

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

НОВГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИМЕНИ ЯРОСЛАВА МУДРОГО

А. Ю. Захаров

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
В КЛАССИЧЕСКОЙ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Учебно-методическое пособие

ВЕЛИКИЙ НОВГОРОД

2006

УДК 530.1+531 (075.8)
З-38

Печатается по решению
РИС НовГУ .

Рецензент
доктор физико-математических наук, профессор **Е. Ю. Панов**

Захаров А.Ю.

З-38 Функциональные методы в классической статистической физике:
Учеб.–метод. пособие / НовГУ им. Ярослава Мудрого. — Великий Новгород,
2006. — 53 с.

Пособие содержит введение в методы функционального дифференцирования и функционального интегрирования применительно к задачам классической статистической физики. Работа состоит из Введения и двух глав. Первая глава содержит элементарное изложение принципов, лежащих в основе функциональных методов, а также простейшие применения функциональных методов в классической механике и классической теории поля. Вторая глава содержит применения функциональных методов к моделям классической статистической физики.

Пособие может быть использовано студентами, аспирантами и преподавателями в курсах статистической физики, физики конденсированного состояния и физической химии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы “Университеты России” (проект ур.01.01.183).

УДК 530.1+531 (075.8)

© Новгородский государственный
университет, 2006
© А. Ю. Захаров, 2006

Оглавление

0.1	Введение	5
1	Принципы функционального дифференцирования и интегрирования	7
1.1	Понятие функционала	7
1.1.1	Функционал как функция бесконечного числа переменных	9
1.1.2	Функциональные степенные ряды	10
1.2	Функциональное дифференцирование	11
1.2.1	Линейные преобразования	14
1.2.2	Функциональное преобразование Лежандра	15
1.3	Функциональное интегрирование	15
1.3.1	Линейная замена переменных в функциональном интеграле	16
1.3.2	Гауссовы функциональные интегралы	17
1.3.3	Исключение линейных членов в (1.54)	18
1.4	Вариационный принцип в классической механике и теории классических полей	20
1.4.1	Уравнения Лагранжа в классической механике	20
1.4.2	Скалярные поля	21
1.4.3	Векторные поля	23
1.4.4	Резюме	24
2	Применение функциональных методов в классической статистической физике	25
2.1	Общие соотношения	25
2.1.1	Основные ансамбли статистической физики	25
2.1.2	Резюме	28
2.2	Функциональная формулировка статистической физики	28

2.2.1	Функциональные производные по плотности числа частиц	29
2.2.2	Функциональные производные по внешнему полю . .	30
2.3	Классическая статистическая сумма	31
2.3.1	Сепарабельзация межатомных потенциалов	32
2.3.2	Исключение квазипотенциалов и полевая форма классической статистической механики	38
2.4	Большая статистическая сумма	41
2.4.1	Групповое разложение	42
2.4.2	Уравнение состояния	45
2.4.3	Резюме	48
2.5	Литературные и исторические комментарии	49

0.1 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 учебной литературе, рассчитанной на студенческую аудиторию.

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 методов 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 (по-

что 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.

Данное пособие содержит элементарное изложение методов и простейших приложений функционального дифференцирования и функционального интегрирования. В первой главе содержится краткое изложение данных методов и их простейших применений в классической механике и классической теории поля. Вторая глава содержит приложения функциональных методов к проблемам классической статистической механики.

Глава 1

Принципы функционального дифференцирования и интегрирования

1.1 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

$$F_1[q] = \int f(x) q(x) dx = (f, q), \quad (1.1)$$

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

$$F_1[C_1 q_1 + C_2 q_2] = C_1 F_1[q_1] + C_2 F_1[q_2], \quad (1.2)$$

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

$$\iint \phi(x) K(x, y) \psi(y) dx dy = (\phi, K\psi) \quad (1.3)$$

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

$$F_2[q] = \iint q(x) K(x, y) q(y) dx dy = (q, Kq). \quad (1.4)$$

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

$$S[q] = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt \quad (1.5)$$

принимает наименьшее значение. Интеграл (1.5) называется действием, а соответствующий принцип — принципом наименьшего действия. Нетрудно заметить, что интеграл (1.5) является функционалом от $q(t)$.

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

$$\int \phi_m(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn} \quad (1.6)$$

(δ_{mn} — дельта Кронекера) и полноты

$$\sum_n \phi_n(x) \phi_n(y) = \delta(x - y). \quad (1.7)$$

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

$$q(x) = \sum_n q_n \phi_n(x). \quad (1.8)$$

Коэффициенты разложения q_n определяются очевидными соотношениями

$$q_n = \int q(x) \phi_n(x) dx = (q, \phi_n). \quad (1.9)$$

Нетрудно заметить, что все коэффициенты $q_n = F^{(n)}[q]$ разложения (1.8) являются линейными функционалами.

1.1.1 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 $\{\phi_n(x)\}$:

$$F[q] = F \left[\sum_n q_n \phi_n \right] = \mathcal{F}(q_1, q_2, \dots), \quad (1.10)$$

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

$$\mathcal{F}_1(q_1, q_2, \dots) = \sum_n q_n f_n, \quad (1.11)$$

где

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

Аналогично выражение для билинейного функционала выглядит так

$$\mathcal{F}_2(q_1, q_2, \dots) = \sum_{m,n} k_{mn} q_m q_n, \quad (1.12)$$

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

$$q_s = q(x_s). \quad (1.13)$$

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 :

$$F[q] = \mathcal{F}(\dots, q_s, q_{s+1}, \dots). \quad (1.14)$$

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

1.1.2 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:

$$F[q] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int dx_1 \int dx_2 \cdots \int dx_n f(x_1, x_2, \dots, x_n) q(x_1) q(x_2) \cdots q(x_n). \quad (1.15)$$

Примеры

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

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\int \phi(x) q(x) dx \right]^n = \exp \left\{ \int \phi(x) q(x) dx \right\} = e^{(\phi, q)}; \quad (1.16)$$

2. Гауссов ряд:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\iint q(x) K(x, y) q(y) dx dy \right]^n = \\ = \exp \left\{ \iint q(x) K(x, y) q(y) dx dy \right\} = e^{(q, Kq)}. \end{aligned} \quad (1.17)$$

1.2 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:

$$\delta F = F[q + \eta] - F[q] = \int f(y) \eta(y) dy = \int \frac{\delta F}{\delta q(y)} \eta(y) dy, \quad (1.18)$$

где $f(y)$ — коэффициент при бесконечно малой величине $\eta(y)$. Сравним (1.18) с выражением для полного дифференциала функции многих переменных $u = \phi(x_1, \dots, x_n)$:

$$du = \sum_s \frac{\partial u}{\partial x_s} dx_s. \quad (1.19)$$

Соответствие между переменными в формулах (1.18) и (1.19) таково:

$$\begin{aligned} \delta F &\leftrightarrow du, \\ y &\leftrightarrow s, \\ q(y) &\leftrightarrow x_s, \\ \frac{\delta F}{\delta q(y)} &\leftrightarrow \frac{\partial u}{\partial x_s}, \\ \sum_s &\leftrightarrow \int dy. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Нетрудно заметить, что из определения δ -функции

$$q(x) = \int q(y) \delta(x - y) dy \quad (1.21)$$

следует полезное тождество

$$\frac{\delta q(x)}{\delta q(y)} = \delta(x - y). \quad (1.22)$$

В качестве примера рассмотрим дифференцирование функционала:

$$F_n[q] = \int \cdots \int f(x_1, \dots, x_n) q(x_1) \cdots q(x_n) dx_1 \cdots dx_n. \quad (1.23)$$

Выделяя линейную часть вариации функционала и используя соотношение (1.22), найдём функциональную производную

