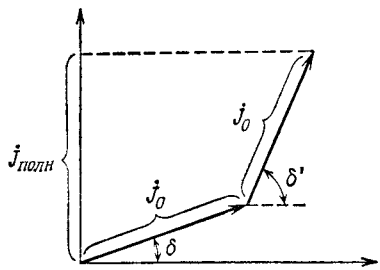
Характер поведения j иллюстрируется на фиг. 10.27. При небольшой разности потенциалов δ и δ' могут зависеть от времени, но разность $\delta' - \delta$ является функцией лишь потока через кольцо. При заданном потоке через кольцо максимальное зна-

чение $j_{\text{полн}}$ можно определить с помощью простого геометрического построения, которое дает

$$j_{\text{макс}} = 2j_0 \cos\frac{\delta' - \delta}{2} = 2j_0 \cos\frac{e\varphi}{\hbar c}. \qquad (10.99)$$

На основании этой формулы можно предсказать, что значение $j_{\text{макс}}$ должно периодически меняться в зависимости от φ, как показано на фиг. 10.28. Расстояние между последовательными максимумами равно очень малой величине потока, порядка

ФИГ. 10.27.

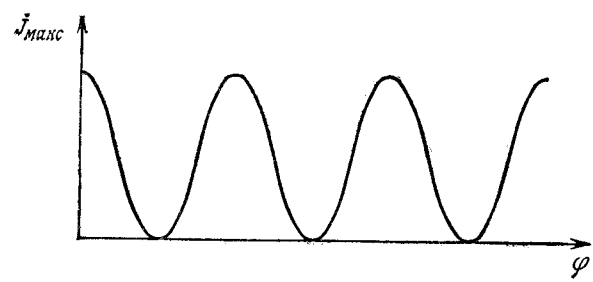


Ток j_0 в комплексной плоскости.

10^{-7} Гс·см^2. Иногда действительно наблюдается зависимость, подобная изображенной на фиг. 10.29. По сравнению с фиг. 10.28 кривая на фиг. 10.29 имеет следующие три особенности:

1. Масштабы графиков не совпадают.
2. С ростом φ осцилляции затухают.
3. При увеличении φ токи стремятся к некоторому отличному от нуля значению.

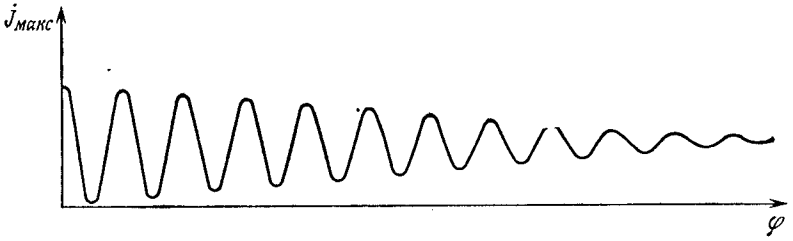
ФИГ. 10.28.



Предсказываемое теорией периодическое изменение масимального тока $j_{\text{макс}}$.

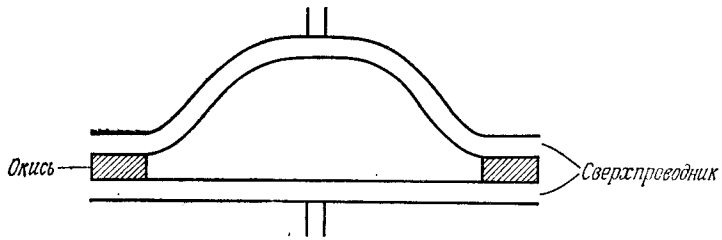
Описанный выше эксперимент аналогичен известному в оптике эксперименту по интерференции на двух щелях. Если щели имеют конечную ширину, то наблюдаемая в оптическом эксперименте интенсивность интерференционных максимумов определяется дифракционной картиной от одной щели и для больших

углов осцилляции затухают. В нашем эксперименте из-за наличия магнитного поля, проникающего в зону контакта, фазы δ и δ' не однородны по поверхности контакта. Величина неоднородности δ вдоль контакта соответствует ширине щели в оптическом эксперименте с двумя щелями, и эта неоднородность приводит к аналогичному эффекту.



ФИГ. 10.29.
Экспериментальное изменение $j_{макс}$.

Отличное от нуля предельное нижнее значение, к которому стремится ток после затухания осцилляций, обусловлено тем, что скорость $\mathbf{v}$ электронной пары не равна нулю. В схеме, изображенной на фиг. 10.30, верхняя и нижняя части не эквивалентны друг другу, поэтому интеграл $\oint \mathbf{v} \cdot d\mathbf{s}$ не должен быть равен нулю.



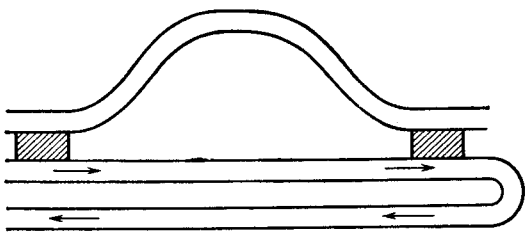
ФИГ. 10.30.
Схема системы „с двумя щелями".

Если магнитный поток через кольцо создается соленоидом, помещенным внутри кольца, то осцилляции не затухают, так как магнитное поле не проникает в область, где течет ток. Таким образом, изменение φ приводит к изменению $j_{макс}$. Это показывает, что именно вектор-потенциал $\mathbf{A}$ непосредственно влияет на движение электронов. Обычно для описания движения частиц вводится поле $\mathbf{B}$, поскольку оно определяет силы, которые действуют в той точке пространства, где данные частицы находятся. В нашем случае такую роль играет вектор-потенциал.

Рассмотрим схему, изображенную на фиг. 10.31, где можно пропускать ток через нижний сверхпроводник. Если нижний сверхпроводник представляет собой сложенную вдвое пленку, то магнитное поле в кольце не возбуждается. Но теперь к разности фаз $\delta - \delta'$ необходимо добавить член

$$\frac{m}{\hbar}\int \mathbf{v}\cdot d\mathbf{s} = \frac{m}{\hbar\rho_s}\int \mathbf{j}\cdot d\mathbf{s} = \frac{m}{\hbar q\rho_s}\int q\mathbf{j}\cdot d\mathbf{s}.$$

Контур интегрирования проходит по нижней части сверхпроводника. Измеряя электрический ток, необходимый для обеспечения заданного сдвига максимумов осцилляций, можно найти величину $m/\hbar\rho_s q$. Напомним, что $\Lambda = \rho_s q/m$.



ФИГ. 10.31.
Та же система, что и на фиг. 10.30, но нижняя пленка сложена вдвое.

Можно осуществить и другой эксперимент: именно, будем вращать схему, показанную на фиг. 10.30. Если $\mathbf{b}$ — некоторый вектор, то его производная по времени, измеренная в системе координат, вращающейся с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$, равна

$$\left(\frac{d\mathbf{b}}{dt}\right)_{\text{вращ}} = \frac{d\mathbf{b}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{b}.$$

Например, если положение частицы определяется вектором $\mathbf{r}$, то

$$\begin{aligned}
(\mathbf{v})_{\text{вращ}} &= \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)_{\text{вращ}} = \mathbf{v} - \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{r},\\
(\mathbf{a})_{\text{вращ}} &= \left(\frac{d\mathbf{v}_{\text{вращ}}}{dt}\right)_{\text{вращ}} = \frac{d\mathbf{v}_{\text{вращ}}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times(\mathbf{v})_{\text{вращ}} =\\
&= \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times\frac{d\mathbf{r}}{dt} - \boldsymbol{\omega}\times(\mathbf{v})_{\text{вращ}} =\\
&= \mathbf{a} - \boldsymbol{\omega}\times[(\mathbf{v})_{\text{вращ}} + \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{r}] - \boldsymbol{\omega}\times(\mathbf{v})_{\text{вращ}} =\\
&= \mathbf{a} + 2(\mathbf{v})_{\text{вращ}}\times\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}\times(\boldsymbol{\omega}\times\mathbf{r}).
\end{aligned}$$

Пренебрегая членами второго порядка по $\boldsymbol{\omega}$, находим, что во вращающейся системе координат появляется добавочная эффек-

тивная сила

$$2m\,(\mathbf{v})_{\text{вращ}} \times \boldsymbol{\omega} = \frac{q\,(\mathbf{v})_{\text{вращ}}}{c} \times \frac{2m\boldsymbol{\omega}c}{q}.$$

Таким образом, эффективное магнитное поле есть $\mathbf{B} = 2m\boldsymbol{\omega}c/q$.

Возвращаясь к квантовомеханической задаче, находим что это эффективное магнитное поле приводит к появлению эффективного вектора-потенциала $\mathbf{A}$ в гамильтониане. При этом в нашем эксперименте с вращающимся кольцом мы будем наблюдать изменение максимального значения тока при изменении угловой скорости. С помощью этого эксперимента можно измерить величину q/m.

Схемы описанного выше типа могут иметь самые различные применения. Поскольку скорость их срабатывания очень велика, то существует мнение, что они могут быть использованы для детектирования радиосигналов по колебаниям магнитного поля. Более вероятно, что эти устройства найдут применение для измерения слабых магнитных полей с помощью простого подсчета числа максимумов в осциллирующем токе. Возможно, что они могут быть использованы в устройствах, позволяющих поддерживать постоянство магнитных полей (или, скорее, потоков) с очень высокой степенью точности. Вероятно, они будут полезны в элементах памяти вычислительных машин. Возможны такие ситуации, где они могут быть применены как датчики напряжения; для этого необходимо при постоянном поле $\mathbf{B}$ определять изменение площади кольца.

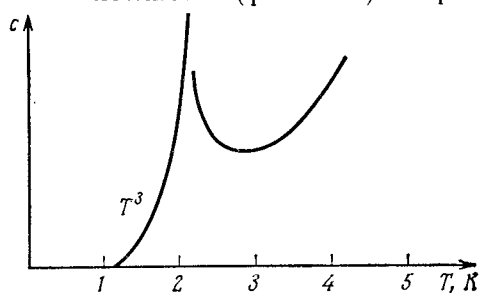
ЛИТЕРАТУРА

1. *Douglass D., Falikov L.*, в книге Progress in Low Temperature Physics, ed. *C. Gorter*, vol. 4, New York, 1964, p. 97. (Имеется перевод: *Д. Дуглас, Л. Фаликов*, в сб. „Сверхпроводимость“, М., 1967, стр. 9.)
2.* *Бардин Дж., Шриффер Дж.*, Новое в изучении сверхпроводимости, М., 1962.
3.* *Жарков Г. Ф.*, Туннельный эффект Джозефсона в сверхпроводниках, в сб. „Сверхпроводимость“, М., 1967, стр. 135.
4.* Теория сверхпроводимости, ИЛ, 1960, стр. 252, 264.
5.* *Боголюбов Н. Н.*, УФН, **68**, 549 (1959).
6.* *Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В.*, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.
7.* *Шрифер Дж.*, Теория сверхпроводимости, М., 1970.
8.* *Де Жен П.*, Сверхпроводимость металлов и сплавов, М., 1968.
9.* *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.*, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., 1962.
10.* *Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З.*, УФН, **113**, 193 (1974).

II
Сверхтекучесть

§ 1
Введение. Природа фазового перехода

В жидком гелии He^4 при температуре 2,18 К происходит фазовый переход, который можно продемонстрировать эффектным образом. Если нормальный жидкий гелий, известный как He I, охладить вдоль линии кипения до 2,18 К, то кипение внезапно прекращается, жидкость успокаивается и возникает низкотемпературная модификация жидкого гелия — гелий II (He II), который не кипит. Этот внезапный переход можно наблюдать также, измеряя теплоемкость (фиг. 11.1). Форма кривой тепло-



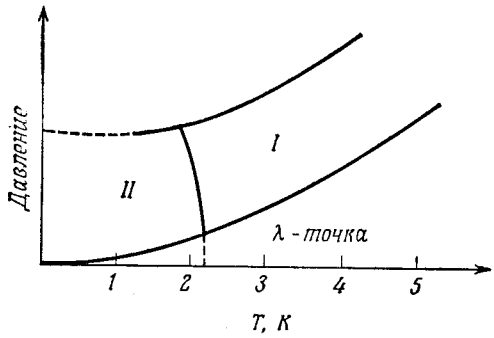
ФИГ. 11.1.
Теплоемкость гелия вблизи температуры перехода.

емкости напоминает букву λ, и поэтому фазовый переход при температуре 2,18 К называют λ-точкой. Удельная теплоемкость по обе стороны от λ-точки описывается следующей эмпирической формулой [см. определение (1.9)]:

$$c_v = \left.\begin{matrix} a_> \\ a_< \end{matrix}\right\} + b \ln c(\,|\,T - T_\lambda\,|\,),$$

где постоянная $a_>$ относится к области температур $T > T_\lambda$ (He I) и $a_<$ — к области $T < T_\lambda$ (He II). Этот результат до сих пор не удалось получить теоретически, и он остается одной из нерешенных задач теории сверхтекучести. При очень низких температурах теплоемкость пропорциональна T^3; эта зависимость имеет свое объяснение. Фазовая диаграмма гелия вблизи λ-точки показана на фиг. 11.2.

ФИГ. 11.2.



Фазовая диаграмма гелия вблизи температуры перехода.

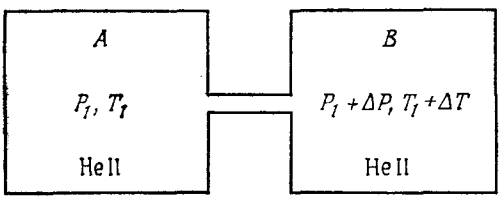
Свойства жидкого гелия. Жидкий гелий ниже λ-точки, т. е. He II, или „сверхтекучий" гелий, имеет ряд замечательных свойств.

1. Как уже отмечалось, He II не кипит (хотя может испаряться). Этот факт можно объяснить, предполагая, что теплопроводность He II становится бесконечной.

2. Более замечательным свойством, чем обнаруженная бесконечная теплопроводность, является (при определенных условиях) нулевая вязкость, или сверхтекучесть He II. Было показано, что при скорости, лежащей ниже некоторой критической V_c, He II протекает без трения через тонкие капилляры или щели[1]. При этом величина критической скорости V_c даже возрастает с уменьшением диаметра капилляра. Однако измерить вязкость можно не только путем наблюдения течения жидкости по капилляру. Если в ванну с жидким He II поместить цилиндр и вращать его, то происходит передача импульса от вращающегося цилиндра к гелию; это показывает, что при некоторых экспериментальных условиях вязкость *не равна* нулю! Эксперименты по измерению вязкости можно качественно объяснить, если предположить, что He II состоит из своеобразной смеси двух жидкостей: одна жидкость имеет нулевую вязкость

[1] Явление сверхтекучести у He II было открыто П.Л. Капицей в 1938 г.— *Прим. перев.*

и плотность ρ_s, другая — нормальную вязкость и „плотность“ ρ_n[1]. Следовательно, через капилляры протекает компонента с нулевой вязкостью, а с вращающимся цилиндром взаимодействует нормальная компонента. При этом для объяснения наблюдаемых результатов необходимо предположить, что отношение ρ_n/ρ_s является функцией температуры.

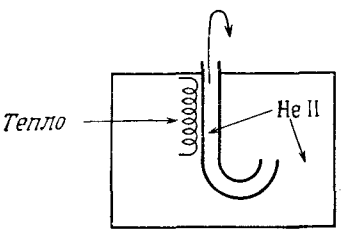


ФИГ. 11.3.

Термомеханический эффект.

3. Третьим замечательным свойством He II является термомеханический эффект, или эффект фонтанирования, с которым связан механокалорический эффект.

Рассмотрим два сосуда с He II, соединенные тонким капилляром (фиг. 11.3). Будем поддерживать плотность ρ и разность температур в обоих сосудах постоянными. Тогда возникает поток сверхтекучей компоненты через капилляр, который продолжается до тех пор, пока увеличение давления ΔP не становится равным $\Delta P = \rho s \Delta T$, где s — удельная энтропия. Это явление



ФИГ. 11.4.

Эффект фонтанирования.

изменения давления, вызванного изменением температуры, называется термомеханическим эффектом. Если один из сосудов представляет собой узкую трубку, то увеличение давления приводит к появлению фонтана жидкого гелия (фиг. 11.4).

Если между сосудами на фиг. 11.3, разность давлений в которых поддерживается постоянной, возникает поток массы от A к B, то сосуд B начинает охлаждаться. Это явление называется механокалорическим эффектом. Если расширить двухжидкостную модель и предположить, что сверхтекучая компонента обладает

[1] Причина, по которой термин „плотность“ мы взяли в кавычки, станет ясной позднее.

