

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

НОВГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ ЯРОСЛАВА МУДРОГО

А. Ю. Захаров

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ФИЗИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.
СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА МОДЕЛЬНЫХ
СИСТЕМ

Монография

ВЕЛИКИЙ НОВГОРОД

2013

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор М.И. Бичурин

Захаров А.Ю.

З-38 Теоретические основы физического материаловедения. Статистическая термодинамика модельных систем: Монография / НовГУ им. Ярослава Мудрого. — Великий Новгород, 2013. — 172 с.

Работа содержит семь глав. Первая глава носит вводный характер. Вторая глава представляет собой краткое изложение принципов статистической термодинамики. Третья глава посвящена преимущественно теории функционалов — понятиям функционала, функциональной производной и функционального интеграла. Четвёртая глава содержит применения функциональных методов к классической статистической физики, включая точные представления статистической суммы через функциональные интегралы и фазовые переходы газ–жидкость. Пятая глава представляет собой обзор некоторых точно решённых решёточных моделей статистической физики. Шестая глава содержит краткое изложение принципов метода ренормгруппы. В седьмой главе содержится исследование феноменологических моделей решёточного типа применительно к многокомпонентным системам. В этой главе на основе обобщённой решёточной модели и общих принципов термодинамики необратимых процессов получены уравнения процессов перестройки конденсированных систем. Все вычисления выполнены предельно подробно, с полезными ссылками на дополнительную литературу, краткими историческими комментариями, анализом истории появления излагаемых идей и методов.

В работе содержится свыше 70 задач. Часть задач носит тренировочный характер, а остальные задачи намечают возможные пути дальнейшего развития теории.

Монография может быть полезна специалистам по статистической физике, физике конденсированного состояния вещества, физическому материаловедению и физической химии, а также студентам, аспирантам и преподавателям в перечисленных и смежных областях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП Министерства образования и науки РФ “Научные и педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг., ФЦП Министерства образования и науки РФ, раздел 2.1.2 — Фундаментальные исследования в технических науках (проект № 11324), Отделения химии и материаловедения РАН и РФФИ (проект № 11-02-92663-ННФ_а).

УДК 530.1+531 (075.8)

© А. Ю. Захаров, 2013

© НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2013

Оглавление

1	Введение	7
2	Введение в статистическую термодинамику	10
2.1	Ансамбли	11
2.2	Микроскопические и макроскопические состояния. Усреднение и эргодичность	11
2.3	Энтропия	14
2.4	Термодинамический предельный переход	14
2.5	Функции распределения	15
2.6	Вероятности макроскопических состояний	16
2.7	Температура	17
2.7.1	Знак температуры	18
2.8	Давление	19
2.9	Химический потенциал	20
2.10	Первое начало термодинамики	20
2.11	Термодинамические функции	21
2.11.1	Свободная энергия Гельмгольца	22
2.11.2	Энтальпия	23
2.11.3	Резюме	24
2.12	Канонический ансамбль	25
2.13	Усреднение в каноническом ансамбле	27
2.13.1	Свободная энергия Гельмгольца	27
2.14	Термодинамические функции в каноническом ансамбле	28
2.15	Большой канонический ансамбль	30
2.16	Исторические комментарии и ссылки на литературу	32
3	Исчисление функционалов	33
3.1	Введение	33
3.2	Понятие функционала	34

3.2.1	Функционал как функция бесконечного числа переменных	36
3.2.2	Функциональные степенные ряды	38
3.3	Функциональное дифференцирование	38
3.3.1	Линейные преобразования	42
3.3.2	Функциональное преобразование Лежандра	43
3.4	Функциональное интегрирование	43
3.4.1	Линейная замена переменных в функциональном интеграле	43
3.4.2	Гауссовы функциональные интегралы	44
3.5	Вариационный принцип	48
3.5.1	Уравнения Лагранжа в классической механике	48
3.5.2	Скалярные поля	49
3.5.3	Векторные поля	51
3.5.4	Резюме	52
4	Применение функциональных методов	53
4.1	Общие соотношения	53
4.1.1	Ещё раз об основных ансамблях статистической физики	53
4.1.2	Резюме	56
4.2	Функциональная формулировка статистической физики . . .	56
4.2.1	Функциональные производные по плотности числа частиц	57
4.2.2	Функциональные производные по внешнему полю . .	58
4.3	Факторизация в координатном пространстве	59
4.3.1	Сепарабельзация межатомных потенциалов	60
4.3.2	Исключение квазипотенциалов и полевая форма классической статистической механики	66
4.3.3	Большая статистическая сумма	69
4.3.4	Групповое разложение	71
4.3.5	Уравнение состояния	73
4.4	Факторизация в пространстве волновых векторов	77
4.4.1	Каким может быть и каким не может быть межатомный потенциал?	77
4.4.2	Коллективные координаты	78
4.4.3	Представление статистической суммы через функциональный интеграл	80

4.4.4	Эргодическое приближение	82
4.4.5	Асимптотика интеграла (4.135)	87
4.4.6	Уравнение состояния и фазовый переход газ–жидкость	89
4.5	Исторические комментарии и ссылки на литературу	90
5	Точно решённые решёточные модели	94
5.1	Введение	94
5.2	Одномерная модель Изинга	97
5.2.1	Постановка проблемы	97
5.2.2	Одномерная открытая изинговская цепочка при отсутствии внешнего поля	99
5.2.3	Одномерная замкнутая изинговская цепочка во внешнем поле	100
5.2.4	Корреляционные функции в модели Изинга	103
5.3	Одномерная классическая модель Гайзенберга	105
5.4	Потенциал бесконечного радиуса действия	109
5.4.1	Свободная энергия и параметр порядка	112
5.4.2	Как выглядит разложение свободной энергии в окрестности T_c для модели с бесконечным радиусом взаимодействий?	114
5.4.3	Спонтанная намагниченность	114
5.4.4	Резюме	115
5.5	Гауссова модель	116
5.5.1	Вычисление детерминанта матрицы \mathbf{Q}	118
5.5.2	Одномерный случай	119
5.5.3	d -мерный случай	121
5.5.4	Обращение матрицы \mathbf{Q}	122
5.5.5	Термодинамика гауссовой модели в окрестности критической точки	123
5.6	Сферическая модель Берлина-Каца	126
5.6.1	Статистическая сумма сферической модели	127
5.6.2	Уравнение состояния	131
5.6.3	Упрощение уравнения состояния	132
5.6.4	Резюме	134
6	Метод ренормгруппы: принципы и простейшие применения	135
6.1	РГ исследование одномерной модели Изинга	135

6.2	РГ анализ двумерной модели Изинга	137
6.3	Резюме	142
7	Феноменологические решёточные модели	143
7.1	Решёточная модель раствора	143
7.1.1	Приближение среднего поля	145
7.1.2	Ветвление решений	147
7.2	Обобщённая решёточная модель	151
7.2.1	Переход к теории Гинзбурга-Ландау и Кана-Хильярда	153
7.2.2	Гетерогенные состояния в бинарном растворе	155
7.2.3	Составы сосуществующих фаз	156
7.3	Описание процессов перестройки в конденсированных систе- мах на основе обобщённой решёточной модели	157
7.4	Резюме	160

Глава 1

Введение

Основная проблема теоретического материаловедения заключается в прогнозировании термодинамических и кинетических свойств многокомпонентных конденсированных систем. В идеале, эту проблему следует решать, исходя из микроскопического гамильтониана системы ядер и электронов, взаимодействующих между собой и с внешними полями. Точное решение подобных задач в настоящее время не представляется возможным. Существующие приближённые методы имеют весьма ограниченную область применимости и к тому же не существует априорных оценок точности этих методов.

Существует несколько путей преодоления указанных трудностей.

- Статистическая термодинамика систем, состоящих из сравнительно устойчивых нейтральных образований (молекул, ионов, ассоциатов и т.д.). Это направление основано на представлении системы как совокупности нейтральных или заряженных частиц, взаимодействующих между собой через некоторые (в общем случае — многочастичные) потенциалы. Эти потенциалы возникают в результате усреднения по быстрым (электронным) степеням свободы системы и характеризуются интенсивным отталкиванием на малых расстояниях и слабым притяжением на больших расстояниях. Дальнодействующие части взаимодействий, как правило, учитываются в различных вариантах теории среднего поля с возможными поправками, а короткодействующие части — с помощью различных вариантов ограничений на распределение молекул в пространстве (в простейшем случае — это распределение молекул по узлам некоторой решётки). Межмолекулярные потенциалы обычно не вычисляются, а выбираются либо из каких-либо физических соображений, либо из соображений доступности для вычислений. По-

мимо этого, существуют дополнительные ограничения на потенциалы, связанные с требованием существования термодинамического предела.

- Выбор феноменологических выражений для термодинамических функций систем с учётом специфики исследуемых систем. Это направление особенно хорошо разработано применительно к молекулярным растворам. Существует довольно много моделей таких растворов; эти модели различаются выбором формы поправок к теории идеальных растворов. Основная трудность в использовании этих моделей заключается в том, что остаётся неизвестной связь между параметрами соответствующих моделей и характеристиками межмолекулярных потенциалов, что существенно ограничивает возможности прогнозирования термодинамических свойств систем.
- Разработка и исследование моделей конденсированных систем, в которых учитывается только часть степеней свободы (к примеру, подсистема свободных электронов в металлах и сплавах, электроны и дырки в полупроводниках, колебания решётки и т.д.). Здесь отправной точкой служит понятие элементарных возбуждений (квазичастиц) — вначале свободных квазичастиц с последующим “включением” взаимодействий между ними. С этой точки зрения конденсированная система представляет собой сосуд, содержащий набор элементарных возбуждений (электроны, фононы, магноны, плазмоны и пр.), характеризуемых определёнными законами дисперсии. При этом часто не удаётся обеспечить адекватное описание систем в рамках идеального газа квазичастиц, что вынуждает включать в рассмотрение взаимодействия между квазичастицами, что в свою очередь приводит к появлению новых квазичастиц (куперовские пары, поляритоны и др.).
- Поиск точно решаемых моделей статистической физики. Точные решаемые модели, помимо чисто теоретического интереса, полезны ещё и для проверки адекватности приближённых методов.
- Получение строгих (с математической точки зрения) результатов относительно условия существования (или отсутствия) фазовых переходов, дальнего и/или ближнего порядка в некоторых классах моделей, ограниченности снизу спектра систем зарядов (ядер и электронов) в квантовой статистике, разработка математического аппарата для описания бесконечночастичных систем, установление условий эквивалент-

ности (или неэквивалентности) разных подходов (например, подходы Дж.Гиббса и Н.Н. Боголюбова) или ансамблей статистической механики.

- В связи с потребностями химической промышленности и энергетики выполнены обширные экспериментальные исследования термодинамических свойств многих чистых веществ и их смесей (углеводороды и кислородсодержащие органические вещества, вода, атмосферные и инертные газы, фреоны и т.д.). Результаты этих исследований сведены в многочисленных теплофизических справочниках. Для практических расчётов широко используются также разнообразные эмпирические формулы, параметры которых подобраны на основе экспериментальных данных.

Цель настоящей работы состоит в достаточно подробном изложении существующих в настоящее время конструктивных методов в теории конденсированного состояния с основным упором на те методы, которые пока ещё недостаточно подробно освещены в монографической литературе.

Глава 2

Введение в статистическую термодинамику

Статистическая термодинамика (синонимы: равновесная статистическая физика, равновесная статистическая механика) имеет основной целью выразить термодинамические свойства вещества через характеристики частиц, образующих эти вещества — молекул и их взаимодействий или, в пока недостижимом идеале, атомных ядер, электронов и их взаимодействий.

Предвестницей статистической термодинамики явилась *феноменологическая термодинамика*, которая не использовала никаких представлений и гипотез о строении вещества. Феноменологическая термодинамика систематизирует и обобщает экспериментальные факты (такие как закон сохранения энергии, закон возрастания энтропии и др.), не давая им какого-либо рационального объяснения. Кроме того, феноменологическая термодинамика в принципе не даёт возможности вычислить свойства реальных веществ, т.е. выразить их через свойства составляющих вещество частиц и их взаимодействий.

С точки зрения классической механики эволюция многочастичной системы однозначно определяется уравнениями движения плюс начальными условиями. Однако ни вид взаимодействий, ни начальные условия для всех частиц (числом порядка $10^{20} \div 10^{25}$!) неизвестны. В квантовой механике ситуация с одной стороны несколько улучшается (известен закон взаимодействий электронов и ядер), но решать уравнение Шрёдингера (даже с известными взаимодействиями) несколько не проще, чем классические уравнения движения. Вероятно, единственным небезнадёжным методом анализа столь многочастичных систем может быть статистический метод. (Заметим, кстати, что статистический метод оказывается весьма эффективным и в применении к системам, состоящим не из столь колоссального числа

частиц — к атомным ядрам. В связи с этим следует отметить выдающиеся работы Ф. Дайсона [66]). *

2.1 Ансамбли

В классическом приближении состояние многочастичной системы определяется координатами и импульсами всех частиц, т.е. положением изображающей точки в фазовом пространстве, имеющем $6N$ измерений (N — число частиц в системе; предполагается, что частицы являются точечными и в простейшем случае не имеют никаких внутренних степеней свободы).

По ансамблем в статистической термодинамике понимается совокупность из большого (в идеале — бесконечно большого) числа идентичных систем. Наиболее часто используются три типа ансамблей:

- Микроканонический — система, полностью изолированная от внешнего мира; энергия, число частиц и объём системы фиксированы;
- Канонический — система с фиксированным числом частиц, находящаяся в тепловом равновесии с окружающим миром. Единственной характеристикой внешнего мира является температура;
- Большой канонический ансамбль, способный обмениваться с миром как энергией, так и частицами; внешний мир задаёт температуру системы и химический потенциал компонентов.

Каждой системе ансамбля ставится в соответствие точка фазового пространства, а эволюция ансамбля во времени определяет поток в фазовом пространстве.

В статистической механике нас интересуют не отдельные траектории в фазовом пространстве, а потоки, распределения, средние величины, отклонения от средних и т.п.

2.2 Микроскопические и макроскопические состояния. Усреднение и эргодичность

Микроскопическое состояние системы, состоящей из N частиц, определяется перечнем обобщённых координат \mathbf{q}_s и импульсов \mathbf{p}_s всех частиц ($s = 1 \div N$), т.е. точкой в фазовом пространстве $6N$ измерений.

*Имеется частичный перевод на русский язык [16].

Заметим, что существуют модели, для которых фазовое пространство не является непрерывным пространством — для решёточных моделей типа модели Изинга фазовое пространство имеет дискретную структуру. Положим, что атомы могут располагаться не в любых точках пространства, а исключительно в узлах некоторой решётки, причём каждый из атомов может находиться в каком-либо из двух допустимых состояний (спин вверх $+1$ или вниз -1). Если общее число узлов равно N , то состояние системы описывается последовательностью из N символов, равных ± 1 . В N -мерном пространстве каждому из этих состояний соответствует вершина N -мерного куба, общее число состояний равно 2^N , а изменению состояний соответствует не непрерывная траектория, а скачки из одной вершины N -мерного куба в другую.

Нам недоступно установить, какое именно из возможных микроскопических состояний системы реализуется в “данный момент” времени. Всё, что мы можем знать о системе, это ее *макроскопическое состояние*, определяемое температурой, давлением, намагниченностью, энергией и ещё небольшим числом *макроскопических* параметров. Если для каких-либо двух систем эти комплекты макроскопических параметров совпадают, то системы находятся в одном и том *макроскопическом* состоянии. Таким образом, каждому из макросостояний соответствует колоссальное число микросостояний.

Если система находится в термодинамическом равновесии, то её *макроскопическое* состояние не изменяется в то время, как смену микросостояний остановить нельзя. Поэтому термодинамические функции системы могут зависеть не от отдельных микросостояний, а только от совокупности всех возможных микросостояний, т.е. быть некоторой *интегральной* величиной от всех допустимых микросостояний. Для микроканонического ансамбля допустимые состояния выделяются из общего комплекса всех состояний условиями типа законов сохранения (энергии, импульса и др.).

Мыслимы два метода нахождения средних значений какой-либо функции $f(p, q)$ от координат и импульсов q, p .

1. Усреднение по времени:

$$\langle f(p, q) \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(p(t), q(t)) dt \quad (2.1)$$

где $p(t), q(t)$ — фазовая траектория какой-либо одной из систем, об-

разующих ансамбль.

2. Усреднение по совокупности всех систем, образующих ансамбль, выполненное в какой-либо момент времени:

$$\langle f(p, q) \rangle_E = \frac{1}{\Omega} \int_{(H(p,q)=E)} f(p, q) dpdq, \quad (2.2)$$

где $H(p, q)$ — гамильтониан системы, E — её энергия,

$$\Omega = \int_{(H(p,q)=E)} dpdq. \quad (2.3)$$

Заметим, что оба эти метода усреднения дают требуемую *интегральную* величину.

Гиббс постулировал *принцип равной вероятности*: в микроканоническом ансамбле все состояния на поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве $H(p, q) = E$ равновероятны (т.е. имеют одинаковый вес). Отметим, что никаких доказательных свидетельств в пользу (как, впрочем, и против) этой гипотезы нет.

Эргодическая гипотеза утверждает равенство средних по времени и по конфигурациям

$$\langle f(p, q) \rangle_t = \langle f(p, q) \rangle_E. \quad (2.4)$$

В нашем реальном непостоянном Мире мы не располагаем бесконечным временем, поэтому естественно возникает вопрос о том, насколько большим должно быть время T , чтобы равенство временных и конфигурационных средних имело шансы на успех. Понятно, что время T должно быть значительно больше максимального из времён релаксации в системе. Характерные времена релаксации для обычных жидкостей составляют доли секунд, для твёрдых растворов и стёкол — десятки и сотни лет.

Таким образом, шансы на эргодичность могут иметь газы и жидкости, но реальные твёрдые тела, аморфные системы, твёрдые растворы, полимеры, как правило, являются существенно неравновесными на привычных масштабах времён, а потому они неэргодичны. Более того, многие полезные свойства конденсированных систем обусловлены именно их неравновесностью и, соответственно, неэргодичностью.

Следует отметить, что в последние десятилетия неэргодические системы (к примеру, спиновые стёкла) исследуются со всё возрастающей интенсивностью.

2.3 Энтропия

Каждая система ансамбля представлена точкой в фазовом пространстве. Суммарное число состояний W для систем с дискретным фазовым пространством находится элементарно — это просто число точек в фазовом пространстве (для модели Изинга это число равно 2^N).

Для непрерывного фазового пространства вместо числа состояний следует ввести доступный объём фазового пространства $\Delta\Gamma$ с некоторым коэффициентом пропорциональности:

$$W = C \Delta\Gamma, \quad (2.5)$$

причём в рамках классической статистики коэффициент пропорциональности найден быть не может. Квантовая статистика даёт

$$C = \frac{1}{h^{3N}}, \quad (2.6)$$

h — постоянная Планка.

Определим энтропию с помощью соотношения

$$S = \kappa \ln W, \quad (2.7)$$

($\kappa = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана; в дальнейшем мы будем использовать энергетическую систему единиц, в которой постоянная Больцмана равна 1). Заметим, что энтропия зависит от следующих *естественных переменных*: энергии системы E , объёма системы V и числа частиц N :

$$S = S(E, V, N). \quad (2.8)$$

2.4 Термодинамический предельный переход

Мы будем иметь дело исключительно с макроскопическими системами, для которых число частиц $N \gg 1$. В связи с этим будем полагать $N \rightarrow \infty$, объём $V \rightarrow \infty$, $n = N/V = \text{const}$. Этот предельный переход называется *термодинамическим пределом* (T-limit).

Все термодинамические переменные бывают двух типов — интенсивные и экстенсивные.

Переменная A называется *интенсивной* переменной, если

$$\lim_{\text{T-limit}} A = \text{const} \quad (2.9)$$

(примеры — температура, давление, плотность и др.).

Переменная A называется *экстенсивной*, если

$$\lim_{T\text{-limit}} A = \infty, \quad \lim_{T\text{-limit}} \frac{A}{V} = \text{const} \quad (2.10)$$

(примеры — число частиц, объём, энергия и др.).

Заметим, что полное число состояний системы, состоящей из двух невзаимодействующих подсистем, равно произведению чисел состояний подсистем

$$W = W_1 \cdot W_2, \quad (2.11)$$

поэтому

$$S = S_1 + S_2. \quad (2.12)$$

Таким образом, в термодинамическом пределе энтропия системы равна сумме энтропий *невзаимодействующих* подсистем, поэтому энтропия является экстенсивной переменной.

Конечно, в общем случае реальная система может быть разбита на подсистемы, но эти подсистемы *взаимодействуют* между собой. Взаимодействие между подсистемами, строго говоря, нарушает свойство аддитивности энтропии. При определённых условиях, связанных с характером взаимодействий между подсистемами, неаддитивностью энтропии можно пренебречь, так же как и граничными эффектами между подсистемами.

2.5 Функции распределения

Обозначим через $\rho(p, q)$ плотность вероятности обнаружения данного микроскопического состояния p, q в ансамбле. Тогда среднее по ансамблю от функции $f(p, q)$ определяется выражением

$$\langle f(p, q) \rangle_E = \int \rho(p, q) f(p, q) dpdq. \quad (2.13)$$

Функция $\rho(p, q)$ называется *функцией распределения* и нормирована на единицу:

$$\int \rho(p, q) dpdq = 1. \quad (2.14)$$

Явный вид функции распределения зависит от типа ансамбля. В частности, для микроканонического ансамбля она имеет вид

$$\rho(p, q) = C \cdot \delta(E - H(p, q)), \quad (2.15)$$

C — нормировочная константа.

2.6 Вероятности макроскопических состояний

Рассмотрим два макроскопических состояния A и B системы и положим, что энтропия одного из них больше энтропии второго: $S(A) > S(B)$. Все микроскопические состояния имеют одинаковый вес, а вероятности $P(A)$ и $P(B)$ макроскопических состояний A и B пропорциональны числу микроскопических состояний, соответствующих A и B . Поэтому

$$\frac{P(B)}{P(A)} = \exp[S(B) - S(A)] = \exp[S(B) - S(A)] < 1, \quad (2.16)$$

т.е. состояние с бóльшей энтропией имеет бóльшую вероятность. А поскольку обе энтропии $P(A)$ и $P(A)$ пропорциональны объёму системы, то в термодинамическом пределе имеем

$$\lim_{T\text{-limit}} \left[\frac{P(B)}{P(A)} \right] = (\exp[s(B) - s(A)])^V = 0 \quad (2.17)$$

($s(A)$ и $s(B)$ — энтропии, отнесённые к единице объёма), т.е. в термодинамическом пределе реализуется только состояния с *максимальной энтропией*. Таким образом, равновесная замкнутая система имеет максимальную энтропию $S = S_{\max}$, а неравновесные состояния имеют меньшую энтропию $S < S_{\max}$.

Следствия:

- в замкнутой системе энтропия не убывает (Клаузиус, Больцман);
- для обратимых процессов энтропия постоянна $S = \text{const}$;
- для необратимых процессов энтропия возрастает, т.е. $S \uparrow$.

Парадокс обратимости

Постановка вопроса. Уравнения механики инвариантны относительно замены $t \rightarrow -t$ (поскольку являются дифференциальными уравнениями второго порядка). Как в принципе может появиться необратимость в статистической механике, т.е. в механике систем с большим числом степеней свободы, если все *молекулярные* движения обратимы?

Варианты ответов.

- Энтропия не является свойством *только лишь* быстро проносящегося микроскопического состояния, — она является свойством *ансамбля*,

совокупности всех состояний системы, некоторой *интегральной* характеристикой системы. Необратимость имеет место только на *макроскопических* масштабах.

- Подумать об устойчивости фазовых траекторий по отношению к вариациям начальных условий.

2.7 Температура

Пусть изолированная от внешнего мира *равновесная* система состоит из двух подсистем, которые могут обмениваться между собой только энергией; полная энтропия S и энергия E системы равна сумме энтропий и энергий подсистем соответственно:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2), \quad E = E_1 + E_2 = \text{const.} \quad (2.18)$$

Рассмотрим изменение dS энтропии всей системы, обусловленное передачей бесконечно малой порции энергии от одной подсистемы к другой (при фиксированных объёмах и числах частиц в подсистемах):

$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \right] dE_1 \end{aligned} \quad (2.19)$$

(здесь учтено, что $dE_1 + dE_2 = 0$). Поскольку в равновесии энтропия максимальна, то $dS = 0$, откуда немедленно следует, что

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right). \quad (2.20)$$

Отсюда следует, что равенство величин $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)$ обеих подсистем является условием равновесия по отношению к обмену энергией. В связи с этим целесообразно ввести следующее определение температуры.

Определение. Температурой (в энергетических единицах, т.е., постоянная Больцмана $k=1$) T называется величина, обратная производной энтропии по энергии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad (2.21)$$

(частная производная по E берётся при фиксированных числе частиц N и объёме системы V). Таким образом, равенство температур подсистем является условием их равновесия по отношению к обмену энергией (тепловое равновесие).

Утверждение. Если температуры T_1 и T_2 двух подсистем неодинаковы, то в процессе достижения равновесия энергия передаётся от подсистемы с более высокой температурой к подсистеме с более низкой температурой (т.е., при $T_1 < T_2$ величина dE_1 положительна, а величина dE_2 — отрицательна).

Действительно, при переходе от неравновесного состояния к равновесному изменение энтропии положительно:

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) \right] dE_1 = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dE_1 > 0, \quad (2.22)$$

отсюда следует, что при $T_1 < T_2$ величина $dE_1 > 0$, что и требовалось. Это рассуждение вполне согласуется с интуитивным представлением о температуре и даёт необходимую мотивацию определения температуры соотношением (2.21).

2.7.1 Знак температуры

До сих пор мы рассматривали *неподвижные* системы. Что изменится, если система движется со скоростью \mathbf{v} ? Заметим вначале, что энтропия зависит только от *внутренней* энергии:

$$E_{\text{int}} = E - \frac{mv^2}{2}, \quad S = S(E_{\text{int}}). \quad (2.23)$$

Мысленно разделим систему на две части, которые удаляются друг от друга с некоторой скоростью. Тогда при фиксированной полной энергии внутренняя энергия будет уменьшаться. Если при этом температура всей системы отрицательна, то разделение системы на удаляющиеся друг от друга подсистемы приведёт к росту энтропии. Это означает, что в процессе достижения равновесия система, имеющая отрицательную температуру $T < 0$, может увеличивать энтропию, разваливаясь на удаляющиеся друг от друга дробящиеся фрагменты. Равновесная система с отрицательной температурой, таким образом, рассыпается на части и существовать не может. Поэтому температура равновесной системы неотрицательна.

Здесь следует подчеркнуть, что вывод о неотрицательности температуры справедлив только для системы, находящейся в *полном* равновесии. Для систем, находящихся в *неполном* равновесии, температура может быть отрицательной для некоторых степеней свободы.

2.8 Давление

Рассмотрим изолированную *равновесную* систему, состоящую из двух подсистем, которые могут “обмениваться” (к примеру, благодаря подвижному поршню) между собой только объёмом; полная энтропия S и объём V системы равна сумме энтропий и объёмов подсистем соответственно:

$$S(V) = S_1(V_1) + S_2(V_2), \quad V = V_1 + V_2 = \text{const}. \quad (2.24)$$

Рассмотрим изменение dS энтропии всей системы, обусловленное передачей бесконечно малой порции объёма от одной подсистемы к другой (при фиксированных энергиях и числах частиц в подсистемах):

$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \right] dV_1. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Из экстремальности энтропии в состоянии равновесия следует

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right), \quad (2.26)$$

т.е., величина $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)$ является параметром, определяющим механическое равновесие между подсистемами.

Определение. Давлением P называется величина, задаваемая соотношением

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (2.27)$$

(дифференцирование осуществляется при фиксированных энергии и числе частиц).

Утверждение. Если давления P_1 и P_2 двух подсистем неодинаковы, то в процессе достижения равновесия подвижный поршень движется от подсистемы с более высоким давлением к подсистеме с более низким давлением (т.е., при $P_1 < P_2$ величина dV_1 положительна, а величина dV_2 — отрицательна).

2.9 Химический потенциал

Пусть изолированная равновесная система состоит из двух подсистем, которые могут обмениваться между собой только частицами; полная энтропия S и полное число частиц N системы равна сумме энтропий и сумме чисел частиц подсистем соответственно:

$$S(N) = S_1(N_1) + S_2(N_2), \quad N = N_1 + N_2 = \text{const}. \quad (2.28)$$

Рассмотрим изменение dS энтропии всей системы, обусловленное передачей dN частиц от одной подсистемы к другой (при фиксированных энергиях и объёмах обеих подсистем):

$$\begin{aligned} dS = dS_1 + dS_2 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right) dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right) - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) \right] dN_1. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Из экстремальности энтропии в состоянии равновесия следует

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right), \quad (2.30)$$

т.е., величина $\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)$ является параметром, определяющим равновесие по отношению к обмену частицами между подсистемами (химическое равновесие).

Определение. Химическим потенциалом μ называется величина, задаваемая соотношением

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (2.31)$$

Утверждение. Если химические потенциалы μ_1 и μ_2 частиц в двух подсистемах неодинаковы, то в процессе достижения равновесия частицы перемещаются из подсистемы с более высоким химическим потенциалом в подсистему с более низким химическим потенциалом (т.е., при $\mu_1 < \mu_2$ величина dN_1 положительна, а величина dN_2 — отрицательна).

2.10 Первое начало термодинамики

Выпишем теперь выражение для полного дифференциала энтропии равновесной системы, связанного с бесконечно малыми изменениями соответ-

ствующих естественных переменных (энергии dE , объёма dV и числа частиц dN), учитывая определения (2.21), (2.27), (2.31):

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (2.32)$$

Найдём отсюда dE :

$$dE = T dS - P dV + \mu dN. \quad (2.33)$$

Из этого соотношения следует два заключения:

- Естественными переменными, от которых зависит энергия равновесной системы E , являются энтропия S , объём V и число частиц N . Производные энергии по своим естественным переменным S , V и N дают температуру, давление и химический потенциал соответственно:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = T; \\ \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = -P; \\ \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,S} = \mu; \end{array} \right. \quad (2.34)$$

- Энергию системы можно изменить тремя способами: совершив работу $\delta A = -PdV$, изменив количество частиц в системе μdN или передав системе некоторое количество теплоты $\delta Q = TdS$.

Соотношения (2.32) или (2.33) составляют *первое начало (закон) термодинамики*, представляющий собой одну из форм представления закона сохранения энергии. Заметим, однако, что как правило при этом слагаемое μdN опускается, имея в виду системы, не обменивающиеся материей с внешним миром.

2.11 Термодинамические функции в микроканоническом ансамбле

Согласно (2.33), в термодинамике энергия системы зависит от своих естественных переменных энтропии S , объёма V и числа частиц N . Эти переменные не всегда удобны. Часто бывает более целесообразным иметь дело с

иными тройками “естественных” переменных, к примеру, P, T, N (давление, температура и число частиц) или V, T, μ (объём, температура и химический потенциал). В этих случаях приходится вводить иные функции, называемые *термодинамическими потенциалами* и получаемые из энергии системы с помощью соответствующих *преобразований Лежандра*.[†]

2.11.1 Свободная энергия Гельмгольца

Добавим и вычтем в правой части (2.33) слагаемое $S dT$ и перебросим в левую часть полный дифференциал величины $T S$; в результате получим:

$$d(E - T S) = -S dT - P dV + \mu dN. \quad (2.35)$$

Функция $F = E - T S = E - S \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}$, возникающая в левой части этого соотношения, называется *свободной энергией Гельмгольца* и зависит от естественных переменных температуры T , объёма системы V и числа частиц N . С помощью дифференцирования F по T, V, N могут быть найдены энтропия, давление и химический потенциал:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S; \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -P; \\ \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,S} = \mu. \end{cases} \quad (2.36)$$

Таким образом, если в качестве независимых переменных в системе выбраны объём, температура и число частиц, то введение свободной энергии Гельмгольца представляется вполне естественным.

[†]Напомним, что преобразование Лежандра используется при переходе от функции Лагранжа к функции Гамильтона в классической механике, а также в теории дифференциальных уравнений, вариационном исчислении и т.д. Подробное изложение вопроса может быть найдено в учебниках математического анализа (Г.М. Фихтенгольц. “Курс дифференциального и интегрального исчисления”, т.1; Э. Гурса. “Курс математического анализа”, т.1) и механики (Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. “Механика”; В.И. Арнольд. “Математические методы классической механики”).

ЗАДАЧА 1. Выполнить *обратное преобразование Лежандра* от свободной энергии Гельмгольца $F(N, T, V)$ с исключением переменной T , и убедиться, что в результате получается энергия системы $E(N, S, V)$:

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (2.37)$$

2.11.2 Энтальпия

Прибавим и вычтем в правой части (2.33) слагаемое $V dP$ и перебросим в левую часть полный дифференциал величины $-PV$; в результате получим:

$$d(E + PV) = T dS + V dP + \mu dN. \quad (2.38)$$

Функция $H = E + PV = E - V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}$, появившаяся в левой части этого соотношения, называется *энтальпией*; она зависит от своего комплекта *естественных переменных* — энтропии, давления и числа частиц. Дифференцирование энтальпии по этим переменным позволяет найти температуру, объём и химический потенциал частиц:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} = T; \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = V; \\ \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,S} = \mu. \end{array} \right. \quad (2.39)$$

Понятно, что если в качестве независимых переменных в системе выбраны энтропия, давление и число частиц, то наиболее целесообразно введение термодинамического потенциала энтальпии.

Свободная энергия Гиббса

Прибавим и вычтем в правой части (2.38) величину SdT и перебросим полный дифференциал величины ST влево; в результате получим:

$$d(E + PV - TS) = -S dT + V dP + \mu dN. \quad (2.40)$$

Слева содержится полный дифференциал функции $G(P, T, N) = (E + PV - TS)$, называемой *термодинамическим потенциалом Гиббса* (или просто

термодинамическим потенциалом). Из уравнения (2.40) немедленно следуют соотношения, позволяющие получить из термодинамического потенциала энтропию, объём и химический потенциал:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \mu. \end{cases} \quad (2.41)$$

ЗАДАЧА 2. Фиксируем число частиц в системе. Показать, что при постоянных температуре и объёме свободная энергия Гельмгольца стремится к минимуму.

ЗАДАЧА 3. Фиксируем число частиц в системе. Показать, что при постоянных температуре и давлении свободная энергия Гиббса стремится к минимуму.

2.11.3 Резюме

Таким образом, знание хотя бы одной из термодинамических функций — энтропии, энергии, свободных энергий Гельмгольца или Гиббса, или энтальпии — системы как функций своих *естественных переменных* в принципе позволяет построить всю количественную термодинамику рассматриваемой системы. Вся проблема состоит лишь в нахождении числа состояний или доступного объёма фазового пространства системы. Эта задача представляется весьма сложной для системы взаимодействующих частиц, поскольку при наличии взаимодействий (гипер)поверхность постоянной энергии в фазовом пространстве может иметь сколь угодно сложную форму (вычисление интеграла чудовищной кратности по области сложной формы — задача весьма нетривиальная).

Поэтому при всей своей внешней привлекательности микроканонический ансамбль всё же недостаточно конструктивен. Это обстоятельство понуждает к поиску иных вариантов расчёта термодинамических функций. Одним из вариантов является переход к ансамблям, в которых в той или иной мере учитывается взаимодействие системы с внешним миром (обмен энергией, материей, наличие внешних полей и пр.).

2.12 Канонический ансамбль

Выделим малую часть системы микроканонического ансамбля. Эта подсистема описывается *каноническим распределением*, если размеры оставшейся части (тепловой бани или резервуара) микроканонического ансамбля устремить к бесконечности, допустить обмен энергией (и только энергией!) между рассматриваемой системой и резервуаром.

Подсчитаем число состояний системы в окрестности $\Delta\Gamma_s$ заданной точки её фазового пространства. Это число пропорционально объёму окрестности $\Delta\Gamma_s$ и числу состояний резервуара, совместимых с выделенными состояниями системы требованием постоянства полной энергии системы плюс резервуара:

$$\Delta w_s = C \Delta\Gamma_s(E_s) \Delta\Gamma_r(E_r) \quad (2.42)$$

(индексы s и r относятся к системе и резервуару соответственно, C константа). Поскольку

$$E_r = E - E_s, \quad E_s \ll E_r, \quad (2.43)$$

(E — полная энергия системы плюс резервуара), то используя связь между энтропией и объёмом фазового пространства (2.5) и (2.7), найдём

$$\Delta w_s = C \Delta\Gamma_s(E_s) \exp[S_r(E - E_s)]. \quad (2.44)$$

Выпишем первые члены разложения $S_r(E - E_s)$ по степеням E_s :

$$S_r(E - E_s) = S_r(E) + \left(\frac{\partial S_r}{\partial E}\right)(-E_s) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_r}{\partial E^2}\right)(-E_s)^2 + \dots \quad (2.45)$$

Заметим, что в термодинамическом пределе члены этого разложения отличаются по порядку величин, именно:

$$\begin{cases} S_r(E) \sim V; \\ \left(\frac{\partial S_r}{\partial E}\right) = \frac{1}{T} \sim V^0; \\ \left(\frac{\partial^2 S_r}{\partial E^2}\right) \sim V^{-1}. \end{cases} \quad (2.46)$$

Пренебрежём всеми слагаемыми, имеющими порядок V^{-1} и выше, и получим, что плотность вероятности реализации макроскопического состояния с энергией E имеет вид:

$$\rho(A) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E}{T}\right], \quad (2.47)$$

где

$$Z = \sum_i \exp \left[-\frac{E_i}{T} \right] \quad (2.48)$$

нормировочный множитель, называемый *статистической суммой* или суммой по состояниям. Распределение вероятностей, задаваемое формулой (2.47), называется *каноническим распределением Гиббса*.

