ББК 22.31
В14
УДК 530.145

ВАКАРЧУК І. О.

В14 **Вступ до проблеми багатьох тіл**: Посібник. - Львів: Львівський національний університет ім. І. Франка, 1999.- 220 с.: 12 іл.
ISBN 966-613-017-3

Посібник присвячений викладу в термінах сучасної фізики конденсованих середовищ основ термодинаміки та статистичної механіки систем взаємодіючих частинок у газовій та рідкій фазах. Він охоплює класичні і квантові системи, ефекти, пов'язані з нелінійними флюктуаціями, взаємозв'язок між потенціалами міжчастинкових взаємодій та структурними характеристиками невпорядкованих систем. Особливістю посібника є те, що виклад матеріалу проводиться на високому рівні строгості, виходячи з перших принципів, і в той же час для його розуміння достатньо знань в обсязі загального курсу фізики. Це робить його цінним для вивчення основ статистичної теорії конденсованих середовищ тими, хто ще неознайомлений зі спеціальними розділами статистичної фізики та квантової механіки.

Для студентів, аспірантів та молодих учених.

Рецензенти: д-р фіз.-мат. наук, проф., член-кор. НАН України **І. В. Стасюк** (Інститут фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів, Львівський національний університет ім. Івана Франка);

д-р фіз.-мат. наук, проф., член-кор. НАН України **А. Г. Загородній** (Інститут теоретичної фізики НАН України ім. М. М. Боголюбова, м. Київ, Національний університет "Києво–Могилянська академія", Київський національний університет ім. Т. Шевченка)

Мовний редактор Я. Прихода

Друкується за ухвалою Вченої Ради Львівського національного університету імені Івана Франка

VAKARCHUK I. O.

Introduction into the Many-Body Problem: A Manual. - Lviv: Lviv University Press, 1999. 220 p.: 12 fig.
ISBN 966-613-017-3

This manual is concerned with the delineation of the fundamentals of thermodynamics and statistical mechanics of the interacting particles systems in the gas and liquid phases in terms of the present-day physics of condensed media. It also covers classical and quantum systems as well as the effects related to the non-linear fluctuations and a connection between the inter-particle potentials and structural characteristics of the disordered systems. The peculiarity of the book lies in the material being presented at a high level of rigorousness proceeding from the first principles, the knowledge of the general course of physics being just sufficient for its comprehension. This makes it invaluable for the study of essentials of the statistical theory of condensed media by those who are not yet well-versed in specific sections of statistical physics and quantum mechanics.

The manual is meant for students, postgraduates and young scientists.

ISBN 966-613-017-3

Зміст

На фізикові-теоретику лежить відповідальність за чистоту логічних шляхів побудови теорії у боротьбі з процвітаючим феноменологічним підходом, з лихоманковим жонґлюванням фізичними поняттями, з висушливою тавтологією беззмістовних формалізмів, з галюцинаціями, що породжуються нереалістичними гіпотезами.

Дж. Займан, 1979.

Передмова

Увазі Читача пропонуємо курс, який автор читає в осінньому семестрі студентам III курсу фізичного факультету Львівського університету, що спеціалізуються на кафедрі теоретичної фізики.

Фактично цей курс є вступом до спеціалізації з теорії систем багатьох взаємодіючих частинок. Його можна розглядати як перше знайомство з методами статистичної механіки. Складність полягає в тому, що студенти щойно закінчили II курс і ще не слухали лекцій ні зі статистичної фізики та термодинаміки, ні з квантової механіки. З уваги на це виклад матеріалу проводимо так, щоб його могли розуміти студенти, які мають знання в обсязі загального курсу механіки, молекулярної фізики та найпростіші відомості з атомної та квантової механіки. Це також позначилось і на списку рекомендованої літератури. Ориґінальні статті та монографії вимагають знання статистичної та квантової механіки, тому не обтяжуючи цей список, ми відібрали лише класичні роботи і ті, які безпосередньо стосуються теми нашої книжки. Подаємо також статті з експериментальними вимірюваннями, з яких взято ілюстративний матеріал та числові дані для комп'ютерних розрахунків. Разом з тим автор намагався строго з перших принципів отримати низку важливих і далеко нетривіальних результатів класичної і квантової теорій багаточастинкових систем, які не наводяться в рамках університетської програми курсу теоретичної фізики, а деякі з них отримані тут вперше. При цьому демонструємо деякі математичні “хитрощі"та “трюки"з арсеналу, яким повинен володіти кожен фізик-теоретик і які стають у пригоді під час розв'язування різних задач.

Деякі виноски та вставки наведені в книжці можливо й не мають, на перший погляд, прямого стосунку до проблем, що вивчаються, але допоможуть Читачеві легше перейти густий частокіл формул.

Маю приємний обов'язок висловити подяку Т. Кулієві, А. Ровенчакові, які прочитали рукопис цієї книжки і зробили корисні зауваження, В. Мигалеві, О. Кнігініцькому, В. Ткачукові за обговорення та допомогу у підготовці книжки до друку, а О. Кіктєвій за комп'ютерний набір.

Книжка розрахована на студентів, які приступають до вивчення теорії систем багатьох тіл, вона також буде корисна і аспірантам та молодим ученим.

Іван Вакарчук
Львів, червень, 1999.

ГЛАВА I

ВСТУП

§ 1. Основні поняття

Статистична механіка пояснює властивості фізичних систем, що складаються з багатьох частинок. Вона дає змогу установити зв'язок між фізичними законами мікро- та макросвіту за допомогою такого поняття як імовірність реалізації кожного із станів, в якому може знаходитись багаточастинкова система та розрахунку середніх значень фізичних величин. Саме ці середні значення, як макроскопічні величини й спостерігаються в дослідах.

Ми будемо вивчати фізичні властивості макроскопічних систем, виходячи з першопринципних рівнянь руху для сукупності частинок: у класичному випадку — це рівняння Ньютона, а у квантовому — рівняння Гайзенберґа для оператора імпульсу.

Почнемо наш розгляд з деяких означень, нагадування відомостей з теоретичної механіки і молекулярної фізики та домовленостей щодо позначень. Отже, розглянемо систему N однакових частинок, маси m, що рухаються в D-вимірному просторі обмеженому об'ємом величини V. Нас будуть цікавити властивості системи як такої, а не ті, що зумовлені наявністю поверхні, яка обмежує область, де розташовані частинки. Тому нехай область, в якій рухаються частинки, має форму D-вимірного куба з ребром L, $V = L^D$. В остаточних розрахунках розводимо межі області на безмежність, одночасно збільшуємо і кількість частинок так, щоб зберегти постійною їх середню густину $\rho = N/V$, а саме:

$$V \to \infty, \quad N \to \infty, \quad \rho = N/V = \text{const}.$$

Ця операція відома як термодинамічний граничний перехід.

Положення частинки з номером j у вибраній декартовій системі координат визначає радіус-вектор $\mathbf{r}_j$ з компонентами

$(x^1,\ x^2,\ \ldots, x^D)$. Сукупність координат $\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N$ визначає просторову конфіґурацію частинок у деякий момент часу t. Нехай $P_N = P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N)$ функція, яка визначає густину імовірності реалізації такої конфіґурації. Причому сума імовірностей реалізації будь-якої з можливих конфіґурацій дорівнює одиниці:

$$\int \ldots \int P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ d\mathbf{r}_N = 1.$$

Цю рівність називають умовою нормування для функції P_N. Тут інтеґрування за координатами частинок відбувається по усьому об'єму V:

$$\int d\mathbf{r}_j \equiv \int_{-L/2}^{L/2} dx_j^1 \int_{-L/2}^{L/2} dx_j^2 \ldots \int_{-L/2}^{L/2} dx_j^D.$$

Фізичні властивості замкненої консервативної системи частинок очевидно не залежать від того, в якій точці простору вибрати початок координат. Отже, якщо перенести початок координат на деякий довільний сталий вектор $\mathbf{a}$, то функція розподілу P_N повинна задовольняти умову:

$$P_N(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a},\ \ldots,\ \mathbf{r}_N + \mathbf{a}) = P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N).$$

У системі невзаємодіючих частинок, або як кажуть, в ідеальній системі, положення будь-якої з них є рівноймовірними — виділених точок простору не існує. Тому для ідеальних частинок

$$P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N) = \text{const}.$$

А з умови нормування маємо

$$\text{const} \int \ldots \int d\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ d\mathbf{r}_N = 1$$