не только нулевой вязкостью, но и переносит нулевую энтропию, то термомеханический и механокалорический эффекты удается объяснить как качественно, так и количественно. Например, охлаждение сосуда B при механокалорическом эффекте точно согласуется с ожидаемым на основании предположения, что поток массы имеет нулевую энтропию и, следовательно, нулевую температуру.

Существование сверхтекучего потока жидкости с нулевой энтропией и нулевой вязкостью объясняет также аномально высокую теплопроводность He II.

Большинство других „сверхтекучих" свойств He II может быть объяснено на основе описанных выше эффектов. Например, жидкий He II, налитый в лабораторный стакан, начинает ползти вверх по его стенкам и выливаться через край. Это продолжается до тех пор, пока стакан не опорожнится (при условии, что температура гелия все время ниже λ-точки). Это весьма странное поведение можно объяснить в рамках обычной физики испарения с учетом бесконечной теплопроводности и нулевой вязкости He II.

Если бы в стакан была налита любая нормальная жидкость, то вследствие вандерваальсовского притяжения между молекулами жидкости и стенками стакана на стенках должна была бы образоваться тонкая пленка, толщина которой уменьшалась бы с высотой. Однако во всех жидкостях, кроме He II, образованию пленки препятствует существование небольшой, но конечной разности температур, а следовательно, и давлений пара на стенке и в жидкости. Если стенка теплее жидкости, то будет происходить испарение пленки, если же стенка холоднее, то будет наблюдаться образование капель, падающих назад в жидкость. В He II из-за аномальной теплопроводности не может возникнуть какая-либо разность температур, поэтому пленка будет ползти по стенке и переползать через край стакана.

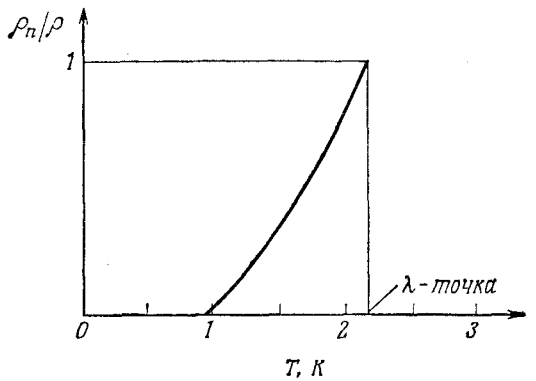
Двухжидкостная теория Ландау. Как мы видели, эксперименты по определению вязкости, а также термомеханический эффект могут быть приближенно объяснены с помощью двухжидкостной модели жидкого He II. Феноменологическая теория, использующая двухжидкостную модель, была предложена в 1940 г. Тиссой[1)] и в несколько другой форме в 1941 г. Ландау [4—6]. Поскольку теория Ландау основана на более глубоком подходе, мы остановимся на его формулировке.

Предположим, что He II состоит из идеальной жидкости, образующей фон (и имеющей нулевую энтропию и нулевую вязкость), и возбуждений некоторого типа, которые пока будем

[1)] Некоторые идеи Тиссы изложены в работах [1—3].

считать фононами. Эта простая гипотеза объясняет большое число сверхтекучих свойств. (Такая модель в некоторой степени аналогична модели твердого тела как неподвижной решетки — фона — и фононных возбуждений.) Возбуждения, согласно точке зрения Ландау, являются нормальной компонентой.

Во-первых, теплоемкость „фононного газа" пропорциональна T^3 при низких температурах, что согласуется с зависимостью на фиг. 11.1. Во-вторых, при течении идеальной жидкости по капилляру фононы тормозятся из-за столкновений со стенками капилляра. Следовательно, через капилляр проходит идеальная



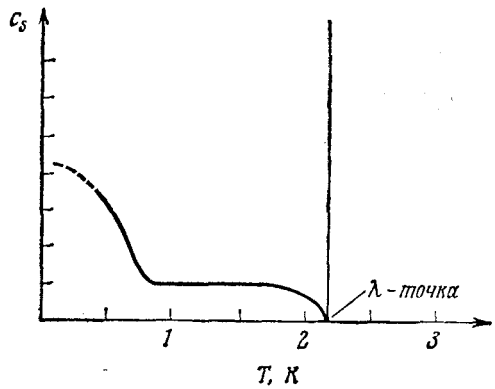
ФИГ. 11.5.
Результат эксперимента Андроникошвили.

жидкость, не содержащая возбуждений и обладающая поэтому нулевой энтропией. Двухжидкостная модель подтверждается также тонкими экспериментами, поставленными Андроникошвили [7]. Измерялся период крутильных колебаний стопки близко расположенных дисков в ванне с He II. На сверхтекучую компоненту эти колебания не влияют, а фононы (и любые другие возбуждения) захватываются дисками, обусловливая изменение момента инерции, которое можно измерить. Этим способом удалось измерить „плотность" ρ_n инерциальной, или нормальной, компоненты жидкости (фиг. 11.5).

Из двухжидкостной модели следует, что две компоненты могут колебаться в противофазе таким образом, что полная плотность He II в любой точке будет постоянной, но разность или отношение плотностей сверхтекучей и нормальной компонент будет меняться. Однако плотность возбуждений является функцией температуры; следовательно, при изменении отношения ρ_n/ρ должна меняться и температура. Это ведет к появлению нового типа распростра яющихся колебаний, известных под названием „второй звук". Второй звук представляет собой тем-

пературные волны, которые легче возбудить с помощью тепловых импульсов, чем импульсов давления.

Согласно теории Ландау, второй звук можно рассматривать как волны плотности в фононном газе. Если скорость фононов вблизи $T=0$ равна c (c, разумеется, скорость первого звука), то из обычной теории распространения звука следует, что скорость второго звука c_s должна быть равна $c/\sqrt{3}$ при $T \longrightarrow 0$ (см. также гл. 9, § 2). Тисса связывал второй звук с колебаниями сверхтекучей компоненты, а не нормальной (фононами),



ФИГ. 11.6.
Скорость второго звука.

в результате чего он пришел к выводу, что скорость второго звука c_s должна стремиться к нулю при $T \longrightarrow 0$. В течение некоторого времени существовали противоречивые мнения по этому вопросу, но затем экспериментально была доказана справедливость весьма точного предсказания Ландау о том, что c_s стремится к $c/\sqrt{3}$. (Фактически при очень низких температурах, меньших 0,5 K, $c_s > c/\sqrt{3}$.) Истинная зависимость скорости второго звука от температуры представлена на фиг. 11.6.

Чтобы объяснить характер кривой между λ-точкой и 1 K, необходимо предположить, что, помимо фононов, существуют и другие возбуждения. Ландау эмпирически построил спектр возбуждений, показанный на фиг. 11.7; позднее этот спектр был получен и теоретически[1]. При очень низких температурах средняя длина свободного пробега фононов становится большой,

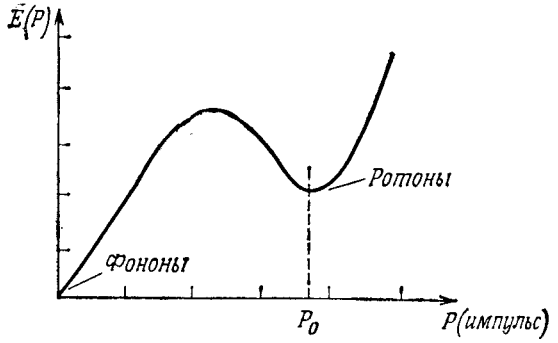
[1] Спектр элементарных возбуждений указанного типа теоретически впервые был получен Н. Н. Боголюбовым [20] для модели слабо неидеального бозе-газа, откуда следовал вывод о единстве спектра фонон-ротонных возбуждений.— *Прим. перев.*

поэтому возникают трудности с измерением скорости второго звука.

При низких температурах энергия возбуждений описывается формулой $E(P)=cP$ и возбуждения являются фононами. В области импульсов вблизи P_0

$$E(P)=\Delta+\frac{(P-P_0)^2}{2\mu},$$

где Δ — некоторая постоянная и μ — эффективная масса. Ландау назвал эти возбуждения „ротонами".



ФИГ. 11.7.
Спектр возбуждения фононов и ротонов.

Двухжидкостная модель Ландау может быть использована для количественных оценок, если рассмотреть статистическую механику фонон-ротонного газа.

Свободная энергия определяется выражением

$$F=k_BT\int\ln\left(1-e^{-E(p)/k_BT}\right)\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\mathcal{V}. \qquad (11.1)$$

Очевидно, что низкоэнергетические возбуждения (фононы) и возбуждения с импульсами, близкими к P_0 (ротоны), дают наибольший вклад в интеграл. Однако при температурах, много меньших 1 К, вклад от фононов преобладает. Выше 1 К преобладает вклад от ротонов.

Средняя энергия и удельная теплоемкость, обусловленная фононами ($E=Pc$), определяются следующим образом. Среднее значение числа фононов с энергией E равно

$$\frac{\sum_{n=0}^{\infty}ne^{-\beta(nE)}}{\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\beta(nE)}}=\frac{1}{e^{\beta E}-1}=\frac{1}{e^{Pc/k_BT}-1}.$$

Тогда получаем

$$E_{\text{фонон}} = \int_0^\infty \frac{Pc}{e^{Pc/k_BT}-1}\frac{4\pi P^2\,dP}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{4\pi^5 k_B^4 T^4}{15\hbar^3 c^3}, \quad C_{\text{фонон}} = \frac{16\pi^5 k_B^4 T^3}{15\hbar^3 c^3}. \quad (11.2)$$

Теплоемкость, обусловленная ротонами $[E=\Delta+(P-P_0)^2/2\mu]$, равна

$$C_{\text{рот}} = \frac{2\mu^{1/2}P_0^2\Delta^2}{(2\pi)^{3/2}k_B^{1/2}T^{3/2}\hbar^3}\left[1+\frac{k_BT}{\Delta}+\frac{3}{4}\left(\frac{k_BT}{\Delta}\right)^2\right]e^{-\Delta/k_BT}. \quad (11.3)$$

Чтобы понять эксперимент Андроникошвили и физический смысл плотности ρ_n, необходимо рассмотреть статистическую механику движущегося фонон-ротонного газа. По-видимому, для этого проще всего предположить, что сверхтекучая компонента, являющаяся фоном, движется со скоростью V_s. Тогда энергия возбуждения фонона или ротона определяется выражением

$$E = E(\mathbf{P}) + \mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s. \quad (11.4)$$

Подобное же выражение было получено для сверхпроводников. Это соотношение можно получить следующим образом. Предположим, что крошечный демон, попавший в жидкость, ударил по ней и вызвал возбуждение с импульсом $\mathbf{P}$. При этом скорость всей жидкости уменьшается на величину $\mathbf{P}/M$, где M — масса жидкости, составляющей фон. Если теперь жидкость движется со скоростью $\mathbf{V}_s$ и в ней имеется возбуждение, то ранее она должна была иметь скорость $\mathbf{V}_s+\mathbf{P}/M$ и обладать той энергией, которая ушла на создание возбуждения. Полная энергия, следовательно, должна быть равна $(M/2)(\mathbf{V}_s+\mathbf{P}/M)_B^2+E(\mathbf{P})\approx \approx (M/2)V_s^2+\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s+E(\mathbf{P})$. Энергия жидкости, движущейся без возбуждений со скоростью V_s, равна $MV_s^2/2$. Следовательно, энергия, необходимая для создания возбуждения в жидкости без изменения ее скорости, равна $E(\mathbf{P})+\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s$. Применяя теперь обычные методы статистической механики, находим, что среднее число фононов с импульсом $\mathbf{P}$ равно

$$N_{\mathbf{P}} = \frac{1}{\exp[(E(\mathbf{P})+\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s)/k_BT]-1}. \quad (11.5)$$

Полная плотность импульса, очевидно, равна $\rho\mathbf{V}_s+\langle\mathbf{P}\rangle$, где

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{P}\rangle &= \int \frac{\mathbf{P}}{\exp[(E+\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s)/k_BT]-1}\frac{d^3P}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= -\int \frac{\mathbf{P}(\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s)}{k_BT}\frac{e^{E/k_BT}}{(e^{E/k_BT}-1)^2}\frac{d^3P}{(2\pi\hbar)^3} + \\ &+ (\text{Члены более высокого порядка по } \mathbf{V}_s) = -\rho_n\mathbf{V}_s. \quad (11.6)\end{aligned}$$

По определению

$$\rho_n = \int \frac{P^2}{3k_BT} \frac{e^{E/k_BT}}{\left(e^{E/k_BT}-1\right)^2} \frac{d^3\mathbf{P}}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{11.7}$$

Другими словами, согласно принятой здесь точке зрения, ρ_n является условной величиной, введенной по определению, а не какой-либо конкретной плотностью. Из выражения (11.6) видно, что $(\rho-\rho_n)\mathbf{V}_s=\rho_s\mathbf{V}_s$, где ρ_s — плотность сверхтекучей компоненты.

Как и в гл. 10, § 9, мы можем рассмотреть случай неустойчивого состояния, минимизируя $E-TS$ при условии, что среднее значение импульса задано. Другими словами, можно рассмотреть дрейф возбуждений. В этом случае получаем распределение

$$N_P = \frac{1}{\exp\{\beta[E(\mathbf{P})-\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_n+\mathbf{P}\cdot\mathbf{V}_s]\}-1},$$

где $\langle\mathbf{P}\rangle = -\rho_n(\mathbf{V}_s-\mathbf{V}_n)$.

§ 2
Сверхтекучесть. Ранние теории

В предыдущем параграфе мы видели, что двухжидкостная теория Ландау и эмпирически полученный спектр возбуждений (фиг. 11.7) объясняют значительную часть сверхтекучих свойств жидкого гелия. Таким образом, для глубокого понимания явления сверхтекучести необходимо теоретически вывести спектр возбуждений и, конечно, объяснить фазовый переход. В частности, мы должны объяснить следующее:

1. Почему в жидкости при низких энергиях существует так мало типов возбуждений? (Это свойство является самым важным для сверхтекучести.)
2. Почему спектр возбуждений имеет такой вид?
3. Почему происходит фазовый переход?
4. Дать количественное описание перехода.

Фазовый переход. *Докажем, что сверхтекучесть не объясняется квантовой гидродинамикой.* Хотя ответ на вопрос, почему происходит фазовый переход, был известен уже давно [8,9], эта проблема имеет весьма интересную историю. Согласно теории конденсации Бозе—Эйнштейна (гл. 1, § 9), *идеальный* бозе-газ, имеющий плотность жидкого гелия, должен испытывать резкий переход при 3,2 К, т. е. при температуре, весьма близкой

к λ-точке (2,18 К). Жидкий He^4 подчиняется статистике Бозе, но, конечно, не является идеальным газом. Тем не менее в течение долгого времени предполагалось, что переход в λ-точке является своеобразной конденсацией Бозе—Эйнштейна, и, как мы покажем позднее, это действительно так.

Однако в 1941 г. Ландау предложил как будто бы другое объяснение перехода. Пользуясь квантованием уравнений гидродинамики, Ландау вывел систему коммутационных соотношений для операторов плотности и тока, из которых, как казалось, следовало существование энергетической щели, фононов, ротонов и т. д. Эти величины Ландау не вычислял. Если, однако, предположить, что квантовая гидродинамика дает спектр возбуждений, то вполне правдоподобным представляется допущение, что и всю сверхтекучесть, включая фазовый переход, можно объяснить на основе квантовой гидродинамики. Более того, поскольку квантовая гидродинамика совсем не учитывает статистики (в том виде, в каком ее развивал Ландау), то из справедливости метода Ландау следовало бы, что He^3, как и He^4, испытывает фазовый переход, и поэтому конденсация Бозе—Эйнштейна не является причиной перехода.

Таким образом, в течение некоторого времени существовало два различных подхода к объяснению фазового перехода в жидком гелии. То обстоятельство, что в He^3 не обнаруживается переход [1)] при достижении все более низких температур, возбуждало, возможно, сомнение в справедливости гипотезы Ландау. Однако, как я думаю, мне удалось доказать, что квантовая гидродинамика не предсказывает спектра возбуждений, как это ранее полагали Ландау и другие исследователи. Общий метод доказательства состоит в следующем.