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_n}{\delta q(y)} &= \int \cdots \int f(y, x_2, \dots, x_n) q(x_2) \cdots q(x_n) dx_2 \cdots dx_n + \\ &+ \int \cdots \int f(x_1, y, \dots, x_n) q(x_1) q(x_3) \cdots q(x_n) dx_1 dx_3 \cdots dx_n + \cdots + \\ &+ \int \cdots \int f(x_1, x_2, \dots, y) q(x_1) q(x_2) \cdots q(x_{n-1}) dx_1 \cdots dx_{n-1}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

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

$$\frac{\delta F_n}{\delta q(y)} = n \int \cdots \int f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, y) q(x_1) \cdots q(x_{n-1}) dx_1 \cdots dx_{n-1}. \quad (1.25)$$

Заметим, кстати, что функционал (1.23) 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

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 F_n}{\delta q(y_1) \delta q(y_2)} &= \\ &= n(n-1) \int \cdots \int f(x_1, \dots, x_{n-2}, y_1, y_2) q(x_1) \cdots q(x_{n-2}) dx_1 \cdots dx_{n-2}, \end{aligned} \quad (1.26)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\delta^m F_n}{\delta q(y_1) \cdots \delta q(y_m)} &= \\ &= \frac{n!}{(n-m)!} \int \cdots \int f(x_1, \dots, x_{n-m}, y_1, \dots, y_m) q(x_1) \cdots q(x_{n-m}) dx_1 \cdots dx_{n-m}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

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

$$F[q+\delta q] = F[q] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \cdots \int \frac{\delta^n F}{\delta q(y_1) \cdots \delta q(y_n)} \delta q(x_1) \cdots \delta q(x_n) dx_1 \cdots dx_n. \quad (1.28)$$

Ясно, что бесконечной дифференцируемости функционала $F[q]$ недостаточно для того, чтобы ряд Тейлора (1.28) 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

$$\frac{\delta q_\alpha(x)}{\delta q_\beta(y)} = \delta_{\alpha\beta} \delta(x - y). \quad (1.29)$$

Рассмотрим несколько полезных примеров нахождения функциональных производных.

1. Пусть функционал $F[q]$ имеет вид

$$F[q] = \int \cdots \int_{(\Omega)} f(q(x_1, \dots, x_n)) dx_1 \dots dx_n, \quad (1.30)$$

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

$$\delta F = \int \cdots \int_{(\Omega)} \frac{df(q(x_1, \dots, x_n))}{dq(x_1, \dots, x_n)} \delta q(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (1.31)$$

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

$$\frac{\delta F}{\delta q(x_1, \dots, x_n)} = \frac{df(q(x_1, \dots, x_n))}{dq(x_1, \dots, x_n)}. \quad (1.32)$$

Тем самым нахождение функциональной производной функционала вида (1.30) 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

$$F[q] = \int \cdots \int_{(\Omega)} f \left(q(x_1, \dots, x_n), \frac{\partial q}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial q}{\partial x_n} \right) dx_1 \dots dx_n, \quad (1.33)$$

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

$$\delta F = \int \cdots \int_{(\Omega)} dx_1 \dots dx_n \left\{ \frac{\partial f}{\partial q} \delta q(x_1, \dots, x_n) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right)} \delta \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right) \right\}. \quad (1.34)$$

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

$$\delta F = \int \cdots \int_{(\Omega)} dx_1 \dots dx_n \left\{ \frac{\partial f}{\partial q} - \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right)} \right] \right\} \delta q(x_1, \dots, x_n). \quad (1.35)$$

Таким образом, функциональная производная функционала (1.33) имеет вид

$$\frac{\delta F}{\delta q(x_1, \dots, x_n)} = \frac{\partial f}{\partial q} - \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial q}{\partial x_k} \right)} \right]. \quad (1.36)$$

Обобщение этого результата на случай функционала типа (1.33), 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.

1.2.1 Линейные преобразования

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

$$q(x) = \int K(x, y) q'(y) dy. \quad (1.37)$$

Если это преобразование обратимо, то

$$q'(x) = \int K^{-1}(x, y) q(y) dy. \quad (1.38)$$

Подставим (1.38) в (1.37):

$$q(x) = \iint K(x, y) K^{-1}(y, z) q(z) dydz. \quad (1.39)$$

Подставляя аналогично (1.37) в (1.38), найдём:

$$q'(x) = \iint K^{-1}(x, y) K(y, z) q'(z) dydz. \quad (1.40)$$

Отсюда следует

$$\int K(x, y) K^{-1}(y, z) dy = \int K^{-1}(x, y) K(y, z) dy = \delta(x - z). \quad (1.41)$$

1.2.2 Функциональное преобразование Лежандра

Пусть

$$p(y) = \frac{\delta F[q]}{\delta q(y)}. \quad (1.42)$$

Определим функционал $G[p]$ соотношением

$$G[p] = F[q] - \int q(x) p(x) dx \quad (1.43)$$

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

1.3 Функциональное интегрирование

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

$$\begin{aligned} \int F[q] [dq] &= \int \cdots \int \mathcal{F}(q_1, \dots, q_n, \dots) \prod_{s=1}^{\infty} dq_s = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int \cdots \int \mathcal{F}(q_1, \dots, q_n) \prod_{s=1}^n dq_s, \end{aligned} \quad (1.44)$$

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.

1.3.1 Линейная замена переменных в функциональном интеграле

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

$$q(x) = \int K(x, y) q'(y) dy, \quad (1.45)$$

где $K(x, y) = K(y, x)$.

Тогда

$$\int F[Kq'] [d(Kq')]. \quad (1.46)$$

Найдём связь между двумя мерами интегрирования $[dq]$ и $[d(Kq')]$. Для этого разложим обе функции $q(x)$ и $q'(x)$ в формуле (1.45) по некоторой полной ортонормированной системе функций $[\phi_s(x)]$. В итоге найдём:

$$\sum_s q_s \phi_s(x) = \sum_l q'_l \int K(x, y) \phi_l(y) dy. \quad (1.47)$$

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

$$q_n = \sum_l k_{nl} q'_l, \quad (1.48)$$

где

$$k_{nl} = \iint \phi_n(x) K(x, y) \phi_l(y) dx dy = (\phi_n, K\phi_l). \quad (1.49)$$

Величины k_{nl} являются элементами матрицы Якоби преобразования (1.47), поэтому

$$[dq] = (\det K) [dq']. \quad (1.50)$$

Соответственно

$$\int F[q] [dq] = (\det K) \int F[Kq'] [dq']. \quad (1.51)$$

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

1.3.2 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. 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

$$\frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^n a_{jk} x_j x_k \right) dx_1 \dots dx_n = (\det A)^{-1/2}. \quad (1.52)$$

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

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

предполагается положительно определённой. Частным случаем (1.52) является интеграл Пуассона

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx = \frac{1}{\sqrt{a}}, \quad \Re a > 0. \quad (1.53)$$

Рассмотрим естественное обобщение интеграла (1.52):

$$I(b_1, \dots, b_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^n a_{jk} x_j x_k - \sum_{j=1}^n b_j x_j \right) dx_1 \dots dx_n. \quad (1.54)$$

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 (1.52) к главным осям.