Плотность вероятности распределения в фазовом пространстве соответственно имеет вид:

$$\rho(A) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{H(p, q)}{T} \right], \quad (2.49)$$

где

$$Z = \int \cdots \int \exp \left[-\frac{H(p, q)}{T} \right] d\Gamma; \quad (2.50)$$

здесь интегрирование осуществляется по всему фазовому пространству системы, $d\Gamma = dp dq$, q, p — совокупность всех обобщённых координат и импульсов частиц системы; в дальнейшем, как правило, для краткости при интегрировании по фазовому пространству будем выписывать только один знак интеграла: $\int \cdots \int (\dots) d\Gamma \Rightarrow \int (\dots) d\Gamma$.

Заметим следующие важные обстоятельства:

1. В отличие от микроканонического распределения, в каноническом ансамбле вероятность реализации различных микроскопических состояний зависят от энергии состояний.
2. В каноническом ансамбле резервуар характеризуется единственным параметром — его температурой. Отсюда следует, что все резервуары с одинаковыми температурами эквивалентны.
3. При вычислении статистической суммы интегрирование осуществляется по всему фазовому пространству без каких-либо ограничений (в отличие от вычисления доступного объёма фазового пространства в микроканоническом ансамбле).

2.13 Усреднение в каноническом ансамбле

Средние величины в каноническом ансамбле находятся в соответствии с определением:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i f_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) = \frac{1}{Z} \int f(p, q) \exp\left(-\frac{H(p, q)}{T}\right) d\Gamma, \quad (2.51)$$

в частности, среднее значение энергии даётся выражением

$$E = \langle H(p, q) \rangle = \frac{1}{Z} \int H(p, q) \exp\left(-\frac{H(p, q)}{T}\right) d\Gamma \quad (2.52)$$

ЗАДАЧА 4. Показать, что производная логарифма статистической суммы Z по обратной температуре $\beta = 1/T$ определяет среднее значение энергии системы (с точностью до знака):

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\langle H(p, q) \rangle \quad (2.53)$$

2.13.1 Свободная энергия Гельмгольца

Введём функцию Φ , пропорциональную логарифму статистической суммы и имеющую размерность энергии:

$$\Phi = -T \ln Z. \quad (2.54)$$

Заметим вначале, что естественными переменными этой функции являются температура, объём и число частиц. Найдём частную производную Φ по T :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{N, V} = -\ln Z - T \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{\Phi - E}{T}, \quad (2.55)$$

откуда

$$E = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{N, V}. \quad (2.56)$$

Это соотношение представляет собой преобразование Лежандра по переменной T , приведшее к энергии как функции объёма, числа частиц и *энтропии*; сравнивая с (2.37), приходим к выводу, что функция Φ есть свободная энергия Гельмгольца, поэтому:

$$\Phi(N, T, V) \equiv F(N, T, V) = -T \ln Z, \quad (2.57)$$

т.е., знание статистической суммы позволяет вычислить свободную энергию Гельмгольца, а также среднюю энергию системы.

Сопряжённые переменные

Определение. Переменная X называется сопряжённой к переменной x , если

$$\frac{\partial E_i}{\partial X} = -x. \quad (2.58)$$

ЗАДАЧА 5. Показать, что если одна из этих переменных интенсивна, то вторая — экстенсивна.

Вычислим производную свободной энергии

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial X} &= -T \frac{\partial \ln Z}{\partial X} = -\frac{T}{Z} \frac{\partial}{\partial X} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) \\ &= -\frac{1}{Z} \sum_i x_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) = -\langle x \rangle, \end{aligned} \quad (2.59)$$

т.е., статистическая сумма даёт возможность вычислять средние значения. Найдём теперь вторую производную:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} &= \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial X} \sum_i x_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial X} \sum_i x_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) = \\ &= \left[\frac{1}{Z} \sum_i x_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) \right]^2 - \frac{1}{Z} \sum_i x_i^2 \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) = \langle x \rangle^2 - \langle x^2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Последняя величина есть средне-квадратичная флуктуация переменной x .

Итак, мы получили соотношения:

$$\frac{\partial F}{\partial X} = -\langle x \rangle; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} = \langle x \rangle^2 - \langle x^2 \rangle. \quad (2.61)$$

Таким образом, свободная энергия Гельмгольца содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе.

2.14 Термодинамические функции в каноническом ансамбле

Прежде всего вычислим энтропию. В соответствии с формулой (2.36) имеем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (2.62)$$

Поскольку

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{Z T^2} \left\{ \sum_i E_i \exp \left(-\frac{E_i}{T} \right) \right\}, \quad (2.63)$$

то

$$S = \ln Z + \frac{1}{T} \frac{\left(\sum_i E_i \exp [-E_i/T] \right)}{Z}. \quad (2.64)$$

Введём обозначение

$$p_i = \frac{\exp (-E_i/T)}{Z} \quad (2.65)$$

каноническую вероятность того, что система находится в состоянии i , и найдём величину

$$\begin{aligned} -\sum_i (p_i \ln p_i) &= \frac{1}{Z} \sum_i \left(\exp (-E_i/T) \left[-\frac{E_i}{T} - \ln Z \right] \right) = \\ &= \frac{\ln Z}{Z} \sum_i \exp (-E_i/T) + \frac{1}{T} \left(\sum_i E_i \exp [-E_i/T] \right) = \\ &= \ln Z + \frac{1}{T} \frac{\left(\sum_i E_i \exp [-E_i/T] \right)}{Z}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Последнее выражение в точности совпадает с правой частью (2.64), поэтому

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i = -\langle \ln p \rangle. \quad (2.67)$$

ЗАДАЧА 6. Показать, что если соотношение (2.67) согласуется с определением энтропии для микроканонического распределения, когда $p_i = \frac{1}{N}$, где N — число состояний.

ЗАДАЧА 7. Показать, что внутренняя энергия системы может быть представлена в виде:

$$E = \sum_i p_i E_i. \quad (2.68)$$

2.15 Большой канонический ансамбль

В микроканоническом ансамбле фиксированы энергия и число частиц в системе. Подсчёт доступного объёма фазового пространства при наличии этих ограничений весьма затруднён. При переходе к каноническому ансамблю мы избавились от фиксации энергии, однако сохранившаяся фиксация числа частиц в каноническом ансамбле является весьма обременительной. Целесообразно рассмотреть систему s , которая обменивается с резервуаром r не только энергией, но и частицами — большой канонический ансамбль. При этом полная система t описывается, естественно, микроканоническим ансамблем. Нам нужно найти вероятность $\delta w_s(N_s)$ состояния системы, при котором в ней содержится N_s частиц, а изображающая точка в соответствующем фазовом пространстве попадает в элемент $d\Gamma_s(N_s)$. Заметим при этом, что размерность фазового пространства системы s зависит от числа частиц в ней N_s . При этом фиксируются полное число частиц N и полная энергия E объединённой системы, состоящей из исследуемой системы плюс резервуара:

$$N_s + N_r = N; \quad E_s + E_r = E. \quad (2.69)$$

По аналогии с каноническим ансамблем (2.42) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta w_s(N_s) &= C \Delta\Gamma_s(N_s) \Delta\Gamma_r(N - N_s) = \\ &= C \Delta\Gamma_s(N_s) \exp[S_r(E - E_s, N - N_s)], \end{aligned} \quad (2.70)$$

где $\Delta\Gamma_r(N_t - N_s)$ — число состояний резервуара r , совместимых с выделенными состояниями системы s условиями (2.69). Разложим энтропию резервуара в экспоненте по малым N_s и E_s ($N_s \ll N$; $E_s \ll E$), найдём

$$\begin{aligned} S_r(E - E_s, N - N_s) &\approx S_r(E, N) - \frac{\partial S_r(E, N)}{\partial E} E_s - \frac{\partial S_r(E, N)}{\partial N} N_s = \\ &= S_r(E, N) - \frac{E_s}{T} + \frac{\mu_s N_s}{T}. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Отсюда имеем выражение для плотности вероятности распределения в большом каноническом ансамбле (индекс s здесь и далее опущен):

$$\rho(E, N) = (\Xi)^{-1} \exp \left[-\frac{H(p, q) - \mu N}{T} \right], \quad (2.72)$$

где Ξ^{-1} — нормировочная константа, обратное значение которой Ξ называется *большой статистической суммой*:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int \exp \left[-\frac{H(p, q) - \mu N}{T} \right] d\Gamma(N) \quad (2.73)$$

($H(p, q)$ — гамильтониан системы).

ЗАДАЧА 8. Показать, что последующие члены в разложении (2.71) являются бесконечно малыми в термодинамическом пределе.

Отсюда следует правило нахождения средних в большом каноническом ансамбле:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int f(p, q) \exp [-\beta (H(p, q) - \mu N)] d\Gamma_N. \quad (2.74)$$

Найдём среднее значение логарифма плотности вероятности в большом каноническом ансамбле $\ln \rho$:

$$\langle \ln \rho \rangle = -S = -\ln \Xi - \frac{E - \mu N}{T}. \quad (2.75)$$

Введём обозначение

$$\Omega = -T \ln \Xi \quad (2.76)$$

(эта величина называется *термодинамическим потенциалом*) и преобразуем формулу (2.75) к виду:

$$\Omega = E - TS - \mu N. \quad (2.77)$$

Естественными переменными для энергии E являются, как известно, энтропия S , объём V и число частиц N . Слагаемое TS ответственно за преобразование Лежандра по переменной S и переходу к сопряжённой переменной T ; аналогично, слагаемое μN ответственно за преобразование Лежандра по переменной N и переходу к соответствующей сопряжённой переменной μ . Таким образом, функция Ω зависит от своих естественных переменных: объёма V , температуры T и химического потенциала μ

$$\Omega = \Omega(V, T, \mu) \quad (2.78)$$

и является результатом преобразования Лежандра энергии по переменным энтропии и числу частиц.

ЗАДАЧА 9. Убедиться, что

$$d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (2.79)$$

ЗАДАЧА 10. Убедиться, что термодинамический потенциал Ω с точностью до знака равен произведению давления на объём

$$\Omega = -P V. \quad (2.80)$$

Помимо перечисленных известны (значительно реже используемые) другие ансамбли статистической физики. Некоторые их применения освещены в книгах [30, 31, 51, 99].

2.16 Исторические комментарии и ссылки на литературу

История становления кинетической теории газов в XIX веке с биографиями Клаузиуса, Максвелла, Больцмана, ван дер Ваальса, Маха, а также почти забытых ныне Гералата, Уотерстона содержится в замечательных книгах Браша [60, 61, 62]. Особый интерес представляет книга [62], содержащая выдержки из трудов основоположников термодинамики, кинетической теории и теории необратимых процессов с XVII по XX век с комментариями. Метод термодинамических потенциалов создан в конце XIX века в работах Гиббса [13, 71]. Аксиоматическое построение термодинамики выполнено Каратеодори в 1909 г. [64]. Основные принципы статистической механики разработаны Гиббсом [72, 13] к 1902 г.

Принципиально новые подходы к статистической механике были разработаны Боголюбовым, Борном, Грином, Кирквудом и Ивоном в конце 1930 – середине 1940 годов (метод ББГКИ) [3, 4, 59]. В частности, наиболее важные результаты в теории жидкого состояния после 1950 годов связаны с использованием цепочки уравнений ББГКИ, а также концепции квази-средних, введённой Боголюбовым в 1961 г.

Глава 3

Функциональное дифференцирование и интегрирование

3.1 Введение

Функциональные методы в последние десятилетия стали стандартным математическим аппаратом физика-теоретика, работающего в теории поля и статистической физике. К сожалению, эти методы пока не нашли адекватного отражения в монографической литературе по теории конденсированного состояния.

Главной особенностью функциональных методов является не только их эффективность в применении к физическим и математическим задачам, но и демонстрация единства науки (и физики в частности).

Функциональные методы позволяют единым образом формулировать подходы к казалось бы ничего общего не имеющим задачам. К примеру, методы функционального интегрирования оказались эффективными в применении к задачам квантовой теории поля, нерелятивистской квантовой механики, квантовой и классической статистической физики, статистической радиофизики, теории случайных блужданий, общей теории случайных процессов, теории стохастических уравнений, общей теории эволюционных уравнений и т.д.

Существование единого математического аппарата, применимого к столь разнородным проблемам, в принципе позволяет разрабатывать и общие методы решения проблем, анализа качественных свойств решений. В итоге появление новых результатов в одной области науки индуцирует развитие других областей, облегчает взаимопонимание специалистов в разных направлениях науки.

Следует отметить, однако, что пока ещё развитие функциональных ме-

тодов не достигло уровня, позволяющего гарантированно решить ту или иную проблему. Например, в настоящее время:

- не существует эффективных методов решения уравнений в функциональных производных и даже не известны теоремы, устанавливающие (необходимые и/или достаточные) условия существования решений уравнений в функциональных производных;
- не существует эффективных методов вычисления и анализа функциональных интегралов сколько-нибудь обширных классов, кроме гауссовых интегралов.

Тем не менее, в текущей литературе появляется всё больше результатов, полученных функциональными методами, которые часто очень трудно (почти невозможно!) было бы получить другими методами. Поэтому функциональные методы представляются одним из перспективнейших направлений развития современной математической физики.

В мировой литературе имеется довольно много монографий, в которых в той или иной мере изложены функциональные методы. Однако изучение функциональных методов по учебникам квантовой теории поля и теории конденсированного состояния затрудняется обилием специфических деталей, заслоняющих простые математические идеи, лежащие в основе функциональных методов.

Данная и последующая главы содержат элементарное изложение методов и простейших приложений функционального дифференцирования и функционального интегрирования. В данной главе содержится краткое изложение данных методов и их простейших применений в классической механике и классической теории поля. Последующая глава содержит приложения функциональных методов к проблемам классической статистической механики.

3.2 Понятие функционала

Обозначим через \mathbf{H} гильбертово пространство, образованное множеством всех функций, интегрируемых с квадратом. Пусть $q(x) \in \mathbf{H}$ — некоторая квадратично-интегрируемая функция, определённая в каждой точке некоторого множества \mathbb{R}^n , в качестве которого могут быть, к примеру, вещественная ось \mathbb{R}^1 или четырёхмерное пространство-время.

Функционалом $F[q]$ будем называть отображение множества \mathbf{H} на множество вещественных или комплексных чисел. Другими словами, функционал — это закон, ставящий в соответствие каждой функции $q(x)$ из \mathbf{H} некоторое (вещественное или комплексное) число.

Ограничим себя рассмотрением функционалов над полем вещественных чисел.

Примеры функционалов

1. Пусть $f(x) \in \mathbf{H}$ — некоторая фиксированная функция из \mathbf{H} . Поставим в соответствие всякой функции $q(x) \in \mathbf{H}$ число по правилу

$$F_1[q] = \int f(x) q(x) dx = (f, q), \quad (3.1)$$

здесь введено обозначение (f, q) для скалярного произведения. $F_1[q]$ является примером *линейного функционала*, т.е. функционала, обладающего свойством линейности

$$F_1[C_1q_1 + C_2q_2] = C_1F_1[q_1] + C_2F_1[q_2], \quad (3.2)$$

где C_1, C_2 — произвольные числа;

$q_1(x), q_2(x)$ — произвольные функции из \mathbf{H} .

2. Положим, что $K(x, y)$ — некоторая фиксированная функция двух переменных, обеспечивающая существование интегралов вида

$$\iint \phi(x) K(x, y) \psi(y) dx dy = (\phi, K\psi) \quad (3.3)$$

для произвольных функций $\phi(x), \psi(x)$ из \mathbf{H} . Поставим в соответствие каждой функции $q(x) \in \mathbf{H}$ число по правилу

$$F_2[q] = \iint q(x) K(x, y) q(y) dx dy = (q, Kq). \quad (3.4)$$

Этот функционал является примером билинейных (или квадратичных) функционалов.

3. Рассмотрим механическую систему с одной степенью свободы, задаваемой обобщённой координатой $q(t)$, зависящей от времени. Обозначим через $\dot{q}(t)$ производную координаты по времени, т.е. обобщённую скорость. В лагранжевой формулировке классической механики вводится функция $L(q(t), \dot{q}(t), t)$, называемая функцией Лагранжа. Из всех

возможных траекторий, определяемых зависимостью обобщённой координаты от времени при фиксированных значениях координаты в начальный и конечный моменты времени, реализуется та, для которой величина интеграла

$$S[q] = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt \quad (3.5)$$

принимает наименьшее значение. Интеграл (3.5) называется действием, а соответствующий принцип — принципом наименьшего действия. Нетрудно заметить, что интеграл (3.5) является функционалом от $q(t)$.

Обозначим через $\{\phi_n\}$ ортонормированный базис в \mathbf{H} , т.е. набор функций из \mathbf{H} , удовлетворяющий условиям ортонормированности

$$\int \phi_m(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (3.6)$$

(δ_{mn} — дельта Кронекера) и полноты

$$\sum_n \phi_n(x) \phi_n(y) = \delta(x - y). \quad (3.7)$$

Тогда произвольная функция $q(x) \in \mathbf{H}$ может быть разложена по базису $\{\phi_n(x)\}$

$$q(x) = \sum_n q_n \phi_n(x). \quad (3.8)$$

Коэффициенты разложения q_n определяются очевидными соотношениями

$$q_n = \int q(x) \phi_n(x) dx = (q, \phi_n). \quad (3.9)$$

Нетрудно заметить, что все коэффициенты $q_n = F^{(n)}[q]$ разложения (3.8) являются линейными функционалами.

3.2.1 Функционал как функция бесконечного числа переменных

Функционал может быть представлен как функция бесконечного числа переменных. Отметим два возможных пути такого представления.

1. Представим аргумент функционала $F[q]$ разложением его в ряд по полной ортонормированной системе функций $\{\phi_n(x)\}$:

$$F[q] = F \left[\sum_n q_n \phi_n \right] = \mathcal{F}(q_1, q_2, \dots), \quad (3.10)$$

где $\mathcal{F}(q_1, q_2, \dots)$ — обычная функция переменных q_1, q_2, \dots . В частности, для линейного функционала имеем:

$$\mathcal{F}_1(q_1, q_2, \dots) = \sum_n q_n f_n, \quad (3.11)$$

где

$$f_n = \int \phi_n(x) f(x) dx.$$

Аналогично выражение для билинейного функционала выглядит так

$$\mathcal{F}_2(q_1, q_2, \dots) = \sum_{m,n} k_{mn} q_m q_n, \quad (3.12)$$

где

$$k_{mn} = \iint \phi_m(x) K(x, y) \phi_n(y) dx dy.$$

2. Разобьём область определения функции на (бесконечно) много крохотных “обломков” с объёмом τ . В каждом из обломков выберем некоторую внутреннюю точку x_s . Введём совокупность значений исходной функции в узловых точках

$$q_s = q(x_s). \quad (3.13)$$

В этом случае аргумент функционала $F[q]$ заменяется на совокупность обычных переменных $(\dots, q_s, q_{s+1}, \dots)$ и функционал превращается в функцию соответствующих переменных q_s :

$$F[q] = \mathcal{F}(\dots, q_s, q_{s+1}, \dots). \quad (3.14)$$

Понятно, что при $\tau \rightarrow 0$ такое представление функционала становится точным.

3.2.2 Функциональные степенные ряды

Некоторые функционалы могут быть представлены в виде рядов, члены которых являются некими стандартными функционалами. Аналогом представления обычной функции в виде степенного ряда является функционал:

$$F[q] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int dx_1 \int dx_2 \cdots \int dx_n f(x_1, x_2, \dots, x_n) \times q(x_1) q(x_2) \cdots q(x_n). \quad (3.15)$$

Примеры

1. При $f(x_1, \dots, x_n) = \prod_{s=1}^n \phi(x_s)$ отсюда получается экспоненциальный ряд:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\int \phi(x) q(x) dx \right]^n = \exp \left\{ \int \phi(x) q(x) dx \right\} = e^{(\phi, q)}; \quad (3.16)$$

2. Гауссов ряд:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\iint q(x) K(x, y) q(y) dx dy \right]^n &= \\ = \exp \left\{ \iint q(x) K(x, y) q(y) dx dy \right\} &= e^{(q, Kq)}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

3.3 Функциональное дифференцирование

Функциональная производная, иногда называемая ещё вариационной производной, определяется совершенно аналогично частной производной функции многих переменных. Придадим функции $q(x)$ бесконечно малое изменение $\eta(x)$. В первом порядке по $\eta(x)$ соответствующее изменение функционала $F[q]$ допускает представление в виде:

$$\delta F = F[q + \eta] - F[q] = \int f(y) \eta(y) dy = \int \frac{\delta F}{\delta q(y)} \eta(y) dy, \quad (3.18)$$

где $f(y)$ — коэффициент при бесконечно малой величине $\eta(y)$. Сравним (3.18) с выражением для полного дифференциала функции многих переменных $u = \phi(x_1, \dots, x_n)$:

$$du = \sum_s \frac{\partial u}{\partial x_s} dx_s. \quad (3.19)$$

Соответствие между переменными в формулах (3.18) и (3.19) таково:

$$\begin{aligned}
 \delta F &\leftrightarrow du, \\
 y &\leftrightarrow s, \\
 q(y) &\leftrightarrow x_s, \\
 \frac{\delta F}{\delta q(y)} &\leftrightarrow \frac{\partial u}{\partial x_s}, \\
 \sum_s &\leftrightarrow \int dy.
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Нетрудно заметить, что из определения δ -функции

$$q(x) = \int q(y)\delta(x - y) dy \tag{3.21}$$

следует полезное тождество

$$\frac{\delta q(x)}{\delta q(y)} = \delta(x - y). \tag{3.22}$$

В качестве примера рассмотрим дифференцирование функционала:

$$F_n[q] = \int \cdots \int f(x_1, \dots, x_n) q(x_1) \cdots q(x_n) dx_1 \cdots dx_n. \tag{3.23}$$

Выделяя линейную часть вариации функционала с учётом соотношения (3.22), найдём функциональную производную

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F_n}{\delta q(y)} &= \int \cdots \int f(y, x_2, \dots, x_n) q(x_2) \cdots q(x_n) dx_2 \cdots dx_n \\
 &+ \int \cdots \int f(x_1, y, \dots, x_n) q(x_1) q(x_3) \cdots q(x_n) dx_1 dx_3 \cdots dx_n \\
 &+ \cdots + \int \cdots \int f(x_1, x_2, \dots, y) q(x_1) \cdots q(x_{n-1}) dx_1 \cdots dx_{n-1}.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Если функция $f(x_1, \dots, x_n)$ симметрична относительно перестановок своих аргументов, то

$$\frac{\delta F_n}{\delta q(y)} = n \int \cdots \int f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, y) q(x_1) \cdots q(x_{n-1}) dx_1 \cdots dx_{n-1}. \tag{3.25}$$

Заметим, кстати, что функционал (3.23) не изменится при всех перестановках вида $q(x_i) \rightleftharpoons q(x_j)$, поэтому всегда можно считать, что функция $f(x_1, \dots, x_n)$ симметрична по своим аргументам.

Аналогично вычисляются функциональные производные высших порядков

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 F_n}{\delta q(y_1) \delta q(y_2)} &= n(n-1) \\ &\times \int \cdots \int f(x_1, \dots, x_{n-2}, y_1, y_2) q(x_1) \cdots q(x_{n-2}) dx_1 \cdots dx_{n-2}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\delta^m F_n}{\delta q(y_1) \cdots \delta q(y_m)} &= \frac{n!}{(n-m)!} \int \cdots \int f(x_1, \dots, x_{n-m}, y_1, \dots, y_m) \\ &\times q(x_1) \cdots q(x_{n-m}) dx_1 \cdots dx_{n-m}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Ряд Тейлора для бесконечно дифференцируемого функционала $F[q]$

$$\begin{aligned} F[q + \delta q] &= F[q] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \cdots \int \frac{\delta^n F}{\delta q(y_1) \cdots \delta q(y_n)} \\ &\times \delta q(x_1) \cdots \delta q(x_n) dx_1 \cdots dx_n. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Ясно, что бесконечной дифференцируемости функционала $F[q]$ недостаточно для того, чтобы ряд Тейлора (3.28) сходил к исходному функционалу, но не будем обсуждать эти (весьма существенные для математика!) тонкости.

Обобщение понятия функциональной производной на случай функционала, зависящего от нескольких функций $q_\alpha(x)$ ($\alpha = 1, \dots, m$), вполне тривиально и отдельного обсуждения не заслуживает. При этом полезно иметь в виду соотношение

$$\frac{\delta q_\alpha(x)}{\delta q_\beta(y)} = \delta_{\alpha\beta} \delta(x-y). \quad (3.29)$$

Рассмотрим несколько полезных примеров нахождения функциональных производных.

1. Пусть функционал $F[q]$ имеет вид

$$F[q] = \int_{(\Omega)} \cdots \int f(q(x_1, \dots, x_n)) dx_1 \dots dx_n, \quad (3.30)$$

где $f(q)$ — обычная функция одной переменной q , а $q(x_1, \dots, x_n)$ — обычная функция n переменных, определённая в фиксированной области Ω . Вариация этого функционала δF имеет вид

$$\delta F = \int_{(\Omega)} \dots \int \frac{df(q(x_1, \dots, x_n))}{dq(x_1, \dots, x_n)} \delta q(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (3.31)$$

(напомним, что варьирование производится при фиксированной области интегрирования Ω). Отсюда следует

$$\frac{\delta F}{\delta q(x_1, \dots, x_n)} = \frac{df(q(x_1, \dots, x_n))}{dq(x_1, \dots, x_n)}. \quad (3.32)$$

Тем самым нахождение функциональной производной функционала вида (3.30) сводится к вычислению обычной производной от подынтегральной функции. Этот пример допускает обобщение на случай функционала, зависящего от нескольких функций $F[q_1, \dots, q_m]$.

2. Разберём чуть более сложный случай (по сравнению с предыдущим примером) функционала вида

$$F[q] = \int_{(\Omega)} \dots \int f \left(q(x_1, \dots, x_n), \frac{\partial q}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial q}{\partial x_n} \right) dx_1 \dots dx_n, \quad (3.33)$$

где $f(z_1, \dots, z_{n+1})$ — функция от $n + 1$ переменных;
 $q(x_1, \dots, x_n)$ — функция от n переменных.

Не составит особого труда найти вариацию этого функционала

$$\delta F = \int_{(\Omega)} \dots \int dx_1 \dots dx_n \left\{ \frac{\partial f}{\partial q} \delta q(x_1, \dots, x_n) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right)} \delta \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right) \right\}. \quad (3.34)$$

Используя n -мерную теорему Гаусса и предполагая, что на границе области Ω вариации функции $q(x_1, \dots, x_n)$ обращаются в нуль, получим

$$\delta F = \int_{(\Omega)} \dots \int dx_1 \dots dx_n \left\{ \frac{\partial f}{\partial q} - \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right)} \right] \right\} \delta q(x_1, \dots, x_n). \quad (3.35)$$

Таким образом, функциональная производная функционала (3.33) имеет вид

$$\frac{\delta F}{\delta q(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial f}{\partial q} - \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right)} \right]. \quad (3.36)$$

Обобщение этого результата на случай функционала типа (3.33), но зависящего от многих переменных q_1, \dots, q_m , а также содержащего в подынтегральной функции производные высших порядков $\frac{\partial^j q_s}{\partial x_l^j}$, довольно громоздко, но вполне тривиально.

3.3.1 Линейные преобразования

Линейное преобразование есть соответствие между двумя функциями $q(x)$ и $q'(x)$, определяемое соотношением: *

$$q(x) = \int K(x, y) q'(y) dy. \quad (3.37)$$

Если это преобразование обратимо, то существует такая функция $K^{-1}(x, y)$, что

$$q'(x) = \int K^{-1}(x, y) q(y) dy. \quad (3.38)$$

Подставим (3.38) в (3.37):

$$q(x) = \iint K(x, y) K^{-1}(y, z) q(z) dy dz. \quad (3.39)$$

Подставляя аналогично (3.37) в (3.38), найдём:

$$q'(x) = \iint K^{-1}(x, y) K(y, z) q'(z) dy dz. \quad (3.40)$$

Отсюда следует

$$\int K(x, y) K^{-1}(y, z) dy = \int K^{-1}(x, y) K(y, z) dy = \delta(x - z). \quad (3.41)$$

* $q'(x)$ здесь не обязательно означает производную от функции $q(x)$!

3.3.2 Функциональное преобразование Лежандра

Пусть

$$p(y) = \frac{\delta F[q]}{\delta q(y)}. \quad (3.42)$$

Определим функционал $G[p]$ соотношением

$$G[p] = F[q] - \int q(x) p(x) dx \quad (3.43)$$

и будем называть функционал $G[p]$ преобразованием Лежандра функционала $F[q]$.

3.4 Функциональное интегрирование

Итак, функционал может быть интерпретирован, как функция бесконечного числа переменных. Определим функциональный интеграл следующим образом:

$$\begin{aligned} \int F[q] [dq] &= \int \cdots \int \mathcal{F}(q_1, \dots, q_n, \dots) \prod_{s=1}^{\infty} dq_s = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int \cdots \int \mathcal{F}(q_1, \dots, q_n) \prod_{s=1}^n dq_s, \end{aligned} \quad (3.44)$$

если предел в правой части существует. Следует отметить, что такое определение не вполне удовлетворяет математическим канонам строгости. Необходимые уточнения будут выполнены в дальнейшем при рассмотрении конкретных задач.

3.4.1 Линейная замена переменных в функциональном интеграле

Заменим функцию $q(x)$ на другую функцию $q'(x)$, задаваемую соотношением

$$q(x) = \int K(x, y) q'(y) dy, \quad (3.45)$$

где $K(x, y) = K(y, x)$.

Тогда

$$\int F[q] [dq] = \int F[Kq'] [d(Kq')]. \quad (3.46)$$

Найдём связь между двумя мерами интегрирования $[dq]$ и $[dq']$. Для этого разложим обе функции $q(x)$ и $q'(x)$ в формуле (3.45) по некоторой полной ортонормированной системе функций $[\phi_s(x)]$. В итоге найдём:

$$\sum_s q_s \phi_s(x) = \sum_l q_l' \int K(x, y) \phi_l(y) dy. \quad (3.47)$$

Умножим обе части этого соотношения на $\phi_n(x)$, проинтегрируем по y , учитывая ортонормированность системы функций $[\phi_s(x)]$, и получим:

$$q_n = \sum_l k_{nl} q_l', \quad (3.48)$$

где

$$k_{nl} = \iint \phi_n(x) K(x, y) \phi_l(y) dx dy = (\phi_n, K \phi_l). \quad (3.49)$$

Величины k_{nl} являются элементами матрицы Якоби преобразования (3.47), поэтому

$$[dq] = (\det K) [dq']. \quad (3.50)$$

Соответственно

$$\int F[q] [dq] = (\det K) \int F[Kq'] [dq']. \quad (3.51)$$

Это соотношение даёт правило замены переменных при линейном преобразовании в функциональном интеграле.

3.4.2 Гауссовы функциональные интегралы

К сожалению, далеко не каждый обыкновенный определённый интеграл, содержащий параметры, выражается в элементарных функциях от этих параметров. Ситуация с кратными интегралами намного хуже. А уж функциональные интегралы допускают точное аналитическое вычисление чрезвычайно редко. К числу точно вычисляемых функциональных интегралов относятся Гауссовы интегралы.

Начнём с Гауссовых интегралов конечной кратности, которые имеют вид

$$\frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^n a_{jk} x_j x_k \right) dx_1 \dots dx_n = (\det A)^{-1/2}. \quad (3.52)$$

Здесь a_{jk} — матричные элементы некоторой симметричной вещественной матрицы A , квадратичная форма

$$\sum_{j,k=1}^n a_{jk}x_jx_k$$

предполагается положительно определённой. Частным случаем (3.52) является интеграл Пуассона

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx = \frac{1}{\sqrt{a}}, \quad \operatorname{Re} a > 0. \quad (3.53)$$

Рассмотрим естественное обобщение интеграла (3.52):

$$\begin{aligned} I(b_1, \dots, b_n) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots dx_n \\ &\times \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^n a_{jk}x_jx_k - \sum_{j=1}^n b_jx_j \right). \end{aligned} \quad (3.54)$$

Обозначим через \mathbf{x} вектор с элементами $\{x_1, \dots, x_n\}$, через \mathbf{b} — вектор с элементами $\{b_1, \dots, b_n\}$ и через A — матрицу с элементами a_{jk} . Вычисление этого интеграла содержит два этапа: первый — исключение линейных по x_j членов с помощью подходящей замены переменных; второй — приведение оставшейся квадратичной формы в экспоненте нового интеграла типа (3.52) к главным осям.

Исключение линейных членов в гауссовом интеграле

Определим векторы \mathbf{y} и \mathbf{z} соотношениями

$$\begin{cases} \mathbf{y} = -A^{-1}\mathbf{b}, \\ \mathbf{x} = \mathbf{y} + \mathbf{z} \end{cases} \quad (3.55)$$

и преобразуем выражение под знаком экспоненты в (3.54):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) + (\mathbf{b}, \mathbf{x}) &= \frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) + \frac{1}{2} \underbrace{[(\mathbf{y}, A\mathbf{z}) + (\mathbf{z}, A\mathbf{y})]} \\ &+ \frac{1}{2}(\mathbf{y}, A\mathbf{y}) + \underline{(\mathbf{b}, \mathbf{z})} + (\mathbf{b}, \mathbf{y}). \end{aligned} \quad (3.56)$$

Заметим, что

$$(\mathbf{y}, A\mathbf{z}) = (\mathbf{z}, A\mathbf{y}) = -(\mathbf{b}, \mathbf{z}), \quad (3.57)$$

поэтому в правой части (3.56) сумма подчёркнутых слагаемых равна нулю. Далее из (3.55) имеем

$$\frac{1}{2}(\mathbf{y}, A\mathbf{y}) = -(\mathbf{b}, \mathbf{y}) = (\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}), \quad (3.58)$$

поэтому выражение под экспонентой в (3.54) в новых переменных не содержит линейных по z членов:

$$\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) + (\mathbf{b}, \mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) - \frac{1}{2}(\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}). \quad (3.59)$$

Таким образом, с помощью замены переменных (3.55) интеграл (3.54) приведён к форме

$$I(\mathbf{b}) = \exp\left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b})\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z})\right) dz_1 \cdots dz_n. \quad (3.60)$$

Квадратичная форма

$$(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) = \sum_{j,k=1}^n a_{jk} z_j z_k \quad (3.61)$$

с помощью некоторого ортогонального преобразования

$$z_j = \sum_{k=1}^n L_{jk} \xi_k \quad (3.62)$$

может быть приведена к диагональному виду

$$\sum_{j,k=1}^n a_{jk} z_j z_k = \sum_j \lambda_j \xi_j^2, \quad (3.63)$$

причём вследствие положительной определённости матрицы A все собственные значения λ_j положительны. Якобиан ортогонального преобразования, как известно, равен единице, поэтому

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z})\right) dz_1 \cdots dz_n \\ &= \prod_{j=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda_j \xi_j^2} d\xi_j = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\left(\prod_{j=1}^n \lambda_j\right)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Остаётся заметить, что детерминант матрицы является одним из инвариантов ортогонального преобразования, поэтому произведение собственных значений λ_j матрицы A есть детерминант этой матрицы $\det A$, отсюда следует окончательное выражение для гауссова интеграла (3.54):

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) - (\mathbf{b}, \mathbf{x}) \right] dz_1 \cdots dz_n \\ & = \exp \left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}) \right] \frac{(2\pi)^{n/2}}{(\det A)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Отсюда могут быть получены два соотношения, которые пригодятся нам в дальнейшем:

$$\begin{aligned} & \exp \left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A\mathbf{b}) \right] \\ & = \frac{1}{(\det A)^{1/2}(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A^{-1}\mathbf{x}) - (\mathbf{b}, \mathbf{x}) \right] [dx]; \end{aligned} \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} & \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A\mathbf{b}) \right] \\ & = \frac{1}{(\det A)^{1/2}(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A^{-1}\mathbf{x}) - i(\mathbf{b}, \mathbf{x}) \right] [dx], \end{aligned}$$

где $[dx] = \prod_{j=1}^n dx_j$.