Рассмотрим жидкость в лагранжевой системе координат. Это означает, что состояние жидкости описывается смещениями $R(r_0, t)$ для каждой частицы. Координата r_0 определяет положение частицы в момент времени $t=0$ и вводится для нумерации частиц, так чтобы их можно было различать. Движение каждой частицы описывается квантовой механикой, и, поскольку частицы различимы, квантовой статистикой пользоваться не надо. Далее можно установить совокупность коммутационных соотношений и показать достаточно простым путем, что имеется значительное число низколежащих возбуждений (т. е. отсутствует энергетическая щель и т. д.). Теперь можно преобразовать коммутационные соотношения для лагранжевой системы координат к эйлеровой системе координат. В эйлеровой системе координат плотность, скорость и другие величины являются функциями r

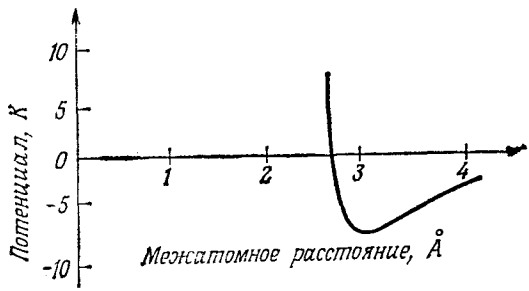
[1)] Недавно обнаружено несколько типов фазовых переходов в сверхтекучее состояние в ферми-жидкости He^3 [23 24]. — *Прим. ред.*

и t, где r — фиксированная точка в пространстве. В результате оказывается, что полученные таким образом коммутационные соотношения в эйлеровой системе координат в точности совпадают с соотношениями Ландау!

Следовательно, квантовая гидродинамика Ландау должна приводить к множеству низколежащих возбуждений, так что эта теория не объясняет сверхтекучесть. Ошибка Ландау состоит в том, что, неявно предполагая различимость частиц, он пренебрег эффектами квантовой статистики [1].

Теория сверхтекучести. Теперь нам хотелось бы объяснить сверхтекучесть из первых принципов, рассматривая систему N атомов He^4 с плотностью ρ_0. Двухчастичный межатомный потенциал приведен на фиг. 11.8, откуда видно, что атомы гелия можно

ФИГ. 11.8.



Двухчастичный межатомный потенциал.

рассматривать как твердые шарики диаметром 2,7 Å. Поскольку при нормальной плотности на каждый атом приходится объем 45 Å^3, атомы в жидкости не плотно прижаты друг к другу.

Прежде всего возникает вопрос, почему He^4 остается жидким при $T=0$ при нулевом внешнем давлении. Если вычислить потенциальную энергию для решетки, составленной из атомов гелия, и добавить к ней кинетическую энергию нулевых колебаний, то мы получим полную энергию нулевых колебаний, которая имеет приблизительно правильное значение. Однако кинетическая или колебательная энергия оказывается столь большой, что амплитуда колебаний по порядку совпадает с постоянной решетки. Поэтому решетка „плавится“ из-за большой амплитуды колебаний. За исключением He^3, не существует других веществ, которые имели бы столь высокое отношение кинетической энергии нулевых колебаний к полной энергии. Это

[1] Последовательный вывод уравнений гидродинамики сверхтекучей жидкости, исходя из уравнений движения системы тождественных бозе-частиц, дан Н. Н. Боголюбовым в работе [21]. — *Прим. перев.*

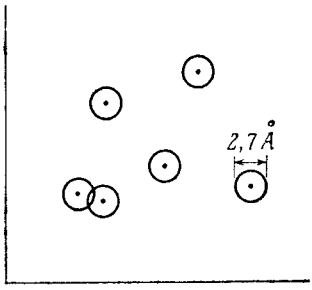
обусловлено тем, что масса атомов гелия очень мала (и, следовательно, частота колебаний их очень велика), а их внешняя электронная оболочка заполнена, вследствие чего межатомные силы малы.

§ 3

Определение волновой функции из интуитивных соображений. Основное состояние

Обратимся теперь к наиболее важному свойству He II, которое состоит в том, что число низколежащих возбужденных состояний очень мало. Вместо того чтобы изучать гамильтониан системы, мы воспользуемся рассуждениями „на пальцах", т. е. будем пользоваться аналогиями с более простыми системами, рисовать схемы, делать различные весьма правдоподобные предположения, основанные на физической интуиции, и попытаемся таким образом получить качественную картину характера решений (волновых функций). Как будет показано, этот качественный подход оказывается весьма успешным.

ФИГ. 11.9.



Конфигурация атомов гелия в трехмерном пространстве.

Рассмотрим волновую функцию основного состояния $\varphi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N)$, где $\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор i-го атома. Каждая совокупность $3N$ чисел (N — радиус-вектор) будет называться „конфигурацией", которая может быть изображена N точками в трехмерном пространстве, представляющими положения N атомов гелия (фиг. 11.9). Каждая конфигурация характеризуется амплитудой, или числом φ, которое велико для вероятных конфигураций и мало для маловероятных конфигураций. Различие между двумя конфигурациями, скажем A и B, мы можем описать словами, говоря, что атомы „двигаются" из конфигурации A в B. Выражение „двигаются" не подразумевает какой-либо динамики.

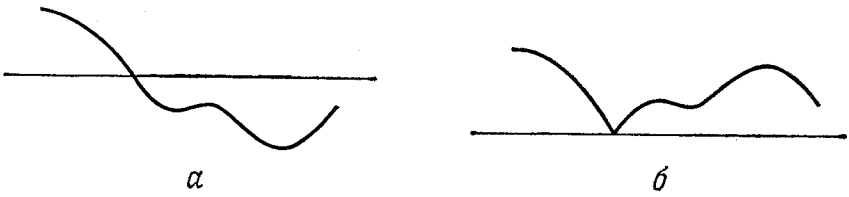
Что теперь мы можем сказать о функции φ? Прежде всего, поскольку He^4 является бозе-эйнштейновской жидкостью, функция φ должна быть симметрична. Иначе говоря, перестановка двух частиц не меняет φ. Далее, как и для стационарных состояний более простых бозе-систем, функция φ действительна и не имеет узлов. Другими словами, функция φ всегда положительна.

Чтобы показать, что функцию φ можно выбрать действительной, рассмотрим уравнение Шредингера для φ:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} V(r_{ij})\right]\varphi = E\varphi.$$

Очевидно, φ^* удовлетворяет тому же уравнению; следовательно, либо φ, либо $\varphi+\varphi^*$ является ненулевым действительным решением уравнения Шредингера для энергии E.

Если имеется несколько вырожденных собственных функций, то выберем сначала одно решение, используем его для построения действительной собственной функции φ_1, затем рассмотрим пространство вырожденных собственных функций, ортогональных к φ_1, и повторим процедуру. Таким способом мы сможем получить совокупность действительных собственных функций для энергии E.



ФИГ. 11.10.
Волновая функция с узлами.
Отсюда видно, что всегда можно найти решение с более низкой энергией.

Чтобы продемонстрировать, что функция φ не обращается в нуль, если она соответствует наинизшему собственному значению энергии, мы покажем, как находить функцию для более низкой средней энергии $|x\rangle$, если известна функция φ с узлами. Поскольку $|x\rangle$ имеет наинизшее возможное значение в основном состоянии, то отсюда следует, что заданная функция φ не является волновой функцией основного состояния и что функция основного состояния не имеет узлов. Предположим, что мы зафиксировали все аргументы φ, кроме ξ, и пусть функция $\varphi(x_1, x_2, \ldots, \xi, \ldots) = \Phi(\xi)$ имеет вид, показанный на фиг. 11.10, *а*. Построим тогда новую волновую функцию, как показано на

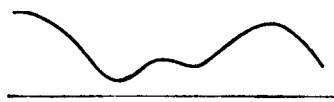
фиг. 11.10, *б*. Этой волновой функции соответствуют те же самые значения

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}\right)^2, \quad \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\right)^2 \quad \text{и} \quad \varphi^2,$$

а, поскольку энергия может быть записана в виде

$$\langle E\rangle = \frac{\int \varphi H\varphi d^N\mathbf{R}}{\int \varphi^2 d^N\mathbf{R}} = \frac{\int \left[(1/2m)\sum_i (\nabla_i\varphi)^2 + \sum V\varphi^2\right] d^N\mathbf{R}}{\int \varphi^2 d^N\mathbf{R}}, \qquad (11.8)$$

новая волновая функция отвечает той же энергии, что и прежняя функция. Теперь можно понизить энергию, сглаживая волновую функцию, как показано на фиг. 11.11, т. е. можно существенно уменьшить $(\nabla\varphi)^2$ вблизи узла функции, не увеличивая сильно φ^2.



ФИГ. 11.11.
Сглаженный вариант волновой функции, изображенной на фиг. 11.10, *б*.

Отсюда следует, между прочим, что состояние с наинизшей энергией не вырождено. Если бы оно было вырождено, то мы могли бы при помощи подходящего выбора коэффициентов c_1 и c_2 сконструировать волновую функцию

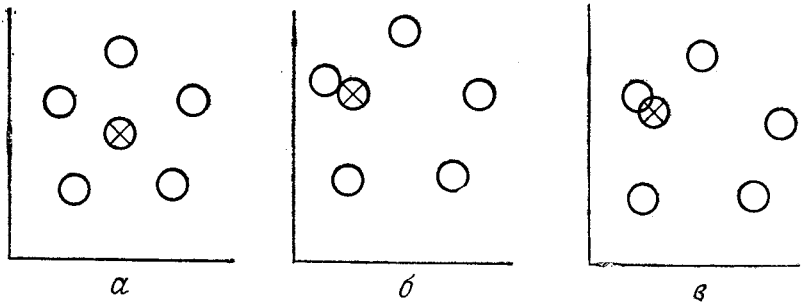
$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2,$$

которая имела бы узлы и, следовательно, не отвечала бы наинизшей возможной энергии. Таким образом, мы можем выбрать волновую функцию состояния с наинизшей энергией действительной и всюду неотрицательной.

В соответствии с фиг. 11.8, атомы гелия можно рассматривать как почти твердые шарики. Следовательно, амплитуда любой конфигурации (см., например, фиг. 11.9), которая содержит два перекрывающих друг друга атома, очень мала; будем называть ее нулевой амплитудой. Как показывает выражение (11.8), энергия становится большой, когда существуют большие градиенты функции φ. Следовательно, нам нужно, чтобы волновая функция основного состояния φ менялась как можно медленнее. Рассмотрим теперь фиг. 11.12, где происходит „движение" атома, помеченного крестиком, в то время как все остальные атомы остаются на своих местах. Функция φ для конфигурации *б* должна быть очень малой; в противном случае появится большой градиент при перемещении отмеченного атома на малое расстояние из конфигурации *б* в конфигурацию *в*. Другими словами, кон-

фигурации, в которых два атома расположены близко друг к другу, очень маловероятны, и наиболее вероятными конфигурациями в основном состоянии являются такие, где все атомы распределены примерно равномерно (фиг. 11.12, *а*).

Таким образом, мы приходим к выводу, что функция φ является симметричной, действительной, всегда положительной, имеет наибольшее значение при равномерном распределении



ФИГ. 11.12.
Конфигурация, в которой один атом „движется", тогда как остальные остаются на своих местах.

атомов и наименьшее, когда атомы соприкасаются. Этим требованиям удовлетворяет следующее выражение для волновой функции:

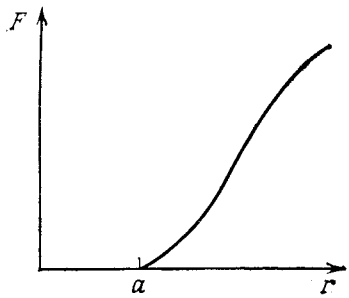
$$\varphi = \exp\left[-\sum_{ij} f(r_{ij})\right] = \prod_{ij} F(r_{ij}), \qquad (11.9)$$

где r_{ij} — расстояние между i-м и j-м атомами. Функция F приближенно изображена на фиг. 11.13. Вид функции F произволен; например, ее можно аппроксимировать, как на фиг. 11.13, простым выражением $F = 1 - a/r_{ij}$. Поскольку φ выражается через единственную функцию F, возникает естественный вопрос, почему бы не воспользоваться вариационным принципом для определения F. Трудность этого метода состоит в том, что интеграл по всем $3N$ переменным не удается выразить в простом виде через F.

Отметим, что ввиду отсутствия вырождения основного состояния оно является симметричным состоянием для любой многочастичной системы с тождественными частицами. Это доказывается следующим образом. Поскольку гамильтониан инвариантен относительно перестановки P тождественных частиц, то функция $\varphi(PR)$ также должна быть волновой функцией основного состояния, если $\varphi(R)$ является таковой. Но, поскольку вырождение отсутствует, должно выполняться соотношение

$$\varphi(PR) = \alpha_P \varphi(R).$$

Так как функция $\varphi(PR)$ всегда положительна и действительна (этими свойствами обладают все функции φ), то $\alpha = 1$. Следовательно, функция φ полностью симметрична. (Напомним, что эта функция может не удовлетворять требованиям статистики частиц и поэтому не будет решением задачи.)



ФИГ. 11.13.

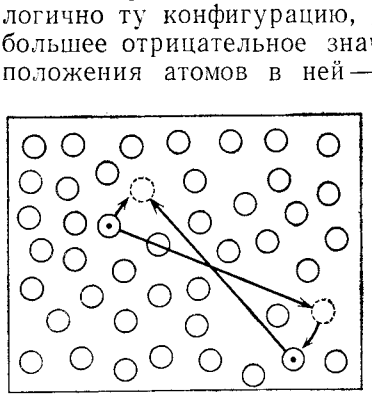
Вид функции F, входящей в (11.9).

Возбужденные состояния. Объяснение сверхтекучести. Пользуясь аналогией с более простыми бозе-системами, находим, что волновая функция первого возбужденного состояния ψ должна иметь один узел и быть симметричной. Поскольку функция φ всегда положительна и $\int \varphi\psi\, d^N R = 0$, функция ψ должна иметь положительные значения для одной половины конфигураций и отрицательные значения для другой половины. Докажем теперь основное положение теории сверхтекучести: *единственными* низколежащими возбуждениями являются фононы. Фононы представляют собой возбужденные состояния для волны сжатия, или состояния, обусловленные малыми смещениями каждого атома, приводящими к изменению плотности. Чтобы фононы имели низкую энергию возбуждений, флуктуации плотности должны происходить на больших расстояниях; другими словами, фононы должны иметь большие длины волн. Центральная проблема теперь — объяснить, почему никакие другие состояния, кроме этих фононов, не могут иметь столь же низкую энергию возбуждений.

Волновая функция ψ, которая по предположению не является фононным состоянием, должна быть ортогональна ко всем фононным состояниям, а также к φ. Это означает, что функция ψ должна меняться от положительных значений к отрицательным при таких изменениях конфигурации, которые не меняют крупномасштабное значение плотности. Если функция ψ должна описывать состояния с низкой энергией, то изменение ψ от положительных к отрицательным значениям должно происходить очень медленно, т. е. этому изменению должны соответствовать большие «перемещения» атомов. Но из-за того, что частицы

тождественны и подчиняются бозе-статистике, такое «перемещение» оказывается невозможным!

Процитируем рассуждения, приведенные в нашей работе [8]. Функция ψ имеет максимальное положительное значение для некоторой конфигурации атомов. Назовем эту конфигурацию A, а положения атомов в данной конфигурации — α-положениями. Мы показали ранее, что в α-положениях атомы должны быть расположены достаточно далеко друг от друга, так что они не перекрываются; более того, их плотность распределения на больших расстояниях должна быть примерно однородна. Аналогично ту конфигурацию, для которой ψ принимает свое наибольшее отрицательное значение, назовем B конфигурацией и положения атомов в ней — β-положениями. Мы хотим, чтобы



ФИГ. 11.14.

Две конфигурации (изображенные сплошными и пунктирными кружками), возникающие при большом перемещении атомов, изображенном длинными стрелками [8].

В силу неразличимости атомов эти же конфигурации могут быть получены при гораздо меньшем перемещении атомов (короткие стрелки).

конфигурация B возможно больше отличалась от A. Для этого нужно, чтобы переход от A к B был связан с возможно бо́льшим числом перемещений атомов на большие расстояния. Иначе ψ будет меняться слишком быстро от положительных значений к отрицательным, волновая функция будет иметь большой градиент и энергия этого состояния не будет достаточно низкой.

Попытаемся добиться того, чтобы для перехода из конфигурации A в B *требовалось* большое перемещение атомов. Сначала может показаться, что это просто сделать. Например (фиг. 11.14), возьмем некоторые атомы в конфигурации A в левой части сосуда, содержащего жидкость, переместим их через весь сосуд в противоположную часть, и назовем получившуюся конфигурацию B. Одно из возражений при этом состоит в том, что при перемещении атома из одной части сосуда в другую слева появляется дырка, а справа возникает лишний атом, т. е. происходит изменение плотности частиц. Чтобы избежать такой ситуации, мы можем себе представить, что в тот же самый момент другой атом был перемещен справа налево, а возникшие дырки и уплотнения атомов были выравнены с помощью небольшой перестройки нескольких соседних атомов. Такое перемещение двух атомов, одного слева направо, а другого справа налево (каждого на

расстояние порядка размера всего сосуда), является действительно большим перемещением, так что, казалось бы, конфигурации B и A должны сильно отличаться друг от друга. Но на самом деле это не так.