або

$$\text{const} V^N = 1.$$

Отже, для невзаємодіючих частинок

$$P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N) = \frac{1}{V^N}.$$

Повна енергія E системи однакових частинок, що описується законами класичної механіки, складається з суми їх кінетичної та потенціальної енергій:

$$E = K + \Phi.$$

Кінетична енергія

$$K = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m},$$

де імпульс j-ої частинки $\mathbf{p}_j = m\mathbf{v}_j$, а швидкість $\mathbf{v}_j = \dot{\mathbf{r}}_j$. Крапкою над величиною позначаємо похідну за часом (це позначення ввів ще Ньютон). Потенціальна енергія залежить від просторової конфіґурації частинок:

$$\Phi = \Phi(\mathbf{r}_1, \ \ldots, \ \mathbf{r}_N).$$

Функція Гамільтона, тобто енергія E, що записана через координати та канонічно спряжені до них імпульси

$$H = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \Phi(\mathbf{r}_1, \ \ldots, \ \mathbf{r}_N).$$

Як відомо з молекулярної фізики, швидкості частинок системи, що знаходиться при сталій температурі T, розподілені за законом Максвелла:

$$w(\mathbf{v}_j) = Ce^{-m\mathbf{v}_j^2/2T},$$

причому температуру беремо в енергетичних одиницях, тобто під T ми розуміємо $k_B T$, де k_B — стала Больцмана, а T — вимірюємо в градусах Кельвіна. Сталу C знаходимо з умови нормування

$$\int w(\mathbf{v}_j) d\mathbf{v}_j = 1,$$

або

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} dv_j^1 \int\limits_{-\infty}^{\infty} dv_j^2 \ldots \int\limits_{-\infty}^{\infty} dv_j^D Ce^{-m\mathbf{v}_j^2/2T} = 1,$$

де компоненти швидкості $v_j^1, \dots, v_j^D$ змінюються на всій дійсній осі. Оскільки

$$\mathbf{v}_j^2 = (v_j^1)^2 + \dots + (v_j^D)^2,$$

а інтеґрал

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

то з умови нормування маємо

$$C \left[\sqrt{\frac{2\pi T}{m}} \right]^D = 1.$$

Отже, розподіл Максвелла

$$w(\mathbf{v}_j) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{D/2} e^{-m\mathbf{v}_j^2/2T}.$$

Розподіл за швидкостями для сукупності N частинок визначаємо як добуток:

$$w(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \prod_{j=1}^{N} w(\mathbf{v}_j),$$

або

$$w(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{ND/2} e^{-\sum_{j=1}^{N} m\mathbf{v}_j^2/2T}.$$

Введемо поняття середнього значення фізичної величини, яке будемо позначати ламаними дужками $\langle \dots \rangle$, або рискою над виразом $\overline{(\dots)}$. Наприклад, середнє значення швидкості

$$\langle \mathbf{v}_j \rangle = \int w(\mathbf{v}_j) \mathbf{v}_j d\mathbf{v}_j = 0$$

— інтеґрал від непарної функції у симетричних межах дорівнює нулеві. А середнє значення квадрата швидкості

$$\langle \mathbf{v}_j^2 \rangle \;=\; \langle (v_j^1)^2 \rangle + \langle (v_j^2)^2 \rangle + \dots + \langle (v_j^D)^2 \rangle$$

$$
\begin{aligned}
&= D\langle (v_j^1)^2\rangle = D\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}(v_j^1)^2 e^{-m(v_j^1)^2/2T}dv_j^1 \\
&= D\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}\left(-\frac{d}{da}\right)\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-a(v_j^1)^2}dv_j^1 \\
&= D\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2}\left(-\frac{d}{da}\right)\sqrt{\frac{\pi}{a}},
\end{aligned}
$$

тут введено тимчасове проміжне позначення $a = m/2T$. Отже,

$$
\langle \mathbf{v}_j^2\rangle = D\frac{T}{m}.
$$

Тепер ми можемо знайти середнє значення повної кінетичної енергії системи:

$$
\begin{aligned}
\langle K\rangle &= \langle\sum_{j=1}^{N}\frac{m\mathbf{v}_j^2}{2}\rangle = \sum_{j=1}^{N}\frac{m}{2}\langle \mathbf{v}_j^2\rangle \\
&= \sum_{j=1}^{N}\frac{m}{2}D\frac{T}{m} = \frac{ND}{2}T.
\end{aligned}
$$

Для тривимірної системи $D = 3$ середня кінетична енергія в розрахунку на одну частинку

$$
\langle K\rangle/N = \frac{3}{2}T
$$

— добре відомий результат.

Середнє значення потенціальної енергії визначаємо за допомогою функції розподілу P_N:

$$
\langle \Phi\rangle = \int\ldots\int P_N(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\Phi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_1,\ldots,d\mathbf{r}_N.
$$

Внутрішня енергія E системи класичних частинок (тобто тих, що підкоряються законам класичної механіки) є сумою середніх значень кінетичної та потенціальної енергій:

$$E = \langle K \rangle + \langle \Phi \rangle,$$

або

$$E = N\frac{D}{2}T + \langle \Phi \rangle.$$

Саме ця величина входить до першого закону термодинаміки:

$$dE = TdS - PdV,$$

тут S — ентропія, P — тиск.

Вільною енергією системи називають величину[1]

$$F = E - TS,$$

$$dF = -SdT - PdV.$$

Звідси визначаємо ентропію

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .$$

Тепер

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

і ми отримуємо важливе співвідношення:

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F),$$

де обернена температура $\beta = 1/T$. Знаючи величини E та F можна знайти рівняння стану $P = -(\partial F/\partial V)_T$, теплоємність $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ та інші термодинамічні функції макроскопічної системи.

[1] Її називають також вільною енергією Гельмгольца.

Фізичні властивості системи багатьох частинок можна вивчати за допомогою розв'язку системи рівнянь руху Ньютона:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_j = -\nabla_j \Phi, \qquad j = 1,\ 2,\ \ldots,\ N.$$

Кількість рівнянь цієї системи дорівнює DN. За допомогою комп'ютерів достатньої потужності можна розв'язати таку систему рівнянь для фізичних систем, число частинок яких N дорівнює від кількох десятків до тисячі. Звичайно покладають $N = 2^M$, де $M = 5 \div 10$. Для такого значення числа N вже добре спостерігають статистичні закономірності. Знаючи координати та швидкості частинок у будь-який момент часу t, можна розраховувати термодинамічні функції макроскопічної рівноважної системи з достатньою точністю, причому температуру визначають через середнє значення квадрата швидкості частинки: $T = m\langle \mathbf{v}_j^2 \rangle / D$. Такий прямий підхід має назву методу молекулярної динаміки (MD-метод).

Інший підхід, відомий як метод Монте-Карло (MC-метод), ґрунтується на моделюванні функції розподілу P_N.

Обидва ці підходи мають важливе значення в теоретичній фізиці. Хоча ці методи й мають деякі обмеження щодо застосування, їх розглядають як комп'ютерні експерименти, з результатами яких порівнюють аналітичні розрахунки багатьох задач, а також проводять апробацію різних наближених підходів, які розвивають в теорії багаточастинкових систем.

В основу наших досліджень властивостей макроскопічних систем ми покладемо вивчення їх за допомогою мікроскопічних рівнянь руху для флюктуацій густини частинок.

§ 2. Флюктуації густини частинок

Центральну роль в усьому нашому подальшому викладі відіграватиме поняття локальної густини частинок та її флюктуації. У зв'язку з цим уведемо до розгляду густину частинок $n(\mathbf{r})$ у точці $\mathbf{r}$ за допомогою δ-функції Дірака:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

Ця величина нормована так, що інтеґрал від неї по усьому об'єму V дає повне число частинок:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^{N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^{N} 1 = N,$$

середнє значення густини

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{V} \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{N}{V} = \rho.$$

Уведемо тепер флюктуацію густини частинок, тобто відхилення $n(\mathbf{r})$ від середнього значення:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle.$$

Розкладемо її як функцію $\mathbf{r}$ у ряд Фур'є:

$$\begin{cases} \Delta n(\mathbf{r}) = \dfrac{1}{V} \sum\limits_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \\ \\ \Delta n_{\mathbf{k}} = \displaystyle\int \Delta n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \end{cases}$$

Тут хвильовий вектор $\mathbf{k} = (2\pi n_1/L,\ 2\pi n_2/L,\ \ldots,\ 2\pi n_D/L)$, де $n_1,\ n_2,\ \ldots,\ n_D = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$. Підсумовування за хвильовим вектором $\mathbf{k}$ означає таке:

$$\sum_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \cdots \sum_{n_D=-\infty}^{\infty}.$$

При термодинамічному граничному переході, коли $V \to \infty$, суми замінюємо інтеґралами згідно з формулою Ейлера-Маклорена (Див. Фихтенгольц Г. М. Курс диференциального и интегрального исчисления. Т. II. М.: Наука, 1970. С. 540–544):

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n) &= \int_0^{\infty} f(x)dx - \frac{1}{2}[f(\infty) - f(0)] + \frac{B_1}{2!}[f'(\infty) - f'(0)] \\ &- \frac{B_2}{4!}[f'''(\infty) - f'''(0)] + \ldots\ , \end{aligned}$$

B_k — k-те число Бернуллі ($B_1 = 1/6,\ B_2 = 1/30,\ \ldots$). Цей ряд, взагалі кажучи, є асимптотичним. У нашому випадку

$$\sum_{\mathbf{k}} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dn_1 \ldots \int\limits_{-\infty}^{\infty} dn_D = \frac{L}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk^1 \ldots \frac{L}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk^D = \frac{V}{(2\pi)^D} \int d\mathbf{k},$$

де $k^1 = 2\pi n_1/L, \ldots, k^D = 2\pi n_D/L$ — компоненти хвильового вектора. Крім того, ми залишаємо лише перший ведучий доданок при $V \to \infty$: наступний доданок і доданки з числами Бернуллі мають, у порівнянні з першим, порядок $1/V$ і дають зникаюче малий внесок.