В левых частях этих соотношений содержатся экспоненты от квадратичных форм

$$e^{\pm \left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A\mathbf{b}) \right]}$$

по переменным b_k , а в правых частях — интегралы, содержащие экспоненты от линейных форм вида

$$e^{(\mathbf{b}, \mathbf{x})}$$

по этим же переменным. Именно этим обстоятельством и обусловлена полезность преобразований (3.66), которые называют *преобразованиями Стратоновича-Хаббарда*.

3.5 Вариационный принцип в классической механике и теории классических полей

Невозможно не изумиться тому, что уравнения движения классической механики, уравнения Максвелла в электродинамике и многие другие уравнения физики могут быть получены из некоторого единого принципа — вариационного принципа! Суть этого принципа состоит в том, что из безмерно богатого множества путей реальные классические физические системы по непонятным соображениям выбирают тот, который минимизирует некоторый функционал пути, называемый действием. Кто-то в связи с этим сказал: “ФИЗИКА есть там, где есть ДЕЙСТВИЕ”. В связи с этим рассмотрим основную задачу вариационного исчисления.

3.5.1 Уравнения Лагранжа в классической механике

Рассмотрим некоторый функционал вида

$$S[q] = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt, \quad (3.67)$$

где $q(t)$ — некоторая пробная функция от времени t ;

$$\dot{q}(t) = \frac{dq(t)}{dt};$$

$L(x, y, t)$ — функция Лагранжа (или просто лагранжиан).

Лагранжиан предполагается дифференцируемым достаточное число раз.

Геометрический образ, соответствующий функции $q(t)$, есть кривая, лежащая на плоскости qOt , ограниченная условием $t_1 \leq t \leq t_2$. Рассмотрим множество кривых с закреплёнными концами $q_1 = q(t_1)$, $q_2 = q(t_2)$ и выберем из множества кривых ту, которой соответствует экстремальное значение функционала (3.67).

Из условия экстремума функционала (3.5) следует, что функциональная производная действия S по функции $q(t)$ равна нулю. С учётом (3.36) имеем:

$$\frac{\delta S}{\delta q(t)} = \frac{\partial L}{\partial q(t)} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial (\dot{q}(t))} \right] = 0. \quad (3.68)$$

Это есть уравнение Лагранжа движения системы с одной степенью свободы $q(t)$.

В случае системы с n степенями свободы $q_1(t), \dots, q_n(t)$ имеет место система уравнений движения вида

$$\frac{\delta S}{\delta q_i(t)} = \frac{\partial L}{\partial q_i(t)} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial (\dot{q}_i(t))} \right] = 0, \quad i = 1 \div n. \quad (3.69)$$

ЗАДАЧА 11. Вывести функцию Лагранжа маятника, находящегося в однородном поле тяжести, и найти уравнения движения этого маятника. Найти зависимость периода колебания маятника от амплитуды.

ЗАДАЧА 12. Имеется замкнутая цепочка N одинаковых точечных частиц, соединённых одинаковыми пружинками с жёсткостью k . Показать, что функция Лагранжа этой системы имеет вид

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m\dot{x}_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \frac{k[x_i - x_{i+1}]^2}{2}, \quad (3.70)$$

где x_i — отклонение i -й частицы от положения равновесия, использовать циклическое граничное условие $x_{i+N}(t) \equiv x_i(t)$. Найти уравнения движения этой системы.

3.5.2 Скалярные поля

Рассмотрим натянутую гибкую нить с закреплёнными концами. Линейную плотность обозначим через ρ , натяжение нити через T , $u(x, t)$ — малое локальное смещение точки x нити в момент времени t . Тогда кинетическая энергия K нити есть

$$K = \frac{1}{2} \int \rho \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 dx, \quad (3.71)$$

интегрирование выполняется по всей длине нити. Работа dA по растяжению бесконечно малого элемента dx нити равна

$$dA = T \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2} - 1 \right) dx \approx \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (3.72)$$

Отсюда потенциальная энергия струны равна

$$U = \frac{1}{2} T \int \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (3.73)$$

Соответственно, функционал действия имеет вид

$$S = \frac{1}{2} \iint \left[\rho \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 - T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 \right] dx dt. \quad (3.74)$$

Этот функционал является частным случаем функционала (3.33), поэтому уравнение движения (3.36) для струны приобретает вид

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = 0, \quad (3.75)$$

где $c = \sqrt{T/\rho}$. Это одномерное волновое уравнение, параметр c — скорость распространения волны.

Уравнение (3.75) допускает несколько вариантов обобщения.

1. Увеличение числа пространственных переменных. Для n -мерного континуума интеграл действия представим в форме

$$S = \frac{1}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(n+1) \text{ раз}} \left[\rho \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^2 - T \sum_{s=1}^n \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s} \right)^2 \right] d\mathbf{x} dt. \quad (3.76)$$

Чуть более общий случай для неизотропного континуума

$$S = \frac{1}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(n+1) \text{ раз}} \left[\rho \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^2 - \sum_{s, s'=1}^n T_{ss'} \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s} \right) \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_{s'}} \right) \right] d\mathbf{x} dt, \quad (3.77)$$

где $T_{ss'}$ — элементы симметричной положительно определённой матрицы. Уравнения движения, соответствующие интегралу действия (3.77), предлагается вывести самостоятельно.

2. Рассмотрим струну, погружённую в упругую среду с коэффициентом упругости K . Потенциальная энергия такой струны имеет вид

$$U = \frac{1}{2} \int \left[T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 + K u^2(x, t) \right] dx; \quad (3.78)$$

отсюда следует выражение для интеграла действия струны

$$S = \frac{1}{2} \iint \left[\rho \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 - T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 - K u^2(x, t) \right] dx dt. \quad (3.79)$$

Наконец, обобщение этого выражения на случай изотропного континуума n измерений выглядит так

$$S = \frac{1}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(n+1) \text{ раз}} \left[\rho \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^2 - T \sum_{s=1}^n \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s} \right)^2 - K u^2(\mathbf{x}, t) \right] d\mathbf{x} dt. \quad (3.80)$$

Из условия экстремума действия (3.80) следует уравнение движения соответствующего поля

$$\sum_{s=1}^n \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2} - \mu^2 u(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.81)$$

где $\mu^2 = K/T$. При $n = 3$ это уравнение аналогично известному уравнению Клейна-Гордона-Фока.

3.5.3 Векторные поля

В случае m -компонентного векторного поля $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \{u_1(\mathbf{r}, t), \dots, u_m(\mathbf{r}, t)\}$ ограничим себя функционалами действия вида

$$S = \int \cdots \int \mathcal{L} \left(u_i(\mathbf{r}, t), \frac{\partial u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial x_j}, \frac{\partial u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) d\mathbf{x} dt. \quad (3.82)$$

Отсюда нетрудно получить уравнения движения поля

$$\frac{\delta S}{\delta u_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_i} - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)} \right] - \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} \right)} \right] = 0. \quad (3.83)$$

Таким образом, при известной плотности лагранжиана \mathcal{L} могут быть получены уравнения движения поля. Ясно, что если лагранжиан является квадратичной функцией от полей и его производных, то уравнения движения линейны.

3.5.4 Резюме

В современной физике существует два основных подхода к исследованию явлений и процессов. Первый, условно говоря, — локальный подход. К числу таковых можно отнести ньютоновскую формулировку классической механики, некоторые феноменологические законы типа закона Фика для диффузии и др. Второй подход — функциональный, характеризуемый своего рода “глобализмом”. В этом случае задаётся некоторое свойство интегральной величины (к примеру, экстремум функционала действия).

Функциональный подход имеет ряд преимуществ, из которых наиболее существенны следующие:

1. Эстетическое совершенство и математическая красота.
2. Единство подхода к совершенно различным (с физической точки зрения) явлениям: от классической механики к специальной и общей теории относительности, электромагнетизму, квантовой механике, квантовой теории поля (включая калибровочные поля) и т.д.
3. Функциональный подход содержит в себе пути для численного решения задач в тех случаях, когда точное аналитическое решение невозможно или затруднительно. Следует отметить, что численная реализация задач, формулируемых на языке функционалов, обычно даёт лучшие результаты, чем локальный подход. Это обусловлено тем, что при удалении от начальных или граничных точек в локальном подходе происходит накопление ошибок, чего нет при использовании языка функционалов.

Глава 4

Применение функциональных методов в классической статистической физике

4.1 Общие соотношения

4.1.1 Ещё раз об основных ансамблях статистической физики

В основе статистической физики лежит представление о нескольких ансамблях (распределениях), которые могут быть использованы в качестве стартовой позиции при анализе конкретных моделей. Наиболее часто используемыми являются *микроканоническое*, *каноническое* и *большое каноническое* распределения.

Микроканонический ансамбль

Микроскопическое состояние классической системы с фиксированными числом частиц N и объёмом V определяется совокупностью обобщённых координат и импульсов q_i и p_i ($i = 1 \div 3N$) всех частиц, составляющих систему. $6N$ -мерное пространство, определяемое совокупностью всех q_i, p_i , называется фазовым пространством системы. В микроканоническом ансамбле плотность вероятности $\rho(p, q)$ распределения в фазовом пространстве имеет вид

$$\rho(p, q) = \begin{cases} C, & \text{если } E - \delta E \leq H(p, q) \leq E, \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (4.1)$$

где $H(p, q)$ — гамильтониан системы;

E — её полная энергия;

$\delta E \ll E$ — относительно небольшая неопределённость энергии;

C — нормировочная константа.

Распределение (4.1) означает, что множество допустимых микроскопических состояний системы заполняет область в фазовом пространстве, определяемую неравенствами

$$E - \delta E \leq H(p, q) \leq E, \quad 0 < \delta E \ll E. \quad (4.2)$$

Объём этой области

$$\Delta\Gamma = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{(E-\delta E \leq H(p, q) \leq E)} dp dq \quad (4.3)$$

связан с энтропией S системы соотношением

$$S(N, V, E) = \ln(\Delta\Gamma), \quad (4.4)$$

здесь постоянная Больцмана равна единице, h — постоянная Планка.

Знание энтропии, как функции своих естественных переменных N, V, E , позволяет вычислить любой термодинамический потенциал системы. Но, к сожалению, в общем случае произвольных межатомных потенциалов форма поверхности постоянной энергии может быть сколь угодно сложной и потому проблема вычисления объёма области $\Delta\Gamma$ весьма трудна.

Канонический ансамбль

Канонический ансамбль соответствует системе с фиксированными N и V и находящейся в тепловом равновесии с резервуаром, определяющим температуру системы T . Плотность вероятности распределения в фазовом пространстве такой системы задаётся выражением

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{N! h^{3N} Z}, \quad (4.5)$$

где $\beta = 1/T$;

Z — статистическая сумма.

Термодинамика системы полностью определяется её статистической суммой

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p, q)} d\Gamma, \quad (4.6)$$

где $d\Gamma = dp dq$ — элемент объёма фазового пространства. В отличие от (4.3), здесь интегрирование производится по всему фазовому пространству Γ без ограничения (4.2).

Выполнить интегрирование по импульсным переменным здесь не составляет труда, проблема заключается в выполнении интегрирования по обобщённым координатам экспоненты, содержащей межатомные взаимодействия.

Из статистической суммы легко получить свободную энергию Гельмгольца

$$F(N, V, T) = -T \ln Z(N, V, T) \quad (4.7)$$

и другие термодинамические функции. Среднее значение любой функции $A(p, q)$ по каноническому распределению задаётся выражением

$$\langle A(p, q) \rangle = \int A(p, q) \rho(p, q) d\Gamma = \frac{\int A(p, q) e^{-\beta H(p, q)} d\Gamma}{N! h^{3N} Z}. \quad (4.8)$$

В частности, при $A(p, q) = H(p, q)$ это выражение даёт среднее значение энергии системы.

ЗАДАЧА 13. Показать, что логарифмическая производная статистической суммы по обратной температуре β с точностью до знака равна среднему значению энергии

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \langle H(p, q) \rangle. \quad (4.9)$$

Большое каноническое распределение

Наконец, если система находится в тепловом и химическом равновесии с резервуаром, который определяет температуру системы и химический потенциал частиц, то плотность распределения определяется соотношением

$$\rho(p, q, N) = \frac{1}{N! h^{3N} \Xi} e^{-\beta[H(p, q) - \mu N]}, \quad (4.10)$$

где μ — химический потенциал частиц;

$\Xi(V, T, \mu)$ — большая статистическая сумма системы.

$\Xi(V, T, \mu)$ определяется из условия нормировки функции $\rho(p, q, N)$ на единицу и имеет вид

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(N, V, T). \quad (4.11)$$

С помощью большой статистической суммы легко найти любую из термодинамических функций и среднее значение любой функции от координат, импульсов и числа частиц системы.

ЗАДАЧА 14. Вычислить производные большой статистической суммы $\Xi(V, T, \mu)$ по её естественным переменным V, T, μ и получить соответствующие термодинамические тождества.

4.1.2 Резюме

Таким образом, статистическая механика допускает несколько разных подходов к решению своих задач, основанных на различных ансамблях. В связи с этим возникает естественный вопрос об эквивалентности ансамблей. В течение почти ста лет молчаливо предполагалось, что перечисленные ансамбли эквивалентны, хотя строгих доказательств этого (или хотя бы установления условий эквивалентности) нет. Имеются лишь определённые доводы на физическом уровне строгости как в пользу, так и против эквивалентности. В последние годы появились численные результаты для микроканонического распределения конечных систем [73], которые не согласуются с расчётами в рамках канонического ансамбля. Заметим, что наиболее строго (что, впрочем, вовсе не означает, что строго) обоснованным из ансамблей является микроканонический.

4.2 Функциональная формулировка статистической физики

Рассмотрим классическую систему N тождественных частиц, находящихся в ящике объёмом V и взаимодействующих между собой через некоторый парный потенциал $v(\mathbf{r})$. Гамильтониан частиц этой системы, взаимодействующих между собой и с внешним полем $\varphi(\mathbf{R})$, задаётся выражением

$$H(p, q) = T(p) + W(q) = \sum_{s=1}^N \frac{\mathbf{p}_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) + \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s), \quad (4.12)$$

где \mathbf{R}_s — радиус-вектор положения s -й частицы.

Введём микроскопическую плотность числа частиц

$$n(\mathbf{r}) = \sum_s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s), \quad (4.13)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака. Гамильтониан (4.12) с помощью (4.13) преобразуем к виду

$$H(p, q) = T(p) + \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{N}{2} v(0). \quad (4.14)$$

Последний член здесь компенсирует лишнее слагаемое, соответствующее $s = s'$ в (4.12) и появившееся в (4.14). Таким образом, гамильтониан системы является функционалом от микроскопической плотности, а также от межатомного потенциала $v(\mathbf{r})$ и внешнего поля $\varphi(\mathbf{r})$.

4.2.1 Функциональные производные по плотности числа частиц

Вычислим функциональную производную гамильтониана по микроскопической плотности:

$$\begin{aligned} \frac{\delta H}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \frac{1}{2} \iint v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r}) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \right] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ + \int \varphi(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \right] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

В соответствии с формулой (3.29), имеем:

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1), \quad (4.16)$$

поэтому

$$\frac{\delta H}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \int v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}_1). \quad (4.17)$$

Отсюда заключаем, что функциональная производная гамильтониана $H(p, q)$ по микроскопической плотности числа частиц в точке \mathbf{r}_1 есть микроскопическое суммарное локальное поле в этой точке, создаваемое как внешним источником, так и всеми частицами.

Каноническая статистическая сумма (4.6) также есть функционал от $n(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} Z[n] = \frac{1}{N! h^{3N}} \\ \times \int e^{-\beta \left[T(p) + \frac{1}{2} \iint v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]} d\Gamma. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Найдём функциональную производную

$$\frac{\delta Z}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} \left[(-\beta) \frac{\delta H}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \right] d\Gamma. \quad (4.19)$$

Разделив обе части этого соотношения на $Z[n]$, получим

$$\frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \frac{\delta \ln Z}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = -\beta \left\langle \int v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}_1) \right\rangle. \quad (4.20)$$

Воспользуемся теперь (4.7) и найдём окончательно, что среднее значение локального поля допускает представление в виде функциональной производной от свободной энергии Гельмгольца

$$\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \left\langle \int v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}_1) \right\rangle. \quad (4.21)$$

Таким образом, метод функционального дифференцирования представляет собой удобный аппарат для нахождения средних величин.

4.2.2 Функциональные производные по внешнему полю

Примеры вычисления функциональных производных статистической суммы и свободной энергии по плотности числа частиц, приведённые в предыдущем разделе, носили исключительно демонстрационный характер. Гораздо больший интерес представляют производные по внешнему полю и межатомному потенциалу.

Начнём с производной гамильтониана (4.14) по потенциалу внешнего поля:

$$\frac{\delta H}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1)} = n(\mathbf{r}_1) \quad (4.22)$$

и перейдём к вычислению производных первого и второго порядков от статистической суммы:

$$\frac{\delta Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} [-\beta n(\mathbf{r}_1)] d\Gamma, \quad (4.23)$$

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} [\beta^2 n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)] d\Gamma. \quad (4.24)$$

Разделим обе части соотношения (4.23) на Z и получим, что логарифмическая функциональная производная от статистической суммы с точностью

до множителя совпадает со средней плотностью числа частиц

$$\frac{\delta \ln Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1)} = -\beta \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (4.25)$$

Далее, для произвольного функционала $Z[\varphi]$ имеет место тождество

$$\frac{\delta^2 \ln Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_2)} - \frac{1}{Z^2} \left[\frac{\delta Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1)} \right] \left[\frac{\delta Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_2)} \right]. \quad (4.26)$$

Учитывая соотношения (4.24) и (4.25), преобразуем это тождество к виду

$$\frac{\delta^2 \ln Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_2)} = \beta^2 [\langle n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle]. \quad (4.27)$$

Выражение в квадратных скобках в правой части этой формулы называется корреляционной функцией

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \langle n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \{n(\mathbf{r}_1) - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle\} \{n(\mathbf{r}_2) - \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle\} \rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Наконец, учитывая определение свободной энергии Гельмгольца (4.7) и соотношение (4.27), найдём:

$$\frac{\delta^2 F}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1) \delta \varphi(\mathbf{r}_2)} = -\beta g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (4.29)$$

4.3 Метод факторизации в координатном пространстве

Рассмотрим классическую систему N тождественных частиц, находящихся в ящике объёмом V и взаимодействующих между собой через некоторый парный потенциал $v(\mathbf{r})$. Гамильтониан взаимодействия этой системы задаётся выражением

$$W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}), \quad (4.30)$$

где \mathbf{R}_s — радиус-вектор s -й частицы.

Обозначим через $\varphi(\mathbf{R}_s)$ энергию взаимодействия частицы, находящейся в точке \mathbf{R}_s , с внешним полем. Каноническая статистическая суммы Z_N этой

системы после интегрирования по импульсам частиц имеет вид

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \cdots \int_{(V)} \exp \left\{ -\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \beta \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s) \right\} [d\mathbf{R}] = \\
 &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N,
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

где $\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m T} \right)^{1/2}$ — тепловая длина волны де Бройля;

Q_N — конфигурационный интеграл;

$$[d\mathbf{R}] = \prod_{s=1}^N d\mathbf{R}_s.$$

И статистическая сумма Z_N , и конфигурационный интеграл Q_N системы являются функционалами от межатомного потенциала $v(\mathbf{r})$ и от потенциала внешнего поля $\varphi(\mathbf{r})$:

$$Z_N = Z_N[v, \varphi], \quad Q_N = Q_N[v, \varphi]. \tag{4.32}$$

4.3.1 Сепарабельзация межатомных потенциалов

Основная трудность вычисления конфигурационного интеграла Q_N заключается в том, что подынтегральная экспонента не распадается на произведение одночастичных сомножителей, т.е. сомножителей, каждый из которых содержит координаты только одной частицы. Функциональный интеграл позволяет выполнить факторизацию подынтегральной экспоненты по атомным координатам. Платой за факторизацию оказывается появление дополнительного интегрирования по вспомогательным полям.

Положим, что межатомный потенциал $v(\mathbf{r})$ допускает представление в виде разности двух положительных функций $v_+(\mathbf{r})$ и $v_-(\mathbf{r})$ (условно говоря, отталкивательная и притягивающая части потенциала*):

$$v(\mathbf{r}) = v_+(\mathbf{r}) - v_-(\mathbf{r}), \tag{4.33}$$

каждая из которых является свёрткой соответствующих функций $L_{\pm}(\mathbf{r})$:

$$v_{\pm}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = \int L_{\pm}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}) L_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d\mathbf{r}. \tag{4.34}$$

*условность связана с неоднозначностью разделения потенциала на притяжение и отталкивание.

Поэтому в общем случае двухчастичный межатомный потенциал может быть представлен в виде линейной комбинации двух свёрток функций $L_{\pm}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} v(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = & \int L_+(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r})L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d\mathbf{r} - \\ & - \int L_-(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r})L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Функции $L_{\pm}(\mathbf{r})$ будем называть квазипотенциалами. Будем предполагать, что для центральных потенциалов $v(\mathbf{r})$ квазипотенциалы $L_{\pm}(\mathbf{r})$ зависят только от $r = |\mathbf{r}|$.

Преобразуем выражение (4.30) для потенциальной энергии системы N взаимодействующих частиц. Добавим и вычтем слагаемое, соответствующее $s = s'$, и найдём

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) = -\frac{N}{2}v(0) + \frac{1}{2} \sum_{s, s'=1}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}), \quad (4.36)$$

где $v(0)$ — значение межатомного потенциала в начале координат. При подстановке сепарабельного представления (4.35) это выражение приобретает вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) = & -\frac{N}{2}v(0) + \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \left[\sum_{s=1}^N L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 - \left[\sum_{s=1}^N L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Подставим (4.37) в экспоненту с потенциальной энергией взаимодействий частиц между собой в статистической сумме (4.31):

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] = & \exp\left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \times \\ & \times \exp\left[-\frac{\beta}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \left[\sum_{s=1}^N L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 - \left[\sum_{s=1}^N L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 \right\} \right]. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Введём обозначения

$$\sum_{\mathbf{r}}[\cdots] = \int[\cdots]d\mathbf{r}, \quad (4.39)$$

и

$$\prod_{\mathbf{r}}[\cdots] = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{r}} \ln[\cdots] \right\}, \quad (4.40)$$

позволяющие сделать предстоящие довольно громоздкие преобразования более прозрачными. В этих обозначениях формула (4.38) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] &= \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}} \left[\sum_{s=1}^N L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 \right\} \\ &\times \exp \left\{ \frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}} \left[\sum_{s=1}^N L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \left\{ \prod_{\mathbf{r}} \exp \left[-\frac{\beta}{2} \mathcal{L}_+^2(\mathbf{r}) \right] \right\} \left\{ \prod_{\mathbf{r}} \exp \left[\frac{\beta}{2} \mathcal{L}_-^2(\mathbf{r}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.41)$$

где

$$\mathcal{L}_{\pm}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^N L_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s). \quad (4.42)$$

Каждую из экспонент в произведениях по \mathbf{r} преобразуем с помощью формул Стратоновича-Хаббарда (4.118):

$$\left\{ \begin{aligned} &\exp \left[-\frac{1}{2} \beta \mathcal{L}_+^2(\mathbf{r}) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \lambda_+^2(\mathbf{r}) + i \mathcal{L}_+(\mathbf{r}) \lambda_+(\mathbf{r}) \right] d\lambda_+(\mathbf{r}); \\ &\exp \left[\frac{1}{2} \beta \mathcal{L}_-^2(\mathbf{r}) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \lambda_-^2(\mathbf{r}) + \mathcal{L}_-(\mathbf{r}) \lambda_-(\mathbf{r}) \right] d\lambda_-(\mathbf{r}). \end{aligned} \right. \quad (4.43)$$

Подстановка этих формул в (4.41) приводит к бесконечному произведению интегралов, которое записывается в виде функционального интеграла

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] &= \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \int D\lambda_+ D\lambda_- \\ &\times \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{r}} \{\lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r})\}\right] \\ &\times \exp\left[i \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{L}_+(\mathbf{r})\lambda_+(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{L}_-(\mathbf{r})\lambda_-(\mathbf{r})\right], \end{aligned} \quad (4.44)$$

где

$$D\lambda_+ D\lambda_- = \prod_{\mathbf{r}} \frac{d\lambda_+(\mathbf{r}) d\lambda_-(\mathbf{r})}{2\pi\beta}. \quad (4.45)$$

Таким образом, выражение для экспоненты от потенциальной энергии взаимодействий частиц между собой приведено к функциональному интегралу по вспомогательным полям $\lambda_{\pm}(\mathbf{r})$.

Атомные координаты \mathbf{R}_s содержатся только в последней экспоненте выражения (4.44), причём в силу соотношений (4.42), (4.39) и (4.40) подынтегральная функция распадается на произведение одночастичных сомножителей:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] &= \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \\ &\times \int D\lambda_+ D\lambda_- \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{\lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r})\}\right] \\ &\times \left\{ \prod_{s=1}^N \exp\left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)\lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s)\lambda_-(\mathbf{r})\right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Именно такая факторизация по атомным координатам и была целью преобразований экспоненты, содержащей энергию взаимодействий частиц между собой в конфигурационном интеграле.

Экспонента с полной потенциальной энергией системы в статистической сумме (4.31), включая внешнее поле $\varphi(\mathbf{r})$, с учётом (4.46) изначально имеет

факторизованную по атомным координатам структуру:

$$\begin{aligned}
\exp \left[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \beta \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s) \right] &= \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \\
&\times \int D\lambda_+ D\lambda_- \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{ \lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r}) \} \right] \\
&\times \left\{ \prod_{s=1}^N \exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_+(\mathbf{r}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}_s) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{4.47}$$

В соответствии с (4.31), для вычисления статистической суммы это выражение следует проинтегрировать по всем атомным координатам \mathbf{R}_s в пределах объёма системы V . Поскольку атомные координаты содержатся только в последней строке этой формулы, то $3N$ -кратный интеграл

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_N &= \int \cdots \int \prod_{s=1}^N \left\{ d\mathbf{R}_s \exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_+(\mathbf{r}) \right] \right. \\
&\quad \left. \times \exp \left[\int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}_s) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.48}$$

распадается на произведение N идентичных интегралов

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_1 &= \int d\mathbf{R} \exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) \right. \\
&\quad \left. + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}) \right],
\end{aligned} \tag{4.49}$$

т.е.

$$\mathcal{F}_N = [\mathcal{F}_1]^N. \tag{4.50}$$

Таким образом, статистическая сумма (4.31) после приведения подынтегральной экспоненты к функциональному интегралу (4.47) приобрела факторизованную по атомным координатам \mathbf{R}_s структуру. Это позволило выполнить точное преобразование $3N$ -кратного интеграла по атомным координатам к произведению идентичных интегралов (4.49), каждый из которых содержит координаты только одного атома. В итоге получаем точное

представление статистической суммы (4.31) через функциональный интеграл:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \\
&\times \int D\lambda_+ D\lambda_- \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{ \lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r}) \} \right] \\
&\times \left[\int d\mathbf{R} \exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) \right. \right. \\
&\left. \left. + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}) \right] \right]^N.
\end{aligned} \tag{4.51}$$

Эта формула имеет прозрачный физический смысл. Заметим вначале, что интеграл (4.49) представляет собой не что иное, как конфигурационный интеграл \mathcal{F}_1 одной частицы, взаимодействующей с некоторым (вообще говоря, комплекснозначным) полем

$$\Psi(\mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{R}) - iT \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) - T \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}). \tag{4.52}$$

Соответственно $[\mathcal{F}_1]^N$ есть конфигурационный интеграл системы N *не взаимодействующих между собой* частиц, находящихся в поле $\Psi(\mathbf{R})$. Это поле $\Psi(\mathbf{R})$ состоит из реального внешнего поля $\varphi(\mathbf{R})$, приложенного к системе изначально, и дополнительного комплексного поля, появившегося в результате преобразования Стратоновича-Хаббарда. Дополнительное (по сути — фиктивное) поле зависит от вспомогательных переменных $\lambda_{\pm}(\mathbf{r})$, определённых во всех точках \mathbf{r} системы. В выражении (4.51) функциональное интегрирование по переменным $\lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ осуществляется с весовой функцией (точнее — функционалом)

$$\exp \left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{ \lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r}) \} \right], \tag{4.53}$$

которая является дифференциальной функцией (опять-таки, функционалом) нормального распределения. Таким образом, выражение (4.51) представляет собой усреднённую по фиктивному внешнему случайному полю статистическую сумму *идеального* газа. Другими словами, межатомные взаимодействия статистически эквивалентны случайному комплексному внешнему полю.

4.3.2 Исключение квазипотенциалов и полевая форма классической статистической механики

При всей красоте формулы (4.51) и прозрачности её физической интерпретации нельзя не отметить и тающих в ней недостатков. Конечно, при заданном внешнем поле (включая фиктивную составляющую) не составит труда вычислить конфигурационный интеграл одной частицы \mathcal{F}_1 . Но усреднение N -й степени ($N \gg 1$) от конфигурационного интеграла одной частицы, зависящего от произвольного случайного поля, представляет собой весьма сложную (и пока неприступную) задачу. Кроме того, эта формула содержит в явном виде квазипотенциалы $L_{\pm}(\mathbf{r})$, которые, в отличие от реальных потенциалов, не имеют прямой физической интерпретации.

Обратим внимание на экспоненту в интеграле (4.49):

$$\exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}) \right]. \quad (4.54)$$

Каждый из интегралов по \mathbf{r} представляет собой интегральное преобразование переменных интегрирования λ_{\pm} типа свёртки функций L_{\pm} и λ_{\pm} , которое является частным случаем общей линейной замены переменных вида (3.45) в интеграле. Введём новые переменные

$$\begin{cases} \Lambda_+(\mathbf{R}) = T \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \lambda_+(\mathbf{r}); \\ \Lambda_-(\mathbf{R}) = T \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \lambda_-(\mathbf{r}), \end{cases} \quad (4.55)$$

где T — температура. Запишем это преобразование в операторной форме:

$$\Lambda_{\pm} = T \hat{L}_{\pm} \lambda_{\pm}, \quad (4.56)$$

позволяющей сделать последующие преобразования более компактными и прозрачными. Будем предполагать, что операторы \hat{L}_{\pm} обратимы, т.е. существуют операторы $(\hat{L}_{\pm})^{-1}$.

Тогда

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{T} (\hat{L}_{\pm})^{-1} \Lambda_{\pm}. \quad (4.57)$$

Преобразуем интегралы от $\lambda_{\pm}^2(\mathbf{k})$, содержащиеся под экспонентой в (4.46),

используя обозначения (4.39) и соотношения (4.56—4.57):

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r} \lambda_{\pm}^2(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}} \lambda_{\pm}^2(\mathbf{r}) = \lambda_{\pm}^{\dagger} \lambda_{\pm} = \\
&= \frac{1}{T^2} (\Lambda_{\pm})^{\dagger} \left[\left(\widehat{L}_{\pm} \right)^{\dagger} \right]^{-1} \left(\widehat{L}_{\pm} \right)^{-1} \Lambda_{\pm} = \frac{1}{T^2} (\Lambda_{\pm})^{\dagger} \left(\widehat{L}_{\pm} \right)^{-2} \Lambda_{\pm} = \\
&= \frac{1}{T^2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_1) \widehat{L}_{\pm}^{-2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_2)
\end{aligned} \tag{4.58}$$

(здесь символом \dagger обозначена операция транспонирования и учтено, что операторы L_{\pm} симметричны, т.е. $L_{\pm} = L_{\pm}^{\dagger}$).

Из (4.34) и (4.35) следует, что

$$\widehat{L}_{\pm}^2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r} \widehat{L}_{\pm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \widehat{L}_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) = v_{\pm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \tag{4.59}$$

поэтому

$$\widehat{L}_{\pm}^{-2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \tag{4.60}$$

где $v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ — оператор, определяемый соотношением

$$\int d\mathbf{r} v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) v_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \tag{4.61}$$

ЗАДАЧА 15. Проинтегрировать обе части соотношения (4.61) по переменной \mathbf{r}_1 и показать, что

$$\left(\int v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \left(\int v_{\pm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 1. \tag{4.62}$$

Подставим (4.60) в (4.58)

$$\int d\mathbf{r} \lambda_{\pm}^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{T^2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_1) v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_2) \tag{4.63}$$

и найдём:

$$\begin{aligned}
&\int d\mathbf{r} \{ \lambda_{+}^2(\mathbf{r}) + \lambda_{-}^2(\mathbf{r}) \} \\
&= \frac{1}{T^2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{+}(\mathbf{r}_1) v_{+}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{+}(\mathbf{r}_2) \right. \\
&\quad \left. + \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{-}(\mathbf{r}_1) v_{-}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{-}(\mathbf{r}_2) \right].
\end{aligned} \tag{4.64}$$

Таким образом, диагональный квадратичный функционал в левой части этой формулы при линейном преобразовании (4.55) превратился в недиагональный квадратичный функционал в правой части; квазипотенциалы при этом исчезли. Остаётся ещё учесть якобиан преобразования (4.55). В силу линейности данного преобразования якобиан не зависит от переменных интегрирования; включим его в новую меру интегрирования $D\Lambda_+D\Lambda_-$ и найдём:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \int D\Lambda_+ D\Lambda_- \\
&\times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \} \right] \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) \} \right] \right\} \\
&\times \left\{ \int \frac{d\mathbf{R}}{V} \exp (-\beta [-i\Lambda_+(\mathbf{R}) - \Lambda_-(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right\}^N.
\end{aligned} \tag{4.65}$$

Заметим, что этот функциональный интеграл может быть записан в форме

$$Z_N = A \int D\Lambda_+ D\Lambda_- \exp [-\beta \mathcal{H}(\Lambda_+, \Lambda_-)], \tag{4.66}$$

где

$$\begin{aligned}
&\mathcal{H}(\Lambda_+, \Lambda_-) = -TN \\
&\times \ln \left\{ \int d\mathbf{R} \exp (-\beta [-i\Lambda_+(\mathbf{R}) - \Lambda_-(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right\} \\
&\quad + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \right. \\
&\quad \quad \left. + \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) \right].
\end{aligned} \tag{4.67}$$

Этот функционал $\mathcal{H}(\Lambda_+, \Lambda_-)$ от $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ естественно назвать гамильтонианом поля $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$.

Таким образом, проблема вычисления канонической статистической суммы системы классических взаимодействующих частиц эквивалентна проблеме вычисления статистической суммы поля, заданного гамильтонианом (4.67). Второе слагаемое (интегральный член) в этом гамильтониане является квадратичным функционалом от полевых переменных $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ и по форме совпадает с упругой энергией некоторой среды. Первое слагаемое включает в себя взаимодействие системы с внешним полем, а также члены всех порядков по полевым переменным. Разлагая логарифмический член по степеням

полевых переменных, можно построить некую теорию возмущений для вычисления статистической суммы.

Существует, однако, другой, более конструктивный путь продвижения вперёд, основанный на переходе к большому каноническому распределению.

4.3.3 Большая статистическая сумма

Большая статистическая сумма Ξ системы определяется выражением

$$\Xi = \sum_N \xi^N Z_N, \quad (4.68)$$

где $\xi = e^{\beta\mu}$ (μ — химический потенциал).

Подставляя сюда выражение (4.65) для Z_N и изменяя порядок суммирования по N и функционального интегрирования, получим

$$\begin{aligned} \Xi &= \int D\Lambda_+ D\Lambda_- \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \\ &\times \exp \left[\bar{\xi} \int d\mathbf{R} \exp(-\beta[-i\Lambda_+(\mathbf{R}) - \Lambda_-(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right], \end{aligned} \quad (4.69)$$

где

$$\bar{\xi} = \frac{\exp \left[\beta \left(\mu + \frac{v(0)}{2} \right) \right]}{\lambda^3}. \quad (4.70)$$

Таким образом, формулы (4.65) и (4.69) дают представления канонической и большой канонической статистических сумм через функциональные интегралы по вспомогательным полям $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$, определённым в координатном пространстве \mathbf{r} .

Элементарная оценка показывает, что функциональный интеграл для канонической статистической суммы (4.65) сходится. Действительно, \mathcal{F}_1 , как функционал $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$, при больших $|\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})|$ растёт не быстрее, чем экспонента от линейного функционала.

Совершенно иная ситуация с интегралом для большой канонической суммы. Строго говоря, этот интеграл расходится. В этом можно убедиться, положив равными нулю внешнее поле $\varphi(\mathbf{R})$ и полевые переменные $\Lambda_+(\mathbf{R})$

в интеграле по переменной \mathbf{R} в последней строке формулы (4.69). Это соответствует отсутствию внешнего поля и отсутствию межатомного отталкивания. Тогда имеем следующую двухстороннюю оценку для интеграла по \mathbf{R} :

$$V \exp \left[C_1 \min_{\mathbf{R}} |\Lambda_{\mathbf{R}}| \right] \lesssim \int d\mathbf{R} \exp (\beta \Lambda_{-}(\mathbf{R})) \lesssim V \exp \left[C_2 \max_{\mathbf{R}} |\Lambda_{\mathbf{R}}| \right], \quad (4.71)$$

где C_1, C_2 — некоторые константы.