Атомы нужно считать тождественными, и амплитуда (величина волновой функции) не должна зависеть от того, какой атом занимает данное положение. Функция ψ не может измениться, если просто поменять атомы местами. Поэтому большие перемещения атомов могут быть проведены в два приема. Переставим сначала подлежащие перемещению атомы в α-положения, находящиеся ближе всего к конечным положениям, в которые должны попасть атомы в B-конфигурации. При этом функция ψ не меняется, так как все атомы остаются в той же самой конфигурации в α-положениях. Затем осуществим переход к конфигурации B; он осуществляется небольшим перемещением атомов: смещение любого атома не превышает половины межатомного расстояния. При этом небольшом перемещении функция ψ должна быстро изменяться от положительных значений к отрицательным, и поэтому энергия не может быть малой. Поскольку волновая функция не меняется при перестановке атомов, невозможно получить конфигурацию B, значительно отличающуюся от A. При этом вообще не могут появиться никакие низкоэнергетические возбуждения (кроме фононов).

В случае фононов мы рассматриваем конфигурации, в которых при изменении знака ψ меняется плотность распределения. Изменение плотности не может быть получено с помощью перестановки атомов. Именно поэтому учет бозе-статистики не влияет на фононные состояния. Но она приводит к тому, что эти состояния оказываются единственными наиболее низко лежащими состояниями системы, так что теплоемкость системы стремится к нулю при стремлении температуры к нулю согласно закону Дебая, т. е. как T^3. В этом состоит основное положение, необходимое для понимания свойств жидкого гелия [8, 10, 11].

§ 4
Фононы и ротоны

Выше мы ввели предположение, что крупномасштабные изменения плотности представляют собой длинноволновые фононы. Справедливость этого утверждения можно показать следующим образом.

Введем плотность жидкого гелия $\rho(\mathbf{R})$. Фурье-разложение $\rho(\mathbf{R})$ имеет вид

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} q_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}},$$

так что для гамильтониана получаем выражение

$$H=\sum_{\mathbf{K}}\frac{1}{2}\left(\dot{q}_{\mathbf{K}}^2+C^2K^2q_{\mathbf{K}}^2\right). \tag{11.10}$$

Этот гамильтониан описывает систему $3N$ независимых гармонических осцилляторов (нормальных колебаний), каждое из которых имеет частоту $\omega=KC$. Каждая мода квантована, так что если K-я мода возбуждена до энергии $E_{\mathbf{K}}=\hbar KC(n+1/2)$, то в соответствии с общепринятой терминологией мы будем говорить, что возбуждено n фононов с энергией KC. Волновая функция основного состояния системы независимых осцилляторов имеет вид

$$\chi=\prod_{\mathbf{K}}\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{q_{\mathbf{K}}^2}{KC}\right]=\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{K}}\frac{q_{\mathbf{K}}^2}{KC}\right]. \tag{11.11}$$

Низколежащему возбужденному состоянию для одного фонона с импульсом $\hbar\mathbf{K}$ соответствует функция

$$\chi_{\mathbf{K}}=\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{K}'\neq\mathbf{K}}\frac{q_{\mathbf{K}'}^2}{K'C}\right)q_{\mathbf{K}}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{q_{\mathbf{K}}^2}{KC}\right)=q_{\mathbf{K}}\chi. \tag{11.12}$$

Однако в случае жидкого гелия χ не является правильной волновой функцией основного состояния, поскольку она не обнаруживает нужного поведения на малых расстояниях. Например, из ее вида не следует, что невозможно перекрытие двух атомов и т. д. Предположим, что φ является правильной волновой функцией основного состояния, которая учитывает короткодействующие корреляции. Тогда по аналогии с (11.12) правильная волновая функция низколежащего возбужденного состояния $\psi_{\mathbf{K}}$ записывается в виде

$$\psi_{\mathbf{K}}=q_{\mathbf{K}}\varphi'. \tag{11.13}$$

При этом речь идет о длинноволновых флуктуациях плотности, когда значение K мало. Поскольку оператор плотности $\rho(\mathbf{R})=\sum_i\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}_i)$, получаем

$$q_{\mathbf{K}}=\int\rho(\mathbf{R})\,e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}\,d^3\mathbf{R}=\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}. \tag{11.14}$$

и, согласно (11.13) и (11.14), волновая функция для фонона с малыми значениями K имеет вид

$$\psi_{\mathbf{K}}=\left(\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}\right)\varphi. \tag{11.15}$$

В действительности мы должны были бы записать плотность в виде

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{K}} (q_{\mathbf{K}} \sin \mathbf{K}\cdot\mathbf{R} + q'_{\mathbf{K}} \cos \mathbf{K}\cdot\mathbf{R}),$$

тогда вместо (11.10) имели бы для гамильтониана

$$H = \sum_{\mathbf{K}} \left(\frac{\dot{q}_{\mathbf{K}}^2}{2} + \frac{\dot{q}'^2_{\mathbf{K}}}{2} \right) + C^2K^2 (q_{\mathbf{K}}^2 + q'^2_{\mathbf{K}}).$$

Одночастичными возбужденными состояниями являются $\psi_{\mathbf{K}} = q_{\mathbf{K}}\varphi$ и $\psi'_{\mathbf{K}} = q'_{\mathbf{K}}\varphi$. Тогда состояние $\psi'_{\mathbf{K}} + i\psi_{\mathbf{K}}$ также представляет собой однофононное состояние; его можно записать в виде $\left[\sum_i \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i)\right]\varphi$. Соотношение (11.15) помогает нам понять, почему невозможно представить движение отдельного атома в жидком гелии как возбужденное состояние нефононного типа с низкой энергией. Волновая функция такого возбуждения имела бы вид $[\exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i)]\,\varphi$, т. е. была бы несимметричной функцией. Симметризуя эту функцию простейшим образом, получаем выражение $\left[\sum_i \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i)\right]\varphi$, которое представляет уже фононное возбуждение. Можно, однако, получить симметризованную волновую функцию $\left[\sum_i \exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i)\right]\varphi$ и в случае, когда величина $1/K$ имеет порядок межатомного расстояния a. Соответствующая этому возбуждению энергия равна

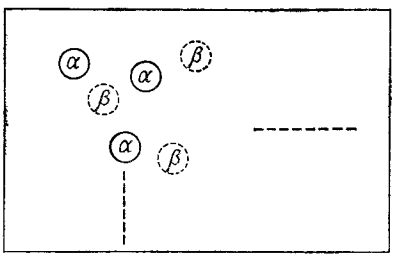
$$E = \frac{\hbar^2K^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2},$$

что очень близко к энергии возбуждения ротона.

Ротоны. Возбуждения более высокой энергии. Как мы видели, возбуждения с низкой энергией нефононного типа невозможны. Другими словами, не могут существовать большие перемещения атомов, которые не меняли бы плотности жидкости. Поэтому попытаемся построить такую волновую функцию ψ, которая меняла бы знак с плюса на минус не за счет изменения плотности; при этом такое изменение должно происходить настолько медленно, насколько это возможно, и должно быть обусловлено только перемещением атомов на малые расстояния.

Положим опять, что конфигурации A соответствует максимальное положительное значение функции ψ, а конфигурации B — наибольшее (по модулю) отрицательное значение ψ. Положения атомов в конфигурациях A и B будем называть соответственно α- и β-положениями. Переход из конфигурации A в конфигурацию B должен происходить только путем небольшого

смещения каждого из атомов и в то же время в целом приводить к максимально возможному изменению конфигурации. Как нам известно, α-положения в конфигурации A должны быть равномерно распределены в пространстве; то же относится и к β-положениям атомов в B-конфигурации. Из этих условий следует, что α-положения должны находиться между β-положениями, как показано на фиг. 11.15.



ФИГ. 11.15.

Конфигурация, в которой β-положения находятся между α-положениями.

Предположим временно, что каждый атом находится либо в α-, либо в β-положении, и обозначим через N_α и N_β число атомов в каждом из положений. Тогда функция $\psi = (N_\alpha - N_\beta)\,\varphi$ имеет наибольшее положительное значение для конфигурации A, наибольшее отрицательное значение для конфигурации B и плавно меняет свое значение при переходе от конфигурации A к B. Математически функцию ψ можно записать в виде

$$\psi = \left[\sum_i f(\mathbf{R}_i)\right]\varphi, \tag{11.16}$$

где мы ввели функцию $f(\mathbf{R}_i)$, которая, по определению, равна $+1$ для координат $\mathbf{R}_i$ в α-положениях и -1 для $\mathbf{R}_i$ в β-положениях. Для промежуточных положений (т. е. для положений, когда $\mathbf{R}_i$ находится между α- и β-положениями) функция ψ будет плавно меняться, если функция $f(\mathbf{R}_i)$ плавно меняется в интервале от $+1$ до -1.

Воспользуемся теперь вариационным принципом для нахождения наилучшей функции $f(\mathbf{R})$, если

$$\psi = \sum_i f(\mathbf{R}_i)\,\varphi = F\varphi, \qquad F = \sum_i f(\mathbf{R}_i). \tag{11.17}$$

Среднее значение энергии, которое необходимо минимизировать, выражается через интеграл

$$\langle E\rangle = \frac{\int \left[\sum_i (\hbar^2/2m)\,|\nabla_i\psi|^2 + V\,|\psi|^2\right] d^{3N}\mathbf{R}}{\int |\psi|^2\, d^{3N}\mathbf{R}}. \tag{11.18}$$

Если $\psi = F\varphi$, то этот интеграл может быть записан в весьма общем виде (при условии, что функция φ действительна и обращается в нуль на бесконечности), который представляет определенный интерес. Заменяя ψ на $F\varphi$ в (11.18), получаем

$$\langle E\rangle = \left\{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\left[\int |F|^2 (\nabla_i\varphi)(\nabla_i\varphi)\, d^{3N}\mathbf{R} + \int (F^*\nabla_i\varphi)\,\varphi\,(\nabla_i F)\, d^{3N}\mathbf{R} + \right.\right.$$
$$+ \int (F\nabla_i\varphi)\,\varphi\,(\nabla_i F^*)\, d^{3N}\mathbf{R} + \int \varphi^2 |\nabla_i F|^2\, d^{3N}\mathbf{R}\Big] +$$
$$\left. + \int V |F|^2 \varphi^2\, d^{3N}\mathbf{R}\right\} \cdot \left\{\int |F|^2 \varphi^2\, d^{3N}\mathbf{R}\right\}^{-1}. \qquad (11.19)$$

Выполняя в первом члене в правой части (11.19) интегрирование по частям и совершая подстановку $H\varphi = E_0\varphi$, окончательно получаем

$$\varepsilon = \langle E\rangle - E_0 = \frac{\sum_i \int (\hbar^2/2m) |\nabla_i F|^2 \rho_N d^{3N}\mathbf{R}}{\int |F|^2 \rho_N d^{3N}\mathbf{R}}, \qquad (11.20)$$

где

$$\rho_N(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N) = \varphi^2(\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_N). \qquad (11.21)$$

Функция ρ_N, очевидно, описывает вероятность данной конфигурации, ε является энергией возбуждения и E_0 — энергия основного состояния.

Возвращаясь к проблеме жидкого гелия, мы должны подставить $F = \sum_i f(\mathbf{R}_i)$ и минимизировать (11.20), чтобы определить наилучший выбор функции f. Знаменатель выражения (11.20) принимает вид

$$\int |F|^2 \rho_N\, d^{3N}\mathbf{R} = \sum_i \sum_j \int f^*(\mathbf{R}_i) f(\mathbf{R}_j) \left[\int \rho_N \prod_{k\neq i,\, j} d^3\mathbf{R}_k\right] d^3\mathbf{R}_i d^3\mathbf{R}_j =$$
$$= \rho_0 \int f^*(\mathbf{R}_1) f(\mathbf{R}_2)\, g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)\, d^3\mathbf{R}_1\, d^3\mathbf{R}_2, \qquad (11.22)$$

где

$$\rho_0 g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = \sum_i \sum_j \int \delta(\mathbf{R}_i' - \mathbf{R}_1)\, \delta(\mathbf{R}_j' - \mathbf{R}_2)\, \rho_N\, d^{3N}\mathbf{R}'.$$

Здесь функция φ нормирована таким образом, что $\int \rho_N\, d^{3N}\mathbf{R} = N$ — число атомов, ρ_0 — плотность числа частиц в основном состоянии и функция $g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ описывает отнесенную к единице объема вероятность нахождения атома в точке $\mathbf{R}_2$, если другой атом находится в точке $\mathbf{R}_1$. Числитель выражения (11.20) может быть записан в виде

$$\sum_i \int \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla_i F|^2 \rho_N\, d^{3N}\mathbf{R} = \rho_0 \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla f(\mathbf{R})|^2\, d^3\mathbf{R}. \qquad (11.23)$$

Выражение (11.20) теперь можно переписать следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{(\hbar^2/2m)\int |\nabla f(\mathbf{R})|^2 d^3\mathbf{R}}{\int f^*(\mathbf{R}_1) f(\mathbf{R}_2) g(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) d^3\mathbf{R}_1 d^3\mathbf{R}_2}. \qquad (11.24)$$

Чтобы определить минимум ε, положим $\delta\varepsilon = 0$; в результате получим интегро-дифференциальное уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 f(\mathbf{R}) = \varepsilon \int g(\mathbf{R} - \mathbf{R}') f(\mathbf{R}') d^3\mathbf{R}'. \qquad (11.25)$$

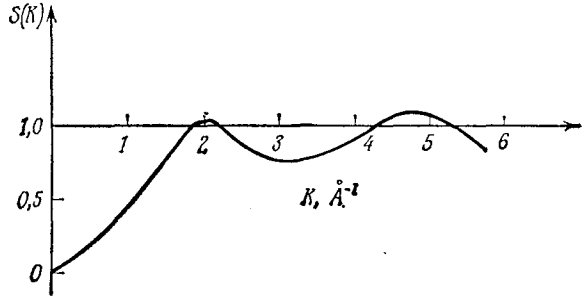
Решение уравнения (11.25) имеет вид $f(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}'}$. Следовательно,

$$\psi = \left(\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}\right)\varphi \qquad (11.26)$$

и

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2mS(\mathbf{K})}, \text{ где } S(\mathbf{K}) = \int e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} g(\mathbf{R})\, d^3\mathbf{R}. \qquad (11.27)$$

Функция $S(\mathbf{K})$, представляющая собой формфактор для рассеяния нейтронов в жидкости, может быть определена экспериментально (фиг. 11.16). Согласно (11.27), она является фурье-



ФИГ. 11.16.
Результаты экспериментального определения формфактора для рассеяния нейтронов в жидкости.

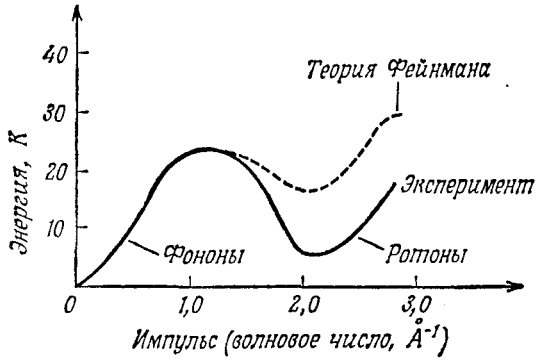
образом функции $g(\mathbf{R})$, которая определяет отнесенную к единице объема вероятность обнаружения атома на расстоянии R от данного атома в жидкости в основном состоянии.

Поскольку состояния с различными импульсами ортогональны друг другу, то выражение для энергии (11.27) оказывается справедливым не только для значений K вблизи ротонного минимума, но и в некоторой окрестности этой точки. Хотя при выводе (11.27) предполагалось, что $K \sim 2\pi/a$, где a — межатомное расстояние (т. е. что K велико), полученное выражение справедливо для всех K, пока $\psi = \left[\sum f(\mathbf{R}_i)\right]\varphi$ является достаточно

хорошей волновой функцией. Как видно из (11.15), для малых K функция $\psi = \left[\sum_i f(\mathbf{R}_i)\right] \varphi$ описывает фононы и является очень хорошей волновой функцией. Следовательно, выражения (11.26) и (11.27) справедливы для всей области значений K. Пользуясь выражением (11.27) и фиг. 11.16, мы можем построить функцию $\varepsilon(K)$.

Минимум функции $\varepsilon(K)$ лежит вблизи значений $K \sim 1/a$, и возбуждения в этой области являются ротонами.