1.3.3 Исклучение линейных членов в (1.54)

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

$$\begin{cases} \mathbf{y} = -A^{-1}\mathbf{b}, \\ \mathbf{x} = \mathbf{y} + \mathbf{z} \end{cases} \quad (1.55)$$

и преобразуем выражение под знаком экспоненты в (1.54):

$$\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) + (\mathbf{b}, \mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) + \frac{1}{2}[(\mathbf{y}, A\mathbf{z}) + (\mathbf{z}, A\mathbf{y})] + \frac{1}{2}(\mathbf{y}, A\mathbf{y}) + \underline{(\mathbf{b}, \mathbf{z})} + (\mathbf{b}, \mathbf{y}). \quad (1.56)$$

Заметим, что

$$(\mathbf{y}, A\mathbf{z}) = (\mathbf{z}, A\mathbf{y}) = -(\mathbf{b}, \mathbf{z}), \quad (1.57)$$

поэтому в правой части (1.56) сумма подчёркнутых слагаемых равна нулю. Далее из (1.55) имеем

$$\frac{1}{2}(\mathbf{y}, A\mathbf{y}) = -(\mathbf{b}, \mathbf{y}) = (\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}), \quad (1.58)$$

поэтому выражение под экспонентой в (1.54) в новых переменных не содержит линейных по $\mathbf{z}$ членов:

$$\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) + (\mathbf{b}, \mathbf{x}) = \frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) - \frac{1}{2}(\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}). \quad (1.59)$$

Таким образом, с помощью замены переменных (1.55) интеграл (1.54) приведён к форме

$$I(\mathbf{b}) = \exp \left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp \left(-\frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) \right) dz_1 \cdots dz_n. \quad (1.60)$$

Квадратичная форма

$$(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) = \sum_{j,k=1}^n a_{jk} z_j z_k \quad (1.61)$$

с помощью некоторого ортогонального преобразования

$$z_j = \sum_{k=1}^n L_{jk} \xi_k \quad (1.62)$$

может быть приведена к диагональному виду

$$\sum_{j,k=1}^n a_{jk} z_j z_k = \sum_j \lambda_j \xi_j^2, \quad (1.63)$$

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

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{1}{2}(\mathbf{z}, A\mathbf{z}) \right) dz_1 \cdots dz_n &= \prod_{j=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda_j \xi_j^2} d\xi_j = \\ &= \frac{(2\pi)^{n/2}}{\left(\prod_{j=1}^n \lambda_j \right)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (1.64)$$

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 (1.54):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A\mathbf{x}) - (\mathbf{b}, \mathbf{x}) \right] dz_1 \cdots dz_n &= \\ &= \exp \left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A^{-1}\mathbf{b}) \right] \frac{(2\pi)^{n/2}}{(\det A)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (1.65)$$

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

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A\mathbf{b}) \right] &= \\ &= \frac{1}{(\det A)^{1/2} (2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A^{-1}\mathbf{x}) - (\mathbf{b}, \mathbf{x}) \right] [dx]; \\ \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{b}, A\mathbf{b}) \right] &= \\ &= \frac{1}{(\det A)^{1/2} (2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x}, A^{-1}\mathbf{x}) - i(\mathbf{b}, \mathbf{x}) \right] [dx], \end{aligned} \quad (1.66)$$

где $[dx] = \prod_{j=1}^n dx_j$.

В левых частях этих соотношений содержатся экспоненты от квадратичных форм

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

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 (1.66), которые называют *преобразованиями Стратоновича-Хаббарда*.

1.4 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 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.

1.4.1 Уравнения Лагранжа в классической механике

Рассмотрим некоторый функционал вида

$$S[q] = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt, \quad (1.67)$$

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 (1.67).

Из условия экстремума функционала (1.5) следует, что функциональная производная действия S по функции $q(t)$ равна нулю. С учётом (1.36) имеем:

$$\frac{\delta S}{\delta q(t)} = \frac{\partial L}{\partial q(t)} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial (\dot{q}(t))} \right] = 0. \quad (1.68)$$

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

$$\frac{\delta S}{\delta q_i(t)} = \frac{\partial L}{\partial q_i(t)} - \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial (\dot{q}_i(t))} \right] = 0, \quad i = 1 \div n. \quad (1.69)$$

ЗАДАЧА 1. Вывести функцию Лагранжа маятника, находящегося в однородном поле тяжести, и найти уравнения движения этого маятника. Найти зависимость периода колебания маятника от амплитуды.

ЗАДАЧА 2. Имеется замкнутая цепочка N одинаковых точечных частиц, соединённых одинаковыми пружинками с жёсткостью k . Показать, что функция Лагранжа этой системы имеет вид

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m \dot{x}_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \frac{k [x_i - x_{i+1}]^2}{2}, \quad (1.70)$$

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.

1.4.2 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

$$K = \frac{1}{2} \int \rho \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 dx, \quad (1.71)$$

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

$$dA = T \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2} - 1 \right) dx \approx \frac{1}{2} T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (1.72)$$

Отсюда потенциальная энергия струны равна

$$U = \frac{1}{2} T \int \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 dx. \quad (1.73)$$

Соответственно, функционал действия имеет вид

$$S = \frac{1}{2} \iint \left[\rho \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 - T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 \right] dx dt. \quad (1.74)$$

Этот функционал является частным случаем функционала (1.33), поэтому уравнение движения (1.36) для струны приобретает вид

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = 0, \quad (1.75)$$

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

Уравнение (1.75) допускает несколько вариантов обобщения.

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

$$S = \frac{1}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(n+1) \text{ раз}} \left[\rho \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^2 - T \sum_{s=1}^n \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s} \right)^2 \right] d\mathbf{x} dt. \quad (1.76)$$

Чуть более общий случай для неизотропного континуума

$$S = \frac{1}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(n+1) \text{ раз}} \left[\rho \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^2 - \sum_{s, s'=1}^n T_{ss'} \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s} \right) \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_{s'}} \right) \right] d\mathbf{x} dt, \quad (1.77)$$

где $T_{ss'}$ — элементы симметричной положительно определённой матрицы. Уравнения движения, соответствующие интегралу действия (1.77), предлагается вывести самостоятельно.

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

$$U = \frac{1}{2} \int \left[T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 + K u^2(x, t) \right] dx; \quad (1.78)$$

отсюда следует выражение для интеграла действия струны

$$S = \frac{1}{2} \iint \left[\rho \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right)^2 - T \left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 - K u^2(x, t) \right] dx dt. \quad (1.79)$$

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

$$S = \frac{1}{2} \underbrace{\int \cdots \int}_{(n+1) \text{ раз}} \left[\rho \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)^2 - T \sum_{s=1}^n \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s} \right)^2 - K u^2(\mathbf{x}, t) \right] d\mathbf{x} dt. \quad (1.80)$$

Из условия экстремума действия (1.80) следует уравнение движения соответствующего поля

$$\sum_{s=1}^n \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial x_s^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(\mathbf{x}, t)}{\partial t^2} - \mu^2 u(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (1.81)$$

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

1.4.3 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

$$S = \int \cdots \int \mathcal{L} \left(u_i(\mathbf{r}, t), \frac{\partial u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial x_j}, \frac{\partial u_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right) d\mathbf{x} dt. \quad (1.82)$$

Отсюда нетрудно получить уравнения движения поля

$$\frac{\delta S}{\delta u_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_i} - \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)} \right] - \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} \right)} \right] = 0. \quad (1.83)$$

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.

1.4.4 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 2

Применение функциональных методов в классической статистической физике

2.1 Общие соотношения

2.1.1 Основные ансамбли 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

$$\rho(p, q) = \begin{cases} C, & \text{если } E - \delta E \leq H(p, q) \leq E, \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (2.1)$$

где $H(p, q)$ — гамильтониан системы;

E — её полная энергия;

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

C — нормировочная константа.

Распределение (2.1) означает, что множество допустимых микроскопических состояний системы заполняет область в фазовом пространстве, определяемую неравенствами

$$E - \delta E \leq H(p, q) \leq E. \quad (2.2)$$

Объём этой области

$$\Delta\Gamma = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{(E-\delta E \leq H(p, q) \leq E)} dp dq \quad (2.3)$$

связан с энтропией S системы соотношением

$$S(N, V, E) = k_B \ln (\Delta\Gamma), \quad (2.4)$$

где k_B — постоянная Больцмана, 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 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

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{N! h^{3N} Z}, \quad (2.5)$$

где $\beta = 1/k_B T$;

Z — нормировочный множитель (статистическая сумма).