Катастрофический рост этого интеграла в последней строке (4.69) при больших Λ по закону $\exp [V e^{C\Lambda}]$ не может быть подавлен жалкими экспонентами от квадратичных функционалов в первой и второй строках формулы (4.69). Физическая интерпретация указанной расходимости элементарна: при чисто притягивающем характере межатомных взаимодействий система неустойчива из-за “слипания” атомов.

Предотвратить указанную неустойчивость может взаимное отталкивание атомов на малых расстояниях; поэтому возникает идея о сведении функционального интеграла (4.69) к повторному функциональному интегралу, в котором вначале выполняется интегрирование по переменным $\Lambda_{+}(\mathbf{r})$, и лишь затем — по переменным $\Lambda_{-}(\mathbf{r})$:

$$\Xi = \int D\Lambda_{-} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{-}(\mathbf{r}_1) v_{-}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{-}(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \times \Xi_{+}[\Lambda_{-}(\mathbf{r})], \quad (4.72)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi_{+}[\Lambda_{-}(\mathbf{r})] = & \int \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{+}(\mathbf{r}_1) v_{+}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{+}(\mathbf{r}_2) \right. \\ & \left. + \bar{\xi} \int d\mathbf{R} \exp (-\beta [-i\Lambda_{+}(\mathbf{R}) - \Lambda_{-}(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right\} D\Lambda_{+}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Прямое вычисление функциональных интегралов (4.73) и (4.72) в общем виде вряд ли возможно. Да и сами эти формулы представляют собой, скорее, некоторые символические выражения, которые следует сопроводить своего рода инструкцией к применению.

4.3.4 Групповое разложение

Разложим логарифм интеграла (4.73) по степеням параметра $\bar{\xi}$, несколько не заботясь при этом о сходимости возникающего ряда:

$$\Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\{\bar{\xi}\}^m}{m!} u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] \right]. \quad (4.74)$$

Появляющиеся функционалы

$$u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \left. \frac{\partial^m \ln \Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})]}{\partial \bar{\xi}^m} \right|_{\bar{\xi}=0} \quad (4.75)$$

могут быть вычислены в явной форме.

В качестве примера вычислим $u_1[\Lambda_-(\mathbf{r})]$

$$\begin{aligned} u_1[\Lambda_-(\mathbf{r})] &= \int d\mathbf{R} e^{\beta[\Lambda_-(\mathbf{R})-\varphi(\mathbf{R})]} \\ &\times \int D\Lambda_+ \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) + i\beta \Lambda_+(\mathbf{R}) \right\} \\ &\times \left[\int D\Lambda_+ \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \right\} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Выполним функциональную замену переменных

$$\Lambda_+(\mathbf{r}_1) = \Psi_+(\mathbf{r}_1) + a v_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}), \quad (4.77)$$

где a — свободный параметр, подбираемый для исключения линейного по $\Lambda_+(\mathbf{R})$ члена в экспоненте интеграла, находящегося в числителе (4.76). При этой замене интеграл по переменным $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ трансформируется следующим образом:

$$\begin{aligned} &\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) = \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi_+(\mathbf{r}_2) + \\ &+ a \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_+(\mathbf{r}_1) \underbrace{v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) v_+(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})}_{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})} + \\ &+ a \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \underbrace{v_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}_{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})} \Psi_+(\mathbf{r}_2) + \\ &+ a^2 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 v_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \underbrace{v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) v_+(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})}_{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})}. \end{aligned} \quad (4.78)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} & \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) = \\ & = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi_+(\mathbf{r}_2) + 2a\Psi_+(\mathbf{R}) + a^2 v_+(0). \end{aligned} \quad (4.79)$$

Исключение линейного по $\Lambda_+(\mathbf{R})$ члена в подынтегральной экспоненте (4.76) достигается при $a = i$. В результате имеем

$$u_1[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{R} \exp \left\{ \beta \left[\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} v_+(0) \right] \right\}. \quad (4.80)$$

В общем случае имеет место следующее выражение для $u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})]$ [78]:

$$\begin{aligned} u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] &= \exp \left[-\frac{\beta m v_+(0)}{2} \right] \times \\ &\times \int \cdots \int [d\mathbf{R}] B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m) \exp \left[\beta \sum_{s=1}^m (\Lambda_-(\mathbf{R}_s) - \varphi(\mathbf{R}_s)) \right], \end{aligned} \quad (4.81)$$

где $B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m)$ — комбинации функций Майера

$$f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = e^{-\beta v(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} - 1. \quad (4.82)$$

Выпишем несколько первых функций $B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m)$:

$$B(\mathbf{R}_1) = B_1 = 1; \quad B(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = f_{12}; \quad (4.83)$$

$$B(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}; \quad \cdots$$

Дальнейшие преобразования возможны лишь при выполнении некоторых дополнительных предположений. Будем предполагать, что отталкивающая часть межатомного потенциала $v_+(\mathbf{r})$ является короткодействующей. Это связано с тем, что реальные межатомные потенциалы на малых расстояниях устремляются в $+\infty$. Поэтому все функции $B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m)$ отличны от нуля лишь в тех случаях, когда все аргументы $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m$ мало отличаются между собой. Эти соображения приводят к следующей аппроксимации для $u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})]$:

$$u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] \approx b_m \exp \left[-\frac{\beta m v_+(0)}{2} \right] \int d\mathbf{R} e^{[\beta m (\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}))]}, \quad (4.84)$$

где

$$b_m = \int d\mathbf{R}_2 \cdots d\mathbf{R}_m B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m). \quad (4.85)$$

В работе [78] показано, что отброшенные члены имеют порядок квадрата отношения радиусов действия короткодействующей и далекодействующей частей межатомных потенциалов $\left(\frac{r_+}{r_-}\right)^2$. Для реальных межатомных потенциалов величина $\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$ значительно меньше единицы.

Подставим (4.84) в (4.74):

$$\Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{b_m}{m!} \left(\xi e^{\beta v_-(0)/2} \right)^m \int d\mathbf{R} e^{[\beta m(\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}))]} \right]. \quad (4.86)$$

Используя известную связь между большой статистической суммой и давлением

$$T \ln \Xi = PV \quad (4.87)$$

и соотношение (4.86), найдём

$$\Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \exp \left\{ \beta \int d\mathbf{R} P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R})) \right\}, \quad (4.88)$$

где $P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}))$ — давление в системе с чисто короткодействующим межатомным потенциалом $v_+(\mathbf{r})$ как функция температуры T и химического потенциала μ , заменённого на комбинацию $\mu + \Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R})$.

Возвращаясь, наконец, к (4.72), получим выражение для большой статистической суммы системы

$$\Xi = \int D\Lambda_- \exp \{-\beta \Phi[\Lambda_-]\}, \quad (4.89)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi[\Lambda_-] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) - \\ - \int d\mathbf{R} P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R})). \end{aligned} \quad (4.90)$$

Из этих соотношений можно вывести уравнение состояния многочастичной системы.

4.3.5 Уравнение состояния

Вывод уравнения состояния основывается на прозрачной идее разложения функционала $\Phi[\Lambda_-]$ в окрестности точки $\Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r})$, в которой $\Phi[\Lambda_-]$ имеет

минимум. Составим уравнение для нахождения точки экстремума $\Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta\Phi}{\delta\Lambda_-(\mathbf{r})} = \int v_-^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Lambda_-(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \left(\frac{\partial P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}))}{\partial\mu} \right)_T = 0. \quad (4.91)$$

Величина

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P_+(T, \mu + \Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}))}{\partial\mu} \right)_T &= n_+(T, \mu + \Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})) \\ &= \int v_-^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (4.92)$$

представляет собой плотность числа частиц в системе с отталкивающим межатомным потенциалом $v_+(\mathbf{r})$. Положим, что величины $P_+(\mu, T)$ и $n_+(\mu, T)$ нам известны и, кроме того, ограничим себя рассмотрением задачи в отсутствие внешнего поля, т.е. при $\varphi(\mathbf{r}) \equiv 0$.

Будем искать пространственно-однородное решение уравнения (4.92), т.е. решение вида

$$\Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv \Lambda_-^{(0)} = \text{const}. \quad (4.93)$$

Подставим (4.93) в (4.92):

$$\Lambda_-^{(0)} = a n_+(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T), \quad (4.94)$$

где

$$a = \left[\int v_-^{-1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{-1} = \int v_-(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > 0, \quad (4.95)$$

здесь использовано соотношение (4.62).

Термодинамический потенциал Ω , определяемый из большой статистической суммы Ξ с помощью соотношения

$$\Omega = -T \ln \Xi, \quad (4.96)$$

аппроксимируем выражением

$$\Omega \approx \Omega^{(0)} = \Phi \left[\Lambda_-^{(0)} \right], \quad (4.97)$$

где $\Lambda_-^{(0)}$ задаётся формулой (4.93), соответствует приближению эффективного поля для дальнедействующей притягивающей части межатомного потенциала. В этом приближении имеем для плотности числа частиц:

$$n(\mu, T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial \mu} \right)_T. \quad (4.98)$$

Заметим, что величины μ и $\Lambda_-^{(0)}$ связаны между собой соотношением (4.94), поэтому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial \mu} \right)_T &= \left(\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial \Lambda_-^{(0)}} \right)_{T, \mu} \left(\frac{\partial \Lambda_-^{(0)}}{\partial \mu} \right)_T \\ &- V \left(\frac{\partial P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right)}{\partial \mu} \right)_{\Lambda_-^{(0)}, T}. \end{aligned} \quad (4.99)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (4.99) обращается в нуль вследствие (4.91); в результате имеем

$$n(\mu, T) = \left(\frac{\partial P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right)}{\partial \mu} \right)_{\Lambda_-^{(0)}, T} = n_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right). \quad (4.100)$$

Таким образом, зависимость (4.100) плотности от температуры T и химического потенциала μ системы частиц, взаимодействующих через межатомный потенциал общего вида $v(\mathbf{r}) = v_+(\mathbf{r}) + v_-(\mathbf{r})$, в приближении эффективного поля для дальнедействующей части $v_-(\mathbf{r})$ совпадает с зависимостью плотности n_+ от T и $\mu + \Lambda_-^{(0)}$. Другими словами, вклад дальнедействующего приближения в указанную зависимость может быть учтён перенормировкой химического потенциала

$$n(\mu, T) = n_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right). \quad (4.101)$$

Вернёмся назад к (4.97) и вычислим термодинамический потенциал Ω в точке $\Lambda_-^{(0)}$

$$\Omega^{(0)} = \Phi \left[\Lambda_-^{(0)} \right] = \frac{V}{2a} \left(\Lambda_-^{(0)} \right)^2 - V P_+ = -P V. \quad (4.102)$$

Отсюда найдём давление в системе

$$P \left(\mu, \Lambda_-^{(0)}, T \right) = P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right) - \frac{a [n(\mu, T)]^2}{2}. \quad (4.103)$$

Уравнение состояния системы, таким образом, задаётся в параметрической форме следующей системой:

$$\begin{cases} P(\mu, \Lambda_-^{(0)}, T) = P_+(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T) - \frac{a [n(\mu, T)]^2}{2}; \\ n(\mu, T) = n_+(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T); \\ \Lambda_-^{(0)} = a n_+(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T). \end{cases} \quad (4.104)$$

Практическое использование данного уравнения состояния предполагает знание функций $P_+(\mu, T)$ и $n_+(\mu, T)$ системы частиц с учётом только короткодействующего межатомного отталкивания и выключенным дальнедействующим межатомным притяжением. Обе эти функции определяются вириальными разложениями, следующими из (4.86)

$$P_+(\mu, T) = T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{b_m}{m!} \left(\xi e^{\beta v_-(0)/2} \right)^m \quad (4.105)$$

и

$$n_+(\mu, T) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{b_m}{(m-1)!} \left(\xi e^{\beta v_-(0)/2} \right)^m. \quad (4.106)$$

Таким образом, в уравнении состояния (4.104) точно учитывается короткодействующее отталкивание между частицами и в приближении среднего поля учитывается дальнедействующее притяжение между частицами.

Дальнейшее исследование этого уравнения в общем виде довольно затруднительно. Рассмотрим в качестве примера простейшее приближение, основанное на нестрогих физических допущениях. При малых плотностях $n \ll r_+^{-3}$ величина $P_+(n, T)$ может быть аппроксимирована уравнением состояния идеального газа $P_+(n, T) = nT$. С ростом n до величины порядка r_+^{-3} давление P_+ резко увеличивается. Этот рост давления может быть аппроксимирован выражением

$$P_+(n, T) \approx \frac{nT}{1 - n[r_+]^3}. \quad (4.107)$$

ЗАДАЧА 16. Показать, что в приближении (4.107) уравнение (4.103) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

4.4 Факторизация в пространстве волновых векторов

Данный раздел содержит применение метода континуального интегрирования к классическим системам с межатомными потенциалами, допускающими представление через интеграл Фурье.

4.4.1 Каким может быть и каким не может быть межатомный потенциал?

Первый вопрос, который возникает при попытке расчёта термодинамических свойств системы, это вопрос о выборе модельного межатомного потенциала $v(\mathbf{r})$. Существует немало работ, в которых используются конкретные модельные межатомные потенциалы и разнообразные приближённые методы вычисления термодинамических для этих потенциалов. Однако, в связи с отсутствием методов априорной оценки погрешностей вычисления в статистической физике, подобные результаты могут быть ненадёжными. Одним из существеннейших ограничений на выбор модельных потенциалов является условие экстенсивности термодинамических функций систем. К примеру, свободные энергии Гельмгольца $F(V, T, N)$, Гиббса $G(P, T, N)$ и другие термодинамические потенциалы системы с выбранным модельным межатомным потенциалом должны обладать свойством экстенсивности, т.е. в термодинамическом пределе должны быть пропорциональны размерам системы. Модельные потенциалы, которые обладают указанным свойством, называются устойчивыми.

В середине 1960-х годов в работах Р.Л. Добрушина, М. Фишера и Д. Рюэля были установлены критерии устойчивости взаимодействий [17, 69, 70, 44]. Для классических континуальных систем с парным межатомным потенциалом $v(\mathbf{r})$ критерий устойчивости допускает следующую формулировку [44].

Критерий устойчивости классических непрерывных систем: Необходимым и достаточным условием устойчивости парного межатомного потенциала является выполнение неравенства

$$\sum_{s=1}^N \sum_{s'=1}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) \geq 0 \quad (4.108)$$

для всех $N \geq 0$ и всех $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N \in V$, где V — область пространства, занятая системой частиц. Подчеркнём, что это неравенство должно выполняться для *любого* распределения частиц по объёму системы.

Функция $v(\mathbf{r})$, удовлетворяющая неравенству (4.108), относится к классу *положительно определённых функций* [5, 12].

Определение. Непрерывная функция $f(x)$ называется *положительно определённой*, если для любых вещественных значений x_1, x_2, \dots, x_N и комплексных чисел $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ выполняется неравенство

$$\sum_{s=1}^N \sum_{s'=1}^N f(x_s - x_{s'}) \xi_s^* \xi_{s'} \geq 0, \quad (4.109)$$

где ξ_s^* обозначает комплексное сопряжение величины ξ_s .

В соответствии с теоремой Бохнера-Хинчина [5, 12], каждая положительно определённая функция является преобразованием Фурье конечной положительной меры. Отсюда следует, что Фурье-трансформанта

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) = \int v(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4.110)$$

устойчивого межатомного потенциала $v(\mathbf{r})$ неотрицательна:

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) \geq 0. \quad (4.111)$$

Строго говоря, межатомный потенциал имеет сингулярность в начале координат, обусловленную интенсивным межатомным отталкиванием при сближении атомов. Поэтому могут возникнуть определённые сомнения относительно применимости теоремы Бохнера-Хинчина. Конструктивно эта трудность для некоторых модельных межатомных потенциалов может обойдена с помощью *обрезания межатомного потенциала* на малых расстояниях. Обоснование этой процедуры для некоторого класса устойчивых сингулярных потенциалов выполнено в работе [18].

4.4.2 Коллективные координаты

Производящий функционал системы N классических частиц, взаимодействующих через парный потенциал $v(\mathbf{r})$ в присутствии внешнего поля $\varphi(\mathbf{r})$, после интегрирования по импульсным переменным имеет вид (4.31):

$$Z\{\varphi(\mathbf{r})\} = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \int \cdots \int_{(V)} \left(\prod_{s=1}^N \frac{d^D R_s}{V} \right) \exp \left(-\beta \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s) \right) \times \exp \left(-\frac{\beta}{2} \sum_{\substack{s, s'=1, \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) \right). \quad (4.112)$$

Первая экспонента в подинтегральной функции распадается на произведение независимых одноатомных сомножителей. Вторая экспонента на аналогичное произведение не распадается.

Положим, что центральный межатомный потенциал $v(\mathbf{r})$ допускает разложение в ряд Фурье. Тогда энергия взаимодействия частиц между собой представляется в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s'=1, \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) &= \frac{N}{2} (n\tilde{v}(0) - v(0)) \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega} \tilde{v}(\mathbf{k}) [C^2(\mathbf{k}) + S^2(\mathbf{k})], \end{aligned} \quad (4.113)$$

где $C(\mathbf{k})$ и $S(\mathbf{k})$ — так называемые коллективные координаты, впервые введённые в работе [58], посвящённой теории плазмы:

$$C(\mathbf{k}) = \sum_{s=1}^N \cos(\mathbf{kR}_s); \quad S(\mathbf{k}) = \sum_{s=1}^N \sin(\mathbf{kR}_s), \quad (4.114)$$

суммирование по \mathbf{k} в (4.113) не содержит слагаемого с $\mathbf{k} = 0$; член $-\frac{N}{2}v(0)$ компенсирует слагаемое с $s = s'$ в правой части (4.113); Ω обозначает множество волновых векторов, определяемое условиями на границе образца; $n = N/V$ — плотность числа частиц в системе. Заметим, что в соответствии с требованием устойчивости межатомного потенциала (4.111) Фурье-трансформанта $\tilde{v}(\mathbf{k})$ неотрицательна.

Множество коллективных переменных $C(\mathbf{k})$, $S(\mathbf{k})$ вследствие соотношений

$$C(-\mathbf{k}) = C(\mathbf{k}); \quad S(-\mathbf{k}) = -S(\mathbf{k}) \quad (4.115)$$

линейно зависимо. Поэтому половину коллективных переменных можно исключить следующим образом. Разобьём множество Ω волновых векторов произвольной плоскостью, проходящей через начало координат, на два полупространства и будем выполнять суммирование по \mathbf{k} в пределах одного из этих полупространств, обозначаемому через $\Omega/2$. В результате форму-

ла (4.113) слегка изменится:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s'=1, \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) &= \frac{N}{2} (n\tilde{v}(0) - v(0)) \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \tilde{v}(\mathbf{k}) [C^2(\mathbf{k}) + S^2(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (4.116)$$

Вторая экспонента в подынтегральном выражении (4.112), как функция коллективных координат, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \sum_{\substack{s,s'=1, \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) \right) &= \exp \left(\frac{\beta N}{2} [v(0) - n\tilde{v}(0)] \right) \\ &\times \left[\prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} e^{-\frac{\beta \tilde{v}(\mathbf{k})}{V} \{C^2(\mathbf{k}) + S^2(\mathbf{k})\}} \right]. \end{aligned} \quad (4.117)$$

4.4.3 Представление статистической суммы через функциональный интеграл

Применив преобразование Стратоновича-Хаббарда

$$e^{-\frac{B^2}{2A}} = \sqrt{\frac{A}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{A}{2}x^2 + iBx} dx \quad (4.118)$$

к каждой из экспонент в (4.117), найдём

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\beta \tilde{v}(\mathbf{k})}{V} \{C^2(\mathbf{k}) + S^2(\mathbf{k})\}} &= \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx(\mathbf{k}) dy(\mathbf{k})}{2\pi} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})}{2} + i\sqrt{\frac{2\beta \tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) + y(\mathbf{k})S(\mathbf{k})] \right\}. \end{aligned} \quad (4.119)$$

Отсюда найдём следующее представление для производящего функционала $Z\{\varphi(\mathbf{r})\}$ через функциональный интеграл:

$$Z\{\varphi(\mathbf{r})\} = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} e^{\left(\frac{\beta N}{2}[v(0)-n\tilde{v}(0)]\right)} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int \left(\prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \frac{dx(\mathbf{k}) dy(\mathbf{k})}{2\pi} \right) \quad (4.120)$$

$$\times \exp \left(- \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \frac{x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})}{2} \right) [\mathcal{F}_1(x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k}), \{\varphi(\mathbf{r})\})]^N,$$

где

$$\mathcal{F}_1(x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k}), \{\varphi(\mathbf{r})\}) = \int_{(V)} \frac{d\mathbf{r}}{V} e^{-\beta\varphi(\mathbf{r})} \quad (4.121)$$

$$\times \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) + y(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{r})] \right\},$$

$x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k})$ — вспомогательные переменные, появившиеся в результате преобразования Стратоновича-Хаббарда.

Функционал $\mathcal{F}_1(x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k}), \{\varphi(\mathbf{r})\})$ допускает наглядную физическую интерпретацию: он равен конфигурационному интегралу одной частицы в комплексном внешнем поле $\Psi(\mathbf{r})$:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) - i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\tilde{v}(\mathbf{k})}{\beta V}} [x(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) + y(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{r})]. \quad (4.122)$$

Это внешнее поле состоит из двух частей: “реального” внешнего поля $\varphi(\mathbf{r})$ и искусственного чисто мнимого поля, обусловленного исключением межатомных взаимодействий и представленного в виде ряда Фурье с коэффициентами $\sqrt{\frac{2\tilde{v}(\mathbf{k})}{\beta V}} x(\mathbf{k}), \sqrt{\frac{2\tilde{v}(\mathbf{k})}{\beta V}} y(\mathbf{k})$. Выражение $\mathcal{F}_1(x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k}), \{\varphi(\mathbf{r})\})^N$ представляет собой конфигурационный интеграл классического идеального газа, находящегося в *комплексном* внешнем поле $\Psi(\mathbf{r})$.

Таким образом, в соответствии с (4.120), классическая система взаимодействующих частиц статистически эквивалентна идеальному газу в комплексном внешнем поле с гауссовым распределением его коэффициентов Фурье.

Существует несколько вариантов представления канонической и большой канонической статистической суммы (4.120) через функциональный

интеграл. Эти представления могут быть использованы для анализа конкретных моделей [20, 67, 54, 55]. Однако, общих методов вычисления функциональных интегралов, за исключением Гауссовых интегралов, пока не существует. Поэтому большинство результатов, связанных с применением функциональных интегралов в статистической механике, получены в следующих направлениях:

1. Использование метода седловой точки. Это приближение приводит к Гауссову функциональному интегралу. Принято считать (без особых на то оснований), что гауссово приближение эквивалентно приближению эффективного поля.
2. Разложение функционального интеграла в ряд по степеням вспомогательных полей $x(\mathbf{k})$, $y(\mathbf{k})$ с последующим учётом конечного числа членов. Заметим, что пока не существует доказательства сходимости (как, впрочем, и расходимости) получаемых разложений.

4.4.4 Эргодическое приближение

Исторически первая *эргодическая теорема* (теорема о равенстве средних по “времени” и средних по “конфигурациям”) была доказана Г. Вейлем в 1913 г. (опубликована в 1916 году [103]).

Теорема Вейля. Пусть $u_s(t)$ — набор N линейных функций переменной t

$$u_s(t) = a_s + b_s t, \quad (4.123)$$

где a_s, b_s — константы, причём константы b_s *рационально независимы*.[†] Пусть, далее, $f(u_1, u_2, \dots, u_N)$ — произвольная функция, которая

- периодична по каждой из переменных u_s с периодом 1;
- интегрируема в единичном кубе $0 \leq u_s \leq 1$, $s = 1, 2, \dots, N$.

[†]Рациональная независимость констант b_s означает, что из равенства

$$\sum_{s=1}^N n_s b_s = 0 \quad (4.124)$$

с рациональными коэффициентами n_s следует, что все коэффициенты $n_s = 0$.

Тогда имеет место следующее предельное соотношение:

$$\begin{aligned} & \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{\infty} f(u_1(t), u_2(t), \dots, u_N(t)) dt \\ &= \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 f(u_1, u_2, \dots, u_N) du_1 du_2 \dots du_N. \end{aligned} \quad (4.125)$$

Уравнения (4.123) описывают равномерное движение точки в N -мерном пространстве (параметр t имеет смысл времени), вектор $\{a_s\}$ соответствует начальному положению точки, вектор $\{b_s\}$ определяет скорость движения точки. Условие периодичности функции $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ по всем переменным задаёт топологию отождествления противоположных граней N -мерного куба, приводящую к исчезновению точки по достижению ею грани куба с немедленным возникновением точки на противоположной грани с сохранением её скорости. Таким образом, движение точки в N -мерном пространстве отображается на траекторию точки внутри куба. Интеграл в левой части представляет собой среднее значение функции $f(u_1, u_2, \dots, u_N)$ по времени, N -кратный интеграл в правой части — среднее значение этой же функции в кубе.

При условии рациональной независимости констант b_s траектория $x_s(t)$ (с учётом указанной топологии) заполняет единичный куб всюду плотно. Это означает, что всякая траектория с рационально независимыми константами b_s пересекает любую окрестность каждой точки единичного куба.

ЗАДАЧА 17. Показать, что в случае рациональной независимости параметров b_s отношение любых двух различных параметров $\frac{b_s}{b_{s'}}$, ($s \neq s'$) иррационально.

Перейдём к анализу выражения (4.121) для $\mathcal{F}_1(x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k}), \{\varphi(\mathbf{r})\})$ в отсутствие внешнего поля, т.е. при $\varphi(\mathbf{r}) \equiv 0$:

$$\begin{aligned} & \mathcal{F}_1(x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k}), 0) \\ &= \int_{(V)} \frac{d\mathbf{r}}{V} \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}) + y(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{r})] \right\} \\ &= \int_{(V)} \frac{d\mathbf{r}}{V} \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \cos(2\pi u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})) \right\}, \end{aligned} \quad (4.126)$$

где

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{k}\mathbf{r} + \psi(\mathbf{k})}{2\pi}. \quad (4.127)$$

Здесь совершенно необходимо обратить внимание на следующее:

- Функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ являются линейными функциями компонент вектора \mathbf{r} . Заметим, что это свойство аналогично соотношениям (4.123) (за исключением требования *рациональной независимости* коэффициентов при компонентах вектора \mathbf{r});
- Подынтегральная функция в (4.126)

$$\exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \cos(2\pi u_{\mathbf{k}}) \right\} \quad (4.128)$$

периодична по всем переменным $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с периодом 1.

- Функция (4.128) интегрируема в единичном кубе $0 \leq u_{\mathbf{k}} \leq 1$.

Обсудим вопрос о рациональной независимости коэффициентов при координатах вектора \mathbf{r} в соотношениях (4.127). Поскольку компоненты вектора \mathbf{k} при разложении в ряд Фурье определяются соотношениями

$$k_j = \frac{2\pi n_j}{L}, \quad (4.129)$$

где $L = V^{1/3}$, n_j — набор целых чисел, то никакой рациональной независимости коэффициентов k , конечно, нет. Однако, выражение

$$\sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \cos(2\pi u_{\mathbf{k}}), \quad (4.130)$$

содержащаяся под знаком экспоненты в (4.126), есть ни что иное, как интегральная сумма, которая в термодинамическом пределе переходит в интеграл по правилу

$$\sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \dots = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{(\mathbf{k} \in \Omega/2)} \dots. \quad (4.131)$$

Как известно, для интегрируемой функции предел интегральной суммы не зависит от выбора “узловых” точек. Поэтому вместо точек (4.129) можно выбрать бесконечно близкие к ним точки, для которых будет выполняться

условие рациональной независимости. Более того, лебегова мера рационально зависимых точек равна нулю, как и лебегова мера рациональных чисел на вещественной оси. Другими словами, свойство рациональной независимости точек на вещественной оси выполняется “почти всюду”, т.е. с точностью до множества нулевой меры.

Применим теорему Вейля к интегралу по переменной \mathbf{r} в (4.126) (соответствующее приближение будем называть *эргодическим приближением*). В итоге получим:

$$\begin{aligned}
& \int_{(V)} \frac{d\mathbf{r}}{V} \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \cos(2\pi u_{\mathbf{k}}) \right\} \\
& \qquad \qquad \qquad \approx \int_0^1 \int_0^1 \cdots \int_0^1 \left(\prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} du_{\mathbf{k}} \right) \\
& \times \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \cos(2\pi u_{\mathbf{k}}) \right\} \quad (4.132) \\
& = \prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \int_0^1 \exp \left\{ i \sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \cos(2\pi u_{\mathbf{k}}) \right\} du_{\mathbf{k}} \\
& \qquad \qquad \qquad = \prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} J_0 \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})] \right),
\end{aligned}$$

где $J_n(z)$ — функция Бесселя n -го порядка

$$J_n(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{-ni\theta + iz \sin(\theta)} d\theta. \quad (4.133)$$

Подставим выражение (4.132) в формулу (4.120) при $\varphi(\mathbf{r}) \equiv 0$ и найдём

статистическую сумму

$$\begin{aligned}
Z = & \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} e^{\left(\frac{\beta N}{2}[v(0) - n\tilde{v}(0)]\right)} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \frac{dx(\mathbf{k}) dy(\mathbf{k})}{2\pi} \right) \\
& \times \exp \left(- \sum_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \frac{x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})}{2} \right) \\
& \times \prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})]} \right).
\end{aligned} \tag{4.134}$$

Этот (бесконечно)кратный интеграл распадается на произведение двукратных интегралов вида

$$\begin{aligned}
& \iint_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx(\mathbf{k}) dy(\mathbf{k})}{2\pi} \exp \left(- \frac{x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})}{2} \right) \\
& \times J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V} [x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})]} \right) \\
& = \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\rho^2(\mathbf{k})}{2}} J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} \rho(\mathbf{k}) \right) \rho(\mathbf{k}) d\rho(\mathbf{k}),
\end{aligned} \tag{4.135}$$

где $\rho(\mathbf{k}) = \sqrt{x^2(\mathbf{k}) + y^2(\mathbf{k})}$ — полярный радиус в плоскости $x(\mathbf{k}), y(\mathbf{k})$.

Подставляя (4.135) в (4.134), найдём

$$\begin{aligned}
Z = & \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} e^{\left(\frac{\beta N}{2}[v(0) - n\tilde{v}(0)]\right)} \\
& \times \left(\prod_{\mathbf{k} \in \Omega/2} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\rho^2(\mathbf{k})}{2}} J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} \rho(\mathbf{k}) \right) \rho(\mathbf{k}) d\rho(\mathbf{k}) \right).
\end{aligned} \tag{4.136}$$

Отсюда с помощью соотношения (2.57) получим выражение для свободной энергии Гельмгольца:

$$\begin{aligned}
F = & -TN \ln \left[\frac{V e (2\pi m T)^{3/2}}{N h} \right] - \frac{N}{2} [v(0) - n\tilde{v}(0)] \\
& - \frac{TV}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \ln \left[\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\rho^2(\mathbf{k})}{2}} J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} \rho(\mathbf{k}) \right) \rho(\mathbf{k}) d\rho(\mathbf{k}) \right]
\end{aligned} \tag{4.137}$$

(заметим, что область интегрирования по \mathbf{k} здесь уже не $\Omega/2$, а Ω , что учтено множителем $1/2$ в последней строке).

Таким образом, формула (4.137) определяет свободную энергию континуальной модели классической системы с двухчастичным межатомным потенциалом в эргодическом приближении. В данном приближении проблема расчёта термодинамических функций сведена к двум элементарным задачам:

- асимптотическое (при $N \gg 1$) вычисление однократного интеграла (4.135) по переменной $\rho(\mathbf{k})$ при известном межатомном потенциале;
- вычисление тройного интеграла в формуле (4.137) по волновому вектору \mathbf{k} .

4.4.5 Асимптотика интеграла (4.135)

Асимптотическое вычисление интеграла (4.135) при больших N ($N \gg 1$) выполняется без заметных затруднений. Заметим, что наибольшее значение функция Бесселя $J_0(z)$ от вещественного аргумента z принимает в точке $z = 0$:

$$J_0(0) = 1. \quad (4.138)$$

При $z \neq 0$ абсолютное значение этой функции меньше единицы $|J_0(z)| < 1$.

Разложение функции Бесселя $J_0(z)$ в степенной ряд имеет вид

$$J_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2k}}{(k!)^2} \approx 1 - \frac{z^2}{4}. \quad (4.139)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} \rho(\mathbf{k}) \right) &\approx \left(1 - \frac{\beta\tilde{v}(\mathbf{k}) \rho^2(\mathbf{k})}{2V} \right)^N \\ &\approx \exp \left\{ -\frac{1}{2} n \beta \tilde{v}(\mathbf{k}) \rho^2(\mathbf{k}) \right\}, \end{aligned} \quad (4.140)$$

где $n = N/V$ — плотность числа частиц.

Подставим это разложение с точностью до квадратичных членов в ин-

теграл (4.135) и найдём

$$\begin{aligned} & \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\rho^2(\mathbf{k})}{2}} J_0^N \left(\sqrt{\frac{2\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{V}} \rho(\mathbf{k}) \right) \rho(\mathbf{k}) d\rho(\mathbf{k}) \\ & \approx \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\rho^2(\mathbf{k})}{2}\{1+n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})\}} \rho(\mathbf{k}) d\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{1+n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}. \end{aligned} \quad (4.141)$$

ЗАДАЧА 18. При выводе формулы (4.141) были сделаны следующие приближения:

- квадратичное приближение в разложении (4.139);
- приближённый переход в последнем равенстве при вычислении N -й степени функции Бесселя в (4.140).

Показать, что отброшенные члены в обоих приближениях в термодинамическом пределе стремятся к нулю.

Подставим (4.141) в (4.137) и получим окончательное выражение для свободной энергии Гельмгольца

$$\begin{aligned} F = -TN \ln \left[\frac{Ve(2\pi mT)^{3/2}}{Nh} \right] - \frac{N}{2} [v(0) - n\tilde{v}(0)] \\ + \frac{TV}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \ln [1 + n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})]. \end{aligned} \quad (4.142)$$

Для сходимости интеграла по \mathbf{k} в правой части этого уравнения требуется достаточно быстрое убывание функции $\tilde{v}(\mathbf{k})$ при $|\mathbf{k}| \rightarrow \infty$:

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) \leq \frac{C}{|\mathbf{k}|^{3+\delta}}, \quad \delta > 0. \quad (4.143)$$

Однако, реально это условие можно существенно смягчить. Заметим, что значение межатомного потенциала в нуле можно выразить через интеграл от Фурье-трансформанты потенциала:

$$v(0) = \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{v}(\mathbf{k}). \quad (4.144)$$

Используя это соотношение, заменим слагаемое $-\frac{N}{2}v(0)$ в левой части соотношения (4.142) на интеграл по \mathbf{k}

$$-\frac{N}{2}v(0) = -\frac{TV}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} [n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})] \quad (4.145)$$

и объединим два интеграла по \mathbf{k} в правой части (4.142) в один интеграл. В итоге получим

$$F = -TN \ln \left[\frac{Ve(2\pi mT)^{3/2}}{Nh} \right] + \frac{N^2}{2V} \tilde{v}(0) + \frac{TV}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \{ \ln [1 + n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})] - n\beta\tilde{v}(\mathbf{k}) \}. \quad (4.146)$$

Условие сходимости этого интеграла гораздо мягче, чем (4.143)

$$\tilde{v}^2(\mathbf{k}) \leq \frac{C}{|\mathbf{k}|^{3+\delta}}, \quad \delta > 0. \quad (4.147)$$

По известной свободной энергии Гельмгольца (4.146) нетрудно получить уравнение состояния:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = nT + \frac{1}{2}n^2\tilde{v}(0) + \frac{T}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{1 + n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})} - \ln [1 + n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})] \right\}. \quad (4.148)$$

Заметим, что сингулярная часть межатомного потенциала в нуле $v(0)$ в явном виде не входит в полученное уравнение состояния. Слагаемое $\frac{1}{2}n^2\tilde{v}(0)$ в правой части (4.148) пропорционально среднему значению межатомного потенциала, а интеграл по волновым векторам \mathbf{k} учитывает вклады всех гармоник потенциала.