ФИГ. 11.17.



Экспериментальный и теоретический спектры возбуждения [4].

Интересно отметить, что спектр возбуждений, изображенный на фиг. 11.17, может быть измерен непосредственно по потерям энергии нейтронов при рассеянии с передачей импульса $\hbar\mathbf{K}$. Для каждого угла рассеяния существует минимальное значение передаваемой энергии, которое и является энергией одночастичного возбуждения $\varepsilon(\mathbf{K})$ [1].

§ 5
Ротоны

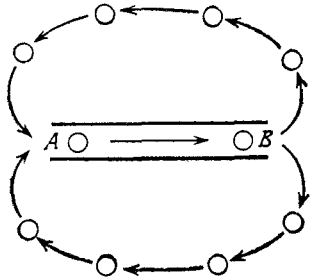
Наглядно ротон можно представить себе как группу детей, катающихся с горки. „Горкой" является часть AB на фиг. 11.18. Скатившись с горки, дети снова возвращаются на нее, обегая ее кругом.

Часть, описывающая обратный поток, не включена в ротонную волновую функцию (11.26), записанную в виде

$$\psi = \left(\sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i}\right) \varphi_{\text{осн}}, \tag{11.28}$$

[1] Обсуждение экспериментальных результатов по измерению спектра возбуждений в жидком гелии содержится, например, в работе [22].— *Прим. перев.*

но ее можно получить следующим образом. Возбуждение, построенное в виде волнового пакета ротонов с волновой функцией (11.28), является локализованным возбуждением. Этот локализованный волновой пакет не движется, так как групповая скорость ротонного состояния равна нулю, как видно из фиг. 11.17 (где $d\varepsilon/dk = 0$). С этим локализованным возбуждением



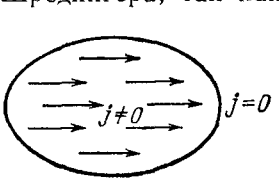
ФИГ. 11.18.

Схематическое изображение движения в ротоне.

связан импульс $\hbar\mathbf{K}$. Если вычислить квантовомеханическую плотность тока $\mathbf{j}$ для ротона, то мы обнаружим, что она не равна нулю:

$$\mathbf{j} \neq 0. \tag{11.29}$$

Таким образом, получаем картину распределения тока, показанную на фиг. 11.19. Мы видим, что $\mathbf{j} \neq 0$ в локализованной области и $\mathbf{j} = 0$ вне этой области. Это противоречит уравнению Шредингера, так как ток должен сохраняться.



ФИГ. 11.19.

Волновой пакет ротонов.

Указанную трудность можно обойти, вводя медленный обратный поток частиц для волнового пакета, как показано на фиг. 11.20. Чтобы отразить это математически, нужно исправить волновую функцию (11.28), записав ее в виде

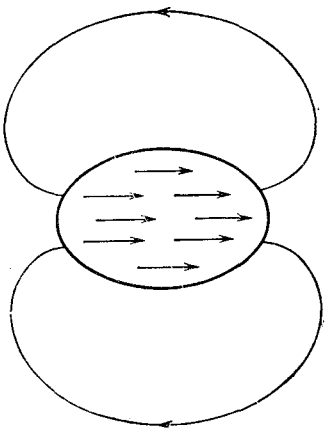
$$\psi = \left\{ \sum_i \exp\left[i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i + \sum_j f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \right] \right\} \varphi_{\text{осн}} \tag{11.30}$$

и выбрав наилучшим образом форму функции $f(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$. После варьирования находим наилучшую форму функции:

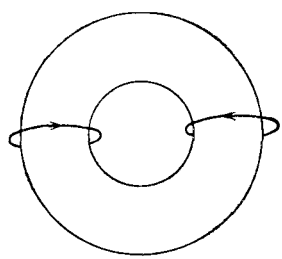
$$\psi = \sum_i e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} \left(1 + \alpha \sum_j \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2} \right) \varphi_{\text{осн}}. \tag{11.31}$$

Волновая функция в этой форме сохраняет поток.

Как видно из фиг. 11.18 и 11.20, ротон похож на классическое кольцо дыма (фиг. 11.21). Имеется, однако, одно отличие. Дымовое кольцо движется, в то время как ротон, как уже отмечалось раньше, покоится. Поскольку два вихря, имеющих



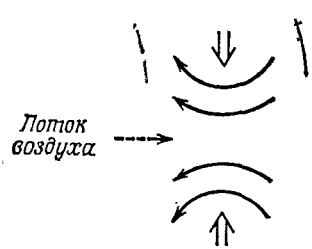
ФИГ. 11.20.
Сохранение тока.



ФИГ. 11.21.
Ротон (по форме ротон напоминает кольцо дыма).

противоположное вращение, притягиваются (фиг. 11.22), существует и другое важное различие: для кольца дыма это притяжение компенсируется потоком проходящего через него воздуха, так что кольцо не сжимается в точку. Ротон же, поскольку

ФИГ. 11.22.



Два кольца дыма, вращающихся в противоположных направлениях. Такие кольца притягиваются друг к другу.

он покоится, сжимается, так что его диаметр уменьшается до атомных размеров.

Когда атом в положении A на фиг. 11.18 переходит в положение B, система возвращается в первоначальное состояние. Это налагает определенные условия на величину $\mathbf{K}$ в члене $\exp(i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_j)$. Именно, K оказывается порядка $1/a$, где a—среднее

расстояние между атомами. Эта величина $\mathbf{K}$ согласуется с положением ротонного минимума на кривой на фиг. 11.17. Таким образом, ротон обладает определенным импульсом и скоростью, которые приближенно составляют

$$p=\frac{\hbar}{a}, \qquad v=\frac{\hbar}{ma}. \tag{11.32}$$

Когда в системе возникает более одного ротона, они начинают взаимодействовать. Это взаимодействие становится существенным при высоких температурах. Ландау и Халатников вычислили затухание первого и второго звука на основании кинетической теории, принимая во внимание рассеяние фононов на фононах, фононов на ротонах и ротонов на ротонах[1].

§ 6
Критическая скорость

Определим энергию, необходимую для создания возбуждения с импульсом $\mathbf{p}$. Предположим, что тело массой M, имеющее скорость $\mathbf{V}$, создает возбуждение, после чего приобретает скорость $\mathbf{V}'$. Согласно закону сохранения импульса, получаем

$$M\mathbf{V}=M\mathbf{V}'+\mathbf{p},$$

так что новое значение кинетической энергии тела равно

$$\tfrac{1}{2}MV'^2=\tfrac{1}{2}MV^2-\mathbf{V}\cdot\mathbf{p}+\frac{p^2}{2M}. \tag{11.33}$$

Обозначим энергию возбуждения через $\varepsilon(\mathbf{p})$. Возбуждение может возникнуть только в том случае, если

$$\tfrac{1}{2}MV^2>\tfrac{1}{2}MV'^2+\varepsilon(\mathbf{p}),$$

так что

$$\varepsilon(\mathbf{p})<\mathbf{V}\cdot\mathbf{p}-\frac{p^2}{2M}\approx\mathbf{V}\cdot\mathbf{p}, \tag{11.34}$$

если M достаточно велико.

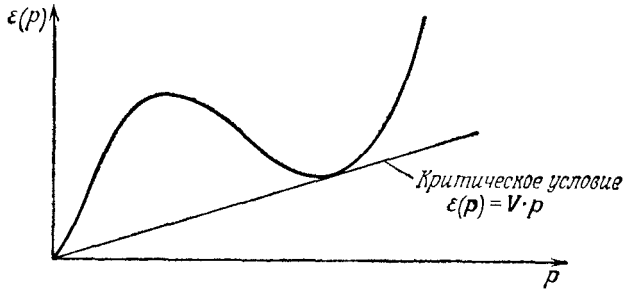
Следовательно, критическая скорость, необходимая для создания возбуждения, определяется наклоном касательной к кривой $\varepsilon(p)$, как показано на фиг. 11.23.

Критическая скорость, полученная таким образом, составляет примерно 60 м/с.

---

[1] Детальное обсуждение и ссылки на работы приведены в книге [12]. (См. также [13]. — *Прим. перев.*)

Мы могли бы сказать, что сверхтекучесть гелия как раз и объясняется отсутствием возбуждения при малых возмущениях. Хотя качественно такое объяснение представляется удовлетворительным, на самом деле оказывается, что возбуждения возни-



ФИГ. 11.23.
Определение критической скорости.
Критическая скорость определяется наклоном касательной к кривой ε (p).

кают при скоростях около 1 см/с. Поэтому нам необходимо пересмотреть наш вывод и найти причину того, почему в жидком гелии возбуждения могут возникать при столь малых скоростях.

§ 7
Безвихревое сверхтекучее течение

Если вся масса жидкого гелия движется со скоростью $\mathbf{V}$, то волновая функция системы имеет вид

$$\psi = \exp\left(i\frac{m}{\hbar}\sum_i \mathbf{V}\cdot\mathbf{R}_i\right)\varphi_{\text{осн}}. \qquad (11.35)$$

Следует обратить внимание на различие между выражением (11.35) и ротонной или фононной волновой функцией (11.15). Показатель экспоненты в (11.35) можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}_{\text{ц.м}} = Nm\mathbf{V}\cdot\left(\frac{1}{N}\sum_i \mathbf{R}_i\right) = m\mathbf{V}\cdot\sum_i \mathbf{R}_i, \qquad (11.36)$$

где $\mathbf{P}$ — импульс всей системы, $\mathbf{R}_{\text{ц.м}}$ — координата центра масс и N — число частиц в системе.

Как и при обсуждении сверхпроводимости, предположим, что при неоднородном распределении скорости движения жид-

кости волновая функция имеет вид

$$\psi = \exp\left[i\sum_i \theta(\mathbf{R}_i)\right]\varphi_{\text{осн}}, \tag{11.37}$$

где зависимость поля скоростей $V(\mathbf{R})$ от координаты $\mathbf{R}$ определяется функцией $\theta(\mathbf{R})$ согласно соотношению

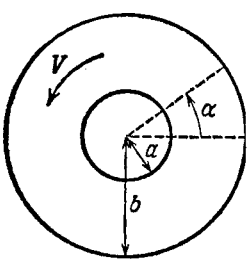
$$V(\mathbf{R}) = \frac{\hbar}{m}\nabla\theta(\mathbf{R}). \tag{11.38}$$

Как следует из (11.38),

$$\nabla \times \mathbf{V}(\mathbf{R}) = 0,$$

так что движение в односвязной системе является безвихревым. Если система двусвязна, то циркуляция вектора $\mathbf{V}$ в системе

ФИГ. 11.24.



Циркуляция вектора V в двусвязной системе.

может не равняться нулю, как это показано на фиг. 11.24. Положим

$$\theta = k\alpha.$$

При таком выборе θ скорость $V(\mathbf{R})$ перпендикулярна радиусу, а ее величина равна

$$|\mathbf{V}| = \frac{\hbar k}{mr},$$

причем k может принимать только целые значения, как это следует из требования однозначности волновой функции[1]:

$$\theta = n\alpha,$$
$$|\mathbf{V}| = \frac{\hbar}{mr}n, \tag{11.39}$$
$$\oint \mathbf{V}\cdot d\mathbf{S} = 2\pi\frac{\hbar}{m}n.$$

Единицей квантования является величина

$$2\pi\frac{\hbar}{m} = 2\pi\cdot 1{,}5\cdot 10^{-4}\ \text{см}^2/\text{с}.$$

[1] Квантование вихревых линий было впервые предложено Онсагером [14].

Какова кинетическая энергия этого потока? Если ρ_0 — плотность жидкости (число атомов в 1 см^3), то кинетическая энергия (для $n=1$) равна

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2}\int_a^b \rho_0 m \left(\frac{\hbar}{mr}\right)^2 2\pi r\, dr L, \tag{11.40}$$

где a и b — радиусы, показанные на фиг. 11.24, и L — толщина слоя жидкости в сосуде. Следовательно, энергия возбуждения одного вихря на единицу длины равна

$$\rho_0 \pi \frac{\hbar^2}{m} \ln\left(\frac{b}{a}\right) = 10^{-8} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \text{ эрг/см}, \tag{11.41}$$

где мы воспользовались значением $\rho_0 = (3{,}6)^{-3}\,\text{Å}^3 = (1/45)\,\text{Å}^3$. Если пренебречь атомной структурой и считать, что жидкость представляет собой классическую жидкость с поверхностным натяжением, то при образовании вихревой нити из-за поверхностного натяжения должна возникать полость, радиус которой, как показывает оценка, составляет всего лишь 0,4 Å. Это означает, что полость практически не возникает.

Энергию образования вихревой линии можно оценить, обращаясь к соотношению (11.41). Будем считать предел интегрирования a в (11.40) величиной порядка межатомного расстояния, так как на расстояниях порядка межатомных принятое выражение для скорости теряет смысл (следует учесть также, что в центре вихря плотность мала). Для точного определения величины a нам потребовалось бы решить сложную квантомеханическую задачу. В большинстве практически интересных случаев отношение b/a очень велико, а его логарифм столь велик, что мало зависит от точности выбора a. Поэтому мы не будем пытаться проводить точные вычисления, а выберем значение a близким к межатомному расстоянию. Можно, например, считать $a = 4{,}0$ Å.

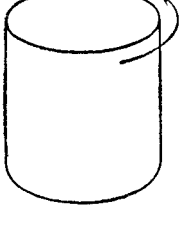
§ 8
Вращение сверхтекучей жидкости [1]

Рассмотрим состояние вращающегося жидкого гелия в сосуде (фиг. 11.25). Практически это состояние можно получить, если вначале в сосуде находится твердый гелий (при давлении более 25 атм вблизи 0 К). Сначала приведем во вращение сосуд

[1] См. работу [8].

с твердым гелием, а потом снимем внешнее давление, чтобы его расплавить. В результате этого жидкий гелий будет вращаться, причем его момент количества движения будет равен тому значению, которое было первоначально сообщено твердому гелию. Каково конечное состояние гелия? Нас интересует наинизшее энергетическое состояние вращающегося гелия.

Для системы с *заданным моментом количества движения* кинетическая энергия минимальна в том случае, когда угловая скорость вращения $\boldsymbol{\omega}$ постоянна для всей жидкости. Однако это движение не является безвихревым, так как $\nabla \times \mathbf{V} = 2\boldsymbol{\omega}$ и для сообщения вращения любой малой части жидкого гелия требуется затрата большой энергии [см. (11.41)]. Если принять,



ФИГ. 11.25.

Вращающийся сосуд с гелием.

что вращение жидкого гелия происходит так же, как и твердого тела, то мы получим разумное значение для энергии вращения, однако мы не можем считать гелий твердым. Энергия, необходимая для образования жесткой связи между атомами, существующей в твердом теле, очень велика и ее следует учитывать, если мы хотим вычислить энергию однородного вращения, при котором во всех частях системы $\nabla \times \mathbf{V}_s \neq 0$. Справедливость этого замечания можно проверить на простом примере системы из двух атомов в поле гармонического потенциала. Энергия возбуждения одного атома равна

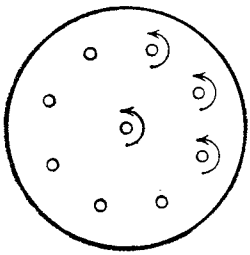
$$\hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Но если бы атомы можно было жестко соединить друг с другом, то энергия возбуждения стала бы равной $\hbar (k/2m)^{1/2}$. Это, казалось бы, означает, что наличие связи со вторым атомом понижает энергию возбуждения. Парадокс, однако, разрешается, если учесть, что какая-то энергия затрачивается на соединение атомов друг с другом. Если энергия системы имеет лишь конечное значение, то почти вся жидкость должна находиться в основном состоянии. Отсюда следует, что почти всюду локальное значение момента количества движения равно нулю, т. е. $\nabla \times \mathbf{V} = 0$; исключение составляют лишь некоторые области разрывов. Предположим, что момент количества движения перено-

сится возбуждениями. Иначе говоря, в жидкости даже при температуре 0 K имеются возбуждения, например ротоны и фононы. Число и тип возбуждений можно определить, находя минимум энергии при заданном значении момента количества движения. Однако для сосуда сантиметровых размеров, вращающегося со скоростью около 1 рад/с, эта энергия оказывается почти в 10^4 раз больше энергии твердого тела, вращающегося с той же угловой скоростью. Поэтому мы должны отвергнуть такую модель.