Термодинамика системы полностью определяется её статистической суммой

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p, q)} d\Gamma, \quad (2.6)$$

где $d\Gamma = dp dq$ — элемент объёма фазового пространства. В отличие от (2.3), здесь интегрирование производится по всему фазовому пространству Γ без ограничения (2.2).

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

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (2.7)$$

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

$$\langle A(p, q) \rangle = \int A(p, q) \rho(p, q) d\Gamma = \frac{\int A(p, q) e^{-\beta H(p, q)} d\Gamma}{N! h^{3N} Z}. \quad (2.8)$$

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

ЗАДАЧА 3. Показать, что логарифмическая производная статистической суммы по обратной температуре β с точностью до знака равна среднему значению энергии

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\langle H(p, q) \rangle. \quad (2.9)$$

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

$$\rho(p, q, N) = \frac{1}{N! h^{3N} \Xi} e^{-\beta[H(p, q) - \mu N]}, \quad (2.10)$$

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

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(N, V, T). \quad (2.11)$$

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

|| ЗАДАЧА 4. Вычислить производные большой статистической суммы $\Xi(V, T, \mu)$ по её естественным переменным V, T, μ и получить соответствующие термодинамические тождества.

2.1.2 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 (D.H.E. Gross, Германия), которые не согласуются с расчётами в рамках канонического ансамбля (B.N. Lavenda, Италия). Заметим, что наиболее строго (что, впрочем, вовсе не означает, что строго) обоснованным из ансамблей является микроканонический.

2.2 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

$$H(p, q) = T(p) + W(q) = \sum_{s=1}^N \frac{\mathbf{p}_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) + \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s), \quad (2.12)$$

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

Введём микроскопическую плотность числа частиц

$$n(\mathbf{r}) = \sum_s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s), \quad (2.13)$$

где $\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака. Гамильтониан (2.12) с помощью (2.13) преобразуем к виду

$$H(p, q) = T(p) + \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{N}{2} v(0). \quad (2.14)$$

Последний член здесь компенсирует лишнее слагаемое, соответствующее $s = s'$ в (2.12) и появившееся в (2.14). Таким образом, гамильтониан системы является функционалом от микроскопической плотности, а также от межатомного потенциала $v(\mathbf{r})$ и внешнего поля $\varphi(\mathbf{r})$.

2.2.1 Функциональные производные по плотности числа частиц

Вычислим функциональную производную гамильтониана по микроскопической плотности:

$$\begin{aligned} \frac{\delta H}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \frac{1}{2} \iint v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left[\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r}) \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \right] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \\ + \int \varphi(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \right] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

В соответствии с формулой (1.29), имеем:

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1), \quad (2.16)$$

поэтому

$$\frac{\delta H}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \int v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}_1). \quad (2.17)$$

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 (2.6) также есть функционал от

$n(\mathbf{r})$:

$$Z[n] = \frac{1}{N! h^{3N}} \times \\ \times \int e^{-\beta \left[T(p) + \frac{1}{2} \iint v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]} d\Gamma. \quad (2.18)$$

Найдём функциональную производную

$$\frac{\delta Z}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} \left[(-\beta) \frac{\delta H}{\delta n(\mathbf{r}_1)} \right] d\Gamma. \quad (2.19)$$

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

$$\frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \frac{\delta \ln Z}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = -\beta \left\langle \int v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}_1) \right\rangle. \quad (2.20)$$

Воспользуемся теперь (2.7) и найдём окончательно, что среднее значение локального поля допускает представление в виде функциональной производной от свободной энергии Гельмгольца

$$\frac{\delta F}{\delta n(\mathbf{r}_1)} = \left\langle \int v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}_1) \right\rangle. \quad (2.21)$$

Отметим, что метод функционального дифференцирования представляет собой удобный аппарат для нахождения средних.

2.2.2 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 (2.14) по потенциалу внешнего поля:

$$\frac{\delta H}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1)} = n(\mathbf{r}_1) \quad (2.22)$$

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

$$\frac{\delta Z}{\delta \varphi(\mathbf{r}_1)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} [-\beta n(\mathbf{r}_1)] d\Gamma, \quad (2.23)$$

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \delta\varphi(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(p,q)} [\beta^2 n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)] d\Gamma. \quad (2.24)$$

Разделим обе части соотношения (2.23) на Z и получим, что логарифмическая функциональная производная от статистической суммы с точностью до множителя совпадает со средней плотностью числа частиц

$$\frac{\delta \ln Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1)} = -\beta \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (2.25)$$

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

$$\frac{\delta^2 \ln Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \delta\varphi(\mathbf{r}_2)} = \frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \delta\varphi(\mathbf{r}_2)} - \frac{1}{Z^2} \left[\frac{\delta Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1)} \right] \left[\frac{\delta Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_2)} \right]. \quad (2.26)$$

Учитывая соотношения (2.24) и (2.25), преобразуем это тождество к виду

$$\frac{\delta^2 \ln Z}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \delta\varphi(\mathbf{r}_2)} = \beta^2 [\langle n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle]. \quad (2.27)$$

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

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \langle n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \{n(\mathbf{r}_1) - \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle\} \{n(\mathbf{r}_2) - \langle n(\mathbf{r}_2) \rangle\} \rangle. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Наконец, учитывая определение свободной энергии Гельмгольца (2.7) и соотношение (2.27), найдём:

$$\frac{\delta^2 F}{\delta\varphi(\mathbf{r}_1) \delta\varphi(\mathbf{r}_2)} = -\beta g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.29)$$

2.3 Классическая статистическая сумма

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

$$W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}), \quad (2.30)$$

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

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \cdots \int_{(V)} \exp \left\{ -\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \beta \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s) \right\} [d\mathbf{R}] = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N, \end{aligned} \quad (2.31)$$

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

Q_N — конфигурационный интеграл.

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

$$Z_N = Z_N[v, \varphi], \quad Q_N = Q_N[v, \varphi]. \quad (2.32)$$

2.3.1 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.

Вначале рассмотрим возможность представления межатомного потенциала $v(\mathbf{r})$ в виде:

$$v(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = \int L(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}) L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

т.е. в виде свёртки некоторой функции $L(\mathbf{r})$ самой с собой. Предположим, что функции $v(\mathbf{r})$ и $L(\mathbf{r})$ допускают преобразование Фурье. Тогда Фурье-трансформанты этих функций $\tilde{v}(\mathbf{k})$ и $\tilde{L}(\mathbf{k})$ связаны между собой соотношением

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) = \left[\tilde{L}(\mathbf{k}) \right]^2. \quad (2.34)$$

Заметим, что Фурье-трансформанта $\tilde{v}(\mathbf{k})$ межатомного потенциала в общем случае является знакопеременной функцией волнового вектора $\mathbf{k}$. Поэтому в классе вещественных функций представление вида (2.33) в общем случае не существует.