4.4.6 Уравнение состояния и фазовый переход газ–жидкость

Первый вопрос, который возникает при анализе уравнений состояния, — это вопрос о существовании и описании фазового перехода. Условие устойчивости системы по отношению к флуктуациям плотности имеет вид

$$\frac{\partial P}{\partial n} > 0. \quad (4.149)$$

Физическая интерпретация этого условия состоит в следующем. Если в некотором интервале плотности n функция $P(n)$ монотонно возрастает, то в областях пространства с большей плотностью локальное давление также больше, что приводит к выравниванию плотностей. Если же функция $P(n)$ убывает на некотором интервале плотностей, то в областях пространства с большей плотностью локальное давление меньше, что приводит к росту неизбежно возникающих флуктуаций и фазовому переходу.

Таким образом, достаточным условием фазового перехода в системе, описываемой уравнением состояния (4.148) является существование решений системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial n} = T + n\tilde{v}(0) - \frac{n\beta}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\tilde{v}(\mathbf{k})}{1 + n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})} \right]^2 = 0; \\ \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} = \tilde{v}(0) - \frac{\beta}{2} \int_{\mathbf{k} \in \Omega} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{v}^2(\mathbf{k}) \frac{1 - n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})}{[1 + n\beta\tilde{v}(\mathbf{k})]^3} = 0 \end{cases} \quad (4.150)$$

вместе с уравнением состояния (4.148) в области положительных значений n , β , P .

Для межатомного потенциала общего вида получение аналитических решений уравнений (4.150) не представляется возможным. Поэтому имеет смысл исследовать различные модельные потенциалы, задавая их (или их Фурье-трансформанты) в той или иной аналитической форме и находя параметры потенциалов из сравнения с экспериментальными данными для реальных веществ. Количество параметров потенциала может варьироваться в зависимости от вычислительных возможностей и поставленных целей. Минимальное число параметров потенциала равно двум. В этом направлении выполнена серия работ [20, 33, 34]

4.5 Исторические комментарии и ссылки на литературу

Функциональные методы применительно к проблемам теоретической физики отличаются следующим:

1. Исключительная прозрачность формулировки проблем.
2. Единство математического аппарата для весьма разнообразных разделов теоретической физики — от классической механики до квантовой

теории поля и космологии.

3. Сравнительно слабая разработанность аппарата. Дело в том, что точное вычисление пока удаётся реализовать только для гауссовых функциональных интегралов. Систематических методов вычисления и анализа негауссовых функциональных интегралов пока не существует.

По-видимому, впервые понятие функционала было введено итальянским математиком В. Вольтерра в 1887 г. [102] под названием функции, зависящей от функции. Термин функционал был введён французским математиком Ж. Адамаром в 1902 г. [75]. В конце XIX — начале XX веков в недрах математики сформировался функциональный анализ, основной целью которого явилось исследование функций $y = f(x)$, в которых по меньшей мере одна из переменных x , y принадлежит бесконечномерному пространству. При этом в функциональном анализе можно выделить три основные направления.

1. Исследование бесконечномерных пространств самих по себе.
2. Исследование функций, для которых аргумент x бесконечномерен, а y — одномерен; такие функции и называются функционалами.
3. Исследование функций общего вида, когда и аргумент x , и функция y бесконечномерны. При этом наиболее полно изучены линейные операторы (преимущественно, самосопряжённые операторы в гильбертовом пространстве).

В 1932 году вышли три классические монографии по функциональному анализу [39, 96, 2], которые в значительной мере предопределили основные направления развития функционального анализа на несколько десятилетий. В работе фон Неймана [39] было показано, что квантовая механика, созданная за несколько лет до выхода этой книги, с математической точки зрения представляет собой теорию линейных операторов в гильбертовом пространстве. В связи с этим началось непропорционально бурное развитие именно спектральной теории операторов в гильбертовом пространстве, так что иногда казалось, что именно эта теория и составляет весь функциональный анализ.

Наиболее обстоятельное изложение теории функционалов может быть найдено в классических монографиях [11, 32, 93]. Техника функционального дифференцирования в явном виде в математической литературе практи-

чески не встречается. Тем не менее, изложение можно найти в книгах [32, 26] и обзорных статьях [1, 104, 108].

Особо следует отметить почти забытые ныне работы Фантапье, Карафа и Пеллегрини (ссылки на их работы можно найти в монографии [32]) первой половины XX века по теории аналитических функционалов. В частности, ими разработаны мощные конструктивные методы интегрирования широкого класса как обыкновенных дифференциальных уравнений, так и уравнений в частных производных.

Метод функционального интегрирования впервые появился в статье Винера [105] в 1923 г. В этой работе содержится, в частности, приведение решения задачи Коши для уравнения диффузии к функциональному интегралу. В 1948 г. функциональный интеграл был переоткрыт Фейнманом применительно к квантовой механике. В течение нескольких последующих десятилетий метод функционального интегрирования с трудом превращался в рабочий аппарат физика-теоретика, пока после фундаментальной работы Фаддеева и Попова [68] не стали очевидными нетривиальные возможности метода.

В настоящее время метод функционального интегрирования широко применяется преимущественно в квантовой теории поля [8, 41, 14, 53, 94, 83], квантовой статистике [8, 100, 91, 53, 82, 83], теории стохастических систем [36, 26]. Применение функциональных интегралов в классической статистической физике, по-видимому, впервые было выполнено Зубаревым [24].

Попытки уточнить результаты Зубарева с помощью учёта высших членов разложения по вспомогательным полям предпринимались Юхновским и его сотрудниками [52, 107]. В частности, в работе [107] была попытка построения теории фазовых переходов второго рода на основе *точного решения* трёхмерной модели Изинга. Однако, при этом автором не было учтено, что интегральное преобразование Фурье выполняется *неограниченным оператором*, поэтому сколь угодно малая вариация Фурье-трансформанты межатомного потенциала может привести к сколь угодно большой вариации реального потенциала. Таким образом исходный короткодействующий потенциал в модели Изинга был заменён на дальнедействующий, что приводит к определённым сомнениям в правильности полученных результатов. К сожалению, трёхмерная модель Изинга пока остаётся нерешённой.

Весьма существенное развитие метод функционального интегрирования по вспомогательным полям $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$, определённым в реальном пространстве, получил в работах Иванченко с сотрудниками (см., к примеру, [78]). Эти

результаты были систематизированы в монографии [79]. Гауссово эквивалентное представление функционального интеграла в классической статистической физике предложено Ефимовым и Ноговицыным [67] и развит далее в работах [54, 55]. Коллективные переменные, вероятно, впервые были введены в работе [58]. Метод функционального интегрирования по вспомогательным полям, определённым в пространстве волновых векторов, в применении к задачам классической статистической физики, развит в работах [109, 20, 110]. Применение эргодической теоремы Вейля к вычислению интегралов типа (4.126) предложено в работе [109].

Представление (4.35) парного межатомного потенциала $v(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$, являющегося по существу ядром некоторого интегрального оператора, через квазипотенциалы $L_{\pm}(\mathbf{r})$, с математической точки зрения есть не что иное, как нахождение дробной степени от двух неотрицательных операторов $v_{\pm}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$. Последовательная теория дробных степеней интегральных операторов может быть найдена в монографии [28].

Глава 5

Точно решённые решёточные модели статистической физики

5.1 Введение

Статистическая механика имеет целью установление связи между свойствами макроскопических систем и свойствами частиц, образующих эти системы. Традиционным объектом статистической механики являются системы, состоящие из огромного числа частиц одного или нескольких типов.

Как известно, что для нахождения термодинамических свойств системы достаточно вычислить её каноническую статистическую сумму, определяемую выражением

$$Z(V, N, T) = \text{Sp} \{ \exp [-\beta H] \}, \quad (5.1)$$

где через N , T , V обозначены число частиц, температура и объём системы, $\beta = 1/T$, символ Sp обозначает след оператора в квантовом случае или интеграл по фазовому пространству в классическом случае, H гамильтониан системы. Знание статистической суммы позволяет найти свободную энергию Гельмгольца

$$F(V, N, T) = -T \ln [Z(V, N, T)] \quad (5.2)$$

и остальные термодинамические функции. Таким образом, соотношение (5.1) устанавливает связь между механикой и термодинамикой системы и проблема заключается всего лишь в вычислении статистической суммы.

Реализация этой программы встречает весьма существенные трудности, обусловленные следующим.

1. Вычисление канонической статистической суммы не является единственно возможным вариантом старта. Существует несколько исходных распределений в статистической механике (микрканонический,

канонический, большой канонический ансамбли и др.), причём строгого математического доказательства их эквивалентности пока не существует. Более того, в настоящее время имеются веские основания для сомнения в эквивалентности этих распределений. Наиболее обоснованным распределением является микроканоническое, но его практическая реализация является наиболее затруднительной.

2. Вычисление статистической суммы в *квантовом случае* предполагает знание спектра гамильтониана системы, состоящей из колоссального числа частиц. В настоящее время решение этой задачи представляется совершенно нереалистичным. В *классическом случае* требуется вычислить конфигурационный интеграл системы частиц, взаимодействующих через заданный потенциал. Кратность этого интеграла по порядку величины совпадает с числом частиц. В настоящее время решение этой задачи также представляется практически нереализуемым.

Таким образом, проблема построения последовательной количественной статистической термодинамики реальных систем требует выполнения работы в следующих направлениях.

1. Разработка методов строгого исследования связей между ансамблями статистической механики.
2. Создание методов, которые в равной мере применимы к различным ансамблям статистической механики.
3. Поиск моделей, допускающих точное решение. Ценность точно решаемых моделей состоит в том, что на них можно проверять эффективность приближённых методов статистической механики.

К настоящему времени в статистической физике имеется очень немного точных результатов, что вынуждает развивать приближенные методы, которые, как правило, не имеют достоверной прямой оценки их точности. Вероятно, единственным доступным в настоящее время способом оценки эффективности приближённых методов является сравнение результатов этих приближённых расчётов с точными результатами, известными для точно решённых моделей. В этом заключается *утилитарная* цель построения точно решаемых моделей.

Существует и (кстати сказать, ничуть не менее важная) *чисто эстетическая* цель. Красота и математическое совершенство многих точно решённых моделей инициирует появление и развитие новых математических

структур, которые в свою очередь способствуют созданию новых физических теорий (напомним, к примеру, что теория Гамильтона-Якоби и оптико-механическая аналогия в своё время привели Шрёдингера к квантовой механике).

Литература по точно решённым моделям статистической физики насколько обширна, настолько и разрознена. В настоящее время на русском языке имеется только одна книга, специально посвящённая точно решённым моделям статистической физики [6]. В то же время, имеется довольно много книг, в которых “вкраплены” результаты, связанные с точными решениями тех или иных моделей. Немногим лучше ситуация с литературой на английском языке [65, 74, 97]. Несмотря на то, что во многих университетах (как в России, так и за её пределами) читаются спецкурсы по точно решённым моделям, учебной литературы по этой тематике почти нет (практически единственный источник такого типа — книга [74]).

Последующие главы имеют целью в какой-то мере заполнить данный пробел. Изложение материала (на физическом уровне строгости) является конструктивным и сопровождается довольно большим количеством примеров (ибо “примеры важнее правил”).

В пятой главе подробно излагаются наиболее важные (с образовательной точки зрения) *точно решённые решёточные модели статистической физики* — одномерная модель Изинга, решёточная модель с межатомным потенциалом бесконечного радиуса и сферическая модель Берлина-Каца. Следует отметить, что модель Бакстера не включена по той причине, что на русском языке имеется достаточно подробное изложение модели, выполненное самим Бакстером [6].

Шестая глава содержит краткое изложение идей метода ренормгруппы (преимущественно на примерах одно- и двумерной моделей Изинга).

В заключительной седьмой главе исследуется несколько *феноменологических* моделей решёточного типа. Подробно описаны фазовые переходы в рамках соответствующих моделей, указаны границы применимости моделей. Показана связь между решёточными моделями и моделью Гинзбурга-Ландау.

Задачи для самостоятельного решения не должны вызывать существенных затруднений, поскольку они либо заполняют относительно небольшую часть вычислений, либо дополняют основной текст иными направлениями исследования.

5.2 Одномерная модель Изинга

5.2.1 Постановка проблемы

Классические решёточные системы введены в статистическую физику по следующим причинам:

1. Замена классической континуальной модели, для которой вычисление статистического интеграла с потенциалом общего вида весьма проблематично, на решёточную модель с существенным ограничением радиуса действия потенциала. Благодаря этому вместо “реального” межатомного потенциала, задаваемого некоторой функцией $v(\mathbf{r})$ с *бесконечным числом возможных значений*, появляется *конечный набор* значений этой функции в точках, определяемых возможными расстояниями между узлами решётки в пределах радиуса действия потенциала. В случае одномерной модели Изинга, к примеру, от “бывшего” межатомного потенциала остаётся только одна константа — значение потенциала взаимодействия между ближайшими соседями.
2. Как известно из опыта, при достаточно низких температурах (и “подходящих” иных внешних условиях) почти все вещества переходят в кристаллическое состояние. Однако само существование кристаллического состояния вывести из принципов статистической механики пока не удалось *. Поэтому построение статистической термодинамики кристаллического состояния имеет смысл в рамках модели, в которой кристаллическая структура вводится аксиоматически.
3. Наконец, решёточные модели позволяют “оттачивать” математический аппарат и осуществлять апостериорную оценку эффективности разрабатываемых приближённых методов статистической физики.

Гамильтониан модели Изинга задаётся выражением

$$\mathcal{H}(\{s_j\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i h_i s_i, \quad (5.3)$$

здесь индексы i, j нумеруют узлы решётки, s_i — дискретная спиновая переменная, принимающая значения ± 1 , h_i — значение внешнего поля на i -м

*заметим, что проблема вывода кристаллических структур из “первых принципов” — пока не решённая (и весьма актуальная!) проблема.

узле, J_{ij} — набор констант, характеризующих взаимодействие между спинами, находящимися в узлах i, j .

Эта модель является частным случаем более общей (и лучше описывающей ферромагнетизм) модели Гайзенберга, которая определена следующим образом. Каждому узлу j D -мерной решётки ставится в соответствие n -компонентный вектор $\vec{\phi}_j = (\phi_j^1, \dots, \phi_j^n)$ с единичной длиной $(\vec{\phi}_j \cdot \vec{\phi}_j) = 1$. Энергия для фиксированной конфигурации $\{\vec{\phi}_j\}$ в модели Гайзенберга даётся выражением:

$$\mathcal{H}(\{\vec{\phi}_j\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{\phi}_i \cdot \vec{\phi}_j) - \sum_i (\vec{h}_i \cdot \vec{\phi}_i). \quad (5.4)$$

Статистическая сумма в этой модели имеет вид

$$Z = \int \left(\prod_{j \in V} d\vec{\phi}_j \delta(\|\vec{\phi}_j\|^2 - 1) \right) \exp[-\beta \mathcal{H}(\{\vec{\phi}_j\})], \quad (5.5)$$

где V — объём системы, $\beta = 1/T$, T — температура (постоянная Больцмана κ равна единице), символ $\|\cdot\|$ обозначает норму вектора.

Формула (5.5) допускает некоторое полезное обобщение, получаемое заменой дираковской меры $d\vec{\phi}_j \delta(\|\vec{\phi}_j\|^2 - 1)$ на некоторую другую $d\mu(\vec{\phi}_j)$:

$$Z = \int \left(\prod_{j \in V} d\mu(\vec{\phi}_j) \right) \exp[-\beta \mathcal{H}(\{\vec{\phi}_j\})], \quad (5.6)$$

Данная формула представляет собой дискретный аналог функционального интеграла скалярной теории поля. Для установления связи с теоретико-полевыми моделями определим дискретный оператор Лапласа на решётке

$$(\Delta \vec{\phi})_j = \sum_{\nu=1}^d (\vec{\phi}_{j+e_\nu} + \vec{\phi}_{j-e_\nu} - 2\vec{\phi}_j), \quad (5.7)$$

где $e_\nu = (0, \dots, 1, \dots, 0)$ обозначает единичный вектор в ν -м направлении решётки. Получим отсюда выражение для дискретного аналога кинетической энергии

$$-\frac{1}{2} \sum_{j \in Z^d} (\vec{\phi}_j \cdot \Delta \vec{\phi}_j) = - \sum_{j \in Z^d} \sum_{\nu=1}^d (\vec{\phi}_j \cdot \vec{\phi}_{j+e_\nu} - \vec{\phi}_j^2). \quad (5.8)$$

Первая сумма вида $\sum_{j,\nu} (\vec{\phi}_j \cdot \vec{\phi}_{j+e_\nu})$ в правой части этой формулы совпадает с энергией взаимодействия спинов (5.4) *ферромагнитного типа*.

С теоретико-полевого зрения эта величина представляет собой действие *свободного поля*. Мера $\prod_j d\mu(\vec{\phi}_j)$ включает в себя распределение спинов, которое в теории поля описывает *взаимодействие*. В качестве примера можно рассмотреть известную модель ϕ^4 на решётке, для которой мера выбирается в следующем виде

$$d\mu(\vec{\phi}) = \frac{d\vec{\phi} \exp(-P(\vec{\phi}))}{\int d\vec{\phi} \exp(-P(\vec{\phi}))}, \quad P(\vec{\phi}) = \alpha\vec{\phi}^2 + \gamma\vec{\phi}^4. \quad (5.9)$$

5.2.2 Одномерная открытая изинговская цепочка при отсутствии внешнего поля

Несмотря на отсутствие нетривиального фазового перехода в данной модели, она является прекрасной иллюстрацией матричного метода. Поскольку в модели Изинга учитывается взаимодействие только ближайших соседей, то суммирование по индексу j в гамильтониане (5.3) даёт ненулевой вклад только при условии $j = i \pm 1$, поэтому статистическая сумма модели в отсутствие внешнего поля имеет вид:

$$Z_N = \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp\left(A \sum_{j=1}^{N-1} s_j s_{j+1}\right), \quad (5.10)$$

где $A = \beta J$, J — обменный интеграл ближайших соседей, N — суммарное число спинов (узлов решётки).

Заметим, что s_N содержится только в последнем слагаемом суммы под знаком экспоненты в (5.10):

$$Z_N = \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp\left(A \sum_{j=1}^{N-2} s_j s_{j+1}\right) \exp(A s_{N-1} s_N), \quad (5.11)$$

поэтому суммирование по $s_N = \pm 1$ в (5.10) относится только к последней экспоненте и может быть осуществлено немедленно; результат этого суммирования оказывается *не зависящим* ни от s_{N-1} , ни от всех остальных спинов:

$$\sum_{S_N = \pm 1} \exp(A s_{N-1} s_N) = 2 \cosh(A s_{N-1}) = 2 \cosh(A). \quad (5.12)$$

В итоге получается рекуррентное соотношение для статистической суммы:

$$Z_N = 2 \cosh(A) \sum_{\{s_1, \dots, s_{N-1} = \pm 1\}} \exp \left(A \sum_{j=1}^{N-2} s_j s_{j+1} \right) = 2 \cosh(A) Z_{N-1}, \quad (5.13)$$

которое вместе с очевидным начальным условием

$$Z_2 = \sum_{s_1, s_2 = \pm 1} \exp(A s_1 s_2) = \sum_{s_1 = \pm 1} 2 \cosh(A s_1) = 4 \cosh(A) \quad (5.14)$$

приводит к окончательному выражению для статистической суммы Z_N :

$$Z_N = 2^N [\cosh(A)]^{N-1}. \quad (5.15)$$

Найдём свободную энергию в расчёте на один спин в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$:

$$f(T) = -T \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln(Z_N) = -T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{J}{T} \right) \right]. \quad (5.16)$$

Полученная функция $f(T)$ аналитична при всех $T > 0$, поэтому в данной модели никакого фазового перехода ожидать не следует.

ЗАДАЧА 19. Исходя из полученного выражения для f , вычислить удельную теплоёмкость в одномерной открытой цепочке Изинга при нулевом внешнем поле и исследовать её температурную зависимость.

5.2.3 Одномерная замкнутая изинговская цепочка во внешнем поле

Для вычисления намагничённости и восприимчивости системы целесообразно вычислять статистическую сумму при включённом внешнем поле. Тогда соответствующие величины могут быть найдены с помощью дифференцирования статистической суммы (или её логарифма) по внешнему полю. Приём, который позволил вычислить статистическую сумму открытой цепочки Изинга в предыдущем разделе, при включении внешнего поля, увы, не даёт результата. Вычисление статистической суммы цепочки Изинга во внешнем поле наиболее просто выполнить с помощью трансфер-матрицы, введённой Крамерсом и Ваннье [84], и искусственного замыкания концов решётки друг на друга.

Статистическая сумма модели в однородном внешнем поле $h_j = h = \text{const}$ представляется в форме:

$$Z = \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp \left(A \sum_j s_j s_{j+1} + B \sum_j s_j \right), \quad (5.17)$$

где $A = \beta J$, J — обменный интеграл ближайших соседей, $B = \beta h$. Следуя работе Крамерса и Ваннье [84], введём вещественную симметричную трансфер-матрицу 2×2 с элементами $\langle s|L|s' \rangle$:

$$\langle s|L|s' \rangle = \exp \left(A s s' + B \frac{s + s'}{2} \right). \quad (5.18)$$

ЗАДАЧА 20. Показать, что матрица L имеет вид:

$$L = \begin{pmatrix} \exp(A + B) & \exp(-A) \\ \exp(-A) & \exp(A - B) \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

Выражение (5.17) преобразуется к представлению через матрицу L :

$$Z = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \langle s_1|L|s_2 \rangle \langle s_2|L|s_3 \rangle \cdots \langle s_{N-1}|L|s_N \rangle \exp \left(B \frac{s_1 + s_N}{2} \right). \quad (5.20)$$

При отсутствии последней экспоненты, содержащей s_1 и s_N , статсумма Z представляла бы собой сумму всех элементов матрицы 2×2 , полученной в результате возведения матрицы L в степень $(N - 1)$. Но, увы, эта последняя экспонента присутствует, поэтому устраним её негативное влияние переходом от открытой цепочки спинов, требующей граничных условий, к замкнутой на себя цепочке. Для этого введём циклические граничные условия в соответствии с правилом:

$$s_{j+N} \equiv s_j \quad (5.21)$$

(операция топологического отождествления концов цепочки). Тогда следует добавить в последнюю экспоненту и взаимодействие спинов s_N и s_1 ; в результате формула (5.20) приобретает гораздо более симпатичный облик:

$$Z = \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} \langle s_1|L|s_2 \rangle \langle s_2|L|s_3 \rangle \cdots \langle s_{N-1}|L|s_N \rangle \langle s_N|L|s_1 \rangle. \quad (5.22)$$

Невозможно не заметить, что в правой части этой формулы содержится след (сумма диагональных элементов) от N -й степени матрицы L :

$$Z = \text{Sp} (L^N). \quad (5.23)$$

Как известно, след матрицы является одним из инвариантов ортогонального преобразования её. Поскольку матрица L симметрична, то существует ортогональное преобразование O , приводящее её к диагональной форме \tilde{L} :

$$\tilde{L} = O^{-1}LO = \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}, \quad (5.24)$$

(λ_1 и λ_2 суть собственные значения матрицы L , которые вещественны вследствие её симметричности).

ЗАДАЧА 21. Показать, что собственные значения матрицы L имеют вид:

$$\lambda_{\pm} = e^A \left(\cosh(B) \pm \sqrt{\sinh^2(B) + e^{-4A}} \right) \quad (5.25)$$

Поскольку

$$\begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}^N = \begin{pmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{pmatrix}, \quad (5.26)$$

то свободная энергия Гельмгольца F выражается через λ_+ , λ_- ($\lambda_- < \lambda_+$) следующим образом:

$$F = -T \ln Z = -T \left\{ N \ln (\lambda_+) + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \right\}. \quad (5.27)$$

ЗАДАЧА 22. Исследовать зависимость отношения λ_-/λ_+ собственных значений трансфер-матрицы от температуры и внешнего поля, обратив особое внимание на случай $T \rightarrow 0$.

В термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) слагаемое $\ln \left[1 + (\lambda_-/\lambda_+)^N \right]$ стремится к нулю; отсюда найдём асимптотическое значение свободной энергии Гельмгольца в расчёте на один узел $f = F/N$:

$$f = -T \left[A + \ln \left(\cosh(B) + \sqrt{\sinh^2(B) + e^{-4A}} \right) \right]. \quad (5.28)$$

ЗАДАЧА 23. Показать, что в отсутствие внешнего поля $B = 0$ формула (5.28) приводит к (5.16). Интерпретировать результат.

ЗАДАЧА 24. Намагниченность M определяется как среднее значение спиновой переменной на один узел, т.е. $\langle s_j \rangle$. Показать, что

$$M = \langle s_j \rangle = \frac{\partial f}{\partial B} = \sinh(B) [\sinh^2(B) + e^{-4A}]^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.29)$$

Исследовать зависимость намагниченности от температуры и внешнего поля. Заметить, что в отсутствие внешнего поля намагниченность исчезает.

ЗАДАЧА 25. Восприимчивость χ определяется как производная намагниченности по внешнему полю $\chi = \frac{\partial M}{\partial h}$. Вычислить восприимчивость в одномерной модели Изинга и убедиться, что при $T \rightarrow 0$ она стремится к бесконечности. Построить график температурной зависимости восприимчивости $\chi(T)$.

ЗАДАЧА 26. Исходя из выражения (5.28) для удельной свободной энергии Гельмгольца f , вычислить теплоёмкость и построить график зависимости теплоёмкости от температуры.

5.2.4 Корреляционные функции в модели Изинга

При исследовании фазовых переходов существенную роль играет парная корреляционная функция, которая для модели Изинга определяется соотношением:

$$\langle s_k s_l \rangle = Z_N^{-1} \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} s_k s_l \exp[-\beta \mathcal{H}(\{s_j\})] \quad (5.30)$$

и характеризует степень упорядоченности в решётке. Если эта величина при устремлении расстояния между k -м и l -м спинами к бесконечности не стремится к нулю, то в системе имеет место *дальний порядок*, в противном случае дальнего порядка в системе нет. Появление (или исчезновение) в системе дальнего порядка связывается обычно с фазовым переходом.

Вычислим парную корреляционную функцию открытой цепочки при отсутствии внешнего поля с помощью следующего приёма. Вначале усложним выражение (5.10), введя вместо одного параметра A совокупность параметров A_j :

$$Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) = \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp \left(\sum_{j=1}^{N-1} A_j s_j s_{j+1} \right); \quad (5.31)$$

обычная статистическая сумма получается отсюда при условии $A_j = A = \beta J$. Суммирование по переменной S_N может быть выполнено немедленно, в результате найдём:

$$Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) = 2 \cosh(A_{N-1}) Z_{N-1}(A_1, \dots, A_{N-2}). \quad (5.32)$$

Действуя далее в полной аналогии с выводом формулы (5.15), найдём:

$$Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) = 2 \prod_{j=1}^{N-1} [2 \cosh(A_j)]. \quad (5.33)$$

Эта формула пригодится для вычисления парной корреляционной функции. Вначале используем тот факт, что $s_j^2 = 1$. Тогда для $r > 0$ и $k + r < N$ имеем цепочку равенств:

$$\begin{aligned} \langle s_k s_{k+r} \rangle &= Z_N^{-1} \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} s_k s_{k+r} \exp \left[A \sum_{j=1}^{N-1} s_j s_{j+1} \right] \\ &= Z_N^{-1} \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} (s_k s_{k+1}) (s_{k+1} s_{k+2}) \cdots (s_{k+r-1} s_{k+r}) \\ &\quad \times \exp \left[\sum_{j=1}^{N-1} A_j s_j s_{j+1} \right] \Bigg|_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} \\ &= Z_N^{-1} \left[\frac{\partial^r}{\partial A_{k+r-1} \cdots \partial A_k} Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) \right]_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} \\ &= Z_N^{-1} \left[Z_N(A_1, \dots, A_{N-1}) \prod_{j=k}^{k+r-1} \tanh(A_j) \right]_{A_1 = \dots = A_{N-1} = A} \\ &= [\tanh(A)]^r. \end{aligned} \quad (5.34)$$

ЗАДАЧА 27. Исследовать зависимость парной корреляционной функции $\langle s_k s_{k+r} \rangle$ от расстояния r между узлами и от температуры. Рассмотреть предел при $r \rightarrow \infty$ и интерпретировать результат.

5.3 Одномерная классическая модель Гайзенберга

Для вычисления статистической суммы модели Гайзенберга в общем случае потребовалась бы трансфер-матрица с бесконечным числом строк и столбцов, соответствующим непрерывным переменным, которые описывают ориентацию спина.

Статистическая сумма системы с гамильтонианом (5.4) для открытой цепочки Гайзенберга имеет вид:

$$Z_N = \int \cdots \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \cdots \frac{d\Omega_N}{4\pi} \exp \left[A \sum_{j=1}^{N-1} (\vec{\phi}_j \cdot \vec{\phi}_{j+1}) \right], \quad (5.35)$$

где $A = J\beta$, $\vec{\phi}_j$ — единичный вектор в трёхмерном пространстве, $d\Omega_j$ — элемент телесного угла. Этот многократный интеграл следует привести к повторному интегралу. Начинать интегрирование следует с переменной Ω_N , а закончить — переменной Ω_2 (при интегрировании по j -й переменной ось z целесообразно направить вдоль вектора $\vec{\phi}_{j-1}$). В итоге получим:

$$Z_N = \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \prod_{j=1}^{N-1} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\varphi_j d\theta_j \sin \theta_j}{4\pi} \exp [A \cos \theta_j] = \left(\frac{\sinh [A]}{A} \right)^{N-1}. \quad (5.36)$$

Отсюда легко найти свободную энергию и построить всю термодинамику изотропной модели Гайзенберга.

Парную корреляционную функцию $c_r = \langle (\vec{\phi}_k \cdot \vec{\phi}_{k+r}) \rangle$ можно вычислить также без особых затруднений:

$$\begin{aligned} c_r &= \langle \vec{\phi}_k \cdot \vec{\phi}_{k+r} \rangle = 3 \langle \phi_{z,k} \phi_{z,k+r} \rangle = \\ &= 3 Z_N^{-1} \int \cdots \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \cdots \frac{d\Omega_N}{4\pi} \phi_{z,k} \phi_{z,k+r} \exp \left[A \sum_{j=1}^{N-1} (\vec{\phi}_j \cdot \vec{\phi}_{j+1}) \right]; \end{aligned} \quad (5.37)$$

здесь через $\phi_{z,k}$ обозначена z -составляющая вектора $\vec{\phi}_k$, множитель 3 появился из соображений симметрии (равноправности x, y, z составляющих вектора).

Без ограничения общности положим $k = 1$. Интегрирование по Ω_j при $j > k + r$ выполним немедленно, выбирая направление оси z вдоль вектора $\vec{\phi}_{j-1}$, что приводит к факторизации этой части интеграла. Оставшуюся часть интеграла преобразуем аналогично, выбирая $\vec{\phi}_{j-1}$ в качестве поляр-

ной оси для $\vec{\phi}_j$:

$$c_r = 3 \left[\frac{A}{\sinh(A)} \right]^r \int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \cos \Theta_1 \int \dots \int \frac{d\Omega_2}{4\pi} \dots \frac{d\Omega_{r-1}}{4\pi} \quad (5.38)$$

$$\times \exp \left[A \sum_{j=1}^{r-1} (\vec{\phi}_j \cdot \vec{\phi}_{j+1}) \right] \int \frac{d\Omega_r}{4\pi} \cos \Theta_r \exp [A \cos \theta_r],$$

где Θ_1 и Θ_k — полярные углы относительно оси аппликат z . Опять-таки используем $\vec{\phi}_{k-1}$ в прежнем качестве для вектора $\vec{\phi}_k$ и примем во внимание, что

$$\cos \Theta_r = \cos \Theta_{r-1} \cos \theta_r + \sin \Theta_{r-1} \sin \theta_r \cos \varphi_r. \quad (5.39)$$

Проинтегрируем по θ_r и φ_r в (5.38); второе слагаемое в (5.39) после интегрирования исчезнет и останется рекуррентное соотношение

$$c_r = 3 \langle \cos \Theta_r \rangle = 3 \langle \cos \Theta_{r-1} \rangle \langle \cos \theta \rangle = c_{r-1} u(A), \quad (5.40)$$

где

$$u(A) = \frac{A}{\sinh A} \int_0^\pi \frac{d\theta}{2} \cos \theta \sin \theta \exp [A \cos \theta] = \text{cth}(A) - A^{-1}. \quad (5.41)$$

Учтём, что $c_0 = 1$; поэтому [†]

$$\frac{1}{2} c_r = [u(A)]^r. \quad (5.42)$$

Поскольку при всех A

$$|u(A)| < 1, \quad (5.43)$$

то

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \vec{\phi}_k \cdot \vec{\phi}_{k+r} \rangle = 0; \quad (5.44)$$

поэтому в этой системе при любых конечных температурах дальнего порядка нет.

ЗАДАЧА 28. Доказать неравенство (5.43).

[†]Полезно сравнить это соотношение с (5.34).

Рассмотрим ещё одну поучительную задачу, связанную с одномерной (но *анизотропной!*) замкнутой цепочкой Гайзенберга, гамильтониан которой имеет вид:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^N [\phi_{z,j} \phi_{z,j+1} + (1 - \gamma) (\phi_{x,j} \phi_{x,j+1} + \phi_{y,j} \phi_{y,j+1})], \quad (5.45)$$

здесь, как и ранее, $\vec{\phi}_j = \{\phi_{x,j}, \phi_{y,j}, \phi_{z,j}\}$ – трёхмерный единичный вектор, соответствующий j -му узлу, $\vec{\phi}_{j+N} = \vec{\phi}_j$, γ – параметр анизотропии. Рассмотрим случай [101, стр.202–205] предельной анизотропии $\gamma = 1$, которому соответствует классическая одномерная модель изинго-подобная модель с гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^N x_j x_{j+1}, \quad (x_{j+N} = x_j), \quad (5.46)$$

где $x_j = \phi_{z,j}$, $|x_j| \leq 1$. Статистическая сумма определяется выражением

$$Z_N = \int_{-1}^{+1} \cdots \int_{-1}^{+1} \exp \left[A \sum_{j=1}^N x_j x_{j+1} \right] dx_1 \cdots dx_N. \quad (5.47)$$

Действуя по аналогии с решением методом трансфер-матрицы для замкнутой цепочки Изинга, представим Z_N в виде

$$Z_N = \int_{-1}^{+1} K^{(N)}(x, x) dx, \quad (5.48)$$

где $K^{(N)}(x, y)$ обозначает ядро N -й степени интегрального оператора \hat{K} , задаваемого ядром $K(x, y) = \exp(Axy)$, т.е.

$$\hat{K}\{f\}(x) = \int_{-1}^{+1} K(x, y) f(y) dy. \quad (5.49)$$

Тогда в терминах собственных значений

$$\lambda_0 > \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \cdots \quad (5.50)$$

интегрального уравнения

$$\int_{-1}^{+1} K(x, y)\varphi(y)dy = \lambda\varphi(x) \quad (5.51)$$

статистическую сумму представим в виде

$$Z_N = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n^N. \quad (5.52)$$

ЗАДАЧА 29. Почему в цепочке неравенств (5.50) вначале следует знак строгого неравенства $>$, в то время как далее следуют знаки нестрогого неравенства \geq ?

Интегральное уравнение (5.51) связано со сфероидальными волновыми функциями, теорию которых можно найти в [27, 38].

ЗАДАЧА 30. Показать, что если функция $\varphi(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\hat{\mathbf{L}}\varphi = \mu\varphi, \quad (5.53)$$

где дифференциальный оператор $\hat{\mathbf{L}}$ определяется соотношением

$$\hat{\mathbf{L}} = (x^2 - 1)(d/dx)^2 + 2x(d/dx) - A^2x^2, \quad (5.54)$$

то и функция $\chi(x)$

$$\chi(x) = \int_{-1}^{+1} e^{Axy}\varphi(y)dy \quad (5.55)$$

также удовлетворяет этому же уравнению при выполнении условия регулярности

$$(1 - x^2)\varphi(x) = (1 - x^2)\varphi'(x) = 0 \quad (5.56)$$

для $|x| = 1$.

Из решения этой задачи и определения (5.55) следует, что функции $\chi(x)$ и $\varphi(x)$ пропорциональны друг другу, т.е. удовлетворяют интегральному уравнению (5.51).

Таким образом, вычисление удельной свободной энергии в термодина-

мическом пределе

$$f = -T \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln Z_N = -T \ln \lambda_0. \quad (5.57)$$

сводится к проблеме нахождения наибольшего собственного значения интегрального оператора \hat{K} .