Следовательно, чтобы при данной угловой скорости получить состояние системы с более низкой энергией, необходимо исследовать поле скоростей, которое имеет разрывы. Как было показано в § 7, циркуляция вектора скорости может быть отлична от нуля, если в центре сосуда с жидкостью имеется свободная полость. Поэтому можно предложить следующее решение: жидкость образует вокруг полости вихрь с постоянным значением циркуляции, как обсуждалось в § 7. При этом скорость изменяется обратно пропорционально радиусу, принимая столь большие значения вблизи центра вихря, что становится возможным образование свободной от жидкости полости за счет центробежных сил. Энергия такого состояния все же еще остается значительно больше кинетической энергии твердого тела, поскольку в этом случае скорость вместо того, чтобы увеличиваться пропорционально радиусу (как в твердом теле), уменьшается с увеличением радиуса [см. (11.39)]. Тем не менее энергия в такой модели на несколько порядков ниже, чем в рассмотренной выше модели непрерывного поля скоростей с возбуждениями.

ФИГ. 11.26.

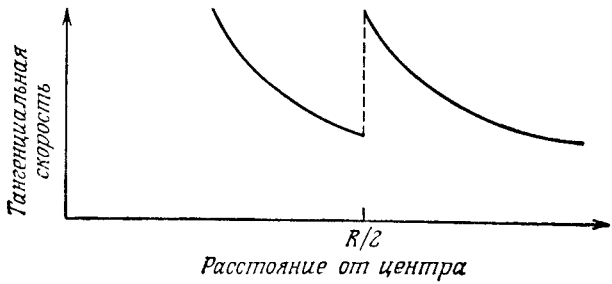


Несколько вихрей, вращающихся в одном направлении.

Поскольку мы допустили возможность существования разрывов скорости V, можно подумать о том, как получить состояние с более низкой энергией в этом случае. Предположим, что в жидкости имеется не один вихрь в центре сосуда, а несколько вихрей. Например, предположим, что, кроме центрального, имеется еще некоторое число вихрей, расположенных по кругу радиусом $R/2$ (R — радиус всего сосуда), причем все эти вихри вращаются в одном направлении, как показано на фиг. 11.26.

Если число вихрей на расстоянии $R/2$ от центра достаточно велико, то такое состояние можно рассматривать как вихревую поверхность, на которой тангенциальная составляющая скорости может меняться скачком при переходе с внутренней стороны поверхности на внешнюю, как показано на фиг. 11.27. Выигрыш в энергии, возникающий за счет более выгодного распределения скоростей в этом случае, может с избытком компенсировать дополнительное увеличение энергии, необходимое для создания новых полостей (и, кроме того, центральный вихрь не должен быть столь большим и обладать столь большой энергией).

ФИГ. 11.27.



Разрыв тангенциальной составляющей скорости.

Продолжая увеличивать число вихрей, мы скоро обнаружим, что энергия системы всегда может быть уменьшена за счет образования большего числа вихрей. Однако существует определенный предел для роста их числа. В силу условия квантования вихрей наименьшее значение циркуляции для вихря равно $2\pi\hbar/m$. Поэтому энергия достигает наименьшего значения, когда во всей жидкости образуется большое число вихревых линий с наименьшим значением циркуляции (мы будем называть их „единичными вихревыми линиями"), распределенных с почти равномерной плотностью. Все линии параллельны оси вращения. Поскольку ротор скорости равен циркуляции на единицу площади и равен 2ω, то (согласно теореме Стокса) получаем

$$2\omega\frac{m}{2\pi\hbar}=2{,}1\cdot10^{3}\omega \text{ линий/см}^2, \qquad (11.42)$$

где ω—скорость в рад/с. Для скорости $\omega=1$ рад/с линии расположены на расстояниях примерно 0,2 мм друг от друга, так что распределение скорости является практически однородным.

Энергия, связанная с одной вихревой линией, определяется формулой (11.41). Выбирая $a=4{,}0$Å и $b=0{,}2$ мм и пользуясь формулой (11.42), для полной энергии вихревых линий на единицу объема получим

$$\rho_0\omega\hbar\ln\left(\frac{b}{a}\right)=14\rho_0\omega\hbar. \qquad (11.43)$$

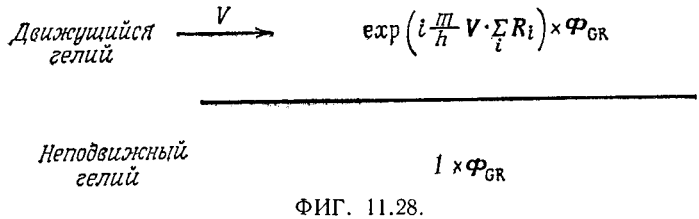
Следовательно, полная энергия вихревых линий для вращающейся жидкости, толщина слоя которой в сосуде радиусом R равна единице, составляет $14\rho_0\omega\hbar\pi R^2$. Кинетическая энергия вращающегося твердого тела радиусом R и единичной толщины равна $\pi m\rho_0 R^4\omega^2/4$. Оценим отношение этих двух величин:

$$4\frac{\hbar}{mR^2\omega}\cdot 14 \approx 10^{-2} \tag{11.44}$$

(значение 10^{-2} получено при $R=1$ см и $\omega=1$ рад/с). Для макроскопических образцов, используемых в лабораторных условиях, дополнительная энергия, идущая на образование вихрей, мала. Они возникают, если твердый гелий во вращающемся сосуде расплавить, сняв внешнее давление. При этом распределение угловой скорости будет лишь незначительно отличаться от однородного, а поверхность жидкости будет иметь параболическую форму.

§ 9
Соображения, подтверждающие существование вихревых линий

Предположим, что жидкий гелий разделен на верхнюю и нижнюю части с помощью перегородки, причем верхняя часть движется со скоростью V (фиг. 11.28); при этом предполагает-



ФИГ. 11.28.
Поверхность, отделяющая движущийся жидкий гелий от неподвижного (предполагается, что трение отсутствует).

ся, что трение отсутствует. В верхней части волновая функция жидкости содержит дополнительный множитель

$$\exp\left(i\frac{m}{\hbar}\mathbf{V}\cdot\sum_i \mathbf{R}_i\right).$$

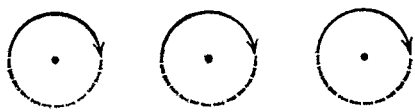
Если убрать разделяющую перегородку, то появится дополни-

тельная поверхностная свободная энергия или поверхностное натяжение на поверхности раздела. Однако ввиду периодичности волновой функции в точках, где $\exp(im/\hbar)\,\mathbf{v}\cdot\mathbf{R}=1$, граница



ФИГ. 11.29.
Разрывы поверхности раздела.

раздела и поверхностное натяжение будут отсутствовать. Разделяющая поверхность изображена на фиг. 11.29, где вокруг разрывов возникает циркуляция. Теперь естественно возникает вопрос—каковы наилучшие размеры области разрыва?



ФИГ. 11.30.
Вихревые линии.

Вычисления показывают, что область разрыва представляет собой не щель, как изображено на фиг. 11.29, а линию, так что поверхность раздела имеет вид, показанный на фиг. 11.30. Таким образом, с помощью подобных рассуждений можно прийти к выводу о существовании вихревых линий.

Рассмотрим теперь, что произойдет, если жидкость вытекает из отверстия в резервуар с покоящейся жидкостью. Если течение безвихревое, то мы имеем картину, представленную на фиг. 11.31. Около краев отверстия возникают очень большие скорости и развиваются большие ускорения. Течение обычных жидкостей, например воды, носит значительно более сложный характер. Для грубых оценок предположим, что отверстие имеет вид длинной узкой щели и что жидкость вытекает в виде струи, ширина которой в первый момент равна ширине отверстия, а скорость имеет такую же величину, как и в подводящей трубе. Тогда при выходе жидкости из отверстия возникает картина типа показанной на фиг. 11.28. Основываясь на тех же рассуждениях, как и раньше, мы можем ожидать появления вихревых линий, показанных на фиг. 11.30 или фиг. 11.32. Интегрируя по контуру, изображенному пунктирной линией, получаем

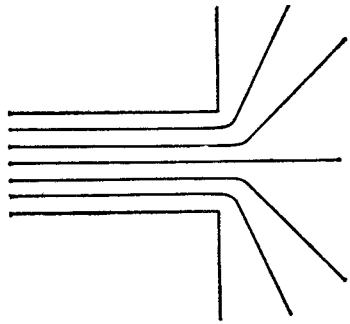
$$V_l=\oint \mathbf{V}\cdot d\mathbf{r}=n\left(\frac{2\pi\hbar}{m}\right),$$

где n—число вихревых линий на длине контура l. Число вих-

рей на единицу длины линии тока равно

$$\frac{V}{(2\pi\hbar/m)} = \frac{mV}{2\pi\hbar}. \tag{11.45}$$

С каждой вихревой линией связана определенная энергия.

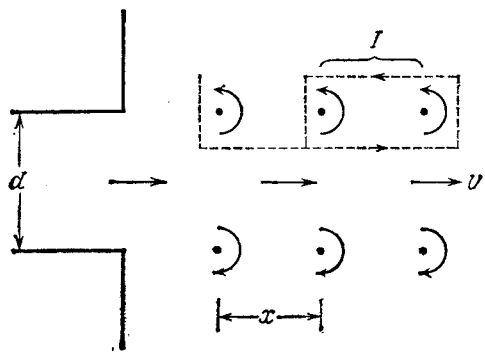


ФИГ. 11.31.
Безвихревой поток из отверстия.

Согласно (11.41), энергия, приходящаяся на единицу длины вихревой линии, может быть записана в виде

$$\sim \pi\rho \frac{\hbar^2}{m} \ln\left(\frac{d}{a}\right), \tag{11.46}$$

где ρ — плотность жидкого гелия, d — ширина струи на фиг. 11.32 и a — расстояние между атомами, равное примерно 4 Å, как



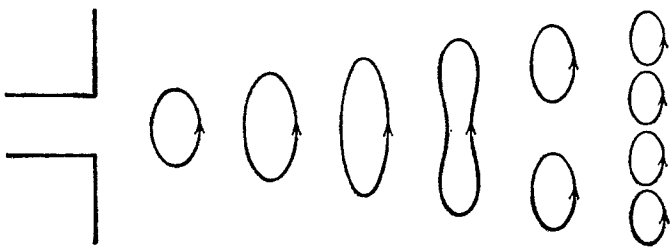
ФИГ. 11.32.
Вихревые линии в жидкости, вытекающей из отверстия.

было принято в конце § 7. Вихри должны двигаться со скоростью, равной $V/2$, т. е. со скоростью в месте расположения центра вихря. Таким образом, энергия, идущая на создание

вихрей в единицу времени на единицу длины щели, определяется произведением удвоенного числа вихрей (11.45), скорости их движения $V/2$ и энергии одного вихря (11.46) и оказывается равной

$$E_{\text{вихр}} = \frac{V^2 m}{2\pi\hbar} \pi\rho \frac{\hbar^2}{m} \ln\left(\frac{d}{a}\right). \tag{11.47}$$

Чтобы вихревые линии могли образовываться, кинетическая энергия струи на единицу длины щели должна быть больше,



ФИГ. 11.33.
Превращение вихревых линий в ротоны.

чем энергия (11.47). Отнесенная к единице длины щели кинетическая энергия потока, вытекающего из отверстия в единицу времени, равна

$$E_{\text{потока}} = m \frac{\rho V^2}{2} Vd. \tag{11.48}$$

Чтобы найти критическую скорость, приравняем энергии (11.47) и (11.48):

$$v_0 = \frac{\hbar}{dm} \ln\left(\frac{d}{a}\right). \tag{11.49}$$

При скорости потока, превышающей v_0, его энергия достаточна для образования вихрей. Если для грубой оценки положить $d = 10^{-5}$ см, так что $\ln(d/a) = 6$, то получим

$$v_0 = 100 \text{ см/с}. \tag{11.50}$$

Экспериментальное значение примерно равно 20 см/с.

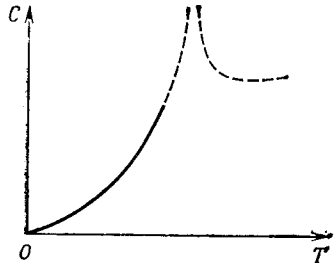
Расхождение этих величин показывает, что использованная нами модель является слишком простой.

Существует связь между вихревыми линиями и ротонами. Начав с вихревых линий, показанных на фиг. 11.32, мы можем проследить, как они постепенно преобразуются в ротоны (фиг. 11.33). Вихревое кольцо может разбиться на два кольца меньшего размера. При этом ротон можно рассматривать как маленькое вихревое кольцо, как это обсуждалось в § 5.

Имеются экспериментальные доказательства существования вихревых линий; см., например, работы [15—17].

§ 10
λ-переход в жидком гелии

Если нам известна функция $E(p)$, т. е. зависимость энергии возбуждений от импульса, то мы можем вычислить статистическую сумму и найти теплоемкость системы, предполагая, что возбуждения являются независимыми. Эти расчеты приводят к кривой зависимости теплоемкости от температуры, которая согласуется с экспериментальной кривой в части, показанной сплошной линией на фиг. 11.34.



ФИГ. 11.34.

Теплоемкость жидкого гелия.
На участке, изображенном сплошной линией, теория согласуется с экспериментом.

Однако этот подход не объясняет существование фазового перехода, показанного пунктирной линией на фиг. 11.34, поскольку в нем не учитывается взаимодействие между частицами.

Для области вблизи фазового перехода изучение спектра $E(p)$ мало что дает, и поэтому мы начнем обсуждение этой проблемы заново с помощью другого метода.

Используя метод интеграла по траекториям, приходим к уравнению

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\sum_{p} \int\limits_{\substack{x_i(0)=x_i \\ x_i(U)=px_i}} \mathcal{D}\mathbf{x}_1 \mathcal{D}\mathbf{x}_2 \ldots \mathcal{D}\mathbf{x}_N \, d\mathbf{x}_1 \ldots d\mathbf{x}_N \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int_0^U \left[\sum_i \frac{m\dot{x}_i^2}{2} + \sum_{i<j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)\right] du\right\}. \quad (11.51)$$

Как было показано в гл. 4, § 1, при достаточно высоких температурах учитываются только тождественные перестановки; при этом мы получаем приближенно классическую статистиче-

скую сумму гелия. В этом случае „достаточно высокие температуры" означают, что интеграл $(1/\hbar)\int_0^u (m\dot{x}^2/2)$ имеет большое значение для $x(0)$ — положения одного атома и $x(U)$ — положения другого атома. Если d — среднее межатомное расстояние, то величина $\dot{x}$ в среднем равна d/u и интеграл $(1/\hbar)\int_0^u (m\dot{x}^2/2)$ по порядку величины равен $mk_BTd^2/2\hbar^2$. При температуре $T \gg 2\,\mathrm{K}$

$$\exp\left(\frac{mk_BTd^2}{2\hbar^2}\right) \gg 1,$$

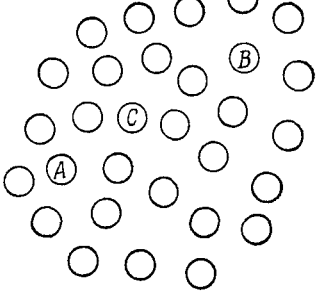
и перестановки не могут играть существенной роли в выражении (11.51). Для низких температур T (больших значений U) перестановки оказываются существенными. Более того, приближение, в котором функция $V[x_i(u) - x_j(u)]$ считается независимой от u для наиболее важных траекторий, справедливо лишь в том случае, когда величина U мала, так что координаты $x(u) \approx x(0)$ дают существенный вклад в интеграл по траектории. Для низких температур $x(u)$ может сильно меняться, существенно не увеличивая $\dot{x}^2(u)$, и поэтому $V(x_i - x_j)$ может изменяться вдоль траектории.

Чтобы описать λ-переход, мы должны разобраться в том, что происходит при низких температурах. Каждую траекторию в интеграле можно наглядно представить себе как движение определенной частицы жидкости из одной точки пространства в другую. При этом переменную u можно рассматривать как время, а $\mathbf{x}_i(u)$ — как координату i-й частицы в момент „времени" u. Если при этом перемещении частицы величина $\dot{x}_i(u)$ становится слишком большой или потенциал V принимает слишком большие значения, то данная траектория дает лишь малый вклад в интеграл. Потенциал $V[x_i(u) - x_j(u)]$ становится большим, если в момент „времени" u частицы i и j оказываются близко друг к другу. Конечно, мы не утверждаем, что $\mathbf{x}_i(u)$ действительно является координатой некоторого атома в реальный момент времени. Но такой способ описания позволяет эффективно использовать физические интуитивные представления.

Рассмотрим перестановку, в результате которой частица из положения A перемещается в положение B, в то время как частица из положения B перемещается в какое-то третье положение (фиг. 11.35). Рассмотрим вклад в интеграл $(1/\hbar)\sum\int (m\dot{x}^2/2)$, связанный с перемещением частицы A.