Обчислимо коефіцієнт Фур'є флюктуації густини:

$$\begin{aligned}
\Delta n_{\mathbf{k}} &= \int e^{-i\mathbf{kr}} \left\{ n(\mathbf{r}) - \frac{N}{V} \right\} d\mathbf{r} \\
&= \int e^{-i\mathbf{kr}} \left\{ \sum_{j=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - \frac{N}{V} \right\} d\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^{N} \int e^{-i\mathbf{kr}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} - \frac{N}{V} \int e^{-i\mathbf{kr}} d\mathbf{r} \\
&= \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{kr}_j} - \frac{N}{V} V \delta_{\mathbf{k},0},
\end{aligned}$$

де

$$\delta_{\mathbf{k},0} = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{kr}} d\mathbf{r} = \begin{cases} 0, & \mathbf{k} \neq 0, \\ 1, & \mathbf{k} = 0. \end{cases}$$

— символ Кронекера. Це легко показати. Справді, для одного виміру (наприклад, уздовж x) цей інтеґрал дорівнює

$$\frac{1}{L} \int\limits_{-L/2}^{L/2} e^{ik^1 x} dx = \frac{1}{L} \int\limits_{-L/2}^{L/2} e^{i2\pi n_1 x/L} dx$$

$$= \frac{e^{i\pi n_1} - e^{-i\pi n_1}}{2i\pi n_1} = \begin{cases} 0, & n_1 \neq 0, \\ 1, & n_1 = 0. \end{cases}$$

Отже,

$$\Delta n_{\mathbf{k}} = \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} - N\delta_{\mathbf{k},0},$$

або

$$\Delta n_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 0, & \mathbf{k} = 0, \\ \\ \sum\limits_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}, & \mathbf{k} \neq 0. \end{cases}$$

Надалі ми завжди будемо виділяти члени з $\mathbf{k} = 0$ і розглядати їх окремо. А тепер нехай $\mathbf{k} \neq 0$ і означимо нову величину $\rho_{\mathbf{k}}$ таким співвідношенням:

$$\Delta n_{\mathbf{k}} = \sqrt{N}\rho_{\mathbf{k}}$$

і отже,

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}, \quad \mathbf{k} \neq 0.$$

Саме ця величина, яка є спеціально нормованим коефіцієнтом Фур'є флюктуації густини частинок системи, й буде відігравати головну роль в наших дослідженнях. Вона симетричним чином залежить від координат усіх частинок і її можна розглядати як змінну, що описує систему в цілому. Тому величину $\rho_{\mathbf{k}}$ називають колективною змінною. Спосіб опису системи, коли замість індивідуальних змінних $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$ вибрати величину $\rho_{\mathbf{k}}$, називають методом колективних змінних. У зв'язку з цим потрібно зробити декілька зауважень. По-перше, величина $\rho_{\mathbf{k}}$ є комплексною. Отже, змінними є дійсна і уявна її частини. По-друге, не всі вони є незалежними, оскільки має силу співвідношення $\rho_{\mathbf{k}}^* = \rho_{-\mathbf{k}}$. Нарешті, перехід від індивідуальних змінних $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$ до колективних змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ не є таким простим, оскільки кількість індивідуальних змінних дорівнює ND, а кількість величин $\rho_{\mathbf{k}}$ є безмежною, тому що кількість можливих значень компонент хвильового вектора $\mathbf{k}$ є безмежною. Отже, серед змінних $\rho_{\mathbf{k}}$ є зайві. Тому опис систем за допомогою величин $\rho_{\mathbf{k}}$ інколи називають "методом зайвих змінних". У квантовій механіці виникає ще одна трудність зумовлена тим, що хвильові функції багатоферміонних систем є антисиметричними відносно перестановки координат частинок $\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N$. Отже, їх неможливо зобразити через змінні $\rho_{\mathbf{k}}$. Це можливо зробити лише для багатобозонних систем, хвильові функції яких є симетричними відносно перестановки координат частинки. Метод колективних змінних був розвинутий ще у 1950-х роках [1–4] [2].

Ми уникнемо цих проблем тим, що не будемо розглядати величини $\rho_{\mathbf{k}}$ в якості незалежних змінних. Нас вони цікавитимуть як фізичні величини — флюктуації густини частинок. Ми працюватимемо з індивідуальними координатами частинок як з незалежними змінними, а у квантовому випадку обмежимось, за деякими винятками, вивченням систем, що складаються з бозе-частинок.

§ 3. Потенціальна енергія системи багатьох частинок

Для того, щоб продемонструвати ефективність вивчення фізичних властивостей за допомогою величини $\rho_{\mathbf{k}}$ розглянемо потенціальну енергію багаточастинкової системи $\Phi = \Phi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. Припустимо, що вона складається із суми попарних взаємодій між частинками:

$$\Phi = \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \ne j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Ми, крім того, припускаємо, що функція $\Phi(r)$ залежить лише від відстані між двома частинками, тобто, що вона залежить від мо-

[2]Література з теорії колективних змінних є надзвичайно численною. В жодному разі не ставлячи собі за мету охопити її всю (мета нашої книжки є іншою), ми наводимо тут лише ті декілька праць, в яких закладено основи цього методу дослідження класичних і квантових систем багатьох частинок.

Великий внесок у розвиток теорії колективних змінних та їх застосування до різних фізичних проблем зробив відомий український фізик І. Р. Юхновський, який працював у цей час на кафедрі теоретичної фізики Львівського університету і очолював її у 1958–1970 роках дуля вектора $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ і отже:

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Phi(r), \quad r = |\mathbf{r}|.$$

Функція $\Phi(r)$ є потенціальною енергією взаємодії між двома частинками, часто її називають просто потенціалом взаємодії або просто потенціалом (хоча потенціал має іншу розмірність, ніж енергія). Ми також будемо дотримуватись цих може не зовсім точних назв, але вони увійшли у фізичний фольклор і не викликають непорозумінь.

Між нейтральними атомами потенціал на великих відстанях має характер притягання $\sim 1/r^6$. Це так зване ван-дер-ваальсівське притягання, механізм якого дає лише квантова механіка як взаємодію між віртуальними електричними дипольними моментами атомів. Ван-дер-ваальсівський хвіст потенціалу $\Phi(r)$ є причиною того, що атоми рідини знаходяться у зв'язаному стані з деякою рівноважною густиною ρ. Між іншим, явище склеювання спричинюють також сили Ван-дер-Ваальса.

На малих відстанях потенціал інтенсивно зростає внаслідок перекривання атомних оболонок. Це перекривання дає складний характер залежності потенціалу від відстані r, яке часто моделюють експоненціальною залежністю $\sim \exp(-r/a)$, де a — "діаметр"атома величиною в декілька анґстрем. Такий характер відштовхування відбиває залежність від відстаней хвильових функцій, що описують радіальний розподіл електронів в атомах. Таку відштовхувальну частину потенціалу називають потенціалом Борна-Майєра.

Часто відштовхувальну частину потенціалу моделюють залежністю $\sim 1/r^n$ з великим степенем n, яка нізвідки не випливає. Найчастіше приймають $n = 12$, і додаючи до такого потенціалу відштовхування ще ван-дер-ваальсівське притягання, отримуємо знаменитий потенціал Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^{6} \right],$$

з глибиною потенціальної ями ε, у точці $r = a2^{1/6}$. Цей потенціал давно і з успіхом експлуатують у різноманітних задачах теорії багаточастинкових систем. Іноді результати розрахунків спостережуваних величин подають з багатьма значущими цифрами і складається враження, що автори цих досліджень фетишизують потенціал Леннарда-Джонса і вже забувають, що він є лише грубою моделлю прямої взаємодії двох нейтральних атомів. Для прикладу на рис. 1 зображено потенціал взаємодії між атомами гелію.