Представим функцию $\tilde{v}(\mathbf{k})$ в виде разности двух неотрицательных функций $\tilde{v}_+(\mathbf{k})$ и $\tilde{v}_-(\mathbf{k})$:

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) = \tilde{v}_+(\mathbf{k}) - \tilde{v}_-(\mathbf{k}), \quad (2.35)$$

обратное преобразование Фурье которых даёт отталкивающую и притягивающую части межатомного потенциала соответственно:

$$v(\mathbf{r}) = v_+(\mathbf{r}) - v_-(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

Представление вида (2.36) неединственно, простейший вариант таков

$$\begin{cases} \tilde{v}_+(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{|\tilde{v}(\mathbf{k})| + \tilde{v}(\mathbf{k})\} \geq 0; \\ \tilde{v}_-(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \{|\tilde{v}(\mathbf{k})| - \tilde{v}(\mathbf{k})\} \geq 0. \end{cases} \quad (2.37)$$

Каждая из функций $v_\pm(\mathbf{r})$ допускает представление вида (2.33), поэтому в общем случае двухчастичный межатомный потенциал может быть представлен в виде линейной комбинации двух свёрток функций $L_\pm(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} v(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) = & \int L_+(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}) L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d\mathbf{r} - \\ & - \int L_-(\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}) L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

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

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) = -\frac{N}{2} v(0) + \frac{1}{2} \sum_{s, s'=1}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}), \quad (2.39)$$

где $v(0)$ — значение межатомного потенциала в начале координат. При подстановке сепарабельного представления (2.38) это выражение приобретает

ВИД:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}) = -\frac{N}{2}v(0) + \\ + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \left[\sum_{s=1}^N L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 - \left[\sum_{s=1}^N L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Подставим (2.40) в экспоненту с потенциальной энергией взаимодействий частиц между собой в статистической сумме (2.31):

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] = \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \times \\ \times \exp\left[-\frac{\beta}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \left[\sum_{s=1}^N L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 - \left[\sum_{s=1}^N L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2 \right\}\right]. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Введём обозначения

$$\sum_{\mathbf{r}}[\dots] = \int [\dots] d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

и

$$\prod_{\mathbf{r}}[\dots] = \exp\left\{\sum_{\mathbf{r}} \ln[\dots]\right\}, \quad (2.43)$$

позволяющие сделать предстоящие довольно громоздкие преобразования более прозрачными. В этих обозначениях формула (2.41) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] = \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \times \\ \times \exp\left\{-\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}} \left[\sum_{s=1}^N L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2\right\} \exp\left\{\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{r}} \left[\sum_{s=1}^N L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \right]^2\right\} = \\ = \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \left\{ \prod_{\mathbf{r}} \exp\left[-\frac{\beta}{2} \mathcal{L}_+^2(\mathbf{r})\right] \right\} \left\{ \prod_{\mathbf{r}} \exp\left[\frac{\beta}{2} \mathcal{L}_-^2(\mathbf{r})\right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

где

$$\mathcal{L}_{\pm}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^N L_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s). \quad (2.45)$$

Каждую из экспонент в произведениях по $\mathbf{r}$ преобразуем с помощью формул Стратоновича-Хаббарда (1.66):

$$\left\{ \begin{aligned} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta \mathcal{L}_+^2(\mathbf{r}) \right] &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \lambda_+^2(\mathbf{r}) + i \mathcal{L}_+(\mathbf{r}) \lambda_+(\mathbf{r}) \right] d\lambda_+(\mathbf{r}); \\ \exp \left[\frac{1}{2} \beta \mathcal{L}_-^2(\mathbf{r}) \right] &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \lambda_-^2(\mathbf{r}) + \mathcal{L}_-(\mathbf{r}) \lambda_-(\mathbf{r}) \right] d\lambda_-(\mathbf{r}). \end{aligned} \right. \quad (2.46)$$

Подстановка этих формул в (2.44) приводит к бесконечному произведению интегралов, которое можно записать в виде функционального интеграла

$$\begin{aligned} \exp [-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] &= \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \int D\lambda_+ D\lambda_- \times \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{r}} \{ \lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r}) \} \right] \times \\ &\times \exp \left[i \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{L}_+(\mathbf{r}) \lambda_+(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{r}} \mathcal{L}_-(\mathbf{r}) \lambda_-(\mathbf{r}) \right], \end{aligned} \quad (2.47)$$

где

$$D\lambda_+ D\lambda_- = \prod_{\mathbf{r}} \frac{d\lambda_+(\mathbf{r}) d\lambda_-(\mathbf{r})}{2\pi\beta}. \quad (2.48)$$

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 (2.47), причём в силу соотношений (2.45), (2.42) и (2.43) подынтегральная функция распадается на

произведение одночастичных сомножителей:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)] &= \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \int D\lambda_+ D\lambda_- \times \\ &\times \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{\lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r})\}\right] \times \\ &\times \left\{ \prod_{s=1}^N \exp\left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_-(\mathbf{r})\right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

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

Экспонента с полной потенциальной энергией системы в статистической сумме (2.31), включая внешнее поле $\varphi(\mathbf{r})$, с учётом (2.49) также имеет факторизованную по атомным координатам структуру:

$$\begin{aligned} \exp\left[-\beta W(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \beta \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s)\right] &= \exp\left\{\frac{\beta N v(0)}{2}\right\} \int D\lambda_+ D\lambda_- \times \\ &\times \exp\left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{\lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r})\}\right] \times \\ &\times \left\{ \prod_{s=1}^N \exp\left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}_s)\right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

В соответствии с (2.31), 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

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_N &= \int \cdots \int \prod_{s=1}^N \left\{ d\mathbf{R}_s \exp\left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_+(\mathbf{r})\right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \exp\left[\int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}_s)\right] \right\} \end{aligned} \quad (2.51)$$

распадается на произведение N идентичных интегралов

$$\mathcal{F}_1 = \int d\mathbf{R} \exp\left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R})\right], \quad (2.52)$$

т.е.

$$\mathcal{F}_N = [\mathcal{F}_1]^N. \quad (2.53)$$

Таким образом, статистическая сумма (2.31) после приведения подынтегральной экспоненты к функциональному интегралу (2.50) приобрела факторизованную по атомным координатам $\mathbf{R}_s$ структуру. Это позволило выполнить точное преобразование $3N$ -кратного интеграла по атомным координатам к произведению идентичных интегралов (2.52), каждый из которых содержит координаты только одного атома. В итоге получаем точное представление статистической суммы (2.31) через функциональный интеграл:

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \int D\lambda_+ D\lambda_- \exp \left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{ \lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r}) \} \right] \times \\ \times \left\{ \int d\mathbf{R} \exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}) \right] \right\}^N. \quad (2.54)$$

Эта формула имеет прозрачный физический смысл. Заметим вначале, что интеграл (2.52) представляет собой не что иное, как конфигурационный интеграл $\mathcal{F}_1$ одной частицы, взаимодействующей с некоторым полем

$$\Psi(\mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{R}) - iT \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) - T \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}). \quad (2.55)$$

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 (2.54) функциональное интегрирование по переменным $\lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ осуществляется с весовой функцией (точнее — функционалом)

$$\exp \left[-\frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} \{ \lambda_+^2(\mathbf{r}) + \lambda_-^2(\mathbf{r}) \} \right], \quad (2.56)$$

которая является дифференциальной функцией (функционалом) нормального распределения. Таким образом, выражение (2.54) представляет собой

усреднённую по фиктивному внешнему случайному полю статистическую сумму *идеального* газа. Другими словами, межатомные взаимодействия статистически эквивалентны случайному комплексному внешнему полю.

2.3.2 Исключение квазипотенциалов и полевая форма классической статистической механики

При всей красоте формулы (2.54) 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 (2.52):

$$\exp \left[i \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_+(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \lambda_-(\mathbf{r}) - \beta \varphi(\mathbf{R}) \right]. \quad (2.57)$$

Каждый из интегралов по $\mathbf{r}$ представляет собой интегральное преобразование переменных интегрирования $\lambda_{\pm}$ типа свёртки функций $L_{\pm}$ и $\lambda_{\pm}$, которое является частным случаем общей линейной замены переменных вида (1.45) в интеграле. Введём новые переменные

$$\begin{cases} \Lambda_+(\mathbf{R}) = T \int d\mathbf{r} L_+(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \lambda_+(\mathbf{r}); \\ \Lambda_-(\mathbf{R}) = T \int d\mathbf{r} L_-(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \lambda_-(\mathbf{r}), \end{cases} \quad (2.58)$$

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

$$\Lambda_{\pm} = T \hat{L}_{\pm} \lambda_{\pm}, \quad (2.59)$$

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

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{T} (\hat{L}_{\pm})^{-1} \Lambda_{\pm}. \quad (2.60)$$

Преобразуем интегралы от $\lambda_{\pm}^2(\mathbf{k})$, содержащиеся под экспонентой в (2.49), используя обозначения (2.42) и соотношения (2.59—2.60):