Когда частица A перемещается в положение B, она должна каким-то образом избежать пересечения с другими частицами,

например с частицей C. Чтобы попасть в положение B за время u, частица A должна двигаться достаточно быстро, преодолевая это расстояние. Скорость $\dot{x}$ частицы A велика и может значительно увеличиться, если частица A будет обходить частицу C, чтобы с ней не столкнуться. Поэтому может оказаться выгоднее, чтобы частица C выталкивалась в сторону с пути частицы A. Предположим теперь, что расстояние от A до B равно r и что на этом пути имеется n частиц, которые должны быть вытолкнуты в сторону. Число n по порядку равно r/d,



ФИГ. 11.35.

Перестановка, в результате которой одна частица перемещается из положения A в положение B, а другая частица — из положения B в какое-то третье положение.

где d — межатомное расстояние. Каждая частица, лежащая на траектории движения, должна переместиться на расстояние порядка d', чтобы не оказаться слишком близко к частице A. Частица A находится вблизи частицы C в течение времени порядка u/n, так что частица C в течение этого времени должна двигаться со скоростью $d'/(u/n)$; при этом вклад в интеграл $(1/\hbar)\int_0^u \sum_i (m\dot{x}_i^2/2)$ оказывается равным

$$\frac{m}{2\hbar}\left(\frac{d'}{u/n}\right)^2 \frac{u}{n} = \frac{md'^2 n}{2\hbar u}.$$

Следовательно, n частиц дадут вклад, равный

$$\frac{md'^2 n^2}{2\hbar u} = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{d'}{d}\right)^2 \frac{r^2}{\beta}.$$

Вклад от перемещения самой частицы A равен $mr^2/2\hbar^2\beta$. Следовательно, учет взаимодействия частиц сводится к замене множителя $\exp(-mr^2/2\hbar^2\beta)$ на $\exp(-\gamma mr^2/2\hbar^2\beta)$, где $\gamma = 1 + (d'/d)^2$.

В дальнейших расчетах мы будем полагать, что γ не зависит от r и β. Как показывают приведенные рассуждения, такое предположение не является слишком неразумным. Отметим, однако, что для перемещений порядка d не требуется больших перемещений других частиц, так что γ может быть меньше для

малых r. В том случае, когда скорость особенно велика, также может оказаться, что частице выгодней пройти через область относительно больших значений потенциала, чем вызвать быстрое перераспределение других частиц. Следовательно, величина γ опять может быть меньше. Однако мы не будем учитывать эти детали.

Удобно определить эффективную массу m' соотношением

$$m\gamma = m';$$

тогда вычисленный выше вклад может быть записан в виде $\exp(-m'r^2/2\hbar^2\beta)$. Таким образом, с точки зрения метода интегрирования по траекториям частица в жидкости ведет себя подобно частице идеального газа с массой m' [1].

Мы приходим к важному выводу, что взаимодействие между частицами носит скорее „кинетический", чем „потенциальный" характер. Кинетическое взаимодействие меняется как r^2/β, в то время как потенциальное—как $r\beta$ (это можно показать, оценивая вклад потенциала в интеграл за счет траекторий, которые проходят через области с большим значением потенциала).

Таким образом, статистическая сумма в случае низких температур принимает вид

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{N!}\sum_P \int \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{m'}{2\hbar^2\beta}\sum_i (\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i)^2\right) \times$$
$$\times \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N)\, d^3\mathbf{R}_1\, d^3\mathbf{R}_2 \ldots d^3\mathbf{R}_N. \qquad (11.52)$$

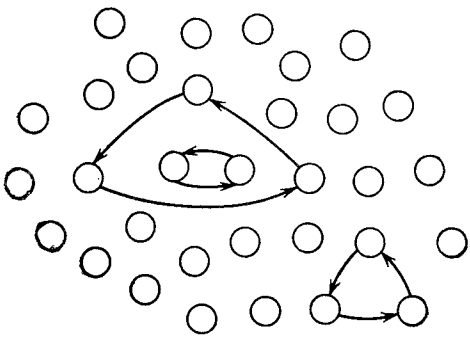
Последний множитель обусловлен вкладом потенциальной энергии начальной конфигурации. Вид множителя $(m'/2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}$ не вполне очевиден, так как недостаточно ясно, как изменение эффективной массы в интеграле по траектории меняет нормировку интеграла. Более точно было бы записать нормирующий множитель в виде $K_\beta(m'/2\pi\hbar^2\beta)^{3N/2}$. Для простоты мы не будем учитывать K_β. Множитель ρ, очевидно, мал для тех начальных конфигураций (совпадающих с конечными конфигурациями), в которых атомы перекрываются. Например, можно надеяться получить качественно правильные результаты, выбрав $\rho = 0$ в том случае, когда любые две частицы с координатами R оказываются на расстоянии, меньшем b (где $b \approx 2{,}6$ Å), и полагая $\rho = 1$ во всех остальных случаях.

Перестановки частиц можно наглядно представить в виде многоугольников со стрелками. Например, на фиг. 11.36 показано несколько циклов единичной длины (частицы, которые не переставляются); один цикл длиной 2 и два цикла длиной 3.

[1] Полученные выше результаты применимы только для бозе-частиц. Ферми-частицы ведут себя по-другому.

Таким образом, сумма перестановок $\sum_P$ в (11.52) сводится к сумме по всем возможным комбинациям многоугольников.

Покажем теперь, как оценить выражение (11.52) для температур, близких к температуре перехода[1]. При таких температурах многоугольники, у которых длина стороны превышает среднее межатомное расстояние d, дают малый вклад. Поэтому можно предположить, что длина сторон всех многоугольников, вклад которых существен, имеет величину порядка d.



ФИГ. 11.36.

Перестановки частиц. Изображен один цикл длиной 2 и два цикла длиной 3.

Для заданной конфигурации атомов $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \ldots, \mathbf{R}_N)$ ограничимся учетом только таких перестановок, для которых $\mathbf{R}_i$ и $P\mathbf{R}_i$ имеют близкие значения. При этом из-за наличия функции ρ вклад в интеграл (11.52) дает лишь такое распределение атомов в пространстве, которое близко к однородному. Рассмотрим сумму

$$\sum_P \exp\left[-\frac{m'}{2\hbar^2\beta}\sum_i (\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i)^2\right].$$

Значительные сдвиги координат атомов $\mathbf{R}_i$, при которых сохраняется однородное распределение, приводят в результате к перестановке всех атомов и поэтому оставляют без изменений записанную выше сумму, которая меняется лишь при небольших сдвигах координат $\mathbf{R}_i$. Влияние небольших сдвигов $\mathbf{R}_i$, которые не приводят к перестановке атомов, можно учесть, заменяя $\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i$ средним межатомным расстоянием d. Поэтому для всякого однородного распределения атомов мы можем заменить сумму

$$\sum_P \exp\left[-\frac{m'}{2\hbar^2\beta}\sum_i (\mathbf{R}_i - P\mathbf{R}_i)^2\right]$$

[1] Более подробное изложение см. в первой из работ [10].

следующей величиной:

$$\sum_p{}' \exp\left(-\frac{m'd^2n(p)}{2\hbar^2\beta}\right),$$

где $\sum_p{}'$ —сумма по всем перестановкам на жесткой решетке, для которых соответствующие многоугольники построены из линий, соединяющих ближайших соседей, и $n(p)$—полное число сторон в совокупности многоугольников, определенной перестановкой P. Мы можем теперь вынести эту сумму из-под интеграла в (11.52) и записать

$$e^{-\beta F} = \text{const} \cdot \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3N/2} \cdot \sum_p{}' e^{-m'd^2n(p)/2\hbar^2\beta}.$$

Вычисление суммы в этом выражении представляет определенную трудность. Поэтому опустим два первых множителя в правой части и введем величину $y = \exp(-m'd^2/2\hbar^2\beta)$. Тогда нам нужно будет вычислить

$$e^{-\beta F} = \sum_p{}' y^{n(p)}.$$

Таким образом, мы приходим к следующей проблеме. Имеется решетка, состоящая из точек; на этой решетке мы можем строить многоугольники, соединяя линиями ближайшие соседние точки. Каждой линии сопоставляется энергия $(m'd^2/2\hbar^2\beta)$. Необходимо вычислить свободную энергию такой системы. Положим число многоугольников с s сторонами равным n_s и обозначим число перестановок из n_s многоугольников с s сторонами через $C(n_1, n_2, \ldots)$. Тогда

$$e^{-\beta F} = \sum_{n_1, n_2, \ldots}{}' C(n_1, n_2, \ldots) y^{\left(\sum_{s=2}^{\infty} s n_s\right)}.$$

Вычисление этой суммы проводится при дополнительном ограничении, в которое входит полное число атомов:

$$\sum_{s=1}^{\infty} s n_s = N.$$

Это ограничение при вычислении суммы можно исключить с помощью обычного метода, в котором каждому атому приписывается весовой множитель τ, а число N считается переменным (в гл. 1 роль τ играл множитель $e^{\beta\mu}$). При этом вычисляется статисти-

ческая сумма

$$Q = e^{-\beta g} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} C(n_1, n_2, \ldots)\, y^{\left(\sum_{s=2}^{\infty} s n_s\right)} \tau^{\left(\sum_{s=2}^{\infty} s n_s\right)} \tau^{n_1} = \sum_N \tau^N e^{-\beta F_N}. \quad (11.53)$$

Отсюда можно найти среднее число частиц N, которое, как можно видеть, определяется выражением

$$\langle N \rangle = \tau \frac{d \ln Q}{d\tau} = -\tau\beta \frac{dg}{d\tau}. \quad (11.54)$$

Чтобы вычислить статистическую сумму (11.53), нам необходимо найти какой-то способ приближенного определения $C(n_1, n_2, \ldots)$. Запишем приближенное выражение для C:

$$C(n_1, n_2, \ldots) = \prod_s \frac{R_s^{n_s}}{n_s!},$$

где R_s есть число способов построения многоугольника с s вершинами на решетке из $\langle N \rangle$ точек (каждая сторона многоугольника соединяет ближайшие соседние точки). Это приближение основывается на следующих допущениях:

а) Число способов построения многоугольника с s сторонами приближенно не зависит от наличия уже построенных многоугольников. Возможная конкуренция между многоугольниками для данного числа атомов учитывается с помощью множителя τ.

б) Если допустить возможность перекрытия многоугольников, то это не приведет к большой ошибке в вычислениях.

в) Число n_s достаточно мало, так что для данного числа n_s случайно выбранных многоугольников с s сторонами вероятность того, что какие-либо многоугольники совпадут, мала.

При этих предположениях число способов, которыми можно выбрать n_s многоугольников со стороной s, приближенно равно $R_s^{n_s}/n_s!$. Учитывая допущение «а», полное число способов, которыми можно выбрать совокупности многоугольников из n_s многоугольников с s сторонами, равно

$$\prod_s \frac{R_s^{n_s}}{n_s!}.$$

Тогда уравнение (11.53) принимает вид

$$Q = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \tau^{n_1} \frac{R_1^{n_1}}{n_1!} \prod_{s=2}^{\infty} \frac{R_s^{n_s}}{n_s!} (y\tau)^{s n_s} = \sum_{n_1} \frac{(R_1\tau)^{n_1}}{n_1!} \prod_{s=2}^{\infty} \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{[R_s (y\tau)^s]^{n_s}}{n_s!} = \exp(R_1\tau) \exp\left[\sum_{s=0}^{\infty} R_s (y\tau)^s\right],$$

или

$$g = -k_B T\left[R_1\tau + \sum_{s=0}^{\infty} R_s (y\tau)^s\right]. \qquad (11.55а)$$

Параметр τ определяется из уравнения

$$\langle N\rangle = R_1\tau + \sum_{s=2}^{\infty} sR_s (y\tau)^s. \qquad (11.56а)$$

Теперь нам надо определить R_s. Если $s=1$, то нам надо определить R_1 — число способов выбора одной точки из полного числа $\langle N\rangle$, которое, очевидно, равно $R_1 = \langle N\rangle$. Поэтому будем писать N вместо $\langle N\rangle$. Чтобы определить R_s в общем случае, введем h_s — число многоугольников с s сторонами, которые можно построить, начиная с данного атома. Тогда число способов, которыми можно построить многоугольник с s вершинами, начиная с любого из N атомов, будет равно Nh_s, но при этом каждый многоугольник мы учтем s раз. Следовательно, находим $R_s = Nh_s/s$. Чтобы обойти трудности, возникающие при рассмотрении границ системы, будем для простоты предполагать, что система подчиняется периодическим граничным условиям. Например, будем считать, что двумерная система имеет топологию тора. Оценим теперь h_s для достаточно больших s; при этом будем считать температуру системы такой, что малые значения s не дают существенного вклада в суммы в (11.55а) и (11.56а). Предположим, что число ближайших соседей для каждой точки решетки равно l. Рассмотрим задачу о случайных блужданиях на решетке. Имеется l^s равновероятных случайных блужданий, которые начинаются с данного атома и состоят из s шагов. При вычислении h_s нас интересуют только те блуждания, которые заканчиваются в исходной точке. Относительное число блужданий, которые заканчиваются в исходной точке, обратно пропорционально объему пространства, в котором эти блуждания могли бы закончиться. Поскольку расстояние от исходной точки до конечной для типичного случайного блуждания по порядку величины равно $d\sqrt{s}$ (где d — длина каждого шага), то объем пространства, в котором оканчивается типичное блуждание, пропорционален $s^{3/2}$. Следовательно, величина h_s пропорциональна $l^s/s^{3/2}$ для больших s, где коэффициент пропорциональности не зависит от s. Таким образом, выражения (11.55а) и (11.56а) принимают вид

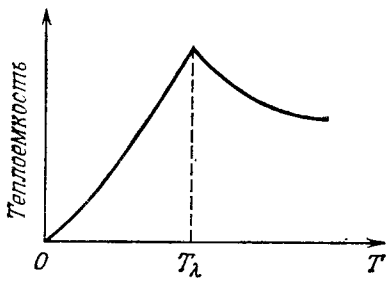
$$g = -Nk_B T\tau + c\sum_{s=2}^{\infty} \frac{(\tau y l)^s}{s^{3/2}}, \qquad (11.55б)$$

$$1 = \tau + c\sum_{s=2}^{\infty} \frac{(\tau y l)^s}{s^{3/2}}, \qquad (11.56б)$$

где c — коэффициент пропорциональности. Для очень больших s приведенная выше оценка величины h_s неправильна. Если одна цепочка блужданий может охватить объем, сравнимый с размерами всей системы, то $h_s = l^s/N$, где $(1/N)$ — вероятность того, что случайное блуждание окончится в исходной точке (или какой-либо другой выделенной точке). Следовательно, более реалистическая оценка для h_s должна иметь вид

$$h_s \approx \left(\frac{c}{s^{3/2}} + \frac{1}{N}\right) l^s.$$

Это выражение обнаруживает правильное поведение при промежуточных и больших s. В любом случае, однако, суммы в выражениях (11.55б) и (11.56б) сходятся при $\tau y l < 1$ и расходятся при $\tau y l > 1$. При достаточно высоких температурах значение y мало и сумма сходится. При этих температурах число многоугольников также не слишком велико, так что предположения «а», «б» и «в» представляются достаточно реалистическими. Поэтому можно ожидать, что наши результаты будут качественно правильными выше λ-точки. Выражения (11.55б) и (11.56б) напоминают результаты, полученные для бозе-газа (см. гл. 1, § 8), и приводят к увеличению теплоемкости с уменьшением температуры. Форма кривой зависимости теплоемкости от температуры в этом случае показана на фиг. 11.37.



ФИГ. 11.37.

Теплоемкость вблизи λ-точки.

Таким образом, приведенный расчет (который предполагается справедливым для $T > T_\lambda$) позволяет объяснить, почему теплоемкость C возрастает при приближении T к T_λ со стороны более высоких температур. Этот расчет не дает, однако, той особенности на кривой теплоемкости, которая показана на фиг. 11.34, что, по-видимому, объясняется использованием грубых приближений при переходе от формулы (11.52) к (11.55а). Другими словами, мы предполагаем, что более правильный учет распределения атомов гелия по объему с помощью функции ρ в (11.52) приведет к этой особенности на кривой теплоемкости. Кикучи и другие авторы [18,19] в своих работах показали, что

если провести более точные вычисления, начиная с формулы (11.52), то можно получить бесконечный рост теплоемкости.