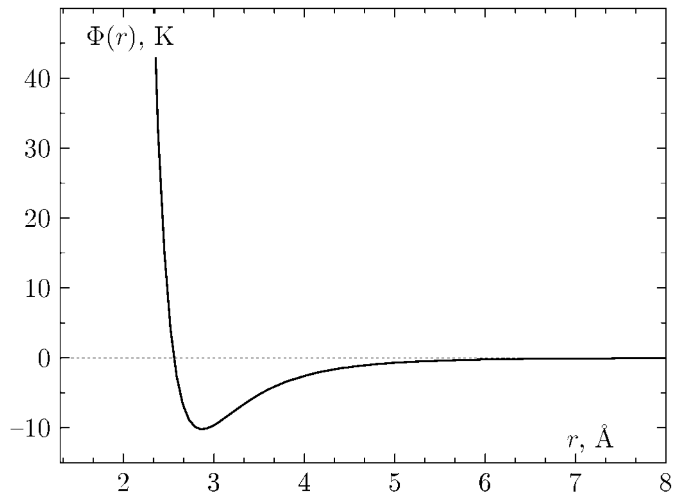

Рис. 1. Енергія взаємодії між атомами He: потенціал Леннарда-Джонса з параметрами $\varepsilon = -10.22$ K, $a = 2.556$ Å.

Розкладемо функцію $\Phi(r)$ у ряд Фур'є:

$$\Phi(r) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}},$$

де коефіцієнт Фур'є енергії парної взаємодії між частинками

$$\nu_{\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Phi(r) d\mathbf{r}.$$

Перейдемо в цьому виразі до сферичних координат:

$$\int d\mathbf{r} = \int\limits_0^\infty r^2 dr \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^\pi \sin\theta d\theta,$$

інтеґрування за r відбувається в безмежних межах, оскільки, як ми домовлялись, об'єм $V \to \infty$. Використаємо той факт, що $\Phi(r)$ залежить від модуля $\mathbf{r}$ і для коефіцієнта Фур'є отримаємо:

$$\begin{aligned}
\nu_{\mathbf{k}} &= \int\limits_0^\infty r^2\Phi(r)dr \int\limits_0^\pi e^{ikr\cos\theta}\sin\theta d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \\
&= (\text{йде заміна}: \ x = \cos\theta) \\
&= \int\limits_0^\infty r^2\Phi(r)dr 2\pi \int\limits_{-1}^1 e^{ikrx}dx \\
&= \int\limits_0^\infty drr^2\Phi(r)2\pi \frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{ikr} \\
&= \int\limits_0^\infty drr^2\Phi(r)\frac{4\pi}{kr}\sin kr.
\end{aligned}$$

Остаточно

$$\nu_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi}{k}\int\limits_0^\infty r\Phi(r)\sin kr \ dr.$$

Як бачимо,

$$\nu_{\mathbf{k}} = \nu_{|\mathbf{k}|} = \nu_k, \qquad k = |\mathbf{k}|$$

і отже, коефіцієнт Фур'є парної взаємодії також залежить лише від модуля хвильового вектора $\mathbf{k}$.

Пряме перетворення Фур'є при спрямовуванні об'єму V до безмежності у термодинамічній границі дає

$$\Phi(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \nu_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}.$$

Оскільки ν_k залежить від модуля $\mathbf{k}$, то в цьому інтеґралі зручно перейти до сферичних координат у просторі хвильового вектора $\mathbf{k}$ і виконати інтеґрування за кутами, так як ми щойно зробили:

$$\Phi(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int\limits_0^\infty k\nu_k \sin kr dk.$$

Повернемось до повної потенціальної енергії

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \nu_k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\
&= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \nu_k \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} - \sum_{j=1}^N 1 \right\}.
\end{aligned}$$

Ми тут просто додали і відняли члени з $i = j$. Виділимо тепер доданок з $\mathbf{k} = 0$:

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{2V}\nu_0 \left(\sum_{i=1}^N 1 \times \sum_{j=1}^N 1 - \sum_{j=1}^N 1 \right) \\
&+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \nu_k \left\{ \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \times \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} - N \right\} \\
&= \frac{1}{2V}\nu_0 (N^2 - N) + \frac{1}{2V} N \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \nu_k (\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} - 1).
\end{aligned}$$

Тут ми скористались означенням величини $\rho_{\mathbf{k}}$. Остаточно повна потенціальна енергія системи

$$\Phi = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_k(\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} - 1).$$

Оскільки

$$\rho^*_{\mathbf{k}} = \rho_{-\mathbf{k}},$$

то

$$\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}}\rho^*_{\mathbf{k}} = |\rho_{\mathbf{k}}|^2.$$

Тому

$$\Phi = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_k(|\rho_{\mathbf{k}}|^2 - 1).$$

Ми отримали важливий результат: потенціальна енергія багаточастинкової системи є квадратичною функцією коефіцієнтів Фур'є флюктуацій локальної густини частинок. Тобто залежність Φ від $\rho_{\mathbf{k}}$ є такою ж як і залежність потенціальної енергії гармонічного осцилятора від координати. Вже звідси можна сподіватись, що коливання густини частинок, принаймні в головному наближенні, є гармонічними. Це і є однією з переваг вивчення систем багатьох частинок за допомогою колективних координат. Оскільки теорія гармонічного осцилятора, як класичного, так і квантового, добре розвинута, то необхідно лише вдало переформулювати її результати на наш випадок (у цьому вся проблема!). Ангармонізм цих коливань також можна врахувати, використовуючи наближені методи з теорії ангармонічного осцилятора.

На завершення цього параграфа обчислимо коефіцієнт Фур'є потенціалу Юкави:

$$\Phi(r) = \frac{Ze^2}{r}e^{-\varkappa r}.$$

При $\varkappa = 0$ отримаємо енергію кулонівської взаємодії зарядів $q_1 = Ze$ та $q_2 = e$. Маємо:

$$\nu_k = \frac{4\pi}{k}Ze^2\int_0^\infty e^{-\varkappa r}\sin kr\; dr = \frac{4\pi}{k}Ze^2\;\mathrm{Im}\int_0^\infty e^{-\varkappa r}e^{ikr}dr$$

$$= \frac{4\pi}{k} Ze^2 \ \mathrm{Im} \left. \frac{e^{-\varkappa r + ikr}}{ik - \varkappa} \right|_0^\infty = \frac{4\pi}{k} Ze^2 \ \mathrm{Im} \frac{(-)}{ik - \varkappa}$$

$$= \frac{4\pi}{k} Ze^2 \ \mathrm{Im} \frac{\varkappa + ik}{\varkappa^2 + k^2} = \frac{4\pi}{k} Ze^2 \frac{k}{\varkappa^2 + k^2}.$$

Остаточно

$$\nu_k = \frac{4\pi Ze^2}{\varkappa^2 + k^2}.$$

При $\varkappa = 0$ знаходимо коефіцієнт Фур'є для кулонівського потенціалу

$$\nu_k = \frac{4\pi Ze^2}{k^2}.$$

Неважко переконатись, що таке значення коефіцієнта Фур'є у прямому перетворенні справді дає кулонівський потенціал:

$$\Phi(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty k \frac{4\pi e^2}{k^2} \sin kr \ dk$$

$$= \frac{e^2}{r} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin x}{x} dx = \frac{e^2}{r},$$

$x = kr$, а інтеґрал дорівнює $\pi/2$.

Для потенціалу Юкави пряме перетворення Фур'є дає:

$$\Phi(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty \frac{4\pi Ze^2}{k^2 + \varkappa^2} k \sin kr \ dk$$

$$= \frac{Ze^2}{\pi r} \int_{-\infty}^\infty \frac{k \sin kr}{k^2 + \varkappa^2} dk = -\frac{Ze^2}{\pi r} \frac{d}{dr} \mathrm{Re} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{ikr}}{k^2 + \varkappa^2} dk$$

= (за теоремою про лишки)

$$= -\frac{Ze^2}{\pi r} \frac{d}{dr} \mathrm{Re} \left\{ 2\pi i \left. \frac{e^{ikr}}{2k} \right|_{k = i\varkappa} \right\} = \frac{Ze^2}{r} e^{-\varkappa r}.$$

§ 4. Кінетична енергія багаточастинкової системи

Розглянемо тепер кінетичну енергію системи N однакових частинок

$$K = \sum_{j=1}^{N} \frac{m\mathbf{v}_j^2}{2},$$

$$\mathbf{v}_j = \dot{\mathbf{r}}_j,$$

яку можна записати і через імпульси частинок

$$K = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}, \qquad \mathbf{p}_j = m\mathbf{v}_j = m\dot{\mathbf{r}}_j.$$

Привабливою є спроба записати кінетичну енергію через узагальнені швидкості $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$, які визначаємо з величин

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j},$$

беручи похідну за часом:

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} (-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}.$$

Однак обернути цю рівність і записати швидкість $\mathbf{v}_j$ через $\rho_{\mathbf{k}}$ навіть у вигляді безмежного ряду є дуже не проста задача. Тому точно зобразити повну функцію Гамільтона.

$$H = K + \Phi,$$

через величини $\rho_{\mathbf{k}}$ та $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$ неможливо.