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \lambda_{\pm}^2(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}} \lambda_{\pm}^2(\mathbf{r}) = \lambda_{\pm}^{\dagger} \lambda_{\pm} = \\ &= \frac{1}{T^2} (\Lambda_{\pm})^{\dagger} \left[\left(\widehat{L}_{\pm} \right)^{\dagger} \right]^{-1} \left(\widehat{L}_{\pm} \right)^{-1} \Lambda_{\pm} = \frac{1}{T^2} (\Lambda_{\pm})^{\dagger} \left(\widehat{L}_{\pm} \right)^{-2} \Lambda_{\pm} = \\ &= \frac{1}{T^2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_1) \widehat{L}_{\pm}^{-2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (2.61)$$

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

Из (2.37) и (2.38) следует, что

$$\widehat{L}_{\pm}^2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r} \widehat{L}_{\pm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \widehat{L}_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) = v_{\pm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (2.62)$$

поэтому

$$\widehat{L}_{\pm}^{-2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (2.63)$$

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

$$\int d\mathbf{r} v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) v_{\pm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (2.64)$$

ЗАДАЧА 5. Проинтегрировать обе части соотношения (2.64) по переменной $\mathbf{r}_1$ и показать, что

$$\left(\int v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \left(\int v_{\pm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 1. \quad (2.65)$$

Подставим (2.63) в (2.61)

$$\int d\mathbf{r} \lambda_{\pm}^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{T^2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_1) v_{\pm}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{\pm}(\mathbf{r}_2) \quad (2.66)$$

и найдём:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \{ \lambda_{+}^2(\mathbf{r}) + \lambda_{-}^2(\mathbf{r}) \} &= \frac{1}{T^2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{+}(\mathbf{r}_1) v_{+}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{+}(\mathbf{r}_2) + \right. \\ &\quad \left. + \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{-}(\mathbf{r}_1) v_{-}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{-}(\mathbf{r}_2) \right]. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Таким образом, диагональный квадратичный функционал в левой части этой формулы при линейном преобразовании (2.58) превратился в недиагональный квадратичный функционал в правой части; квазипотенциалы при этом исчезли. Остаётся ещё учесть якобиан преобразования (2.58). В силу линейности данного преобразования якобиан не зависит от переменных интегрирования; включим его в новую меру интегрирования $D\Lambda_+ D\Lambda_-$ и найдём:

$$\begin{aligned} Z_N = & \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \exp \left\{ \frac{\beta N v(0)}{2} \right\} \int D\Lambda_+ D\Lambda_- \times \\ & \times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \} \right] \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) \} \right] \right\} \times \\ & \times \left\{ \int d\mathbf{R} \exp (-\beta [-i\Lambda_+(\mathbf{R}) - \Lambda_-(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right\}^N. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Заметим, что этот функциональный интеграл может быть записан в форме

$$Z_N = A \int D\Lambda_+ D\Lambda_- \exp [-\beta \mathcal{H}(\Lambda_+, \Lambda_-)], \quad (2.69)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\Lambda_+, \Lambda_-) = & -TN \ln \left\{ \int d\mathbf{R} \exp (-\beta [-i\Lambda_+(\mathbf{R}) - \Lambda_-(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) + \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) \} - \end{aligned} \quad (2.70)$$

некоторый функционал от $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$, который естественно назвать гамильтонианом поля $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$.

Таким образом, мы доказали, что проблема вычисления канонической статистической суммы системы классических взаимодействующих частиц эквивалентна проблеме вычисления статистической суммы поля, задаваемого гамильтонианом (2.70).

Второе слагаемое в этом гамильтониане является квадратичным функционалом от полевых переменных $\Lambda_{\pm}(\mathbf{r})$ и по форме совпадает с упругой энергией 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.

2.4 Большая статистическая сумма

Большая статистическая сумма Ξ системы определяется выражением

$$\Xi = \sum_N \xi^N Z_N, \quad (2.71)$$

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

Подставляя сюда выражение (2.68) для Z_N и изменяя порядок суммирования по N и функционального интегрирования, получим

$$\begin{aligned} \Xi = & \int D\Lambda_+ D\Lambda_- \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \times \\ & \times \exp \left[\bar{\xi} \int d\mathbf{R} \exp (-\beta [-i\Lambda_+(\mathbf{R}) - \Lambda_-(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right], \end{aligned} \quad (2.72)$$

где

$$\bar{\xi} = \frac{\exp \left[\beta \left(\mu + \frac{v(0)}{2} \right) \right]}{\lambda^3}. \quad (2.73)$$

Таким образом, формулы (2.68) и (2.72) 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 (2.68) 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 $\Lambda_{\pm}(\mathbf{R})$ в

интеграле по переменной $\mathbf{R}$ в последней строке формулы (2.72). Это соответствует отсутствию внешнего поля и отсутствию межатомного отталкивания. Тогда

$$V \exp \left[C_1 \min_{\mathbf{R}} |\Lambda_{\mathbf{R}}| \right] \lesssim \int d\mathbf{R} \exp (\beta \Lambda_{-}(\mathbf{R})) \lesssim V \exp \left[C_2 \max_{\mathbf{R}} |\Lambda_{\mathbf{R}}| \right], \quad (2.74)$$

где C_1, C_2 — некоторые константы.

Катастрофический рост этого интеграла в последней строке (2.72) при больших Λ по закону $\exp [V e^{C\Lambda}]$ не может быть подавлен экспонентами от квадратичных функционалов в первой и второй строках формулы (2.72). 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 (2.72) к повторному функциональному интегралу, в котором вначале выполняется интегрирование по переменным $\Lambda_{+}(\mathbf{r})$, и лишь затем — по переменным $\Lambda_{-}(\mathbf{r})$:

$$\Xi = \int D\Lambda_{-} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{-}(\mathbf{r}_1) v_{-}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{-}(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \Xi_{+}[\Lambda_{-}(\mathbf{r})], \quad (2.75)$$

где

$$\begin{aligned} \Xi_{+}[\Lambda_{-}(\mathbf{r})] = \int D\Lambda_{+} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_{+}(\mathbf{r}_1) v_{+}^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_{+}(\mathbf{r}_2) + \right. \\ \left. + \bar{\xi} \int d\mathbf{R} \exp (-\beta [-i\Lambda_{+}(\mathbf{R}) - \Lambda_{-}(\mathbf{R}) + \varphi(\mathbf{R})]) \right\}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Прямое вычисление функциональных интегралов (2.76) и (2.75) 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.

2.4.1 Групповое разложение

Разложим логарифм интеграла (2.76) по степеням параметра $\bar{\xi}$, насколько не заботясь при этом о сходимости возникающего ряда:

$$\Xi_{+}[\Lambda_{-}(\mathbf{r})] = \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\{\bar{\xi}\}^m}{m!} u_m[\Lambda_{-}(\mathbf{r})] \right]. \quad (2.77)$$

Появляющиеся функционалы

$$u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \left. \frac{\partial^m \ln \Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})]}{\partial \bar{\xi}^m} \right|_{\bar{\xi}=0} \quad (2.78)$$

могут быть вычислены в явной форме.