Задача. Объяснить, чем приведенные выше вычисления с помощью многоугольников отличаются от вычислений, проведенных в гл. 5 для проблемы Онсагера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tisza L.*, Nature, **171**, 913 (1938).
2. *Tisza L.*, Journ. Phys. Rad. (8), **1**, 164, 350 (1940).
3. *Tisza L.*, Phys. Rev., **72**, 838 (1947).
4. *Ландау Л. Д.*, Journ. Phys. USSR, **5**, 71 (1941); ЖЭТФ, **11**, 592 (1941).
5. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Механика сплошных сред, М., 1954, гл. 16.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Статистическая физика, М., 1964, гл. VI, § 66, 67.
7. *Андроникошвили Е. Л.*, Journ. Phys. USSR, **10**, 201 (1946); ЖЭТФ, **18**, 424 (1948).
8. *Feynman R. P.*, Application of Quantum Mechanics to Liquid Helium, в книге Progress in Low Temperature Physics, Vol. 1, ed. C. J. Gorter, New York, 1955.
9. *Dingle R. B.*, Adv. in Phys., **1**, № 2, 111 (1952).
10. *Feynman R. P.*, Phys. Rev., **91**, 1291, 1301 (1953); **94**, 262 (1954).
11. *Feynman R. P., Cohen M.*, Phys. Rev., **102**, 1189 (1956).
12. *Халатников И. М.*, Введение в теорию сверхтекучести, М., 1965.
13. *Халатников И. М.*, Теория сверхтекучести, М., 1971.
14. *Onsager L.*, Nuovo Cimento, **6**, Suppl. 2, 246 (1949).
15. *Vinen W. F., Hall H. E.*, Proc. Roy. Soc., **238**, 204 (1956); **238**, 215 (1956).
16. *Hall H. E.*, Proc. Roy. Soc., **245**, 546 (1958).
17. *Vinen W. F.*, Nature, **181**, 1524 (1958).
18. *Kikuchi R.*, Phys. Rev., **96**, 563 (1954).
19. *Kikuchi R., Denman H. H., Schreiber C. L.*, Phys. Rev., **119**, 1823 (1960).
20.* *Боголюбов Н. Н.*, Journ. Phys. USSR, **9**, 23 (1947); Изв. АН СССР, Сер. физ. II, № 1, 77 (1947).
21.* *Боголюбов Н. Н.*, Препринт ОИЯИ Р-1395, Дубна, 1963; Избранные труды в трех томах, т. 3, Киев, 1971, стр. 244.
22.* *Cowley R. A., Woods A. D. B.*, Canad. Journ. Phys., **49**, 177 (1971).
23.* *Osheroff D. D., Gully W. J., Richardson R. C., Lee D. M.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 9201 (1972).
24.* *Avesalo T. A., Anufriyv Yu. D., Collow H. K., Lounasmaa O. W., Wennerström P.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 962 (1973).

Предметный указатель

Амплитуда рассеяния 246

Бозе-частицы 200, 238
Бозоны 196

Ветвь оптическая 252
Взаимодействие двух спиновых волн 249
— кулоновское 281
— между электроном и фононами 263
— спин-спиновое 225—228
— электрон-фотонное 217—219
Вихревые линии, существование 388—391
Возбуждения 319, 320
Волны звуковые 262, 279, 280
— спиновые 225—251
— — в решетке 230—235
— — квазиклассическая интерпретация 235, 236

Газ идеальный Бозе — Эйнштейна 40—44
— одномерный 136—140
— — с потенциалом exp $(-|x|)$ 140—145
— твердых сфер 130
— Ферми — Дирака 44—49
— электронный в металле 276—301
Гамильтониан возмущения 245, 246
— гармонического осциллятора 178
— для осцилляторов 250
— — решетки 255
— — свободных частиц 89
— — — электронов 255
— — спиновых волн 242, 250
— электрон-фононной системы 211—217
Гелий газообразный 122
— жидкий, λ-переход 392
— — свойства 356—358, 363
— фазовая диаграмма 356

Детерминант слэтеровский 198
Диаграммы кольцевые 298—301
— Фейнмана 220—224, 290—297
— — для комптоновского рассеяния 223
Дисперсионные кривые в кристалле 252
Дисперсия 111
Дифракция нейтронов 131
— рентгеновских лучей 131
Диэлектрическая проницаемость высокочастотная 254
— — зависимость от частоты 253
— — статическая 254
Длина волны Томаса — Ферми 285

Закон излучения Планка 19
— Рэлея — Джинса 19
— Стефана — Больцмана 19

Излучение абсолютно черного тела 17—20
— черенковское 258
Импульс Ферми 279, 291, 344
Интегралы по траекториям 94—100
— — — вариационный принцип 103—105
— — — вычисление с помощью теории возмущений 100—103
— — — для гармонического осциллятора 96

Квантование поля 187—192
Кластеры 127
Колебания в твердом теле 20—25
— нормальные (моды) 21—25
— плазменные 285—288
Конденсация 145—147
— Бозе — Эйнштейна 42, 238, 364
Коэффициенты вириальные 118—123, 249

Магнон (возбуждение спин-волновое) 237
Матрица плотности 50—58
— — введение с помощью интеграла по траекториям 87—94
— — в статистической механике 58—60
— — для бозе-частиц 73
— — — системы N частиц 73—78
— — — ферми-частиц 73
— — — чистого состояния 54
— — разложение в ряд по теории возмущений 79, 80
— рассеяния 249
Матрицы плотности частичные 78—80
— спиновые Паули 228
Метод Бома — Пайнса 290
— вариационный 290
— — формулировка 262—266
— множителей Лагранжа 262—266
— операторный 247, 248
Методы приближенные для двумерного случая 153—158
Модель Изинга 151
— Томаса — Ферми 285
— ферромагнетика 150, 151
Моды (см. Колебания нормальные)

Неравенство Коши — Шварца 84, 93

Оператор плотности электрического тока 219
— рождения магнона 247
— — фононов 215, 254
— — фотонов 218
— уничтожения магнона 247
— — фононов 215, 254
— — фотонов 218
Операторы рождения 175—224, 255
— спиновые Паули 228—230, 247
— уничтожения 175—224, 255
Осциллятор ангармонический 65
— гармонический 10
— линейный 16, 17, 62—64
Осцилляторы 96, 98, 249, 250

Переход порядок — беспорядок в одномерном случае 151—153
— фазовый 173, 174
— — природа 355—365
Плазма 286, 290
Плазменная частота 286, 289
Плазменные колебания 288, 290
Плотность заряда 254
Плотность состояний, зависимость от энергии 46
— электронная 285
Поверхность Ферми 280, 286, 287, 289, 310, 316, 318, 328, 332, 343
Поляризация 54, 55, 253
— фонона 254
Поляроны 252—275
— теория возмущений 255—262
Постоянная Больцмана 7, 13
— Эйлера — Маскерони 273
Потенциал запаздывающий 266
— Леннарда-Джонса 123
— межмолекулярного взаимодействия 121
— при наличии притяжения и отталкивания 146
— притягивающий, общий вид 68
— Слэтера 123
Преобразования Галилея 341
Приближение Бардина — Купера — Шриффера 339
— Дебая 27
— дипольное 234
— Кирквуда 136
— случайных фаз 288, 289
Принцип Паули 226
Проблема Онсагера 159—173, 401
Процесс двухэлектронный 308, 309
— изменяющий свойства фонона 308
— рождения фонона 258

Радиус Бора 277, 278
Разложение групповое Майера 124—130, 135
Распределение гауссовское 111
— Ферми 317
Рассеяние двух квазичастиц 239
— — спиновых волн 242—244, 249
— комптоновское 222—224
— рентгеновского излучения 131, 132
— спиновых волн, сопоставление с осциллятором 249—251
Решетка Изинга 173
Ротоны 361, 374, 378—381, 391
— спектр возбуждения 361

Сверхпроводимость 302—354
Сверхпроводник, основное состояние 312—318
— с током 331—335
Сверхтекучая жидкость, вращение 384—388
Сверхтекучее течение безвихревое 382—384
Сверхтекучесть 363—366, 370—372

Свободная энергия 13
Сечение рассеяния 49, 221, 245
Система N частиц классическая 115—147
Скорость групповая 237
— фазовая 237
Соотношения коммутационные 235, 248
Состояния спаренные 326—331
— спин-волновые, неортогональность 245, 246
Спектр возбуждения ротонов 361
— — фононов 361
Статистика Бозе — Эйнштейна 35, 115, 195, 363
— квантовая система многих частиц 34—38
— Ферми — Дирака 115, 195, 198, 297
Статистическая сумма 7—16, 98, 133, 137
— — классическая 93, 115
— — метод вычисления 168—174
Сфера Ферми 213, 280, 286, 317

Температура Дебая 28
— критическая для конденсации Бозе — Эйнштейна 42
— Кюри 149
— Ферми 45
Теорема вариационная, применение 105—114
— вириала 134
— Гиббса 12
— Стокса 386, 387
— топологическая 167, 168
Теория Бардина — Купера — Шриффера 307, 318, 326, 327, 335, 339
— Бете 156
— возмущений 245, 292, 298—301, 337
— — решение поляронной проблемы 255—262
— конденсации Бозе — Эйнштейна 363
— Ландау двухжидкостная 358—363
— нестационарная 15
— переходов порядок — беспорядок 148—174
— рассеяния 245
Теплоемкость гелия вблизи λ-точки 355, 400
— кристалла 25—30
— сверхпроводника 325
Термодинамический потенциал 303
Ток, зависимость от поля 335—339
— при конечной температуре 339—345
Точка перехода, метод нахождения 162, 163

Уравнение Борна — Грина 135, 136
— Ван-дер-Ваальса 122
— движения Гейзенберга 235, 288
— Пуассона 286
— Шредингера 231, 236, 345, 367
— Эйлера 96, 97

Фермионы 196
Ферми-система, основные состояния 209—211
Фононы 237, 256, 308, 310, 361, 372—378
— рождение 258
— спектр возбуждения 361
Формфактор для рассеяния нейтронов в жидкости 377
Фотоны 237
Функция Вигнера 71—73
— волновая 366—372
— — основного состояния 276—279
— парная, вычисление 281—283
— распределения двухчастичная 131
— — радиальная 130—133
— термодинамическая 133—134

Щель энергетическая 326—331

Электромагнитное поле свободное, плотность лагранжиана 217
Электроны сверхпроводящие, плотность 344, 345
Энергия внутренняя 133
— возмущения 309
— квазичастиц 241
— корреляционная 283, 284, 290—297
— кулоновского взаимодействия 283
— осциллятора 19
— потенциальная ангармонического осциллятора 66
— спиновой волны 237
— Ферми 45, 277, 278, 285, 342
— фонона 308
— электрона 252
— электростатическая потенциальная 286
Энтропия 13, 15, 38, 57, 323
Эффективная масса 275
— — полярона 275
Эффект Мейсснера 303—307
— Мёссбауэра 31—34
— фонтанирования 357
— черенковский 259

Оглавление

Предисловие редактора перевода 5

1

Введение в статистическую механику

§ 1. Статистическая сумма 7
§ 2. Линейные гармонические осцилляторы 16
§ 3. Излучение абсолютно черного тела 17
§ 4. Колебания в твердом теле 20
§ 5. Теплоемкость кристалла 25
§ 6. Эффект Мёссбауэра 31
§ 7. Квантовая статистика систем многих частиц 34
§ 8. Вычисление интегралов 39
§ 9. Идеальный газ Бозе — Эйнштейна 40
§ 10. Газ Ферми — Дирака 44
Литература 49

2

Матрицы плотности

§ 1. Введение 50
§ 2. Дополнительные свойства матрицы плотности 55
§ 3. Матрица плотности в статистической механике 58
§ 4. Матрица плотности для свободной частицы с одной степенью свободы 60
§ 5. Линейный гармонический осциллятор 62
§ 6. Ангармонический осциллятор 65
§ 7. Функция Вигнера 71
§ 8. Симметризованная матрица плотности для системы из N частиц . . 73
§ 9. Частичные матрицы плотности 78
§ 10. Разложение матрицы плотности в ряд теории возмущений 79
§ 11. Доказательство неравенства $F \leqslant F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0$ 81
Литература 86

3

Интегралы по траекториям

§ 1. Введение матрицы плотности с помощью интеграла по траекториям . 87
§ 2. Вычисление интегралов по траекториям 94
§ 3. Вычисление интегралов по траекториям с помощью теории возмущений 100
§ 4. Вариационный принцип для интеграла по траекториям 103
§ 5. Применение вариационной теоремы 105
Литература 114

4

Классические системы N частиц

§ 1. Введение 115
§ 2. Второй вириальный коэффициент 118
§ 3. Групповое разложение Майера 124
§ 4. Радиальная функция распределения 130
§ 5. Термодинамические функции 133
§ 6. Уравнение Борна — Грина для n_2 135
§ 7. Одномерный газ 136
§ 8. Одномерный газ с потенциалом вида $e^{-|x|}$ 140
§ 9. Краткое обсуждение конденсации 145
Литература 147

5

Теория переходов порядок — беспорядок

§ 1. Введение 148
§ 2. Переход порядок — беспорядок в одномерном случае 151
§ 3. Приближенные методы для двумерного случая 153
§ 4. Проблема Онсагера 159
§ 5. Различные замечания 172
Литература 174

6

Операторы рождения и уничтожения

§ 1. Простая математическая задача 175
§ 2. Гармонический осциллятор 178
§ 3. Ангармонический осциллятор 181
§ 4. Система гармонических осцилляторов 182
§ 5. Фононы 184
§ 6. Квантование поля 187
§ 7. Система тождественных частиц 192
§ 8. Гамильтониан и другие операторы 203
§ 9. Основное состояние для ферми-системы 209
§ 10. Гамильтониан электрон-фононной системы 211
§ 11. Электрон-фотонное взаимодействие 217
§ 12. Фейнмановские диаграммы 220
Литература 224

7

Спиновые волны

§ 1. Спин-спиновое взаимодействие 225
§ 2. Алгебра спиновых операторов Паули 228
§ 3. Спиновые волны в решетке 230
§ 4. Квазиклассическая интерпретация спиновых волн 235
§ 5. Две спиновые волны 236
§ 6. Две спиновые волны (точное решение) 238
§ 7. Рассеяние двух спиновых волн 242
§ 8. Неортогональность спин-волновых состояний 245
§ 9. Операторный метод 247
§ 10. Рассеяние спиновых волн — сопоставление с осциллятором 249
Литература 251

8

Проблема полярона

§ 1. Введение 252
§ 2. Решение поляронной проблемы по теории возмущений 255
§ 3. Формулировка вариационного метода решения 262
§ 4. Вариационное решение 266
§ 5. Эффективная масса 275
Литература 275

9

Электронный газ в металле

§ 1. Введение. Волновая функция основного состояния 276
§ 2. Звуковые волны 279
§ 3. Вычисление парной функции P (R) 281
§ 4. Корреляционная энергия 283
§ 5. Плазменные колебания 285
§ 6. Приближение случайных фаз 288
§ 7. Вариационный метод 290
§ 8. Корреляционная энергия и фейнмановские диаграммы 290
§ 9. Вклады членов высшего порядка теории возмущений 298
Литература 301

10

Сверхпроводимость

§ 1. Экспериментальные результаты и первые теории 302
§ 2. Выбор гамильтониана 307
§ 3. Полезная теорема 311
§ 4. Основное состояние сверхпроводника 312
§ 5. Основное состояние сверхпроводника (продолжение) 316
§ 6. Возбуждения 319
§ 7. Конечные температуры 320
§ 8. Проверка существования спаренных состояний и энергетической щели 326
§ 9. Сверхпроводник с током 331
§ 10. Зависимость тока от поля 335
§ 11. Ток при конечной температуре 339
§ 12. Другая точка зрения 345
Литература 354

11

Сверхтекучесть

§ 1. Введение. Природа фазового перехода 355
§ 2. Сверхтекучесть. Ранние теории 363
§ 3. Определение волновой функции из интуитивных соображений. Основное состояние 366
§ 4. Фононы и ротоны 372
§ 5. Ротоны 378
§ 6. Критическая скорость 381
§ 7. Безвихревое сверхтекучее течение 382
§ 8. Вращение сверхтекучей жидкости 384
§ 9. Соображения, подтверждающие существование вихревых линий . . 388
§ 10. λ-переход в жидком гелии 392
Литература 401
Предметный указатель 402

STATISTICAL MECHANICS

A SET OF LECTURES

R. P. Feynman

CALIFORNIA

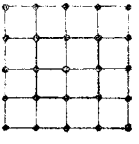
INSTITUTE OF TECHNOLOGY

W. A. Benjamin, Inc.
Advanced Book Program
Reading, Massachusetts
1972

р.фейнман

статистическая механика

КУРС ЛЕКЦИЙ



Перевод
с английского
Н. М. Плакиды и Ю. Г. Рудого

Под редакцией
проф. Д. Н. Зубарева

издательство «мир»
москва
1975