Однак спробуємо вказати один з можливих підходів до цієї задачі і знайдемо бодай наближено вираз кінетичної енергії через $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$.

Розглянемо величину

$$\sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{m_k}{2} |\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2 = \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{m_k}{2} \dot{\rho}_{\mathbf{k}} \dot{\rho}_{-\mathbf{k}},$$

яка має вигляд суми кінетичних енергій “частинок"з невідомими масами m_k за усіма можливими значеннями хвильового вектора. Підставимо явний вираз величини $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$:

$$\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m_k}{2}|\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2=\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m_k}{2}\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{l=1}^{N}(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)(\mathbf{k}\mathbf{v}_l)e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_l)}$$

$$=\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m_k}{2}\frac{1}{N}\left\{\sum_{j=1}^{N}(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2+\sum_{\substack{j=1\\(j\neq l)}}^{N}\sum_{l=1}^{N}(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)(\mathbf{k}\mathbf{v}_l)e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_l)}\right\}.$$

Ми окремо виділили доданок з $j=l$. У першому доданку виникає можливість підсумувати за напрямками хвильового вектора $\mathbf{k}$, оскільки маса m_k залежить за нашим припущенням лише від модуля k. Для конкретності розгляньмо тривимірний випадок $D=3$ і у термодинамічній межі

$$\sum_{\mathbf{k}}\ m_k(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2\underset{V\to\infty}{=}\frac{V}{(2\pi)^3}\int d\mathbf{k}m_k(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2.$$

Перейдемо в інтеґралі до сферичних координат $(k,\ \theta,\ \varphi)$, вибираючи вісь z уздовж вектора $\mathbf{v}_j$:

$$\sum_{\mathbf{k}}m_k(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2\underset{V\to\infty}{=}\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^\infty k^2dk\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^\pi\sin\theta\ d\theta\ m_kk^2v_j^2\cos^2\theta$$

$$=(\text{заміна } x=\cos\theta)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^\infty k^2dk\int_0^{2\pi}d\varphi\ m_kk^2v_j^2\int_{-1}^{1}x^2dx$$

$$=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^\infty k^2dk\int_0^{2\pi}d\varphi\ m_kk^2v_j^2\frac{2}{3}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\int\limits_0^\infty k^2dk\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\int\limits_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{m_k k^2 v_j^2}{3}$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\int d\mathbf{k}\frac{m_k k^2}{3}v_j^2.$$

Отже отримуємо, що

$$\sum_{\mathbf{k}} m_k(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2 = \sum_{\mathbf{k}}\frac{m_k k^2}{3}v_j^2.$$

Тепер маємо

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m_k}{2}|\dot\rho_{\mathbf{k}}|^2 &= \frac{1}{3N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m_k k^2}{2}\sum_{j=1} v_j^2 \\ &+ \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\sum_{\substack{j=1\\(j\neq l)}}^{N}\sum_{l=1}^{N} m_k(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)(\mathbf{k}\mathbf{v}_l)e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_l)}.\end{aligned}$$

Зафіксуємо тепер масу m_k:

$$m_k k^2 = m, \qquad m_k = m/k^2.$$

Зважаючи на те, що кількість незалежних змінних $\dot\rho_{\mathbf{k}}$ при переході

$$\{\ldots\ \rho_{\mathbf{k}}\ \ldots;\ \ldots\ \dot\rho_{\mathbf{k}}\ \ldots\} \leftrightarrow \{\ldots\ \mathbf{r}_j\ \ldots;\ \ldots\ \dot{\mathbf{r}}_j\ \ldots\}$$

дорівнює $3N$ (у нас $D = 3$), а отже, кількість "потрібних"при такому переході значень $\mathbf{k}$ дорівнює $3N$:

$$\sum_{\mathbf{k}\neq 0} 1 = 3N.$$

У результаті маємо

$$\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m_k}{2}|\dot\rho_{\mathbf{k}}|^2 = \sum_{j=1}^{N}\frac{m\mathbf{v}_j^2}{2}$$

$$+ \quad \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\sum_{\substack{j=1\\(j\neq l)}}^{N}\sum_{l=1}^{N} m\frac{(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)(\mathbf{k}\mathbf{v}_l)}{k^2}e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_l)}.$$

Якщо припустити, що другий доданок дає малі внески у фізичні характеристики системи внаслідок того, що він має, на відміну від першого, вже двочастинковий характер, то наближено кінетичну енергію можна зобразити так:

$$K = \sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{m}{2k^2}|\dot{\rho}_{\mathbf{k}}|^2.$$

Отже, повний гамільтоніан системи багатьох частинок наближено можна зобразити як гамільтоніан сукупності гармонічних осциляторів.

ГЛАВА II

КЛАСИЧНІ СИСТЕМИ

§ 5. Рівняння руху для коефіцієнтів Фур'є флюктуації густини

Виходячи з інтуїтивних міркувань, ми очікуємо, що у рівноважному стані і поза критичними точками флюктуації густини частинок у рідині, є незначними. Або, як кажуть, флюктуації є нерозвиненими і можна сподіватись, що характер коливань густини частинок майже гармонічний. Нелінійність флюктуацій лише "забарвлює"обертонами основні гармоніки. Зрозуміло, що ці міркування втрачають силу, якщо флюктуації є сильнорозвиненими, як наприклад, в околі критичної точки або при турбулентному русі рідини. Наші сподівання підсилює також те, що потенціальна енергія багаточастинкової системи є квадратичною формою за величинами $\rho_{\mathbf{k}}$, а кінетична енергія в деякому наближенні також є квадратичною формою за узагальненими швидкостями $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$. Отже, рідині ми зіставляємо як її модель сукупність майже лінійних осциляторів. Частоти коливань густини та середні квадратичні флюктуації є спостережувальними величинами. Тому нашим завданням є розрахунок цих величин, виходячи вже не з "міркувань на пальцях", а з першопринципних рівнянь і з контрольованими наближеннями.

Наша мета — знайти рівняння руху для величин $\rho_{\mathbf{k}}$, використовуючи рівняння Ньютона для j-тої частинки[1]. Обчислимо першу похідну за часом від $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} (-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j},$$

[1] Читач може звернутись також до монографій [1] (глава 2) та [5] (С. 309–314).

де

$$\dot{\mathbf{r}}_j = \mathbf{v}_j$$

— швидкість j-тої частинки. Візьмемо другу похідну:

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} \left\{ (-i\mathbf{k}\ddot{\mathbf{r}}_j) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} + (-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j)^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \right\}.$$

Вилучимо з цього рівняння прискорення $\ddot{\mathbf{r}}_j$ за допомогою рівняння Ньютона

$$m\ddot{\mathbf{r}}_j = -\boldsymbol{\nabla}_j \Phi.$$

Тепер маємо:

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} i \frac{(\mathbf{k}\boldsymbol{\nabla}_j)\Phi}{m} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2.$$

Перейдемо до обчислення ґрадієнта потенціальної енергії Φ. Оскільки Φ має простий вираз через величини $\rho_{\mathbf{k}}$, зручніше шукати цей ґрадієнт шляхом диференціювання за ними:

$$\boldsymbol{\nabla}_j \Phi = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_{\mathbf{q}}} \boldsymbol{\nabla}_j \rho_{\mathbf{q}},$$

$$\boldsymbol{\nabla}_j \rho_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} (-i\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j},$$

$$\boldsymbol{\nabla}_j \Phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} (-i\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \frac{\partial \Phi}{\partial \rho_{\mathbf{q}}}.$$

Тепер нагадаємо, що

$$\Phi = \frac{N(N-1)}{2V} \nu_0 + \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \nu_k \frac{N}{2V} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - 1).$$

Отже,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \rho_{\mathbf{q}}} = \nu_q \frac{N}{2V} \rho_{-\mathbf{q}} \times 2,$$

множник 2 виникає тут тому, що хвильовий вектор $\mathbf{k}$ у виразі для Φ набуває як додатні, так і від'ємні значення: отже, один раз $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ і $\rho_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{q}}$, а другий раз $\mathbf{k} = -\mathbf{q}$ і $\rho_{-\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{q}}$. Ґрадієнт

$$\boldsymbol{\nabla}_j \Phi = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} (-i\mathbf{q}) \frac{\sqrt{N}}{V} \nu_q \rho_{-\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}.$$

Підставимо його у вираз для $\ddot{\rho}_{\mathbf{k}}$:

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{m} \frac{\sqrt{N}}{V} \nu_q \rho_{-\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2.$$

Виділимо у сумі за $\mathbf{q}$ доданок, коли $\mathbf{q} + \mathbf{k} = 0$ окремо, а після цього можна скористатись означенням $\rho_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}$ й остаточно записати таке рівняння:

$$\begin{aligned} \ddot{\rho}_{\mathbf{k}} &= -k^2 \frac{N}{mV} \nu_k \rho_{\mathbf{k}} + \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\sqrt{N}}{mV} (\mathbf{k}\mathbf{q}) \nu_q \rho_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2. \end{aligned}$$