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

$$\begin{aligned} u_1[\Lambda_-(\mathbf{r})] &= \int d\mathbf{R} e^{\beta[\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R})]} \times \\ &\times \int D\Lambda_+ \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) + i\beta \Lambda_+(\mathbf{R}) \right\} \times \\ &\times \left[\int D\Lambda_+ \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) \right\} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Выполним функциональную замену переменных

$$\Lambda_+(\mathbf{r}_1) = \Psi_+(\mathbf{r}_1) + av_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}), \quad (2.80)$$

где a — свободный параметр, подбираемый для исключения линейного по $\Lambda_+(\mathbf{R})$ члена в экспоненте интеграла, находящегося в числителе (2.79). При этой замене интеграл по переменным $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ трансформируется следующим образом:

$$\begin{aligned} &\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) = \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi_+(\mathbf{r}_2) + \\ &+ a \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_+(\mathbf{r}_1) \underbrace{v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) v_+(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})}_{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})} + \\ &+ a \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \underbrace{v_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}_{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})} \Psi_+(\mathbf{r}_2) + \\ &+ a^2 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 v_+(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \underbrace{v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) v_+(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})}_{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} &\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_+(\mathbf{r}_2) = \\ &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_+(\mathbf{r}_1) v_+^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi_+(\mathbf{r}_2) + 2a\Psi_+(\mathbf{R}) + a^2 v_+(0). \end{aligned} \quad (2.82)$$

Исключение линейного по $\Lambda_+(\mathbf{R})$ члена в подынтегральной экспоненте (2.79) достигается при $a = i$. В результате имеем

$$u_1[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{R} \exp \left\{ \beta \left[\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}) - \frac{1}{2}v_+(0) \right] \right\}. \quad (2.83)$$

В общем случае имеет место следующее выражение для $u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})]$ [28]:

$$u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \exp \left[-\frac{\beta m v_+(0)}{2} \right] \times \\ \times \int \cdots \int [d\mathbf{R}] B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m) \exp \left[\beta \sum_{s=1}^m (\Lambda_-(\mathbf{R}_s) - \varphi(\mathbf{R}_s)) \right], \quad (2.84)$$

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

$$f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = e^{-\beta v(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} - 1. \quad (2.85)$$

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

$$B(\mathbf{R}_1) = B_1 = 1; \quad B_{12} = f(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_1) = f_{12}; \quad (2.86)$$

$$B_{123} = f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}; \quad \cdots$$

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 $u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})]$:

$$u_m[\Lambda_-(\mathbf{r})] \approx b_m \exp \left[-\frac{\beta m v_+(0)}{2} \right] \int d\mathbf{R} e^{[\beta m (\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}))]}, \quad (2.87)$$

где

$$b_m = \int d\mathbf{R}_2 \cdots d\mathbf{R}_m B(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_m). \quad (2.88)$$

В работе [28] показано, что отброшенные члены имеют порядок квадрата отношения радиусов действия короткодействующей и дальнедействующей частей межатомных потенциалов $\left(\frac{r_+}{r_-}\right)^2$. Для реальных межатомных потенциалов величина $\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$ значительно меньше единицы.

Подставим (2.87) в (2.77):

$$\Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \exp \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{b_m}{m!} \left(\xi e^{\beta v_-(0)/2} \right)^m \int d\mathbf{R} e^{[\beta m(\Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R}))]} \right]. \quad (2.89)$$

Используя известную связь между большой статистической суммой и давлением

$$T \ln \Xi = PV \quad (2.90)$$

и соотношение (2.89), найдём

$$\Xi_+[\Lambda_-(\mathbf{r})] = \exp \left\{ \beta \int d\mathbf{R} P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R})) \right\}, \quad (2.91)$$

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 (2.75), получим выражение для большой статистической суммы системы

$$\Xi = \int D\Lambda_- \exp \{ -\beta \Phi[\Lambda_-] \}, \quad (2.92)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi[\Lambda_-] = & \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Lambda_-(\mathbf{r}_1) v_-^{-1}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Lambda_-(\mathbf{r}_2) - \\ & - \int d\mathbf{R} P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{R}) - \varphi(\mathbf{R})). \end{aligned} \quad (2.93)$$

Из этих соотношений можно вывести уравнение состояния многочастичной системы.

2.4.2 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 $\Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Phi}{\delta \Lambda_-(\mathbf{r})} = & \int v_-^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Lambda_-(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \\ & - \left(\frac{\partial P_+(T, \mu + \Lambda_-(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}))}{\partial \mu} \right)_T = 0. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Величина

$$\left(\frac{\partial P_+ \left(T, \mu + \Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) \right)}{\partial \mu} \right)_T = n_+ \left(T, \mu + \Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) \right) = \int v_-^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.95)$$

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 (2.95), т.е. решение вида

$$\Lambda_-^{(0)}(\mathbf{r}) \equiv \Lambda_-^{(0)} = \text{const.} \quad (2.96)$$

Подставим (2.96) в (2.95):

$$\Lambda_-^{(0)} = a n_+(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T), \quad (2.97)$$

где

$$a = \left[\int v_-^{-1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^{-1} = \int v_-(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > 0, \quad (2.98)$$

здесь использовано соотношение (2.65).

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

$$\Omega = -T \ln \Xi, \quad (2.99)$$

аппроксимируем выражением

$$\Omega \approx \Omega^{(0)} = \Phi \left[\Lambda_-^{(0)} \right], \quad (2.100)$$

где $\Lambda_-^{(0)}$ задаётся формулой (2.96), соответствует приближению эффективного поля для дальнедействующей притягивающей части межатомного потенциала. В этом приближении имеем для плотности числа частиц:

$$n(\mu, T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial \mu} \right)_T. \quad (2.101)$$

Заметим, что величины μ и $\Lambda_-^{(0)}$ связаны между собой соотношением (2.97), поэтому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial \mu} \right)_T &= \left(\frac{\partial \Omega^{(0)}}{\partial \Lambda_-^{(0)}} \right)_{T, \mu} \left(\frac{\partial \Lambda_-^{(0)}}{\partial \mu} \right)_T - \\ &- V \left(\frac{\partial P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right)}{\partial \mu} \right)_{\Lambda_-^{(0)}, T}. \end{aligned} \quad (2.102)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (2.102) обращается в нуль вследствие (2.94); в результате имеем

$$n(\mu, T) = \left(\frac{\partial P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right)}{\partial \mu} \right)_{\Lambda_-^{(0)}, T} = n_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right). \quad (2.103)$$

Таким образом, зависимость (2.103) 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 дальнодействующей части $v_-(\mathbf{r})$ совпадает с зависимостью плотности n_+ от T и $\mu + \Lambda_-^{(0)}$. Другими словами, вклад дальнодействующего приближения в указанную зависимость может быть учтён перенормировкой химического потенциала

$$n(\mu, T) = n_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right). \quad (2.104)$$

Вернёмся назад к (2.100) и вычислим термодинамический потенциал Ω в точке $\Lambda_-^{(0)}$

$$\Omega^{(0)} = \Phi \left[\Lambda_-^{(0)} \right] = \frac{V}{2a} \left(\Lambda_-^{(0)} \right)^2 - V P_+ = -P V. \quad (2.105)$$

Отсюда найдём давление в системе

$$P \left(\mu, \Lambda_-^{(0)}, T \right) = P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right) - \frac{a [n(\mu, T)]^2}{2}. \quad (2.106)$$

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

$$\begin{cases} P \left(\mu, \Lambda_-^{(0)}, T \right) = P_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right) - \frac{a [n(\mu, T)]^2}{2}; \\ n(\mu, T) = n_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right); \\ \Lambda_-^{(0)} = a n_+ \left(\mu + \Lambda_-^{(0)}, T \right). \end{cases} \quad (2.107)$$

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 дальнотействующим межатомным притяжением. Обе эти функции определяются вириальными разложениями, следующими из (2.89)

$$P_+(\mu, T) = T \sum_{m=1}^{\infty} \frac{b_m}{m!} \left(\xi e^{\beta v_-(0)/2} \right)^m \quad (2.108)$$

и

$$n_+(\mu, T) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{b_m}{(m-1)!} \left(\xi e^{\beta v_-(0)/2} \right)^m. \quad (2.109)$$

Таким образом, в уравнении состояния (2.107) точно учитывается короткодействующее отталкивание между частицами и в приближении среднего поля учитывается дальнотействующее 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. Аппроксимируем этот рост давления выражением

$$P_+(n, T) \approx \frac{nT}{1 - n[r_+]^3}. \quad (2.110)$$

|| ЗАДАЧА 6. Показать, что в приближении (2.110) уравнение (2.106) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

2.4.3 Резюме

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.