5.4 Модель с межатомным потенциалом бесконечного радиуса

Здесь мы рассмотрим очередную точно решаемую модель — решёточную модель, в которой взаимодействие между спинами совершенно не зависит от расстояния между ними, т.е. обменный интеграл определяется только взаимной ориентацией спинов. Будем полагать, что одинаково ориентированным спинам соответствует отрицательная энергия взаимодействия — это позволяет надеяться на возможность упорядочения при достаточно низких температурах. Однако следует иметь в виду, что полная потенциальная энергия системы в этой модели пропорциональна числу пар частиц, которое в свою очередь пропорционально квадрату числа частиц. Этому соответствует нетермодинамическая асимптотическая зависимость термодинамических функций системы от её размеров. Для коррекции данной аномалии будем полагать, что обменный интеграл J обратно пропорционален числу частиц в системе. Гамильтониан такой системы при наложении однородного внешнего поля h , таким образом, приобретает вид:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{j,k=1}^N s_j s_k - h \sum_{j=1}^N s_j. \quad (5.58)$$

Двойная сумма в первом слагаемом может быть записана в виде полного квадрата:

$$\sum_{j,k=1}^N s_j s_k = \left(\sum_{j=1}^N s_j \right)^2. \quad (5.59)$$

Тогда

$$\exp[-\beta \mathcal{H}] = \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_{j=1}^N s_j \right)^2 + \beta h \left(\sum_{j=1}^N s_j \right) \right]. \quad (5.60)$$

Воспользуемся тождеством (преобразование Стратоновича-Хаббарда)

$$\exp \left[\frac{\gamma^2}{2\alpha} \right] = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{\alpha}{2}x^2 + \gamma x \right] dx, \quad (\operatorname{Re} \alpha > 0). \quad (5.61)$$

Заметим, что в левой части этого равенства содержится экспонента от квадрата γ , а в подынтегральном выражении – экспонента от линейной функции параметра γ ; это позволяет свести экспоненту от квадратичной функции к экспоненте от линейной функции за счёт введения дополнительного интегрирования. Преобразуем (5.60)

$$\exp [-\beta\mathcal{H}] = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{N}{2\beta J}x^2 + (x + \beta h) \left(\sum_{j=1}^N s_j \right) \right\} dx. \quad (5.62)$$

Вычислим теперь статистическую сумму:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\{s_1, \dots, s_N = \pm 1\}} \exp [-\beta\mathcal{H}] \\ &= \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{N}{2\beta J}x^2 \right\} \left[\sum_{s=\pm 1} \exp [(x + \beta h)s] \right]^N dx \end{aligned} \quad (5.63)$$

(многократное суммирование по s_1, \dots, s_N факторизовалось в произведение N идентичных сомножителей). Суммирование в квадратных скобках выполняется элементарно, в результате имеем:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{N}{2\beta J}x^2 \right\} \cosh^N(x + \beta h) dx \quad (5.64)$$

или

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -N \left[\frac{x^2}{2\beta J} - \ln \cosh(x + \beta h) \right] \right\} dx. \quad (5.65)$$

Остаётся вычислить асимптотику ($N \rightarrow \infty$) этого однократного интеграла — это вполне элементарная задача.

ЗАДАЧА 31. Доказать, что несобственный интеграл (5.65) сходится.

Выполним замену переменной интегрирования в интеграле (5.65) $y = x + \beta h$:

$$Z_N = \sqrt{\frac{N}{2\pi\beta J}} 2^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -N \left[\frac{(y - \beta h)^2}{2\beta J} - \ln \cosh(y) \right] \right\} dy. \quad (5.66)$$

Интеграл (5.66) имеет форму

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-N f(y)] dy, \quad (N \rightarrow \infty). \quad (5.67)$$

Основной вклад в интегралы такого вида дают окрестности точек минимума функции $f(y)$ на промежутке интегрирования.

ЗАДАЧА 32. Пусть функция $f(y)$ в сходящемся интеграле (5.67) имеет единственную точку x_0 минимума внутри промежутка $[a, b]$ и вторая производная этой функции в точке y_0 не равна нулю $f''(y_0) \neq 0$. Показать, что при $N \rightarrow \infty$ имеет место асимптотическое равенство

$$\int_a^b \exp [-N f(y)] dy \cong e^{-N f(y_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{N f''(y_0)}}. \quad (5.68)$$

Как изменится результат, если функция $f(x)$ на промежутке $[a, b]$ имеет несколько экстремумов?

Эта формула асимптотического вычисления интеграла (5.68) называется формулой Лапласа.

Применим метод Лапласа к вычислению интеграла (5.66). Вначале нужно найти точки экстремумов функции

$$f(y, h) = \left[\frac{(y - \beta h)^2}{2\beta J} - \ln \cosh(y) \right]. \quad (5.69)$$

Разложим функцию (5.69) по степеням y :

$$f(y, h) = \frac{\beta h^2}{2J} - \frac{hy}{J} + \left(\frac{1}{\beta J} - 1 \right) \frac{y^2}{2} + \frac{y^4}{12} - \frac{y^6}{45} + \frac{17y^8}{2520} + \dots \quad (5.70)$$

Для вычисления интеграла (5.66) в случае $(1 - \beta J) > 0$ в разложении (5.70) достаточно сохранить члены до второго порядка по y включительно; однако, ежели $(1 - \beta J) \leq 0$, то по меньшей мере необходимо сохранить члены

до четвертого порядка по y . Посему, критическая температура T_c определяется соотношением $(1 - \beta J) = 0$:

$$T_c = J. \quad (5.71)$$

Введём безразмерную температуру $\tau = \frac{T}{T_c}$. Тогда имеем

$$f(y, \mathcal{H}) = \frac{\tau}{2} \left(y - \frac{\mathcal{H}}{\tau} \right)^2 - \ln \cosh y, \quad (5.72)$$

где \mathcal{H} — безразмерное внешнее поле, равное отношению энергии единично спина $s = 1$ во внешнем поле h к критической температуре T_c :

$$\mathcal{H} = \frac{h}{T_c}. \quad (5.73)$$

Точка минимума функции $f(y, \mathcal{H})$ по переменной y подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{\partial f(y, \mathcal{H})}{\partial y} = \tau \left(y - \frac{\mathcal{H}}{\tau} \right) - \tanh y = 0. \quad (5.74)$$

Отметим, что в критической точке $\tau = 1$ вторая производная $f_{yy}(y, \mathcal{H})$ в присутствии внешнего поля отлична от нуля:

$$\frac{\partial^2 f(y, \mathcal{H})}{\partial y^2} = \tau - \frac{1}{(\cosh y)^2} > 0, \quad (5.75)$$

поэтому интеграл (5.66) может быть вычислен методом Лапласа. В результате имеем в термодинамическом пределе

$$\frac{\ln Z(N, \mathcal{H})}{N} = -f(y_0(\mathcal{H}), \mathcal{H}) = - \left[\frac{\tau}{2} \left(y_0 - \frac{\mathcal{H}}{\tau} \right)^2 - \ln \cosh y_0 \right], \quad (5.76)$$

где y_0 — решение уравнения (5.74). Заметим при этом, что переменные y_0 и \mathcal{E} не независимы, а связаны между собой соотношением (5.74).

5.4.1 Свободная энергия и параметр порядка

В качестве параметра порядка выберем среднее значение спиновой переменной $\langle s \rangle$:

$$\langle s \rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial \ln Z(N, h)}{\partial h}. \quad (5.77)$$

С учётом (5.74) получим:

$$\langle s \rangle = -\tau \frac{df(y_0, \mathcal{H})}{d\mathcal{H}} = \tau \left(y_0 - \frac{\mathcal{H}}{\tau} \right) = \tanh y_0. \quad (5.78)$$

Эта формула устанавливает связь между параметром порядка $\langle s \rangle$ и точкой минимума функции (5.72). Свободная энергия в расчёте на один спин имеет следующий вид

$$A = -T \frac{\ln Z_N}{N} = T \left[\frac{\tau}{2} \left(y_0 - \frac{\mathcal{H}}{\tau} \right)^2 - \ln \cosh y_0 \right], \quad (5.79)$$

где y_0 — решение уравнения (5.74), связанное с параметром порядка соотношением (5.78).

Выразим y_0 через параметр порядка $\langle P \rangle$ и подставим результат в (5.79)

$$y_0 = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \langle s \rangle}{1 - \langle s \rangle} \right). \quad (5.80)$$

В результате найдём асимптотически точное выражение для свободной энергии $A(\langle s \rangle)$ через параметр порядка $\langle s \rangle$:

$$A(\langle s \rangle, \mathcal{H}) = T \left\{ \frac{\tau}{2} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \langle s \rangle}{1 - \langle s \rangle} \right) - \frac{\mathcal{H}}{\tau} \right]^2 + \frac{1}{2} \ln \left(1 - (\langle s \rangle)^2 \right) \right\}. \quad (5.81)$$

Квадратичный по внешнему полю член в этом выражении может быть опущен. Далее, выделим в оставшемся выражении члены, содержащие и не содержащие внешнее поле. Результат имеет вид:

$$A(\langle s \rangle, \mathcal{H}) = T \left\{ \frac{\tau}{2} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \langle s \rangle}{1 - \langle s \rangle} \right) \right]^2 + \frac{1}{2} \ln \left(1 - (\langle s \rangle)^2 \right) \right\} - \mathcal{H} \frac{T}{2} \ln \left(\frac{1 + \langle s \rangle}{1 - \langle s \rangle} \right). \quad (5.82)$$

Отметим, что это выражение для свободной энергии является точным. Выполним теперь разложение свободной энергии по степеням параметра порядка в окрестности критической точки.

5.4.2 Как выглядит разложение свободной энергии в окрестности T_c для модели с бесконечным радиусом взаимодействий?

В феноменологической теории Ландау фазовых переходов второго рода разложение свободной энергии по степеням параметра порядка ψ имеет вид:

$$F = \alpha (T - T_c) \frac{\psi^2}{2} + B \frac{\psi^4}{4} + \dots + h \psi. \quad (5.83)$$

Разлагая выражение для свободной энергии (5.82) в окрестности критической точки по степеням параметра порядка $\langle s \rangle$, найдём:

$$A(\langle s \rangle, \mathcal{H}) = T \left[\frac{\tau - 1}{2} \langle s \rangle^2 + \frac{4\tau - 3}{12} \langle s \rangle^4 + \frac{23\tau - 15}{90} \langle s \rangle^6 + \dots \right] + T\mathcal{H} \left[\langle s \rangle + \frac{\langle s \rangle^3}{3} + \frac{\langle s \rangle^5}{5} + \frac{\langle s \rangle^7}{7} + \dots \right]. \quad (5.84)$$

Это разложение отличается от обычно используемого разложения Ландау прежде всего тем, что в полевой части разложения содержатся не только линейный по параметру порядка член, но и целый ряд членов высших порядков.

5.4.3 Спонтанная намагниченность

Связь между температурой и спонтанной намагниченностью получим из условия минимума свободной энергии (5.82) при нулевом внешнем поле:

$$\frac{\partial A(\langle s \rangle, 0)}{\partial \langle s \rangle} = 0. \quad (5.85)$$

Выполнив вычисления, найдём

$$\tau = \frac{2 \langle s \rangle}{\ln \left[\frac{1 + \langle s \rangle}{1 - \langle s \rangle} \right]}. \quad (5.86)$$

ЗАДАЧА 33. В первой сумме гамильтониана (5.58) содержится “лишнее” слагаемое, соответствующее $j = k$. Поскольку никакого “самодействия” спинов нет, то следует суммирование по переменным j, k выполнить при условии $j \neq k$. Таким образом, корректный гамильтониан в (5.58) должен иметь вид:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2N} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N s_j s_k - h \sum_{j=1}^N s_j. \quad (5.87)$$

Внести соответствующие изменения в формулу для статистической суммы (5.66). Как изменятся последующие результаты в связи с учётом этого “лишнего” слагаемого?

ЗАДАЧА 34. Вывести соотношение (5.86) и построить график зависимости $\langle s(\tau) \rangle$.

5.4.4 Резюме

Точное решение модели с бесконечным радиусом действия привело нас к результатам, идентичным с теорией среднего поля. Другими словами, среднеполевое приближение является точным результатом для модели с межатомным потенциалом бесконечного радиуса действия. Этот факт имеет простую физическую интерпретацию: в этой модели каждый из атомов попадает в сферу действия бесконечно большого числа атомов, причём влияния пространственно удалённых и близких атомов идентичны. Поэтому “срабатывает” закон больших чисел. Конечно, для реальных межатомных потенциалов каждый из атомов находится в поле конечного (обычно относительно небольшого) числа других атомов приближение среднего поля соответствует пренебрежению флуктуационными эффектами. Точное решение модели с бесконечным радиусом действия межатомного потенциала содержится в работе [91], выражение для свободной энергии Гельмгольца через параметр порядка $\langle s \rangle$ и температурной зависимости параметра порядка в этой модели получено в работе [112].

Следует иметь в виду, что приближение среднего поля для потенциалов конечного радиуса действия приводит к *принципиально неверным результатам*. В частности, в применении к одномерной модели Изинга это приближение приводит к ложному выводу о существовании фазового перехода при определённом знаке обменного интеграла. С другой стороны, как стро-

го доказано в предыдущих разделах, в одномерной модели Изинга фазового перехода нет.

Следует отметить ещё одно весьма существенное обстоятельство. Термодинамические свойства системы в приближении среднего поля не зависят от размерности пространства. Это *совершенно не соответствует* действительности. В частности, реальные критические показатели существенно зависят от размерности пространства.

5.5 Гауссова модель

В модели Изинга спиновые переменные s принимают значения ± 1 , т.е., плотность вероятности распределения спиновых переменных узле имеет вид:

$$\rho(s_1, \dots, s_N) = \prod_{j=1}^N [\delta(s_j^2 - 1)] = \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2} [\delta(s_j - 1) + \delta(s_j + 1)] \right\}. \quad (5.88)$$

ЗАДАЧА 35. Объяснить происхождение множителя $\frac{1}{2}$ в этой формуле.

В гауссовой модели вместо дискретной спиновой переменной с дифференциальной функцией распределения вида (5.88) вводится непрерывная спиновая переменная с плотностью вероятности

$$\rho(s_1, \dots, s_N) = \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{s_j^2}{2\sigma^2} \right] \right\}. \quad (5.89)$$

Подставим эту плотность вероятности в выражение для статистической суммы системы с гамильтонианом (5.3) при не зависящем от координат внешнем поле h :

$$Z = \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \prod_{j=1}^N \frac{ds_j}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right\} \times \exp \left[-\sum_{j=1}^N \frac{s_j^2}{2\sigma^2} + \frac{\beta J}{2} \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j + \beta h \sum_{i=1}^N s_i \right], \quad (5.90)$$

здесь и далее предполагается, что обменный интеграл J_{ij} отличен от нуля только для ближайших соседей.

Введём вектор-столбец \mathbf{S} с элементами s_1, s_2, \dots, s_N и представим выражение (5.90) в виде:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \prod_{j=1}^N \frac{ds_j}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right\} \exp \left[-\frac{1}{2} \mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} + \mathbf{H}^\dagger \mathbf{S} \right], \quad (5.91)$$

где

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} = \sum_{m,j=1}^N s_m Q_{mj} s_j, \quad Q_{mj} = \frac{\delta_{mj}}{\sigma^2} - \beta J \epsilon_{mj}, \quad (5.92)$$

\mathbf{H} – вектор-столбец, все элементы которого равны βh , символ † обозначает транспонирование матрицы,

$$\epsilon_{mj} = \begin{cases} 1, & \text{если } s_m \text{ и } s_j \text{ – ближайшие соседи} \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (5.93)$$

ЗАДАЧА 36. Показать, что в одномерном случае ($D = 1$) величины ϵ_{mj} связаны с дельта-символом Кронекера соотношением

$$\epsilon_{mj} = \delta_{m,j-1} + \delta_{m,j+1}. \quad (5.94)$$

ЗАДАЧА 37. Показать, что при $D = 1$ матрица \mathbf{Q} имеет вид

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} \end{pmatrix} \quad (5.95)$$

Кратный интеграл по переменным s_j является гауссовым интегралом и вычисляется с помощью замены переменных, исключаяющей линейную форму в экспоненте:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \quad (5.96)$$

и последующего ортогонального преобразования в пространстве переменных t_1, \dots, t_N , приводящего матрицу \mathbf{Q} к диагональному виду. В итоге найдём[‡]:

$$Z = \frac{1}{\sigma^N \{\det \mathbf{Q}\}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[\frac{1}{2} \mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \right]. \quad (5.97)$$

Для дальнейшего продвижения вперёд необходимо решить две задачи:

1. Вычисление детерминанта матрицы Q

$$\det \{Q_{mj}\} = \det \left\{ \frac{\delta_{mj}}{\sigma^2} - \beta J \epsilon_{mj} \right\}. \quad (5.98)$$

Заметим, что эта задача вычисления детерминанта N -го порядка (т.е., порядка числа частиц в системе) на первый взгляд кажется довольно сложной.

2. Вычисление квадратичной формы

$$\mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H}, \quad (5.99)$$

для выполнения которого следует обратить матрицу Q .

5.5.1 Вычисление детерминанта матрицы Q

Заметим, что матрица \mathbf{Q} вещественна и симметрична $Q_{mj} = Q_{jm}$. Следовательно, существует ортогональное преобразование, приводящее эту матрицу к диагональной форме. Поскольку при ортогональном преобразовании детерминант матрицы не изменяется, то

$$\det \mathbf{Q} = \prod_{m=1}^N \lambda_m, \quad (5.100)$$

где λ_m — собственные значения матрицы \mathbf{Q} .

Для нахождения спектра матрицы \mathbf{Q} составим задачу на собственные значения

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u} = \lambda \mathbf{u}, \quad (5.101)$$

где \mathbf{u} — вектор-столбец с элементами u_1, u_2, \dots, u_N . В координатной записи это уравнение выглядит так:

$$\sum_{j=1}^N Q_{mj} u_j = \lambda u_m. \quad (5.102)$$

[‡]Здесь предполагается, конечно, что квадратичная форма $\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S}$ положительно определена.

5.5.2 Одномерный случай

Рассмотрим вначале решение задачи (5.102) на собственные значения в простейшем возможном случае $D = 1$. Используя соотношения (5.92) и (5.94), приведём уравнение (5.102) к виду

$$\frac{1}{\sigma^2}u_m - \beta J \sum_{j=1}^N \epsilon_{mj}u_j = \lambda u_m, \quad m = 1 \div N. \quad (5.103)$$

Замкнём цепочку спинов по аналогии с тем, как это было выполнено при решении одномерной модели Изинга. Это означает, что вектор \mathbf{S} становится бесконечномерным, однако из всего бесконечного числа его составляющих $(\dots, s_{-1}, s_0, s_1, \dots)$ независимых переменных имеется ровно N из-за условия цикличности

$$s_{m+N} = s_m, \quad m = \dots, -1, 0, 1, \dots. \quad (5.104)$$

В результате конечная система уравнений трансформируется в бесконечную систему уравнений:

$$\frac{1}{\sigma^2}u_m - \beta J \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \epsilon_{mj}u_j = \lambda u_m, \quad m = \dots, -1, 0, 1, \dots. \quad (5.105)$$

ЗАДАЧА 38. Показать, что при $D = 1$ матрица \mathbf{Q} имеет вид

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \dots & \dots \\ \dots & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta J & \frac{1}{\sigma^2} & -\beta J & \dots \\ \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (5.106)$$

Обратить внимание на структуру этой бесконечной матрицы: все элементы главной диагонали равны $\left(\frac{1}{\sigma^2}\right)$, все элементы ближайших двух диагоналей равны $(-\beta J)$. Все остальные элементы матрицы равны нулю.

Ищем решение системы уравнений (5.105) в виде

$$u_m = \exp(ikm), \quad (5.107)$$

где k – параметр, подлежащий определению, i – мнимая единица.[§]

Подставим (5.107) в (5.105) и получим:

$$\frac{1}{\sigma^2} e^{ikm} - \beta J \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \epsilon_{mj} e^{ikj} = \lambda e^{ikm}. \quad (5.109)$$

Разделив обе части этого уравнения на $e^{ikm} \neq 0$ и приняв во внимание соотношение (5.94), найдём собственное значение матрицы \mathbf{Q} :

$$\lambda(k) = \frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \cos k, \quad (5.110)$$

соответствующее собственному вектору (5.107). Теперь учтём условие цикличности (5.104), из которого следует, что

$$e^{ikN} = 1. \quad (5.111)$$

Отсюда получается “квантование” параметра k :

$$k = \frac{2\pi}{N} n, \quad (5.112)$$

где $n \in \mathbb{Z}$, \mathbb{Z} – множество целых чисел. На самом деле, конечно, из множества \mathbb{Z} нужно выбрать N *последовательных* элементов: $(1, 2, \dots, N)$ или $(-\{\frac{N}{2}\}, -\{\frac{N}{2}\} + 1, \dots, 0, \dots, +\{\frac{N}{2}\} - 1)$, дабы не повторять одни и те же собственные векторы матрицы \mathbf{Q} многократно.

Теперь есть всё необходимое для вычисления детерминанта матрицы \mathbf{Q} . Подставим выражение (5.110) в (5.100):

$$\det \mathbf{Q} = \prod_k \left[\frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \cos k \right] \quad (5.113)$$

и учтём, что реально нас интересует случай $N \rightarrow \infty$. Окончательно найдём:

$$\ln \det \mathbf{Q} = \frac{N}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \ln \left[\frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \cos k \right] dk. \quad (5.114)$$

[§]Поясним выбор решения именно в таком виде. Главная матрица системы уравнений (5.105) \mathbf{Q}_{mj} зависит только от разности индексов $m - j$, что приводит к экспоненциальной зависимости решения от индекса

$$u_m \propto e^{\gamma m}. \quad (5.108)$$

Условие цикличности (5.104) может быть выполнено лишь в том случае, если γ является чисто мнимой величиной, т.е. $\gamma = ik$.

ЗАДАЧА 39. Выполнить подробные вычисления, приводящие формулу (5.113) к (5.114) Использовать формулу

$$\sum_{k \in [-\pi, +\pi]} \phi(k) = N \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dk}{2\pi} \phi(k), \quad (5.115)$$

связывающую суммирование по k , удовлетворяющему условию “квантования” (5.112), с интегралом по k в пределах первой зоны Бриллюэна; $\phi(k)$ – произвольная интегрируемая функция.

5.5.3 d -мерный случай

В случае d -мерной простой кубической решётки вместо числа k , нумерующего собственные значения матрицы \mathbf{Q} в уравнении (5.101), появляется d -компонентный вектор \vec{k} , каждая из компонент которого “квантуется” в соответствии с правилом (5.112). Соответственно, собственные значения матрицы \mathbf{Q} в этом случае имеют вид

$$\lambda(\vec{k}) = \frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J (\cos k_1 + \cos k_2 + \dots + \cos k_d), \quad (5.116)$$

где через k_j обозначены компоненты вектора \vec{k} .

ЗАДАЧА 40. Показать, что для простой кубической d -мерной решётки собственные значения матрицы \mathbf{Q} имеют вид (5.116).

ЗАДАЧА 41. Показать, что для трёхмерной кубической объёмноцентрированной решётки собственные значения матрицы \mathbf{Q} имеют вид:

$$\lambda(\vec{k}) = \frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J (\cos k_1 \cdot \cos k_2 \cdot \cos k_3). \quad (5.117)$$

ЗАДАЧА 42. Найти собственные значения матрицы \mathbf{Q} для трёхмерной кубической гранецентрированной решётки.

ЗАДАЧА 43. Показать, что в d -мерном случае формула (5.115) преобразуется к виду:

$$\sum_{(\vec{k} | k_l \in [-\pi, +\pi])} \phi(\vec{k}) = N \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left(\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right) \phi(\vec{k}). \quad (5.118)$$

Итак, задачу вычисления детерминанта матрицы \mathbf{Q} можно считать решённой. В частности, для простой кубической d -мерной решётки результат имеет вид:

$$\ln \det \mathbf{Q} = N \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[\frac{1}{\sigma^2} - 2\beta J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]. \quad (5.119)$$

5.5.4 Обращение матрицы \mathbf{Q}

Ранее было отмечено, что матрица \mathbf{Q} зависит только от разности своих аргументов:

$$Q_{mj} = Q(\vec{R}_m - \vec{R}_j), \quad (5.120)$$

где \vec{R}_m, \vec{R}_j – радиус-векторы m -го и j -го узлов решётки. Поэтому элементы матрицы \mathbf{Q} можно представить в виде интегралов

$$Q_{mj} = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_j) \right\} \lambda(\vec{k}). \quad (5.121)$$

ЗАДАЧА 44. Подставить в эту формулу выражение (5.116) и убедиться, что в этом случае Q_{mj} отлично от нуля только для ближайших соседей.

Поскольку матрица \mathbf{Q} в \vec{k} -представлении диагональна, то элементы обратной матрицы $(Q^{-1})_{mj}$ могут быть представлены в виде обратного преобразования Фурье функции $[\lambda(\vec{k})]^{-1}$:

$$[Q^{-1}]_{mj} = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_j) \right\} \frac{1}{\lambda(\vec{k})}. \quad (5.122)$$

ЗАДАЧА 45. Выполнить непосредственную проверку этого утверждения.

В частности, для d -мерной простой кубической решётки имеем:

$$[Q^{-1}]_{mj} = \sigma^2 \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{\exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_j) \right\}}{1 - 2\beta\sigma^2 J \left(\sum_{l=1}^d \cos k_l \right)}. \quad (5.123)$$

Теперь у нас есть всё необходимое для вычисления статистической суммы в гауссовой модели. Ограничим дальнейшее рассмотрение простой кубической решёткой в пространстве d измерений.

5.5.5 Термодинамика гауссовой модели в окрестности критической точки

Подставим (5.119) и (5.123) в (5.97):

$$\begin{aligned} \ln Z = & -\frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] \\ & + \frac{(h\beta\sigma)^2}{2} \sum_{m,j=1}^N \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{\exp \left\{ i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_j) \right\}}{1 - 2\beta\sigma^2 J \left(\sum_{l=1}^d \cos k_l \right)}. \end{aligned} \quad (5.124)$$

Второе слагаемое в этой формуле можно существенно упростить. Вначале выполним суммирование по узлам решётки. При $N \rightarrow \infty$ имеем асимптотическое равенство:

$$\frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \exp \left\{ i \left(\vec{k} \cdot \vec{R}_m \right) \right\} \asymp \delta_{\vec{k}, \vec{0}}. \quad (5.125)$$

ЗАДАЧА 46. Доказать эту формулу.

Перейдём во втором слагаемом в формуле (5.124) от интегрирования по

\vec{k} к суммированию по правилу (5.118) и найдём:

$$\ln Z = -\frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] + \frac{N(h\beta\sigma)^2}{2(1 - 2d\beta\sigma^2 J)}. \quad (5.126)$$

Отсюда найдём выражение для удельной свободной энергии d -мерной простой кубической решётки

$$f = F/N = \frac{1}{2\beta} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] - \frac{(h\beta\sigma)^2}{2\beta(1 - 2d\beta\sigma^2 J)}. \quad (5.127)$$

Удельная свободная энергия, согласно этому выражению, состоит из двух частей: первое слагаемое в правой части обусловлено исключительно взаимодействиями частиц между собой, а второе — обусловлено взаимодействием частиц с внешним полем h . При этом второе слагаемое зависит и от обменного интеграла J , характеризующего взаимодействие между спинами.

ЗАДАЧА 47. Второе слагаемое в (5.127) пропорционально квадрату внешнего поля. Дать физическую интерпретацию этой “странности”.

Для анализа термодинамических свойств гауссовой модели в отсутствие внешнего поля наиболее удобно использовать выражение (5.126) при $h = 0$:

$$\ln Z = -\frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]. \quad (5.128)$$

Воспользуемся элементарной формулой для вычисления удельной теплоёмкости

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (5.129)$$

ЗАДАЧА 48. Доказать эту формулу, воспользовавшись соотношением для вычисления среднего значения энергии в каноническом ансамбле

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (5.130)$$

Подставим (5.128) в (5.129):

$$C = \frac{N\beta^2}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \dots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{\left[2\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]^2}{\left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]^2}. \quad (5.131)$$

Поскольку интегрирование здесь осуществляется в конечных пределах, то сингулярное поведение теплоёмкости возможно лишь в том случае, если при какой-либо температуре знаменатель подинтегральной функции при каких-либо значениях \mathbf{k} будет устремляться к нулю. При высоких температурах величина $\beta = 1/T$ стремится к нулю и C не имеет сингулярностей.

Критическая температура T_c определяется из условия обращения в нуль наименьшего по \mathbf{k} значения знаменателя в (5.131)

$$\min_{\mathbf{k}} \left[1 - 2\beta\sigma^2 J \sum_{l=1}^d \cos k_l \right] = [1 - 2d\beta\sigma^2 J] = 0. \quad (5.132)$$

Отсюда найдём связь между параметрами модели J, σ, d и критической температурой T_c

$$T_c = 2d\sigma^2 J. \quad (5.133)$$

Рассмотрим поведение теплоёмкости в окрестности критической температуры

$$0 < T - T_c \ll T_c. \quad (5.134)$$

В этом случае доминирующий вклад в интеграл по \mathbf{k} в (5.131) дают малые значения $|k_l| \ll 1$. Разлагая косинусы в окрестности нуля с точностью до квадратичных членов и выделяя главные члены, найдём:

$$C \approx \frac{N}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \dots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{1}{\left[\frac{T - T_c}{T_c} + \frac{1}{2d} \sum_{l=1}^d k_l^2 \right]^2}. \quad (5.135)$$

Остаётся перейти к d -мерным сферическим координатам в пространстве переменных k_1, \dots, k_d

$$C \approx \gamma_d \frac{N}{2} \int_0^\Lambda \frac{k^{d-1}}{[\mu^2 + k^2]^2} dk, \quad (5.136)$$

где $\mu^2 = (T - T_c)/T_c$, γ_d — константа, зависящая от размерности пространства, Λ — некоторая несущественная константа.

ЗАДАЧА 49. Показать, что при $T \rightarrow T_c + 0$ этот интеграл расходится, если $d < 4$ и сходится, если $d > 4$.

ЗАДАЧА 50. Показать, что при $\mu^2 \rightarrow +0$ главный член интеграла (5.136) имеет вид

$$\int_0^\Lambda \frac{k^{d-1}}{[\mu^2 + k^2]^2} dk \sim A \mu^{d-4}, \quad (5.137)$$

где A — некоторая константа.

Заметим, что теплоёмкость системы связана со средним значением квадрата флуктуаций энергии в каноническом ансамбле соотношением

$$T^2 C = \overline{(\delta E)^2}, \quad (5.138)$$

поэтому сингулярность теплоёмкости означает наличие сильно развитых флуктуаций энергии в системе.

ЗАДАЧА 51. Вывести соотношение (5.138) и дать ему физическую интерпретацию.

5.6 Сферическая модель Берлина-Каца

Сферическая модель была предложена в работе Берлина и Каца [57] в 1952 г. Эта модель вполне аналогична модели Изинга на произвольной пространственной решётке произвольной размерности с тем отличием лишь, что вместо условия $s_i = \pm 1$ ($s_i^2 = 1$) накладывается несравненно более слабое условие:

$$\sum_{i=1}^N s_i^2 = N. \quad (5.139)$$

В остальном значения спинов остаются совершенно произвольными. Таким образом, каждая из спиновых переменных пробегает *непрерывный* ряд значений, ограниченный единственным условием (5.139).

5.6.1 Статистическая сумма сферической модели

Статистическая сумма для сферической модели определяется соотношением:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \cdots ds_N \delta \left(\sum_{i=1}^N s_i^2 - N \right), \quad (5.140)$$

$$\times \exp \left\{ A \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_{i=1}^N s_i \right\}$$

здесь символ $\sum_{\langle i,j \rangle}$ обозначает суммирование по всем парам ближайших соседей решётки, $h = \beta H$, H — однородное внешнее поле, дельта-функция под знаком интеграла позволяет автоматически учесть условие (5.139), $A = \beta J$, J — обменный интеграл.

Воспользуемся интегральным представлением дельта-функции:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{isx} ds, \quad (5.141)$$

и преобразуем выражение (5.140) к виду:

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \cdots ds_N \int_{-\infty}^{+\infty} ds \quad (5.142)$$

$$\times \exp \left\{ A \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_{i=1}^N s_i + (\alpha + is)N - (\alpha + is) \sum_{i=1}^N s_i^2 \right\}.$$

Здесь в подынтегральной функции в (5.140) был введён множитель

$$\exp \left(\alpha N - \alpha \sum_i s_i^2 \right), \quad (5.143)$$

который из-за дельта-функции равен единице: этот множитель окажется весьма полезным в дальнейших преобразованиях.

Экспонента в подынтегральной функции (5.143) содержит квадратичную форму $\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} = \sum_{j,k=1}^N s_j Q_{jk} s_k = (\alpha + i s) \sum_j s_j^2 - A \sum_{\langle j,k \rangle} s_j s_k$ и линейную форму $\mathbf{H}^\dagger \mathbf{S} = h \sum_{i=1}^N s_i$ от спиновых переменных s_i . Здесь \mathbf{S} — матрица-столбец с элементами s_j , \mathbf{H} — матрица-столбец, все элементы которой равны h , символ \dagger указывает на транспонирование соответствующей матрицы.

В этих компактных обозначениях статистическая сумма выглядит следующим образом:

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \cdots ds_N \times \int_{-\infty}^{+\infty} ds \exp(-\mathbf{S}^\dagger \mathbf{Q} \mathbf{S} + \mathbf{H}^\dagger \mathbf{S} + (\alpha + i s)N). \quad (5.144)$$

Положим произвольный параметр α достаточно большим, дабы обеспечить положительность вещественных частей всех собственных значений матрицы \mathbf{Q} . Это даёт основание изменить порядок интегрирования в выражении (5.142): вначале проинтегрируем по всем переменным s_j , и лишь затем — по s . Внутренний интеграл по переменным s_j является гауссовым интегралом и вычисляется с помощью замены переменных, исключаяющей линейную форму в экспоненте:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \quad (5.145)$$

и последующего ортогонального преобразования в пространстве переменных t_1, \dots, t_N , приводящего матрицу \mathbf{Q} к диагональному виду (подробности можно найти в предыдущем разделе, содержащем гауссову модель). В итоге найдём:

$$Z = \frac{\pi^{\frac{N}{2}-1}}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{ds}{\{\det \mathbf{Q}\}^{\frac{1}{2}}} \exp \left[(\alpha + i s)N + \frac{1}{4} \mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} \right]. \quad (5.146)$$

Таким образом, проблема вычисления статистической суммы для сферической модели сведена к двум относительно несложным задачам:

1. Вычисление детерминанта матрицы \mathbf{Q} и обращения этой матрицы. С этой задачей мы имели дело в связи с гауссовой моделью в предыдущем разделе.
2. Асимптотическое вычисление однократного интеграла (5.146) по переменной s .

Матрица Q , содержащаяся в выражении (5.146), зависит от типа решётки, в узлах которой расположены спины, и от параметра s . Ограничимся рассмотрением простой кубической решётки в пространстве d измерений. Действуя точно так же, как и в случае гауссовой модели (см. формулу (5.119)), найдём:

$$\ln \det \mathbf{Q} = N \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[(\alpha + is) - A \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]. \quad (5.147)$$

ЗАДАЧА 52. Вычислить собственные значения матрицы \mathbf{Q} и вывести формулу (5.147). Показать, что необходимое и достаточное условие положительности вещественных частей всех собственных значений матрицы \mathbf{Q} имеет вид

$$\alpha - Ad > 0. \quad (5.148)$$

Преобразуем формулу (5.147) к виду

$$\ln \det \mathbf{Q} = N [\ln A + g(z)], \quad (5.149)$$

где

$$z = \frac{\alpha + is - Ad}{A} \quad (5.150)$$

и

$$g(z) = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \ln \left[z + d - \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]. \quad (5.151)$$

ЗАДАЧА 53. Найти матрицу \mathbf{Q}^{-1} .

Вычислим теперь слагаемое $\mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H}$, содержащееся по знаком экспоненты интеграла (5.146):

$$\mathbf{H}^\dagger \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{H} = \frac{Nh^2}{Az} \quad (5.152)$$

и подставим результат в (5.146):

$$Z = \frac{1}{2i} \left(\frac{\pi}{A}\right)^{\frac{N}{2}-1} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \exp [N\varphi(z)] dz, \quad (5.153)$$

где

$$\varphi(z) = A(z+d) - \frac{1}{2}g(z) + \frac{h^2}{4Az}, \quad (5.154)$$

$$c = (\alpha - Ad)/A > 0.$$

Интеграл (5.153) нужно вычислить при условии больших N . Асимптотическое вычисление естественно выполнить методом наискорейшего спуска. Выполним анализ функции $\varphi(z)$ для вещественных положительных z . При положительном значении параметра A и отличном от нуля внешнем поле h имеем

$$\lim_{z \rightarrow +0} \varphi(z) = +\infty, \quad \lim_{z \rightarrow +\infty} \varphi(z) = +\infty. \quad (5.155)$$

Поэтому, при вещественных z функция $\varphi(z)$ на промежутке $(+0, +\infty)$ имеет по меньшей мере один минимум.

ЗАДАЧА 54. Проверить соотношения (5.155).