Як бачимо, ми отримали складне нелінійне рівняння. До того ж в нього входять, крім величини $\rho_{\mathbf{k}}$, також швидкості частинок $\mathbf{v}_j$. Для того, щоб просунутись далі, замінимо величину $(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2$ її середнім значенням, тобто виконаємо усереднення за швидкостями частинок. Швидкості, як ми знаємо, розподілені за розподілом Максвелла. Будемо вважати, що внесок у рівняння останнього доданка, зважаючи на макроскопічне число частинок у системі ($N \to \infty$), мало відрізнятиметься, якщо $(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2$ замінити в ньому на середнє значення. Розглянемо це середнє окремо:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2 \rangle &= \int w(\mathbf{v}_j) (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2 d\mathbf{v}_j \\ &= \int d\mathbf{v}_j \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-m\mathbf{v}_j^2/2T} (\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2. \end{aligned}$$

Уведемо сферичні координати у просторі швидкостей і спрямуємо вісь z уздовж вектора $\mathbf{k}$. Крім того, індекс j можна зняти, оскільки він німий:

$$\begin{aligned}
\langle(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2\rangle &= \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int\limits_0^\infty v^2 dv\int\limits_0^{2\pi} d\varphi\int\limits_0^\pi \sin\ \theta\ d\theta e^{-mv^2/2T}k^2v^2\cos^2\theta \\
&= \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} 2\pi k^2\frac{2}{3}\int\limits_0^\infty v^2v^2e^{-mv^2/2T}dv \\
&= \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} 2\pi k^2\frac{2}{3}\left(\frac{d}{d\alpha}\right)^2\int\limits_0^\infty e^{-\alpha v^2}dv \\
&= \left(\text{проміжне позначення}:\ \alpha = \frac{m}{2T}\right) \\
&= \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} 4\pi\frac{k^2}{3}\left(\frac{d}{d\alpha}\right)^2\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \\
&= \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} 4\pi\frac{k^2}{3}\sqrt{\pi}\frac{3}{8}\left(\frac{m}{2T}\right)^{-5/2} = \frac{T}{m}k^2.
\end{aligned}$$

Отже,

$$\langle(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2\rangle = k^2\frac{T}{m}.$$

Можна підійти до цього результату з інших міркувань. Передусім усереднимо вираз $(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2$ за кутами і перепишемо його через середнє значення кінетичної енергії системи:

$$\begin{aligned}
\langle(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2\rangle &= \frac{1}{3}k^2\langle v_j^2\rangle = \frac{1}{3}k^2\frac{m\langle v_j^2\rangle}{2}\frac{2}{m} = \frac{2}{3}\frac{k^2}{m}\langle K\rangle/N \\
&= \frac{2k^2}{3m}\frac{3}{2}T = k^2\frac{T}{m},
\end{aligned}$$

оскільки середнє значення кінетичної енергії з розрахунку на одну частинку $\langle K\rangle/N = 3T/2$.

Тепер наше рівняння набуває такого вигляду:

$$
\begin{aligned}
\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} &= -k^2\frac{N}{mV}\nu_k\rho_{\mathbf{k}} - k^2\frac{T}{m}\rho_{\mathbf{k}} \\
&+ \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\sqrt{N}}{mV}(\mathbf{kq})\nu_q\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \\
&- \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\left[(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2 - k^2\frac{T}{m}\right].
\end{aligned}
$$

Це рівняння є точним: ми додали і відняли доданок зі середнім значенням величини $(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2$. Знайти його точний розв'язок неможливо, тому необхідно розвинути наближені методи.

§ 6. Гармонічне наближення

Величини $\rho_{\mathbf{k}}$ описують флюктуації густини й можна сподіватись, що у рівноважному стані для таких систем як газ чи рідина їх значення здебільшого зосереджені в околі нуля. Тобто $\rho_{\mathbf{k}}$ є малими величинами, а їх розподіл біля нульового значення можна з достатньою точністю вважати виправданим.

Якщо скористатись цим припущенням і в точному рівнянні руху для $\rho_{\mathbf{k}}$ знехтувати нелінійними доданками пропорційними до добутку $\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$, а також знехтувати флюктуацією величини $(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2$, то ми отримаємо вираз, що збігається з рівнянням руху для гармонічного осцилятора:

$$
\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2\rho_{\mathbf{k}} = 0,
$$

де частота

$$
\omega_k = \sqrt{k^2\frac{T}{m} + \frac{k^2N}{mV}\nu_k}.
$$

Отже, в цьому нульовому наближенні наше рівняння описує гармонічні коливання коефіцієнтів Фур'є флюктуацій локальної густини частинок з незалежними хаотичними фазами для різних значень хвильових векторів:[2]:

$$\rho_{\mathbf{k}} \sim e^{i\omega_k t},$$

а

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = i\omega_k \rho_{\mathbf{k}}.$$

Це наближення називають наближенням випадкових (або хаотичних) фаз. Часто вживають термін RPA-наближення: від перших літер англійських слів Random Phase Approximation.

Розглянемо систему нейтральних частинок. Спрямовуємо хвильовий вектор **k** до нуля і припускаємо, що

$$\nu_0 = \int \Phi(R) d\mathbf{R}$$

не дорівнює нулеві. У цьому випадку частота

$$\omega_k = kc,$$

де

$$c = \sqrt{\frac{T}{m} + \frac{\rho\nu_0}{m}}, \qquad \rho = \frac{N}{V}.$$

Отже, частота лінійно залежить від модуля хвильового вектора **k**, тобто наш вираз для ω_k описує звукові коливання у системі. Причому величина c є швидкістю звуку.

Цікаво порівняти вираз для c, який ми отримали з динамічних рівнянь руху, з тим, що дає термодинаміка. За означенням в термодинаміці квадрат швидкості звуку

$$c^2 = \frac{1}{m}\frac{dP}{d\rho},$$

---

[2]Автор вважає, що усі задачі у головному наближенні, або задачі, які мають точний розв'язок можна звести до лінійного гармонічного осцилятора та квадратного рівняння. Проблема лише у вгадуванні або вдалому виборі шляху до цього. Саме цим мистецтвом й займаються фізики-теоретики.

А взагалі і життя на Землі також підкорене ритмам. Є різні типи ритмів, які змінюють активність усього живого. Так званий циркадіанний ритм є причиною нашого дискомфорту при перелеті з одного континенту на інший (ми приходимо до себе лише десь за десять днів), але саме йому людина завдячує нормальному станові в умовах арктичного дня або арктичної ночі. Цирканульні ритми програмують зимову сплячку тварин та сезонні міґрації птахів. Є, наприклад, півторагодинний ритм, який впливає на продуктивність нашої уяви та фантазії...

де тиск $P = -(\partial F/\partial V)_T$. Запишемо рівняння стану для нашої системи, тобто залежність $P = P(T,V)$ за допомогою так званого віріального розкладу відомого з курсу молекулярної фізики:

$$P = \frac{N}{V}T\left\{1 + \frac{N}{2V}\int(1 - e^{-\Phi(R)/T})d\mathbf{R} + \dots\right\}$$

крапками позначено доданки пропорційні до ρ^2 та вищих степенів густини.

Тепер

$$\frac{dP}{d\rho} = T\left\{1 + \rho\int(1 - e^{-\Phi(R)/T})d\mathbf{R}\right\}$$

і отже,

$$c^2 = \frac{T}{m} + \rho\frac{T}{m}\int(1 - e^{-\Phi(R)/T})d\mathbf{R}.$$

Якщо вважати потенціальну енергію $\Phi(R)$ малою величиною $\Phi(R)/T << 1$, то розклад експоненти в ряд дає

$$c^2 \simeq \frac{T}{m} + \rho\frac{T}{m}\int\frac{\Phi(R)}{T}d\mathbf{R}$$

або

$$c^2 \simeq \frac{T}{m} + \rho\frac{\nu_0}{m}.$$

Отже, ми отримали вираз, що збігається зі знайденими вище з рівнянь руху. Це є ознакою самоузгодженості нашої теорії.

Розглянемо тепер систему заряджених частинок — плазму. У §3 ми знайшли коефіцієнт $\nu_k = 4\pi e^2/k^2$, e — заряд частинки. Для частоти знаходимо

$$\omega_k = \sqrt{k^2\frac{T}{m} + \frac{4\pi e^2 N}{mV}}.$$

При $k \to 0$ знаходимо частоту коливань флюктуацій густини

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{mV}}.$$

Ця величина відома в теорії плазми як “частота плазмових коливань"або ленґмюрівська частота[3].