2.5 Литературные и исторические комментарии

По-видимому, впервые понятие функционала было введено итальянским математиком В. Вольтерра в 1887 г. [1] под названием функции, зависящей от функции. Термин функционал был введён французским математиком Ж. Адамаром в 1902 г. [2]. 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 [4, 5, 6], которые в значительной мере предопределили основные направления развития функционального анализа на долгие годы. В работе фон Неймана [4] 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 [3, 7, 8]. Техника функционального дифференцирования в учебной математической литературе практически не

встречается. Доступное изложение можно найти в книгах [7, 16] и обзорных статьях [17, 25, 26].

Особо следует отметить почти забытые ныне работы Фантапье, Карафа и Пеллегрино (ссылки на их работы можно найти в монографии [7]) 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 [9] 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. В течение нескольких последующих десятилетий метод функционального интегрирования с трудом превращался в рабочий аппарат физика-теоретика, пока после фундаментальной работы Фаддеева и Попова [11] не стали очевидными нетривиальные возможности метода.

В настоящее время метод функционального интегрирования широко применяется преимущественно в квантовой теории поля [12, 13, 14, 20, 23, 24], квантовой статистике [12, 18, 19, 20, 22, 24], теории стохастических систем [15, 16]. Применение функциональных интегралов в классической статистической физике, по-видимому, впервые было выполнено Зубаревым [27].

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, [28]). Эти результаты были систематизированы в монографии [29]. Метод функционального интегрирования по вспомогательным полям, определённым в пространстве волновых векторов, в применении к задачам классической статистической физики, развит в работах [30, 31, 32].

Представление (2.38) 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 [33].

Литература

- [1] *V. Volterra*. Sopra le funzioni che dipendono da altre funzioni. // Rend. Accad. Lincei. 1887. Т. **3**. Pp.97—105, 141—146, 153—158.
- [2] *J. Hadamard*. Sur les dérivées des fonctions de lignes. // Bulletin de la S.M.F. 1902. Т. **30**. Pp.40—43.
- [3] *В. Вольтерра*. Теория функционалов, интегральных и интегродифференциальных уравнений. М.: Наука, 1982. 304 с.
- [4] *J. von Neumann*. Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin: Springer, 1932. 262 S. (Русский перевод: *И. фон Нейман*. Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964. 368 с.)
- [5] *M.H. Stone*. Linear Transformations in Hilbert Space. American Mathematical Society Colloquium Publications, Vol. 15. Providence: AMS, 1932. VIII+622 p.
- [6] *S. Banach*. Théorie des Opérations linéaires. Warszawa, 1932. (Русский перевод: *С. Банах*. Теория линейных операций. М.: УРСС, 2001. 272 с.)
- [7] *P. Lévy*. Les Problèmes Concrets D'Analyse Fonctionnelle. Paris: Gauthier-Villars, 1951. 484 p. (Русский перевод: *П. Леви*. Конкретные проблемы функционального анализа. М.: Наука, 1967. 511 с.)
- [8] *E.M. Polishchuk*. Continual Means and Boundary Value Problem in Functional Spaces. Berlin: Akademie-Verlag, 1988. 160 p.
- [9] *N. Wiener*. Differential space. // J. Mathematical and Physical Sciences (Massachusetts). 1923. Vol. **2**. Pp. 132—174.
- [10] *R.P. Feynman*. Space-time approach to nonrelativistic quantum mechanics. // Reviews of Modern Physics, 1948. Vol. **20**. No.2. Pp. 367—387. (Русский перевод: *Р. Фейнман*. Пространственно-временной подход в нерелятивистской квантовой механике. // Проблемы причинности в кван-

- товой механике. Сборник переводов под редакцией Я.П. Терлецкого и А.А. Гусева. М.: ИЛ, 1955. С. 167—207.)
- [11] *L.D. Faddeev, V.N. Popov.* Feynman diagrams for the Yang-Mills field. // Phys. Lett. B. 1969. Vol. **25**. No.1. Pp.29—30.
 - [12] *А.Н. Васильев.* Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. Л.: ЛГУ, 1976. 296 с.
 - [13] *В.Н. Попов.* Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике. М.: Атомиздат, 1976. 256 с.
 - [14] *Дж. Глимм, А. Джаффе.* Математические методы квантовой физики. Подход с использованием функциональных интегралов. М.: Мир, 1984. 448 с.
 - [15] *А.С. Мазманишвили.* Континуальное интегрирование как метод решения физических задач. Киев: Наукова думка, 1987. 224 с.
 - [16] *В.И. Кляцкин.* Стохастические уравнения глазами физика. М.: Физматлит, 2001. 528 с.
 - [17] *А.И. Алексеев.* Применение методов квантовой теории поля в статистической физике. // Успехи физических наук. 1961. Т. **73**. № 1. С.41—88.
 - [18] *C.J. Thompson.* Mathematical Statistical Mechanics. New York e.a.: The Macmillan Company, 1972. X+277 p.
 - [19] *G. Parisi.* Statistical Field Theory. Addison-Wesley Publ. Co., 1988. XVI+352 p.
 - [20] *D.J. Amit.* Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena. Singapore: World Scientific. 1984. XVI+394 p.
 - [21] *Д. Форстер.* Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат, 1980. 288 с.
 - [22] *L.P. Kadanoff.* Statistical Physics. Statics, Dynamics and Renormalization. Singapore: World Scientific, 2000. XIII+483 p.
 - [23] *L.S. Schulman.* Techniques and Applications of Path Integration. New York e.a.: Wiley, 1981. XII+375 p.

- [24] *J.I. Kapusta*. Finite-Temperature Field Theory. Cambridge: Cambridge University Press. 1989. X+219 p.
- [25] *F.W. Wiegel*. Path Integral Methods in Statistical Mechanics. // Physics Reports. 1975. Vol. **16**. No.2. Pp.57—114.
- [26] *M.H. Zaidi*. Functional Methods. // Fortschritte der Physik. 1983. Bd **31**. Heft 7. S.403—418.
- [27] *Д.Н. Зубарев*. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием. // Доклады АН СССР. 1954. Т. **95**. № 4. С. 757—760.
- [28] *Yu.M. Ivanchenko, A.A. Lisyansky*. Simple Liquids in the Near-Critical Region. // Physics Letters A. 1983. Vol. **98**. No.3. Pp.115—118.
- [29] *Yu.M. Ivanchenko, A.A. Lisyansky*. Physics of Critical Fluctuations. N.Y. e.a.: Springer, 1995. XV+390 p.
- [30] *A.Yu. Zakharov*. Exact Calculation Method of Partition Function for One-Component Classical Systems with Two-Body Interactions. // Physics Letters A. 1990. Vol. **147**. No. 8/9. P. 442—444.
- [31] *А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов*. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами. // Теоретическая и математическая физика. 1999. Т.**119**. № 1. С 167—176.
- [32] *A.Yu. Zakharov*. Ensembles in Classical Statistical Mechanics and Their Unification via Nonlinear Field Theory. // International Journal of Quantum Chemistry. 2004. Vol.**100**. No. 4. Pp. 442—447.
- [33] *М.А. Красносельский, П.П. Забрейко, Е.И. Пустыльник, П.Е. Соболевский*. Интегральные операторы в пространстве суммируемых функций. М.: Наука, 1966. 500 с.

Учебное издание

Захаров Анатолий Юльевич

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Учебно-методическое пособие

Оригинал-макет печатается в авторской редакции

Изд. лиц. ЛР № 020815 от 21.09.98

Подписано в печать 05.09.2006. Бумага офсетная. Формат 60 × 84 1/16

Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 3.0. Уч. изд. л. 3.3. Тираж 150 экз. Заказ № 109Д

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.