Найдём вторую производную функции $\varphi(z)$:

$$\varphi''(z) = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{1}{\left[z + d - \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]^2} + \frac{h^2}{2Az^3}. \quad (5.156)$$

Нетрудно убедиться, что при всех $z > 0$ вторая производная $\varphi''(z)$ положительна, поэтому на указанном промежутке функция $\varphi(z)$ имеет единственный минимум. Положим, что этот минимум достигается в некоторой точке $z_0 > 0$.

Заметим, что функция $\varphi(z)$ аналитична в полуплоскости $\operatorname{Re} z > 0$, поэтому при всех $c > 0$ интеграл в правой части (5.153) не зависит от c , т.е., c можно положить равным любому положительному числу. Положим

$$c = z_0. \quad (5.157)$$

Поскольку функция $\varphi(z)$ вдоль пути $\operatorname{Im} z = 0$, $\operatorname{Re} z > 0$ в точке z_0 имеет минимум, то вдоль пути интегрирования от $z_0 - i\infty$ до $z_0 + i\infty$ в этой

же точке имеет максимум. При $N \rightarrow \infty$ основной вклад в интеграл даёт окрестность точки z_0 , определяемой из условия $\varphi'(z_0) = 0$, откуда

$$A - \frac{h^2}{4Az_0^2} - \frac{1}{2}g'(z_0) = 0. \quad (5.158)$$

Вычислив асимптотическое значение интеграла (5.153) при $N \rightarrow \infty$, найдём свободную энергию в расчёте на один узел:

$$f = -T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln Z}{N} = -T \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi}{A} \right) + \varphi(z_0) \right]. \quad (5.159)$$

ЗАДАЧА 55. Выполнить промежуточные вычисления от (5.153) до (5.159).

Поскольку уравнение (5.158) имеет единственный корень, то система уравнений (5.154), (5.158), (5.159) определяет свободную энергию f как функцию от A и h при условии, что $A > 0$ и $h \neq 0$. Таким образом, исследование термодинамики сферической модели с учётом внешнего поля сведена к сравнительно несложной задаче, которой мы и займёмся в последующих разделах.

5.6.2 Уравнение состояния

Продифференцируем соотношение (5.159) по внешнему полю h с учётом определения (5.154) функции $\varphi(z)$, а также принимая во внимание зависимость положения точки z_0 от h :

$$\frac{df}{dh} = -T \left[\frac{h}{2Az} + \varphi'(z_0) \frac{dz_0}{dh} \right]. \quad (5.160)$$

Поскольку согласно (5.158) $\varphi'(z_0)$ и намагничённость M на один узел определяется соотношением

$$M = \frac{1}{N} \frac{d \ln Z}{dh}, \quad (5.161)$$

то

$$M = \frac{h}{2Az_0} = \frac{H}{2Jz_0}, \quad (5.162)$$

где H — внешнее поле, а J — обменный интеграл. Исключим теперь z_0 из уравнений (5.162) и (5.158) и получим точное уравнение состояния сфери-

ческой модели, связывающее между собой M , H , T :

$$2J(1 - M^2) - Tg' \left(\frac{H}{2JM} \right) = 0. \quad (5.163)$$

Полезно вычислить и внутреннюю энергию u системы в расчёте на один спин, которая определяется соотношением

$$u = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right). \quad (5.164)$$

Учитывая, что $\varphi'(z_0) = 0$, найдём

$$u = \frac{1}{2}T - J(z_0 + d) - \frac{H^2}{4Jz_0}. \quad (5.165)$$

Наконец, исключим z_0 с помощью (5.162) и получим точную связь между внутренней энергией и намагниченностью

$$u = \frac{1}{2}T - Jd - \frac{H}{2} (M^{-1} + M). \quad (5.166)$$

5.6.3 Упрощение уравнения состояния

К сожалению, уравнение состояние сферической модели в форме (5.163) весьма неудобно для анализа, что обусловлено наличием в этом уравнении производной от функции $g(z)$, определённой соотношением (5.151). Упрощение уравнения состояния начнём с преобразования функции

$$g'(z) = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \frac{1}{\left[z + d - \sum_{l=1}^d \cos k_l \right]}. \quad (5.167)$$

Воспользуемся тождеством

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{+\infty} e^{-\lambda t} dt, \quad (\text{Re } \lambda > 0), \quad (5.168)$$

которое в применении к подынтегральной функции (5.167) даёт

$$g'(z) = \int_{-\pi}^{+\pi} \cdots \int_{-\pi}^{+\pi} \left[\prod_{l=1}^d \frac{dk_l}{2\pi} \right] \int_0^{+\infty} dt \exp \left[-t \left(z + d - \sum_{l=1}^d \cos k_l \right) \right]. \quad (5.169)$$

Этот интеграл при $\operatorname{Re} z > 0$ сходится, поэтому можно изменить порядок интегрирования. Интегралы по переменным k_l идентичны и выражаются через функции Бесселя нулевого порядка чисто мнимого аргумента (или модифицированную функцию Бесселя $I_0(t)$)

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{\pm t \cos k_l} dk_l = J_0(it) = I_0(t). \quad (5.170)$$

Подставим (5.170) в (5.169) и получим интегральное представление для функции $g'(z)$:

$$g'(z) = \int_0^{+\infty} dt e^{-t(z+d)} [I_0(t)]^d. \quad (5.171)$$

Это представление несравненно удобнее для анализа функции $g'(z)$, чем выражение (5.167).

ЗАДАЧА 56. Используя асимптотическое разложение функции Бесселя $I_0(t)$ для больших t

$$I_0(t) \approx \frac{e^t}{\sqrt{2\pi t}}, \quad (5.172)$$

доказать сходимость интеграла (5.171) при условии $\operatorname{Re} z > 0$.

Исследуем на сходимость интеграл в правой части (5.171) при $z = 0$. Сходимость (или расходимость) этого интеграла определяется асимптотической подынтегральной функции при больших t

$$e^{-td} [I_0(t)]^d \approx \frac{1}{(2\pi t)^{d/2}}, \quad (5.173)$$

откуда следует расходимость $g'(0)$ при $0 < d \leq 2$ и конечность этой величины при $d > 2$.

Таким образом, после проделанных упрощений уравнение состояния сферической модели можно представить в форме

$$2J(1 - M^2) - Tg' \left(\frac{H}{2JM} \right) = 0, \quad (5.174)$$

где

$$g'(z) = \int_0^{+\infty} dt e^{-t(z+d)} [I_0(t)]^d. \quad (5.175)$$

Анализ уравнения состояния показывает, что в сферической модели фазовый переход имеет место при размерности пространства d , большей двух, причём *в отличие от среднеполевых теорий* критические показатели существенно зависят от размерности пространства. Подробный анализ уравнения состояния может быть найден в работах [6, 80, 88, 46].

5.6.4 Резюме

В данном разделе были рассмотрены несколько точно решённых решёточных моделей конденсированных систем. К сожалению, все известные в настоящее время точно решённые модели статистической физики имеют весьма существенный недостаток: все они безмерно далеки от реальности. Тем не менее, эти модели могут быть полезны в качестве “пробного камня” для разработки эффективных приближённых методов, для которых не существует априорных оценок степени их погрешности.

Наконец, сами по себе решёточные модели послужили источником новых красивых математических задач, и возникшая на их базе новая математика, несомненно, со временем найдёт обширные и плодотворные применения.

Глава 6

Метод ренормгруппы: принципы и простейшие применения

Основы метода ренормализационной группы (РГ) применительно к задачам статистической физики были заложены К. Вильсоном [106] в начале 1970-х годов*. Основная идея метода заключается в последовательном сокращении описания макроскопической системы с целью учёта крупномасштабных флуктуаций в окрестности критической точки с помощью масштабных преобразований.

6.1 РГ исследование одномерной модели Изинга

Основные идеи метода РГ могут быть хорошо представлены на одномерной модели Изинга, точное решение которой уже рассмотрено нами в предыдущей главе.

В отсутствие внешнего поля статистическая сумма этой модели задаётся выражением

$$Z(A, N) = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N = \pm 1} \exp [A (s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_5 + s_5 s_6 + \dots)], \quad (6.1)$$

где $A = \beta J$, J – обменный интеграл, β – обратная температура.

Первый шаг состоит в исключении конечной доли степеней свободы путём усреднения по этим степеням свободы. Для этого представим статсумму (6.1) в форме

$$Z(A, N) = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N = \pm 1} \exp [A (s_1 s_2 + s_2 s_3)] \exp [A (s_3 s_4 + s_4 s_5)] \cdots \quad (6.2)$$

*Лекции Вильсона по методу РГ по “горячим следам” опубликованы на английском и русском языках [10].

Выполним суммирование по всем спинам с чётными номерами, т.е. в первой экспоненте выполним суммирование по s_2 , во второй – по s_4 и т.д. В итоге найдём

$$Z(A, N) = \sum_{s_1, s_3, s_5, \dots} \{ \exp [A (s_1 + s_3)] + \exp [-A (s_1 + s_3)] \} \times \{ \exp [A (s_3 + s_5)] + \exp [-A (s_3 + s_5)] \} \cdots . \quad (6.3)$$

Таким образом, все степени свободы с чётными номерами устранены.

Второй шаг – преобразовать выражение (6.3) к форме, подобной (6.1), но с вдвое меньшим числом спинов (т.е. $N/2$ спинов) и другой константой связи A (или другой температурой). Если такое изменение масштабов возможно, то можно будет получить рекуррентные соотношения для статистической суммы. Итак, мы ищем функцию $f(A)$ и новую константу связи A' , которые удовлетворяют соотношению

$$e^{A(s+s')} + e^{-A(s+s')} = f(A)e^{A'ss'}. \quad (6.4)$$

Конечно, при произвольных s, s' такое преобразование не существует, однако нам требуется существование этого преобразования только при $s, s' = \pm 1$. Подставляя в (6.4) указанные значения спиновых переменных, получим четыре уравнения относительно $f(A)$ и A' . Из этих уравнений независимых только два:

$$\begin{cases} e^{2A} + e^{-2A} = f(A)e^{A'}, \\ 2 = f(A)e^{-A'}. \end{cases} \quad (6.5)$$

Решение этой системы уравнений вполне тривиально и имеет вид:

$$\begin{cases} A' = \frac{1}{2} \ln \cosh(2A), \\ f(A) = 2\sqrt{\cosh(2A)}. \end{cases} \quad (6.6)$$

В результате мы имеем искомое рекуррентное соотношение для статистической суммы:

$$Z(A, N) = \sum_{s_1, s_3, \dots} f(A)e^{K's_1s_3} f(A)e^{K's_3s_5} \dots = [f(A)]^{\frac{N}{2}} Z\left(A', \frac{N}{2}\right). \quad (6.7)$$

Это преобразование называется *преобразованием Каданова*[†].

Логарифм статистической суммы в термодинамическом пределе является экстенсивной величиной, поэтому целесообразно ввести интенсивную

[†]Феноменологические идеи этого преобразования были сформулированы Л. Кадановым в 1960-х годах. Современное состояние проблемы можно найти в превосходном учебнике Каданова [82].

(т.е., не зависящую от размеров системы) переменную $g(A)$ согласно определению

$$g(A) = \frac{1}{N} \ln Z(A, N). \quad (6.8)$$

Логарифмируя обе части рекуррентного соотношения (6.7) и используя выражение (6.6) для $f(A)$, найдём

$$g(A') = 2g(A) - \ln \left(2\sqrt{\cosh [2A]} \right). \quad (6.9)$$

Уравнения (6.9) и (6.6) называются уравнениями ренормгруппы. Эти уравнения описывают преобразования, которые обладают *групповым свойством*. При известной статистической сумме для некоего значения A может быть воссоздана статистическая сумма для других значений A посредством рекуррентных уравнений или *перенормировки*.

ЗАДАЧА 57. Показать, что “новая” константа связи A' , получаемая из первого соотношения (6.6), меньше “старой” константы связи A , т.е., $A' < A$.

ЗАДАЧА 58. Вывести систему уравнений, обратную по отношению к системе (6.9) и (6.6). Исходя из полученной системы уравнений показать, что $A > A'$.

ЗАДАЧА 59. Показать, что отображение $A' = (1/2) \ln \cosh(2A)$ имеет только две неподвижные точки $A_1 = 0$ и $A_2 = \infty$. Эти две точки называют *тривиальными* неподвижными точками. Исследовать каждую из этих точек на устойчивость.

6.2 РГ анализ двумерной модели Изинга

Рассмотрим систему, в которой имеет место фазовый переход – двумерную модель Изинга на квадратной решётке.

Первый шаг – просуммировать по части всех спиновых переменных. Один из вариантов выбора этой части переменных представлен на рисунке

которые приводят к системе *четырёх* уравнений с *двумя* неизвестными $f(A)$ и A' . К сожалению, эта система уравнений несовместна.

Видимо, простейший путь к исправлению ситуации состоит в модификации уравнения (6.13) с увеличением числа неизвестных:

$$\begin{aligned} & \{ \exp [A(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] + \exp [-A(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] \} \\ & = f(A) \exp [(1/2)A_1(s_1s_2 + s_2s_3 + s_3s_4 + s_4s_1)] \\ & \quad \times \exp [A_2(s_1s_3 + s_2s_4) + A_3s_1s_2s_3s_4]. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Подставляя (6.14) в (6.15), получим систему уравнений

$$\begin{cases} 2 \cosh 4A = f(A) \exp [2A_1 + 2A_2 + A_3]; \\ 2 \cosh(2A) = f(A) \exp [-A_3]; \\ 2 = f(A) \exp [-2A_2 + A_3]; \\ 2 = f(A) \exp [-2A_1 + 2A_2 + A_3], \end{cases} \quad (6.16)$$

содержащую четыре неизвестных (A_1, A_2, A_3 и $f(A)$). Логарифмируя левые и правые части каждого из уравнений, получим систему линейных алгебраических уравнений относительно A_1, A_2, A_3 и $\ln f(A)$, которая имеет решение

$$\begin{cases} A_1 = (1/4) \ln \cosh(4A); \\ A_2 = (1/8) \ln \cosh(4A); \\ A_3 = (1/8) \ln \cosh(4A) - (1/2) \ln \cosh(2A); \\ f(A) = 2 \{ \cosh(2A) \}^{1/2} \{ \cosh(4A) \}^{1/8}. \end{cases} \quad (6.17)$$

ЗАДАЧА 60. Показать, что решение системы уравнений (6.16) имеет вид (6.17).

Подставим соотношение (6.15) в выражение для статистической суммы и найдём:

$$\begin{aligned} Z(A, N) & = [f(A)]^{N/2} \sum_{\text{остаток } s_i} \cdots \exp \left[\frac{1}{2} A_1 (s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + s_4 s_1) \right] \\ & \quad \times \exp [A_2 (s_1 s_3 + s_2 s_4) + A_3 (s_1 s_2 s_3 s_4)] \\ & \quad \times \exp \left[\frac{1}{2} A_1 (s_2 s_7 + s_7 s_8 + s_8 s_3 + s_3 s_2) \right] \\ & \quad \times \exp [A_2 (s_2 s_8 + s_7 s_3) + A_3 (s_2 s_7 s_8 s_3)]. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Заметим, что в этом выражении каждая пара ближайших соседей встречается дважды. В частности, в выписанных здесь явно членах дважды встречаются пары $s_2 s_3$: первый раз при суммировании по s_5 , второй раз — при

суммировании по s_6 . В то же время пары, состоящие из следующих за ближайшими соседями (т.е. пары из вторых координационных сфер, к примеру, s_1s_3) встречаются лишь по одному разу. Таким образом, мы имеем:

$$Z(A, N) = \sum_{N \text{ спинов}} \exp \left[A \sum'_{ij} s_i s_j \right] = [f(A)]^{N/2} \times \sum_{N/2 \text{ спинов}} \exp \left[A_1 \sum'_{ij} s_i s_j + A_2 \sum''_{lm} s_l s_m + A_3 \sum'''_{pqrt} s_p s_q s_r s_t \right], \quad (6.19)$$

где двойной штрих означает суммирование по *второй* координационной сфере решётки с $N/2$ спинами, в тройной штрих соответствует суммированию по всем четвёркам спинов вокруг всех $N/2$ исключённых узлов.

Подведём итоги этого преобразования. После исключения половины степеней свободы исходной решётки и перехода к новой решётке с оставшимися степенями свободы произошло существенное усложнение взаимодействия за счёт членов с A_2 и A_3 . Такого сорта усложнение — совершенно обычная ситуация для систем с нетривиальным взаимодействием. Из-за усложнения взаимодействия уравнение (6.19) не имеет формы, допускающей точные ренормализационные вычисления, поэтому нам придётся ввести некоторые приближения.

Для начала попробуем ввести simplest приближение, попросту пренебрегая слагаемыми, содержащими A_2 и A_3 . Это даёт

$$Z(A, N) \approx [f(A)]^{N/2} Z(A_1, N/2), \quad A_1 = \frac{1}{2} \ln \cosh(4A). \quad (6.20)$$

ЗАДАЧА 61. Показать, что пренебрежение величинами A_2 и A_3 не позволяет обнаружить фазовый переход в системе.

Для получения удовлетворительного результата следует сохранить хотя бы A_2 . Мы выполним это в приближении среднего поля, которое позволяет учесть взаимодействие не ближайших соседей:

$$A_1 \sum'_{ij} s_i s_j + A_2 \sum''_{lm} s_l s_m \approx A'(A_1, A_2) \sum'_{ij} s_i s_j. \quad (6.21)$$

Это приближение приводит к следующему результату:

$$Z(A, N) = [f(A)]^{N/2} Z[A'(A_1, A_2), N/2]. \quad (6.22)$$

Положим $g(A) = \frac{\ln Z(A, N)}{N}$ и получим

$$g(A) = \frac{1}{2} \ln f(A) + \frac{1}{2} g(A'), \quad (6.23)$$

или

$$g(A') = 2g(A) - \ln \left\{ 2 [\cosh(2A)]^{1/2} [\cosh(4A)]^{1/8} \right\}. \quad (6.24)$$

ЗАДАЧА 62. Вывести формулы (6.23) и (6.24).

Выполним оценки величин A' . Для этого из всех возможных конфигураций рассмотрим ту, когда все спины одинаковы. Поскольку в решётке, состоящей из $N/2$ спинов, общее число связей равно N , то

$$A_1 \sum'_{ij} s_i s_j = N A_1. \quad (6.25)$$

Далее, поскольку число связей со вторыми соседями у каждого из $N/2$ спинов равно четырём, то нетрудно получить для конфигурации с “параллельными” спинами

$$A_2 \sum''_{lm} s_l s_m = N A_2. \quad (6.26)$$

ЗАДАЧА 63. Выполнить детальный вывод формул (6.25) и (6.26).

ЗАДАЧА 64. Будет ли справедливо соотношение (6.25), если знаки спинов в соседних узлах противоположны? Будет ли справедливо соотношение (6.26), если знаки спинов у вторых соседей противоположны?

Подставляя соотношения (6.25) и (6.26) в (6.21), получим оценку A' :

$$A' \approx A_1 + A_2. \quad (6.27)$$

Используем, наконец, выражения (6.17) для A_1 , A_2 и найдём окончательно

$$A' = \frac{3}{8} \ln \cosh(4A). \quad (6.28)$$

Это отображение имеет нетривиальную неподвижную точку, т.е. существует некоторое конечное число A_c , определяемое из уравнения

$$A_c = \frac{3}{8} \ln \cosh(4A_c). \quad (6.29)$$

ЗАДАЧА 65. Найти приближённое значение корня уравнения (6.29)

$$A_c \approx 0.50698. \quad (6.30)$$

Величина $A_c = J/T_c$ определяет критическую температуру. Точное соотношение между обменным интегралом J и критической температурой T_c для двумерной модели Изинга было установлено Крамерсом и Ванье в 1941 году [84], за три года до точного решения этой модели Онзагером.

$$A_{\text{exact}} = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) = 0,44068 \dots \quad (6.31)$$

Отметим, что ренормгрупповое и точное значения оказались довольно близки между собой.

6.3 Резюме

Метод ренормгруппы в настоящее время широко используется в квантовой теории поля и статистической физике. В данном разделе разобраны две простейшие модели (одно- и двумерная модели Изинга), которые иллюстрируют метод ренормгруппы. Изложение материала основывается на работах Каданова [85] и Вильсона [10]. С современным состоянием теории ренормгруппы можно ознакомиться по книгам [53, 78, 82, 35, 92, 9, 116].

Глава 7

Феноменологические решёточные модели

Одной из важнейших сфер приложений статистической механики является материаловедение. К сожалению, современное состояние статистической механики таково, что вычислить термодинамические функции системы, состоящей из ядер и электронов, из “первых принципов” не представляется возможным. Более того, пока не удаётся дать корректную оценку погрешностей тех приближённых методов, которые применяются к заведомо более простым задачам статистической физики. До сих пор не удалось показать, что система взаимодействующих атомов при достаточно низких температурах переходит в кристаллическое состояние. Это вынуждает использовать феноменологические модели вещества, в которых используются дополнительные предположения, степень обоснованности которых может быть оценена только апостериори.

7.1 Решёточная модель бинарного твёрдого раствора

Одной из наиболее популярных моделей твёрдых растворов является так называемая *решёточная модель* [29, 43, 50, 45]. В основе модели лежат два предположения:

1. атомы раствора распределяются по узлам некоторой *идеальной* кристаллической решётки;
2. конфигурационная энергия раствора имеет вид суммы парных взаимодействий атомов.

Положим, что атомы двух типов A и B распределены по узлам некоторой решётки. Введём две случайные функции $c_1(\mathbf{r})$ и $c_2(\mathbf{r})$:

$$c_1(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если в узле } r \text{ находится атом типа } A, \\ 0, & \text{если в узле } r \text{ находится атом типа } B, \end{cases} \quad (7.1)$$

$$c_2(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{если в узле } r \text{ находится атом типа } A, \\ 1, & \text{если в узле } r \text{ находится атом типа } B. \end{cases} \quad (7.2)$$

Эти случайные функции связаны соотношением

$$c_1(\mathbf{r}) + c_2(\mathbf{r}) = 1, \quad (7.3)$$

смысл которого очевиден: каждый узел занят каким-либо из атомов.

Гамильтониан бинарного раствора в данной модели представляется в форме:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c_i(\mathbf{r}) c_j(\mathbf{r}'), \quad (7.4)$$

где через $K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ обозначена потенциальная энергия взаимодействия атомов i -го и j -го типов, находящихся в точках \mathbf{r} , \mathbf{r}' соответственно.

Исключим $c_2(\mathbf{r})$ из (7.4) с помощью (7.3) и обозначим $c_1(\mathbf{r})$ через $c(\mathbf{r})$. В итоге найдём:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'), \quad (7.5)$$

где

$$K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = K_{11}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + K_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - 2K_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \quad (7.6)$$

линейная комбинация межатомных потенциалов, часто (*и не совсем точно*) называемая энергией смешения, а

$$H_0 = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K_{22}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [1 - 2c(\mathbf{r})]^*. \quad (7.7)$$

ЗАДАЧА 66. Проверить формулы (7.6) и (7.7).

*здесь учтено, что $K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = K_{ij}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ и использована возможность переобозначения немых переменных \mathbf{r} , \mathbf{r}' .

ЗАДАЧА 67. Доказать, что при фиксированном брутто-составе раствора величина H_0 является константой, не зависящей от распределения компонентов в системе:

$$H_0 = N_1 \tilde{K}_{12} + \frac{1}{2}(N - 2N_1) \tilde{K}_{22}, \quad (7.8)$$

где $\tilde{K}_{ij} = \sum_{\mathbf{r}} K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – не зависящие от \mathbf{r}' константы, N – полное число атомов в системе, N_1 – полное число атомов первого компонента.

Выберем H_0 в качестве начала отсчёта энергии. Тогда гамильтониан (7.5) системы является квадратичным функционалом от $c(\mathbf{r})$:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}) c(\mathbf{r}'). \quad (7.9)$$

7.1.1 Приближение среднего поля в решёточной модели

Введём среднее значение случайной величины $c(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \langle c(\mathbf{r}) \rangle, \quad (7.10)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по каноническому ансамблю Гиббса. Величина $n(\mathbf{r})$ есть вероятность того, что в данном узле \mathbf{r} находится атом первого компонента. В неупорядоченном растворе эта величина не зависит от координат \mathbf{r} и равна атомной доле атомов первого компонента

$$n = \frac{N_1}{N_1 + N_2}. \quad (7.11)$$

В случае раствора с упорядочением величина $n(\mathbf{r})$ зависит от координат.

Следуя [50], предположим, что функция $n(\mathbf{r})$ имеет вид функции распределения Ферми-Дирака:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\exp[\beta \{\Phi(\mathbf{r}) - \mu\}] + 1}, \quad (7.12)$$

где $\beta = 1/T$ – обратная температура, $\Phi(\mathbf{r})$ – суммарный потенциал в точке \mathbf{r} , создаваемый всеми частицами системы, μ – параметр, называемый в дальнейшем химическим потенциалом. Выбор этой функции обусловлен “своеобразным принципом Паули: в каждом узле может находиться либо

один, либо ни одного атома первого компонента”. Будем предполагать, что потенциал $\Phi(\mathbf{r})$ имеет вид:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'). \quad (7.13)$$

Следует заметить, что здесь сделаны два допущения:

1. Предположение о выборе функции $n(\mathbf{r})$ в виде распределения именно Ферми-Дирака никак не обосновывается. Дело в том, что существует бесконечно много функций, которые удовлетворяют “своеобразному принципу Паули”.
2. Выбор локального потенциала в виде (7.13) также никак не обосновывается. Точное значение локального потенциала в точке \mathbf{r} имеет вид:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') c(\mathbf{r}') \quad (7.14)$$

и замена случайной переменной $c(\mathbf{r}')$ её средним значением $n(\mathbf{r}')$ не вполне убедительна. Это приближение называется *приближением самосогласованного (или среднего) поля*. Из физических соображений ясно, что это приближение тем лучше, чем более далекодействующим является межатомный потенциал, поскольку в этом случае в сферу действия потенциала попадает достаточно много частиц, чтобы можно было использовать предельные теоремы теории вероятностей.

Подставляя (7.13) в (7.12), получим замкнутое уравнение для функции $n(\mathbf{r})$ в приближении среднего поля:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\exp \left[\beta \left\{ \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') - \mu \right\} \right] + 1}. \quad (7.15)$$

ЗАДАЧА 68. Показать, что уравнение (7.15) может быть получено из условия минимума функционала свободной энергии вида

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') + T \sum_{\mathbf{r}} \{n(\mathbf{r}) \ln n(\mathbf{r}) + [1 - n(\mathbf{r})] \ln[1 - n(\mathbf{r})]\} - \mu \sum_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r}). \quad (7.16)$$

Интерпретировать физический смысл отдельных слагаемых в этом функционале.

Уравнение (7.15) представляет собой нелинейное конечно-разностное уравнение относительно $n(\mathbf{r})$. Первый вопрос, который возникает при анализе этого уравнения, это вопрос о существовании и количестве его решений. Нетрудно заметить, что это уравнение всегда имеет *тривиальное решение* вида

$$n(\mathbf{r}) \equiv \text{const} = n_0. \quad (7.17)$$

ЗАДАЧА 69. Показать, что для тривиального решения уравнения (7.15) связь между n_0 и химическим потенциалом μ задаётся соотношением вида

$$\mu = K^{(0)} n_0 + T \ln \left(\frac{n_0}{1 - n_0} \right), \quad (7.18)$$

где $K^{(0)} = \sum_{\mathbf{r}} K(\mathbf{r})$. Рассмотреть предельные случаи $0 < n_0 \ll 1$ и $0 < (1 - n_0) \ll 1$ и дать физическую интерпретацию получаемым при этом результатам.

7.1.2 Ветвление решений среднеполевых уравнений

Общим свойством большинства нелинейных уравнений (включая трансцендентные и нелинейные интегральные уравнения) является зависимость числа решений от значений параметров, входящих в эти уравнения. Уравнение (7.15) также обладает этим свойством.

Будем искать решение уравнения (7.15) в виде:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \epsilon f(\mathbf{r}), \quad (7.19)$$

где $\epsilon f(\mathbf{r}) \ll 1$ – малая поправка. Таким образом, мы ищем решение среднего уравнения (7.15), соответствующее “почти равномерному” распределению компонентов в системе.

Выполним разложение левой и правой частей уравнения (7.15) по малому параметру ϵ с точностью до линейных членов:

$$n_0 + \epsilon f(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1} - \epsilon \frac{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} \beta}{\left[e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1 \right]^2} \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}'). \quad (7.20)$$

Приравняем выражения при нулевой и первой степенях ϵ в левой и правой частях этого уравнения и найдём:

$$\begin{cases} n_0 = \frac{1}{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1}; \\ f(\mathbf{r}) = -\frac{e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} \beta}{\left[e^{\beta(K^{(0)}n_0 - \mu)} + 1 \right]^2} \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}'). \end{cases} \quad (7.21)$$

Используя первое из уравнений этой системы, приведём второе уравнение к более простому виду:

$$f(\mathbf{r}) = -\beta n_0 (1 - n_0) \sum_{\mathbf{r}'} K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}'). \quad (7.22)$$

ЗАДАЧА 70. Процедура линеаризации уравнения (7.15) выполнена не вполне строго. Корректно было бы разлагать по “малому” параметру не только $n(\mathbf{r})$, но и химический потенциал μ :

$$\mu = \mu_0 + \epsilon \mu_1 \quad (7.23)$$

(кстати, почему μ_1 не зависит от координат \mathbf{r} ?). Выполнить корректное разложение решения уравнения (7.15) по параметру ϵ с учётом соответствующей поправки к химическому потенциалу и условия фиксации брутто-состава раствора $n_0 = N_1 / (N_1 + N_2) = \text{const}$. Сравнить полученное уравнение относительно $f(\mathbf{r})$ с уравнением (7.22). Интерпретировать полученный результат.

Уравнение (7.22) представляет собой линейное однородное разностное уравнение типа свёртки. Оно всегда имеет тривиальное решение вида

$$f(\mathbf{r}) \equiv 0. \quad (7.24)$$

С помощью метода преобразования Фурье можно легко установить условия, при которых это уравнение имеет нетривиальные решения. Итак, ищем решение уравнения (7.22) в виде интеграла Фурье:

$$f(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (7.25)$$

Подставим это выражение в уравнение (7.22):

$$\begin{aligned} & \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \\ & = -\beta n_0(1 - n_0) \int \frac{d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2}{(2\pi)^6} \tilde{K}(\mathbf{q}_1) \tilde{f}(\mathbf{q}_2) e^{i\mathbf{q}_1\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{r}'} e^{i(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)\mathbf{r}'}, \end{aligned} \quad (7.26)$$

где $\tilde{K}(\mathbf{q})$ – Фурье-трансформанта функции $K(\mathbf{r})$.

В подынтегральной функции правой части этого уравнения содержится выражение вида

$$S(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) = \sum_{\mathbf{r}'} e^{i(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)\mathbf{r}'}. \quad (7.27)$$

Эта сумма по узлам решётки \mathbf{r}' отлична от нуля лишь в тех случаях, когда разность векторов $(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)$ совпадает с векторами обратной решётки, т.е.,

$$(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) = \mathbf{Q}_l \quad (7.28)$$

ЗАДАЧА 71. Проверить, что решёточные суммы $S(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)$ удовлетворяют соотношению

$$S(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \sum_l \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1 - \mathbf{Q}_l), \quad (7.29)$$

где векторы обратной решётки \mathbf{Q}_l определяются условиями

$$\mathbf{Q}_l \cdot \mathbf{r}_s = 2\pi M_{ls}, \quad (7.30)$$

M_{ls} – произвольные целые числа, Ω_0 – объём элементарной ячейки решётки.

ЗАДАЧА 72. Показать, что если оба вектора \mathbf{q}_2 и \mathbf{q}_1 лежат внутри первой зоны Бриллюэна, то

$$S(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1). \quad (7.31)$$

Предположим, что векторы \mathbf{q}_2 и \mathbf{q}_1 принадлежат первой зоне Бриллюэна.

ЗАДАЧА 73. Обосновать это предположение.

Тогда уравнение (7.26) преобразуется к виду:

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left\{ \left[1 + \frac{\beta n_0(1-n_0)}{\Omega_0} \tilde{K}(\mathbf{k}) \right] \tilde{f}(\mathbf{k}) \right\} = 0. \quad (7.32)$$

Это равенство имеет место для всех \mathbf{r} . Отсюда следует, что выражение в фигурных скобках тождественно равно нулю при всех \mathbf{k} :

$$\left[1 + \frac{\beta n_0(1-n_0)}{\Omega_0} \tilde{K}(\mathbf{k}) \right] \tilde{f}(\mathbf{k}) \equiv 0. \quad (7.33)$$

Имеется всего два варианта.

1. Вещественная функция — Фурье-трансформанта межатомного потенциала $\tilde{K}(\mathbf{k})$ — неотрицательна для всех \mathbf{k} , т.е.

$$\min_{\mathbf{k}} \tilde{K}(\mathbf{k}) \geq 0. \quad (7.34)$$

ЗАДАЧА 74. Доказать вещественность Фурье-трансформанты центрального межатомного потенциала.

В этом случае выражение в квадратных скобках при всех \mathbf{k} положительно и

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) \equiv 0, \quad (7.35)$$

т.е. уравнение (7.22) имеет только тривиальное решение (7.24).

2. Наименьшее по \mathbf{k} значение Фурье-трансформанты потенциала $\tilde{K}(\mathbf{k})$ отрицательно

$$\min_{\mathbf{k}} \tilde{K}(\mathbf{k}) < 0. \quad (7.36)$$

Тогда при условии

$$T < T_c = -\frac{n_0(1-n_0)}{\Omega_0} \min_{\mathbf{k}} \tilde{K}(\mathbf{k}) \quad (7.37)$$

неупорядоченное распределение компонентов, описываемое уравнением $n(\mathbf{R}) = n_0 = \text{const}$, становится неустойчивым по отношению к образованию в растворе сверхструктуры. Действительно, в этом случае для непрерывной функции $\tilde{K}(\mathbf{k})$ существуют значения волнового вектора \mathbf{k} , при которых выражение в квадратных скобках в уравнении (7.33) обращается в нуль. Соответственно, при этих значениях волнового вектора функция $\tilde{f}(\mathbf{k})$ может принимать произвольные значения.

Таким образом, количество решений нелинейного уравнения (7.15) зависит от температуры T , входящей в это уравнение в качестве параметра. Значения параметров, при которых происходит изменение числа решений уравнений, называются точками ветвления решений.[†]

7.2 Обобщённая решёточная модель — основные идеи и соотношения

Обобщённая решёточная модель многокомпонентных конденсированных систем предложена в работах [21, 22], существенное развитие было выполнено в работах [113, 114, 23]. Эта модель позволяет учесть как различия собственных атомных размеров компонентов (т.е., короткодействующих частей межатомных потенциалов), так и дальнедействующие части межатомных потенциалов.

Положим, что короткодействующая часть межатомных потенциалов может быть учтена путём введения ограничений *сверху* на локальную плотность $n_i(\mathbf{r})$ каждого из компонентов ($i = 1 \div m$, m — число компонентов)

$$n_i(\mathbf{r}) \leq \frac{1}{\omega_i}, \quad (7.38)$$

где ω_i — предельное значение обратной плотности числа частиц, имеющее размерность объёма и отождествляемое далее с собственным атомным (удельным) объёмом i -го компонента.

[†]Обстоятельное изложение теории ветвления решений нелинейных алгебраических, трансцендентных, интегральных и дифференциальных уравнений содержится в монографии [7].

Локальная доля объёма, занятая i -м компонентом, составляет $\omega_i n_i(\mathbf{r})$, поэтому условие занятости каждого элемента пространства может быть представлено в форме:

$$\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0. \quad (7.39)$$

Следующий этап — фиксация числа частиц в системе. При сохранении числа частиц N_i каждого из компонентов должно выполняться следующее условие

$$\int_{(V)} n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \quad (7.40)$$

Таким образом, при отсутствии химических реакций и в пренебрежении термическими дефектами в конденсированной системе независимо от формы модельного выражения для термодинамических потенциалов, экстремум последних должен отыскиваться при дополнительных условиях (7.39) и (7.40).

Свободную энергию Гельмгольца F представим в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}; \quad (7.41)$$

здесь первое слагаемое представляет собой конфигурационную часть свободной энергии, второе — энтропийный член, T — абсолютная температура в энергетических единицах, $n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i(\mathbf{r})$ — суммарная плотность числа частиц.

Равновесное распределение компонентов определяется из требования минимума свободной энергии Гельмгольца (7.41) при наличии условий (7.39) и (7.40). Введём функционал Лагранжа

$$\mathcal{L}(\{n_i(\mathbf{r})\}, \{\Psi(\mathbf{r})\}, \mu_i) = F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i \right] - \int \Psi(\mathbf{r}) \left(\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right) d\mathbf{r}, \quad (7.42)$$

зависящий от функций $n_i(\mathbf{r})$, $\Psi(\mathbf{r})$ и параметров μ_i (все они появляются как неопределённые множители).