[3] *Ірвінґ Ленґмюр* (1881–1957) — американський фізик і хімік, який в 1929

§ 7. Структурний фактор

Як ми бачили у §3, потенціальна енергія системи частинок Φ є квадратичною формою щодо величин $\rho_{\mathbf{k}}$. Це означає, що середнє значення $\langle\Phi\rangle$ залежить від середньоквадратичної флюктуації $\langle|\rho_{\mathbf{q}}|^2\rangle$. Ця величина має назву структурного фактора

$$S_q = \langle|\rho_{\mathbf{q}}|^2\rangle$$

і відіграє важливу роль у теорії систем взаємодіючих частинок.

Структурний фактор можна вимірювати у дослідах з розсіяння випромінювання. Нехай, наприклад, на досліджувану систему частинок падає пучок рентґенівських променів з хвильовим вектором $\mathbf{k}$ ($k = 2\pi/\lambda$, λ — довжина хвилі). Амплітуда падаючої хвилі в точці, де знаходиться j-та частинка має множник $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}$, а амплітуда хвилі, що розсіялась — множник $e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}_j}$, $\mathbf{k}'$ — хвильовий вектор після розсіяння. Зосередьмо увагу на пружному розсіянні, коли $k' = k$, тобто довжина хвилі не змінюється. Отже, у точку спостереження хвиля потрапляє з амплітудою, домноженою на фактор $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}$, де $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, $\mathbf{q} \neq 0$, який враховує додаткову різницю фаз. Повна амплітуда дорівнює сумі за усіма частинками. Якщо взяти квадрат її модуля, то отримаємо інтенсивність розсіяної хвилі

$$I \sim |\sum_{j=1}^{N} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}|^2.$$

Отже, ми бачимо, що інтенсивність I пропорційна до $|\rho_{\mathbf{q}}|^2$. Якщо цей вираз усереднити за усіма можливими конфіґураціями, то

$$I = I^0 S_q,$$

де I^0 — деякий множник пропорційності.

Для того, щоб з'ясувати його зміст, обчислимо структурний фактор для невзаємодіючих частинок. Маємо:

$$S_q = \langle|\rho_{\mathbf{q}}|^2\rangle = \frac{1}{V^N}\int d\mathbf{r}_1 \ \ldots \int d\mathbf{r}_N |\rho_{\mathbf{q}}|^2$$

році перший увів поняття плазми і плазмових коливань, лауреат Нобелівської премії з хімії 1932 року за відкриття та дослідження в хімії поверхневих явищ.

$$
\begin{aligned}
&= \frac{1}{NV^N}\int d\mathbf{r}_1 \;\ldots\; \int d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \\
&= \frac{1}{NV^N}\int d\mathbf{r}_1 \;\ldots\; \int d\mathbf{r}_N \left\{ \sum_{j=1}^{N} 1 + \sum_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{N}\sum_{j=1}^{N} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \right\} \\
&= \frac{1}{NV^N}\left\{ N\cdot V^N + N(N-1)V^{N-2}\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \right\} \\
&= 1+\frac{N-1}{V^2}(V\delta_{\mathbf{q},0})^2 = 1.
\end{aligned}
$$

Остання рівність випливає з того, що $\mathbf{q}\neq 0$.

Отже, для ідеального газу $S_q = 1$ і інтенсивність розсіяння $I = I^0$. Тобто множник I^0 є інтенсивністю розсіяння випромінювання на системі невзаємодіючих частинок. Структурний фактор S_q експериментально визначаємо як відношення інтенсивності розсіяння випромінювання на системі частинок до інтенсивності розсіяння на такій же системі, але невзаємодіючих частинок.

Довжина хвильового вектора розсіяння

$$
\begin{aligned}
q &= |\mathbf{k}^{'} - \mathbf{k}| = \sqrt{k'^2 - 2\mathbf{k}'\mathbf{k} + k^2} = k\sqrt{2(1-\cos\theta)} \\
&= 2k\sin\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2},
\end{aligned}
$$

де кут розсіяння $\theta = \widehat{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$. Отже, при заданій довжині хвилі λ, змінюючи кут розсіяння θ і підраховуючи число розсіяних квантів вимірюємо структурний фактор S_q. Для прикладу на рис. 2 наводимо структурний фактор рідкого Ar виміряного в [6] методом нейтронної дифракції. На рис. 3 зображено структурний фактор рідкого ^{4}He, виміряний в [7].

Перейдемо тепер до обчислення структурного фактора з використанням розв'язку рівняння для величини $\rho_{\mathbf{q}}$ у гармонічному наближенні. Отже, оскільки

$$
\dot{\rho}_{\mathbf{q}} = i\omega_q\rho_{\mathbf{q}},
$$

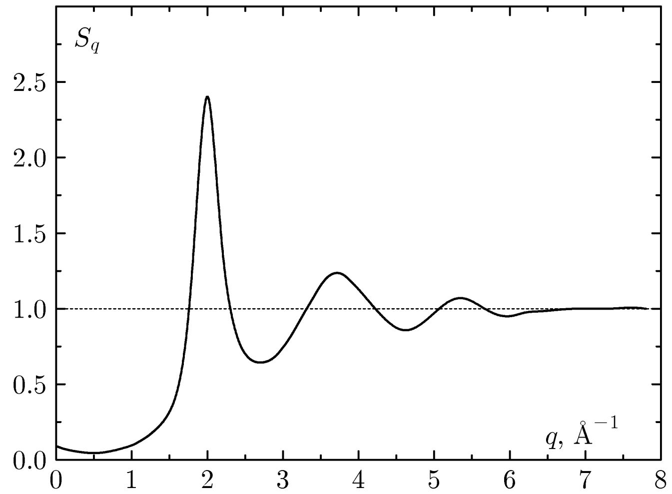

Рис. 2. Структурний фактор рідкого Ar. Виміри виконані методом нейтронної дифракції при температурі $T = 84.0$ K та густині $\rho = 0.0213$ Å^{-3} [6].

то

$$|\dot{\rho}_{\mathbf{q}}|^2 = \omega_q^2 |\rho_{\mathbf{q}}|^2.$$

З іншого боку

$$\dot{\rho}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}(-i\mathbf{q}\mathbf{v}_j)$$

і тому

$$\begin{aligned} |\dot{\rho}_{\mathbf{q}}|^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (\mathbf{q}\mathbf{v}_i)(\mathbf{q}\mathbf{v}_j) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} (\mathbf{q}\mathbf{v}_j)^2 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} (\mathbf{q}\mathbf{v}_i)(\mathbf{q}\mathbf{v}_j). \end{aligned}$$

Усереднимо цей вираз за швидкостями та конфіґураціями. З

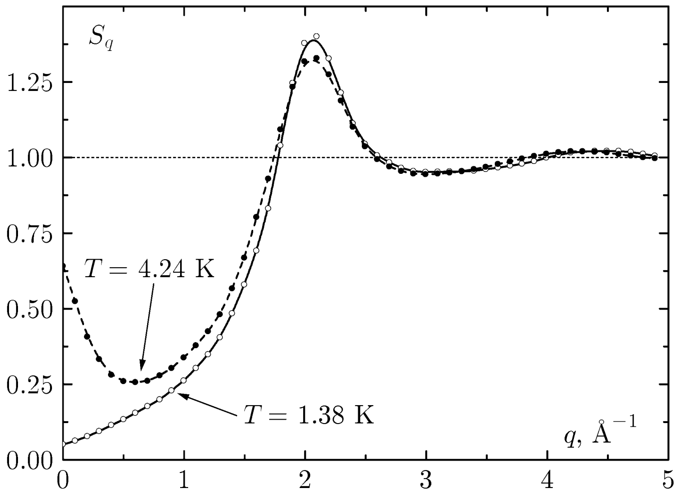

Рис. 3. Структурний фактор рідкого ^{4}He. Виміри виконані в [7] методом нейтронної дифракції. Для ілюстрації взято результати при двох температурах: $T = 1.38$ K та $T = 4.24$ K. Рідкий ^{4}He, на відміну від рідкого Ar, є квантовою рідиною, однак зв'язок між інтенсивністю розсіяння частинок і структурним фактором, який наведено у тексті, зрозуміло, є однаковий для класичних і квантових рідин.

урахуванням того, що при $i \neq j$ величина $\langle(\mathbf{qv}_i)(\mathbf{qv}_j)\rangle = \langle(\mathbf{qv}_i)\rangle\langle(\mathbf{qv}_j)\rangle = 0$, оскільки $\langle\mathbf{v}_j\rangle = 0$, а також, як було вже показано, що $\langle(\mathbf{qv}_j)^2\rangle = q^2T/m$,

$$\omega_q^2 S_q = q^2\frac{T}{m},$$

знаходимо структурний фактор

$$S_q = \frac{q^2T}{m\omega_q^2}.$$

Якщо скористатись виразом для квадрата частоти, який ми знайшли в гармонічному наближенні, то

$$S_q = \frac{q^2 T}{m} \bigg/ \left[\frac{q^2 T}{m} + q^2 \frac{N}{V} \frac{\nu_q}{m} \right]$$

або остаточно

$$S_q = \frac{1}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_q}$$

— структурний фактор у наближенні хаотичних фаз.