Необходимое условие экстремума свободной энергии — равенство нулю функциональных производных по $n_i(\mathbf{r})$ и $\Psi(\mathbf{r})$ и обычных частных производных по μ_i от функционала приводят к системе уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 = 0, \\ \int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0. \end{array} \right. \quad (7.43)$$

Равновесное распределение компонентов удовлетворяет этой системе *нелинейных интегральных* уравнений. Отметим, что все компоненты входят в эту систему уравнений совершенно равноправным образом.

Следует подчеркнуть, что функции $K_{ij}(\mathbf{r})$, входящие в свободную энергию Гельмгольца, не являются “настоящими” межатомными потенциалами, поскольку введение собственных атомных объёмов ω_i запрещает сближение атомов на расстояния, меньшие

$$a_{ij} \simeq \left[(\omega_i)^{1/3} + (\omega_j)^{1/3} \right]. \quad (7.44)$$

Поэтому функции $K_{ij}(\mathbf{r})$ представляют собой только *дальнодействующие части*, реальных межатомных потенциалов, получающиеся отсечением короткодействующих (т.е., на расстояниях меньших или порядка a_{ij}) частей потенциалов:

$$K_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} W_{ij}(\mathbf{r}), & \text{при } |\mathbf{r}| \geq a_{ij}, \\ 0, & \text{в противном случае,} \end{cases} \quad (7.45)$$

здесь $W_{ij}(\mathbf{r})$ — “настоящий” межатомный потенциал.

Таким образом, в рамках данного подхода короткодействующая (сингулярная) часть межатомных потенциалов не даёт прямого вклада в термодинамические свойства систем, а проявляется через собственные атомные объёмы компонентов.

7.2.1 Переход к теории Гинзбурга-Ландау и Кана-Хильярда

В системе имеется три характерных масштаба размеров: атомные размеры a_0 , радиус действия дальнодействующих частей межатомных потенциалов r_0 и расстояние, на которых заметно изменяются локальные плотности

компонентов b_0 . Положим, что из трёх этих величин наибольшей является b_0 :

$$a_0 \lesssim r_0 \ll b_0. \quad (7.46)$$

С учётом этого обстоятельства преобразуем выражение для конфигурационной части энергии в (7.41)

$$F_{\text{config}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (7.47)$$

Полагая, что $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \ll b_0$, найдём

$$\begin{aligned} n_j(\mathbf{r}') &\approx n_j(\mathbf{r}) + \sum_{s=1}^3 \frac{\partial n_j(\mathbf{r})}{\partial x_s} (x'_s - x_s) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{s_1, s_2=1}^3 \frac{\partial^2 n_j(\mathbf{r})}{\partial x_{s_1} \partial x_{s_2}} (x'_{s_1} - x_{s_1})(x'_{s_2} - x_{s_2}), \end{aligned} \quad (7.48)$$

(здесь через x_s и x'_s обозначены декартовы координаты векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' соответственно).

Подставим (7.48) в (7.47) и проинтегрируем по \mathbf{r}' ; поскольку все потенциалы $K_{ij}(\mathbf{r})$ центральны, то все нечётные моменты потенциалов равны нулю. В итоге найдём (после дополнительного интегрирования по частям):

$$\begin{aligned} F = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{1}{12} \sum_{i,j} K_{ij}^{(2)} (\nabla n_i(\mathbf{r}), \nabla n_j(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij}^{(0)} n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + T \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (7.49)$$

где параметры $K_{ij}^{(p)}$ — некоторые интегральные характеристики межатомных потенциалов

$$K_{ij}^{(p)} = \int K_{ij}(\mathbf{r}') |\mathbf{r}'|^p d\mathbf{r}'. \quad (7.50)$$

Функционал (7.49) имеет форму, подобную функционалу Гинзбурга-Ландау и Кана-Хильярда, но в отличие от последнего это выражение:

1. не ограничено членами конечных степеней по параметру порядка;
2. все параметры в (7.49) имеют прозрачную физическую интерпретацию.

Из экстремума этого функционала при дополнительных условиях (7.39) и (7.40) легко получить систему уравнений для равновесного распределения компонентов:

$$\begin{cases} \frac{1}{6} \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(2)} \Delta n_j(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(0)} n_j(\mathbf{r}) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}) - \mu_i = 0; \\ \sum_{j=1}^m \omega_j n_j(\mathbf{r}) - 1 = 0; \\ \int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_i = 0 \end{cases} \quad (7.51)$$

(Δ — оператор Лапласа).

Функционал (7.49) имеет также ряд преимуществ перед более точным исходным функционалом (7.41):

- Выражение (7.49) не содержит никаких неизвестных функций общего вида (типа межатомных потенциалов $K_{ij}(\mathbf{r})$); вместо них содержится конечное число их простых характеристик — числовых параметров $K_{ij}^{(p)}$;
- Анализ и решение системы уравнений (7.51) несравненно проще, чем проблема решения системы интегральных уравнений (7.43);
- Обратные задачи — нахождение параметров теории из экспериментальных данных (к примеру — из диаграмм состояния) — невообразимо трудны для случая системы интегральных уравнений (7.43), но вполне реализуемы для функционала (7.49);
- Наконец, решения, основанные на функционале (7.49), вполне могут быть использованы в качестве начального приближения при решении проблем, относящихся к функционалу (7.43).

7.2.2 Гетерогенные состояния в бинарном растворе

В качестве простого примера приложения развиваемой теории рассмотрим задачу о концентрационном профиле двухкомпонентного ($m = 2$) раствора с одинаковыми удельными объёмами компонентов ($\omega_1 = \omega_2 = \omega$, $n(\mathbf{r}) = \text{const} = 1/\omega$). Функционал (7.49) зависит от одной независимой переменной $y(\mathbf{r}) = \omega n_1(\mathbf{r}) = \frac{n_1(\mathbf{r})}{n}$ — локальной мольной доли первого ком-

понента — и имеет вид:

$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ -\frac{1}{12\omega^2} K^{(2)} (\nabla y(\mathbf{r}))^2 + \frac{1}{2\omega^2} \left[K^{(0)} y^2(\mathbf{r}) - Q^{(0)} y(\mathbf{r}) + K_{22}^{(0)} \right] + \frac{T}{\omega} [y(\mathbf{r}) \ln y(\mathbf{r}) + (1 - y(\mathbf{r})) \ln(1 - y(\mathbf{r}))] \right\}, \quad (7.52)$$

где

$$K^{(2)} = \sum_{i,j=1}^2 (-1)^{i+j} K_{ij}^{(2)}, \quad K^{(0)} = \sum_{i,j=1}^2 (-1)^{i+j} K_{ij}^{(0)}, \quad (7.53)$$

$$Q^{(0)} = 2K_{22}^{(0)} - K_{12}^{(0)} - K_{21}^{(0)}.$$

Отсюда следует необходимое условие *математической корректности* приближения (7.52) Гинзбурга-Ландау для бинарной системы:

$$K^{(2)} < 0, \quad (7.54)$$

поскольку в противном случае функционал (7.52) неограничен снизу.

Из условия экстремума свободной энергии (7.52) при условии сохранения числа частиц

$$\int y(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \omega N_1 = 0 \quad (7.55)$$

имеем:

$$\frac{1}{6} K^{(2)} \Delta y(\mathbf{r}) + f(y(\mathbf{r})) = \mu, \quad (7.56)$$

где μ — химический потенциал, Δ — оператор Лапласа.

$$f(y) = K^{(0)} y - \frac{Q^{(0)}}{2} + \omega T \ln \left(\frac{y}{1-y} \right). \quad (7.57)$$

Это уравнение описывает равновесное распределение компонентов в бинарном растворе.

7.2.3 Составы сосуществующих фаз

Необходимым условием существования гетерофазных состояний в системе является немонотонность функции $f(y)$ на промежутке $0 < y < 1$. Действительно, в глубине каждой из фаз $\Delta y(r) = 0$, поэтому функция $f(y)$ обращается в нуль для каждого из составов сосуществующих фаз, что возможно только в случае её немонотонности.

Элементарное исследование функции $f(y)$ показывает, что при любых значениях параметров $K^{(0)}$, $Q^{(0)}$ и температуры T она имеет по меньшей мере один корень на промежутке $(0; 1)$. Поскольку при появлении новых корней помимо функции $f(y)$ обращается в нуль и её производные первого и второго порядков, то соответствующая критическая точка удовлетворяет системе уравнений относительно неизвестных температуры T и состава y

$$\begin{cases} K^{(0)} + \frac{\omega T}{y(1-y)} = 0; \\ 1 - 2y = 0. \end{cases} \quad (7.58)$$

Отсюда следует, что необходимым и достаточным условием существования критической точки (а следовательно — и гетерофазных состояний) в данной модели является выполнение неравенства

$$K^{(0)} < 0, \quad (7.59)$$

которое известно как критерий Горского-Брэгга-Вильямса (ГБВ).

7.3 Описание процессов перестройки в конденсированных системах на основе обобщённой решёточной модели

На основе обобщённой решёточной модели могут исследоваться не только равновесные свойства многокомпонентных систем, но и кинетика процессов их перестройки (диффузия, зарождение и рост новых фаз). Вывод соответствующих уравнений в случае сравнительно небольшого отклонения от термодинамического равновесия в системе основывается на общих принципах термодинамики необратимых процессов — прежде всего, на *приближении локального равновесия*. Основы термодинамики необратимых процессов были заложены Онзагером [90], обстоятельное изложение принципов и некоторых приложений можно найти в книге Гурова [15].

Положим, что рассматриваемая система находится в состоянии локального равновесия. Это означает, что локальные термодинамические переменные (плотности, химические потенциалы, температура, давление и т.д.) существуют и связаны между собой соотношениями равновесной термодинамики. Положим также, что в многокомпонентной системе уже установить термическое равновесие. Тогда в рамках обобщённой решёточной модели

имеют место соотношения (7.43), однако в неравновесной системе функции $n_i(\mathbf{r})$, $\Psi(\mathbf{r})$ зависят не только от координат, но и приобретают зависимость от времени t , а химические потенциалы μ_i зависят и от координат, и от времени.

Движущими термодинамическими силами $\mathbf{X}_i(\mathbf{r}, t)$ возникающих в системе потоков $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$ являются градиенты величин $\frac{\mu_i(\mathbf{r}, t)}{T}$. В линейном приближении связь между силами и потоками имеет вид:

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = - \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left(\frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T} \right), \quad (7.60)$$

где L_{ij} — коэффициенты Онзагера, связанные между собой (при отсутствии магнитного поля) соотношениями взаимности

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (7.61)$$

Коэффициенты Онзагера в общем случае зависят от температуры, плотностей и их вычисление — весьма нетривиальная проблема.

Найдём функции $\frac{\mu_i(\mathbf{r}, t)}{T}$ в неравновесной системе в приближении локального равновесия, используя соотношения (7.43):

$$\frac{\mu_i(\mathbf{r}, t)}{T} = \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' - \frac{\omega_i}{T} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (7.62)$$

Подстановка этих выражений в уравнения (7.60) приводит к появлению “лишних” слагаемых, содержащих $\omega_i \nabla \left(\frac{\Psi(\mathbf{r}, t)}{T} \right)$. Эти слагаемые могут быть исключены следующим образом.

Заметим вначале, что потоки $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$ не являются независимыми между собой: причина тому — условие упаковки (7.39), ибо уход одной частицы из точки \mathbf{r} должен компенсироваться приходом другой частицы с учётом объёмных эффектов. Использование уравнения неразрывности для каждого из компонентов

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)) = 0 \quad (7.63)$$

и условия упаковки (7.39) приводят к следующей связи между потоками

$$\sum_{i=1}^m \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (7.64)$$

Подставим $\frac{\mu_i(\mathbf{r}, t)}{T}$ из уравнений (7.62) в (7.60) и воспользуемся соотношением (7.64) для нахождения $\omega_i \nabla \left(\frac{\Psi(\mathbf{r}, t)}{T} \right)$. В итоге найдём выражение для всех потоков, не содержащие градиентов от “лишней” функции $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Наконец, подстановка полученных потоков в уравнения неразрывности (7.63) приводит к замкнутой системе уравнений, описывающей эволюцию распределения компонентов[111]:

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \left[\nabla \left(\frac{\mu_j^{(0)}(\mathbf{r}, t)}{T} \right) - \sum_{s, s'=1}^m \omega_s L_{ss'} \nabla \left(\frac{\mu_{s'}^{(0)}(\mathbf{r}, t)}{T} \right) \right] - \omega_j \frac{\sum_{s, s'=1}^m L_{ss'} \omega_s \omega_{s'}}{\sum_{s, s'=1}^m L_{ss'} \omega_s \omega_{s'}} \right\}, \quad (7.65)$$

где

$$\mu_i^{(0)}(\mathbf{r}, t) = T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_j(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'. \quad (7.66)$$

Несмотря на свой слегка ужасающий внешний вид, эта система интегро-дифференциальных уравнений имеет довольно простой физический смысл. Параметры ω_i учитывают интенсивное межатомное отталкивание на малых расстояниях. Функции $K_{ij}(\mathbf{r})$ учитывают локальные силовые поля, создаваемые всеми частицами и влияющие на локальные потоки. Другими словами, параметры ω_i в определённой степени формируют ближний порядок, а функции $K_{ij}(\mathbf{r})$ — дальний порядок.

Конечно, реальное использование уравнений (7.65–7.66) сильно затрудняется неразработанностью математического аппарата теории нелинейных интегро-дифференциальных уравнений, хотя качественные свойства решений задачи Коши, к примеру, вполне допускают исследование.

ЗАДАЧА 75. С помощью уравнений (7.65), (7.66) исследовать на устойчивость равномерное распределение компонентов $n_i(\mathbf{r}, 0) = \text{const}$ по отношению к флуктуациям плотности. Найти критерий устойчивости.

При определённых условиях система интегро-дифференциальных уравнений (7.65–7.66) может быть сведена к системе дифференциальных урав-

нений. В частности, если выполнены условие (7.46), а также условие (7.54) корректности приближения Гинзбурга-Ландау и Кана-Хильярда, то вместо выражений (7.66) для химических потенциалов компонентов следует использовать вариационные производные функционала (7.49) по плотностям компонентов $n_i(\mathbf{r}, t)$. Эта подстановка приводит к нелинейной системе уравнений в частных производных первого порядка по времени t и четвёртого порядка по координатам \mathbf{r} [111].

7.4 Резюме

Решёточные модели весьма привлекательны своей наглядностью и простотой. Невольно возникает искушение выполнить компьютерные вычисления статистической суммы достаточно большой (но всё же конечной!) решёточной системы. Однако простая оценка показывает, что система из N спинов имеет $2^N \sim 10^{3N/10}$ возможных конфигураций. В частности, при сравнительно небольшом $N = 10^3$ (т.е. для трёхмерного куба с ребром, содержащим всего-навсего 10 спинов) число конфигураций имеет порядок 10^{300} , что на много порядков превосходит число нуклонов во всей нашей Вселенной. Поэтому для анализа решёточных моделей имеется два пути:

1. Поиск аналитического решения. К сожалению, успехи в этом направлении весьма скромны: имеется точное решение одномерной модели Изинга с внешним полем, точное решение двумерной модели Изинга в отсутствие внешнего поля, а также семейство двумерных моделей Бакстера. Несмотря на колоссальные усилия целой армии исследователей, пока не удалось существенно продвинуться ни в направлении учёта вторых, третьих, ... соседей, ни получить точного решения какой-либо трёхмерной модели. Ознакомьтесь с методами и результатами исследований решёточных моделей можно по книгам [6, 74, 89, 97], а также по серии коллективных монографий *Phase Transitions and Critical Phenomena*, издаваемых издательством Academic Press с 1972 года под редакцией C.Domb, M.S.Green (тома 1—6) и после 1976 года под редакцией C.Domb, J.L.Lebowitz (тома 7—20).
2. Использование феноменологических выражений для термодинамических функций решёточных моделей. Один из вариантов такого подхода реализован в обобщённой решёточной модели, предложенной в работах [21, 22] и развита далее в работах [19, 23, 111, 112, 113, 114].

Основной недостаток этого подхода — отсутствие строгого обоснования — в некоторой степени “компенсируется” результатами. Однако следует иметь в виду, что приближения (явные и неявные), используемые при выводе феноменологических выражений, иногда приводят не только к количественным погрешностям, но и к качественно неверным результатам (особенно это касается низкоразмерных систем).

Тем не менее, следует особо подчеркнуть, что именно феноменологические модели в настоящее время дают определённые возможности для количественных расчётов термодинамических свойств конденсированных систем, а также для прогнозирования свойств многокомпонентных систем.

Литература

- [1] *А.И. Алексеев.* Применение методов квантовой теории поля в статистической физике: Успехи физических наук. 1961. Т. **73**. № 1. С.41—88.
- [2] *С. Банах.* Теория линейных операций. М.: УРСС, 2001. 272 с. (*S. Banach.* Théorie des Opérations linéaires. Warszawa, 1932).
- [3] *Н.Н. Боголюбов.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.–Л.: ГИТТЛ. 1946. 126 с.
- [4] *Н.Н. Боголюбов.* Избранные труды по статистической физике. М.: МГУ. 1979. 344 с.
- [5] *С. Бохнер.* Лекции об интегралах Фурье. М.: ГИФМЛ, 1962. 360 с. (*S. Bochner.* Lectures on Fourier integrals. Princeton: Princeton University Press, 1959. XI+333 p.)
- [6] *Р. Бэксстер.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 488 с. (*R.J. Baxter.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. London e.a.: Academic Press. 1982).
- [7] *М.М. Вайнберг, В.А. Треногин.* Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М.: Наука, 1969. 528 с.
- [8] *А.Н. Васильев.* Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. Л.: ЛГУ, 1976. 296 с.
- [9] *А.Н. Васильев.* Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамике. Санкт-Петербург: ПИЯФ. 1998. 810 с.
- [10] *К. Вильсон, Дж. Когут.* Ренормализационная группа и ϵ -разложение. М.: Мир, 1975. 256 с. (*K. Wilson, J. Kogut.* The Renormalization Group and ϵ -expansion: Physics Reports. 1974. **12C**. No. 2. Pp.75–199).

- [11] *В. Вольтерра*. Теория функционалов, интегральных и интегродифференциальных уравнений. М.: Наука, 1982. 304 с.
- [12] *И.М. Гельфанд, Н.Я. Виленкин*. Некоторые применения гармонического анализа. Оснащённые гильбертовы пространства. (Серия “Обобщённые функции”, выпуск 4). М.: ГИФМЛ, 1961. 472 с.
- [13] *Дж.В. Гиббс*. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
- [14] *Дж. Глимм, А. Джаффе*. Математические методы квантовой физики. Подход с использованием функциональных интегралов. М.: Мир, 1984. 448 с. (*J. Glimm, A. Jaffe*. Quantum physics. A functional integral point of view. N.Y. e.a.: Springer, XXII+535 pp.)
- [15] *К.П. Гуров*. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. 128 с.
- [16] *Ф. Дайсон*. Статистическая теория энергетических уровней сложных систем. М.: ИЛ. 1963. 124 с.
- [17] *Р.Л. Добрушин*. Исследование условий асимптотического существования конфигурационного интеграла распределения Гиббса: Теория вероятностей и её приложения. 1964. Т.9, № 4. С.626–643.
- [18] *В.А. Загребнов, Л.А. Пастур*. О сингулярных потенциалах взаимодействия в классической статистической механике: Теоретическая и математическая физика. 1978. Т.36. № 3. С 352–372.
- [19] *А.Ю. Захаров, М.И. Бичурин*. Решёточные модели в теории конденсированного состояния (обзор): Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2010. Т.2, №1, с.25–53.
- [20] *А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов*. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами. Теоретическая и математическая физика. 1999. Т.119. № 1. С 167–176.
- [21] *А.Ю. Захаров, С.В. Терехов*. Обобщённая решёточная модель фазовых равновесий в многокомпонентных системах: Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 173–181.
- [22] *А.Ю. Захаров, С.В. Терехов*. Теория диффузии атомов в сплавах: Физика металлов и металловедение. 1985. 59. №2. С.261–268.

- [23] *А.Ю. Захаров, А.Л. Удовский.* Обобщённая решёточная модель и ее применение к прогнозированию термодинамических свойств многокомпонентных растворов: *Физика и химия обработки материалов.* 2005. № 1. С.5–14.
- [24] *Д.Н. Зубарев.* Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием: *Доклады АН СССР.* 1954. Т. **95**. № 4. С. 757–760.
- [25] *Ю.М. Иванченко, А.А. Лисянский, А.Э. Филиппов.* Флуктуационные эффекты в системах с конкурирующими взаимодействиями. Киев: Наукова думка, 1989. 280 с.
- [26] *В.И. Кляцкин.* Стохастические уравнения глазами физика. М.: Физматлит, 2001. 528 с.
- [27] *И.В. Комаров, Л.И. Пономарёв, С.Ю. Славянов.* Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М.: Наука. 1976. 320 с.
- [28] *М.А. Красносельский, П.П. Забрёйко, Е.И. Пустыльник, П.Е. Соболевский.* Интегральные операторы в пространстве суммируемых функций. М.: Наука, 1966. 500 с.
- [29] *М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ. 1958. 388 с.
- [30] *Р. Кубо.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (*R. Kubo.* Thermodynamics. Amsterdam e.a.: North-Holland Publ. Co., 1968. XII+300 p.)
- [31] *Р. Кубо.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с. (*R. Kubo.* Statistical Mechanics. Amsterdam e.a.: North-Holland Publ. Co., 1968. XII+425 p.)
- [32] *П. Леви.* Конкретные проблемы функционального анализа. М.: Наука, 1967. 511 с. (*P. Lévy.* Les Problèmes Concrets D'Analyse Fonctionnelle. Paris: Gauthier–Villars, 1951. 484 p.).
- [33] *И.К. Локтионов.* Определение критических параметров классических однокомпонентных систем с модельными потенциалами взаимодействия: *Теплофизика высоких температур.* 2000. Т. **38**. №3. С.516–518.

- [34] *И.К. Локтионов*. Термодинамические свойства однокомпонентных систем с парными двухпараметрическими потенциалами взаимодействия: Теплофизика высоких температур. 2011. Т.49. №4. С.529–536.
- [35] *Ш. Ма*. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 229 с. (*S.-k. Ma. Modern Theory of Critical Phenomena. London e.a.: W.A. Benjamin. 1976*).
- [36] *А.С. Мазманишвили*. Континуальное интегрирование как метод решения физических задач. Киев: Наукова думка, 1987. 224 с.
- [37] *Г.А. Мартынов*. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2011, 328 с.
- [38] *Ф. Морс, Г. Фешбах*. Методы теоретической физики. Т.1. М.: ИЛ. 1958. 932 с.; Т.2. М.: ИЛ. 1960. 896 с. (*P. Morse, H. Feshbach. Methods of Theoretical Physics. New York e.a.: McGraw-Hill, 1953*).
- [39] *И. фон Нейман*. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964. 368 с. (*J. von Neumann. Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin: Springer, 1932. 262 S.*).
- [40] *А.З. Паташинский, В.Л. Покровский*. О поведении упорядочивающихся систем вблизи точек фазового перехода: ЖЭТФ. 1966. 50. №2. С.439–447.
- [41] *В.Н. Попов*. Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике. М.: Атомиздат, 1976. 256 с.
- [42] *Т. Постон, И. Стюарт*. Теория катастроф и её приложения. М.: Мир, 1981. 608 с.
- [43] *И.Р. Пригожин*. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия. 1990. 360 с. (*I.R. Prigogine. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam: North-Holland. 1957. 448 p.*).
- [44] *Д. Рюэль*. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971. 368 с. (*D. Ruelle. Statistical mechanics. Rigorous results. London e.a.: Benjamin, 1969. XIV+219 p.*).
- [45] *Н.А. Смирнова*. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия. 1987. 336 с.

- [46] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973. 421 с. (*H.E. Stanley. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford: Clarendon Press. 1971. XX+308 p.*).
- [47] Р. Фейнман. Пространственно-временной подход в нерелятивистской квантовой механике. В кн.: Проблемы причинности в квантовой механике. Сборник переводов под редакцией Я.П. Терлецкого и А.А. Гусева. М.: ИЛ, 1955. С. 167–207. (*R.P. Feynman. Space-time approach to nonrelativistic quantum mechanics: Reviews of Modern Physics. 1948. Vol. 20. No.2. Pp. 367–387.*).
- [48] Л.П. Филиппов. Подобие свойств веществ (использование теории термодинамического подобия для описания свойств веществ). М.: Издательство МГУ, 1978. 256 с.
- [49] Д. Форстер. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат, 1980. 288 с. (*D. Forster. Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions. Perseus Book, 352 p.*).
- [50] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твёрдых растворов. М: Наука. 1974. 384 с.
- [51] К. Хуанг. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 517 с. (*K. Huang. Statistical Mechanics. N.Y. e.a.: Wiley. 1987. XIV+493 p.*).
- [52] И.Р. Юхновский. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. Киев: Наукова думка. 1985. 224 с.
- [53] D.J. Amit. Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena. Singapore: World Scientific. 1984. XVI+394 p.
- [54] S.A. Baeurle, R. Martoňák, M. Parrinello. A field-theoretical approach to simulation in the classical canonical and grand canonical ensemble: J. Chem. Phys. 2002. **117**. No.7. Pp.3027–3039.
- [55] S.A. Baeurle, G.V. Efimov, E.A. Nogovitsin. On a new self-consistent-field theory for the canonical ensemble: J. Chem. Phys. 2006. **124**. No.22. Pp.224110/1–224110/17.
- [56] M. Baus, C.F. Tejero. Equilibrium Statistical Physics. Phases of Matter and Phase Transitions. Springer, 2008. XIV+364 p.

- [57] *T.H. Berlin, M. Kac.* The spherical Model of a Ferromagnet: *Phys. Rev.* 1952. **86**. No.6. Pp.821–835.
- [58] *D. Bohm, E.P. Gross.* Theory of Plasma Oscillations. A. Origin of Medium-Like Behavior: *Phys. Rev.* 1949. **75**. No.12. Pp.1851–1864.
- [59] *M. Born, H.S. Green.* A General Kinetic Theory of Liquids. Cambridge: CUP. 1949. VI+98 p.
- [60] *S.G. Brush.* The Kind of Motion We Call Heat. A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century. Book 1. Physics and the Atomists. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1976. XIV+299 p.
- [61] *S.G. Brush.* The Kind of Motion We Call Heat. A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century. Book 2. Statistical Physics and Irreversible Processes. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1976. XIV+299 p.
- [62] *S.G. Brush.* The Kinetic Theory of Gases. An Anthology of Classic Papers with Historical Commentary. London: Imperial College Press. 2003. XII+647 p.
- [63] *J.W. Cahn, J.E. Hilliard.* Free Energy of a Nonuniform System. I-III. *J. Chem. Phys.* 1958. **28**. No.2. Pp.258–267; *J. Chem. Phys.* 1959. **30**. No.5. Pp.1121–1124; *J. Chem. Phys.* 1959. **31**. No.3. Pp.688–699.
- [64] *C. Carathéodory* Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik: *Math. Annalen.* 1909. Band **67**. Heft 3. S.355–386.
- [65] *C. Domb.* Ising Model. In: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 3. C. Domb, M.S. Green, Eds. London e.a.: Academic Press. 1974. Pp. 357–485.
- [66] *F. Dyson.* Statistical theory of the energy levels of complex systems: *J. Math. Phys.* 1962. **3**. No.1. Pp.140–156, 157–165, 166–175; **3**. No.6. Pp.1191–1198, 1199–1215.
- [67] *G.V. Efimov, E.A. Nogovitsin.* The partition functions of classical systems in the Gaussian equivalent representation of functional integrals: *Physica A.* 1996. **234**. No.1–2. Pp.506–522.
- [68] *L.D. Faddeev, V.N. Popov.* Feynman diagrams for the Yang-Mills field: *Phys. Lett. B.* 1969. Vol. **25**. No.1. Pp.29–30.

- [69] *M.E. Fisher*. The Free Energy of a Macroscopic System: Archive for Rational Mechanics and Analysis. 1964. **17**, No.5. Pp.377–410.
- [70] *M.E. Fisher, D. Ruelle*. The Stability of Many-Particle Systems: J. Math. Phys. 1966. **7**. No. 2. Pp.260–270.
- [71] *J.W. Gibbs*. The Collected Works of J. Willard Gibbs. Vol. 1, Thermodynamics. N.Y. e.a.: Longmans. 1928. XXVIII+433 p.
- [72] *J.W. Gibbs*. Elementary Principles in Statistical Mechanics. N.Y.: Charles Scribner’s Sons. 1902. XVIII+206 p.
- [73] *D.H.E. Gross*. Microcanonical Thermodynamics: Phase Transitions in “Small” Systems. Singapore: World Scientific. XVI+269 p.
- [74] *H. Grosse*. Models in Statistical Physics and Quantum Field Theory. Berlin e.a.: Springer, 1989. 151 p.
- [75] *J. Hadamard*. Sur les dérivées des fonctions de lignes: Bulletin de la S.M.F. 1902. T. **30**. Pp.40–43.
- [76] *R.B. Israel*. Convexity in the Theory of Lattice Gases. Princeton: Princeton University Press. 1979. LXXXV+167 p.
- [77] *C. Itzykson, J.-M. Drouffe*. Statistical field theory, vols. 1,2. Cambridge: Cambridge University Pres. 1989. XVI+817 pp.
- [78] *Yu.M. Ivanchenko, A.A. Lisyansky*. Simple Liquids in the Near-Critical Region: Physics Letters A. 1983. Vol. **98**. No.3. Pp.115–118.
- [79] *Yu.M. Ivanchenko, A.A. Lisyansky*. Physics of Critical Fluctuations. N.Y. e.a.: Springer, 1995. XV+390 p.
- [80] *G.S. Joyce*. Critical Properties of the Spherical Model. In: Phase transitions and Critical Phenomena. Vol. 2. C. Domb, M.S. Green, Eds. London e.a.: Academic Press. 1972. Pp. 375–442.
- [81] *L.P. Kadanoff*. Scaling, Universality, and Operator Algebras. In: Phase transitions and Critical Phenomena. Vol. 5a. C. Domb, M.S. Green, Eds. London e.a.: Academic Press. 1976. Pp. 1–33.
- [82] *L.P. Kadanoff*. Statistical Physics. Statics, Dynamics and Renormalization. Singapore: World Scientific, 2000. XIII+483 p.

- [83] *J.I. Kapusta*. Finite-Temperature Field Theory. Cambridge: Cambridge University Press. 1989. X+219 p.
- [84] *H.A. Kramers, G.H. Wannier*. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnets. Parts I, II: Phys. Rev. 1941. **60**. No. 1. Pp.252–262, 263–276.
- [85] *H.J. Maris, L.P. Kadanoff*. Teaching the Renormalization group: American Journal of Physics. 1978. **46**. No.6. Pp.652–657.
- [86] *D.A. Lavis, G.M. Bell*. Statistical mechanics of lattice systems, Vol. 1. Springer, 1999. XII+368 p.
- [87] *D.A. Lavis, G.M. Bell*. Statistical mechanics of lattice systems, Vol. 2. Springer, 1999. XII+429 p.
- [88] *D.C. Mattis*. The Theory of Magnetism. II. Thermodynamics and Statistical Mechanics. Berlin e.a.: Springer, 1985. XII+177 p.
- [89] *B.M. McCoy, T.T. Wu*. The Two-Dimensional Ising Model. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, 1973. 418 p.
- [90] *L. Onsager*. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.: Phys. Rev. 1931. **37**. No.4. Pp.405–426.; Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II.: Phys. Rev. 1931. **38**. No.12. Pp.2265–2279.
- [91] *G. Parisi*. Statistical Field Theory. Addison-Wesley Publ. Co., 1988. XVI+352 p.
- [92] *P. Pfeuty, G.Toulouse*. Introduction to the renormalization group and critical phenomena. N.Y. e.a.: Wiley. 1977. 194 p.
- [93] *E.M. Polishchuk*. Continual Means and Boundary Value Problem in Functional Spaces. Berlin: Akademie-Verlag, 1988. 160 p.
- [94] *L.S. Schulman*. Techniques and Applications of Path Integration. New York e.a.: Wiley, 1981. XII+375 p.
- [95] *B. Simon*. The Statistical Mechanics of Lattice Gases. Vol. 1. Princeton: Princeton University Press. 1993. XI+522 p.
- [96] *M.H. Stone*. Linear Transformations in Hilbert Space. American Mathematical Society Colloquium Publications, Vol. 15. Providence: AMS, 1932. VIII+622 p.

- [97] *B. Sutherland*. Beautiful Models. 70 Years of Exactly Solved Quantum Many-Body Problems. Singapore: World Scientific, 2004. XV+381 p.
- [98] *H.N.V. Temperley*. Two-dimensional Ising Models. In: Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 1. C. Domb, M.S. Green, Eds. London e.a.: Academic Press. 1972. Pp. 227–269.
- [99] *R.C. Tolman*. The principles of statistical mechanics. Oxford: Clarendon Press, 1938. XX+662 p.
- [100] *C.J. Thompson*. Mathematical Statistical Mechanics. New York e.a.: The Macmillan Company, 1972. X+277 p.
- [101] *C.J. Thompson*. One-dimensional Models — Short Range Forces. In: Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 1. C. Domb, M.S. Green, Eds. London e.a.: Academic Press. 1972. Pp. 177–226.
- [102] *V. Volterra*. Sopra le funzioni che dipendono da altre funzioni: Rend. Accad. Lincei. 1887. T.**3**. Pp.97–105, 141–146, 153–158.
- [103] *H. Weyl*. Über die Gleichverteilung von Zahlen mod. Eins: Math. Annalen. 1916. Band **77**. S.313–352.
- [104] *F.W. Wiegel*. Path Integral Methods in Statistical Mechanics: Physics Reports. 1975. Vol. **16**. No.2. Pp.57–114.
- [105] *N. Wiener*. Differential space: J. Mathematical and Physical Sciences (Massachusetts). 1923. Vol. **2**. Pp. 132–174.
- [106] *K.G. Wilson*. Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture: Phys. Rev. B. 1971. **4**. No.9. Pp.3174–3183; Renormalization Group and Critical Phenomena. II. Phase-Space Cell Analysis of Critical Behavior: Phys. Rev. B. 1971. **4**. No.9. Pp.3184–3205.
- [107] *I.R. Yukhnovs'kii*. Solution of the Three-Dimensional Ising Model for Description of the Second-Order Phase Transition: Rivista Nuovo Cimento. 1989. **12**. Serie 3. No.1. Pp.1–119.
- [108] *M.H. Zaidi*. Functional Methods: Fortschritte der Physik. 1983. Bd **31**. Heft 7. S.403–418.

- [109] *A.Yu. Zakharov*. Exact Calculation Method of Partition Function for One-Component Classical Systems with Two-Body Interactions: *Physics Letters A*. 1990. **147**. No. 8/9. P. 442–444.
- [110] *A.Yu. Zakharov*. Ensembles in Classical Statistical Mechanics and Their Unification via Nonlinear Field Theory: *Intern. Journal of Quantum Chemistry*. 2004. **100**. No. 4. Pp. 442–447.
- [111] *A.Yu. Zakharov*. Manifestations of Short-Range and Long-Range Parts of Interatomic Potentials In Rearrangement Processes of Multicomponent Condensed Systems: *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd, Uetikon Zurich, Switzerland. 2008. **138**. Pp.347–354.
- [112] *A.Yu. Zakharov, M.I. Bichurin, N.V. Evstigneeva*. Exactly solvable model of uniaxial ferroelectrics: arXiv:1105.0930v1 [cond-mat.mtrl-sci] 4 May 2011, 5 p.
- [113] *A.Yu. Zakharov, M.A. Zakharov, O.V. Loginova*. Connection between generalized lattice model of multicomponent systems and Ginzburg-Landau theory: *Intern. Journal of Quantum Chemistry*. 2004. **100**. No. 4. Pp. 435-441.
- [114] *A.Yu. Zakharov, M.A. Zakharov, V.V. Lebedev*. Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and nonequilibrium systems: *Intern. Journal of Quantum Chemistry*. 2005. **104**. No. 2. Pp.126–132.
- [115] *J. Zinn-Justin*. *Path Integrals in Quantum Mechanics*. Oxford: OUP. 2005. XIV+318 p.
- [116] *J. Zinn-Justin*. *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*. Oxford: Clarendon. 1996. XXII+1008 p.

Захаров Анатолий Юльевич

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ФИЗИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ.
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Монография

Оригинал-макет печатается в авторской редакции

Изд. лиц. ЛР № 020815 от 21.09.98

Подписано в печать 26.06.2013. Бумага офсетная. Формат 60 × 84 1/16

Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 9.7. Уч. изд. л. 10.6. Тираж 150 экз. Заказ №

Издательско-полиграфический центр

Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого.

173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.

Отпечатано в ИПЦ НовГУ им. Ярослава Мудрого.

173003, Великий Новгород, ул. Б. Санкт-Петербургская, 41.