Дослідимо довгохвильову межу ($q \to 0$) структурного фактора. Оскільки при $q \to 0$ частота $\omega_q = qc$, то

$$S_0 = \lim_{q \to 0} S_q = \frac{T}{mc^2}.$$

Швидкість звуку c визначається ізотермічною стисливістю $\varkappa_T$. За означенням

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\rho \left(\frac{\partial (1/\rho)}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \bigg/ \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho m c^2},$$

і таким чином

$$S_0 = \rho T \varkappa_T.$$

Хоча ми отримали це співвідношення з наближених формул, однак воно є точним і відіграє виняткову роль у теорії рідкого стану. Доводять його у статистичній механіці [8]: середньоквадратичну флюктуацію, яку представляє величина S_0, розраховують термодинамічним методом і показують, що з множником $1/\rho T$ вона дорівнює $\varkappa_T$. Це рівняння дає змогу довизначати структурний фактор в області $q \to 0$, оскільки вимірювання S_q у цій області дають великі похибки: неможливо відрізнити частинки, що розсіялись вперед ($q = 0$, $\theta = 0$) від тих, які проходять через мішень без розсіяння.

§ 8. Середня потенціальна енергія і термодинамічні функції

Середнє значення енергії

$$E = \langle H \rangle = 3TN/2 + \langle \Phi \rangle,$$

де середня потенціальна енергія

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q(S_q-1),$$

$$S_q = \langle\rho_{\mathbf{q}}\rho_{-\mathbf{q}}\rangle.$$

Якщо у цей вираз підставити знайдений у попередньому параграфі структурний фактор, то

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q\left(\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}-1\right),$$

або

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \frac{T}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\left(\beta\frac{N}{V}\nu_q\right)^2}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q},$$

Тепер маємо змогу з виразу $E = \partial(\beta F)/\partial\beta$ знайти вільну енергію F:

$$\beta F = \int E d\beta + C,$$

де величина $C = C(N,V)$ не залежить від оберненої температури β. Отже маємо:

$$\beta F = \frac{3}{2}N\ln\beta + C + \int_0^\beta \langle\Phi\rangle d\beta.$$

При $\beta \to 0$, інтеґральний член у правій частині цього рівняння дорівнює нулеві, а в лівій частині ми повинні отримати вільну енергію ідеального газу F_{id}, оскільки міжчастинкова взаємодія при таких високих температурах не відіграватиме ніякої ролі:

$$F_{id} = \frac{3}{2\beta}N\ln\beta + \frac{C}{\beta}.$$

Тепер

$$\beta(F - F_{id}) = \int_0^\beta \langle\Phi\rangle d\beta$$

і у RPA-наближенні

$$\begin{aligned}\beta(F-F_{id}) &= \frac{N(N-1)}{2V}\beta\nu_0+\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q\int_0^\beta\left(\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}-1\right)d\beta \\ &= \frac{N(N-1)}{2V}\beta\nu_0+\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left[\ln\left(1+\beta\frac{N}{V}\nu_q\right)-\beta\frac{N}{V}\nu_q\right].\end{aligned}$$

З рівняння стану для ідеального газу $P=N/\beta V$ та з виразу $P=-(\partial F/\partial V)_T$ можна знайти залежність сталої C від N та V:

$$C=-N\ln\left(V/N\mathrm{const}\right).$$

До складу const входять тільки фундаментальні константи, які можна знайти лише методами статистичної механіки [8–10]:

$$F_{id}=NT\ln\left(\beta^{3/2}N\mathrm{const}/V\right)=NT\ln\left(N\lambda^3/eV\right),$$

де $e=2.718\ldots$ — основа натуральних логарифмів, а $\lambda=(2\pi\hbar^2\beta/m)^{1/2}$ — довжина теплової хвилі де Бройля.

Остаточно вільна енергія в наближенні хаотичних фаз

$$F=F_{id}+\frac{N(N-1)}{2V}\nu_0+\frac{1}{2\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left[\ln\left(1+\beta\frac{N}{V}\nu_q\right)-\beta\frac{N}{V}\nu_q\right].$$

Диференціюванням цього виразу за об'ємом V можна знайти рівняння стану. Однак слід пам'ятати важливу обставину: перед диференціюванням за V потрібно перейти від підсумовування за хвильовим вектором $\mathbf{q}$ до інтеґрування, $\sum_{\mathbf{q}}\to V\int d\mathbf{q}/(2\pi)^3$, $V\to\infty$. Отже

$$F=F_{id}+\frac{N^2}{2V}\nu_0+\frac{V}{2\beta}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\ln\left(1+\beta\frac{N}{V}\nu_q\right)-\frac{N}{2}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\nu_q$$

і рівняння стану

$$\begin{aligned}P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=P_{id}+\frac{\rho^2\nu_0}{2}-\frac{1}{2\beta}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\ln(1+\beta\rho\nu_q) \\ &+ \frac{1}{2}\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\rho\nu_q}{1+\beta\rho\nu_q},\end{aligned}$$

де $P_{id} = \rho T$ — тиск ідеального газу, $\rho = N/V$. Диференціюємо цей вираз за густиною ρ і знаходимо квадрат швидкості звуку c:

$$mc^2 = T + \rho\nu_0 - \frac{T}{2N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left(\frac{\beta\rho\nu_q}{1+\beta\rho\nu_q}\right)^2.$$

У це рівняння можна замість функції ν_q підставити її вираз через структурний фактор S_q:

$$mc^2 = T + \rho\nu_0 - \frac{T}{2N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}(S_q - 1)^2.$$

Це саме можна зробити й у виразі для середнього значення потенціальної енергії

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N}{2}\rho\nu_0 - \frac{T}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{(S_q-1)^2}{S_q}.$$

Якщо з цього рівняння вилучити за допомогою попереднього величину ν_0 і додати середню кінетичну енергію $3NT/2$, то отримаємо внутрішню енергію системи

$$\frac{E}{N} = T + \frac{mc^2}{2} - \frac{T}{4N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}(S_q - 1)^2\left(\frac{2}{S_q} - 1\right).$$

Ми отримали важливий результат: встановлено зв'язок між величинами, що вимірюються. Таким чином, результати розрахунку вже не залежатимуть від параметрів потенціалу, а лише від характеру наших наближень.

§ 9. Плазма

Розглянемо в цілому електронейтральну сукупність заряджених частинок (плазму). Для спрощення вважаємо, що N частинок, кожна з яких несе заряд e, рухаються в полі компенсуючого заряду рівномірно розподіленого з густиною $(-eN/V)$ у просторі об'ємом V. Це так звана модель желе. Таку систему часто називають також електронним газом у компенсуючому полі ($e < 0$). Її повна потенціальна енергія

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{1}{2}\left(-e\frac{N}{V}\right)^2 \int\int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{e^2N}{V}\sum_{j=1}^{N}\int \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} \\ &+ \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q(\rho_{\mathbf{q}}\rho_{-\mathbf{q}}-1),\end{aligned}$$

де $\nu_q = 4\pi e^2/q^2$ — коефіцієнт Фур'є кулонівської енергії відштовхування двох частинок. Тут перший доданок представляє енергію відштовхувальної кулонівської взаємодії рівномірно розподіленого компенсуючого заряду (фону). Другий доданок — це енергія притягання між частинками (електронами) і зарядом фону. Третій та четвертий доданки описують енергію кулонівського міжелектронного відштовхування. Інтеґрування за $\mathbf{r}$ та $\mathbf{r}'$ відбувається по всьому об'єму V.

У першому доданку робимо заміну змінних інтеґрування: замість $\mathbf{r}$ вводимо $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Внаслідок того, що перетворення лінійне, якобіан переходу дорівнює одиниці. Тепер інтеґрал за $\mathbf{r}'$ береться і дає об'єм V. Аналогічно у другому доданку замість $\mathbf{r}$ беремо $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ і підсумовування за j дає N. Отже, з урахуванням того, що $\nu_{q=0} = \int e^2 d\mathbf{R}/R$ перші три доданки у виразі для Φ дають:

$$\frac{e^2N^2}{2V}\int\frac{d\mathbf{R}}{R} - \frac{e^2N^2}{V}\int\frac{d\mathbf{R}}{R} + \frac{N(N-1)}{2V}\int\frac{e^2}{R}d\mathbf{R} = -\frac{N}{2V}\int\frac{e^2}{R}d\mathbf{R}.$$

Ця величина у термодинамічному граничному переході $N \to \infty$, $V \to \infty$ зникає порівняно з внеском від останнього доданка у Φ, який є $\sim N$ (пригадаймо, що при такому переході $\sum_{\mathbf{q}} \to V\int d\mathbf{q}/(2\pi)^3$).

Таким чином, остаточно потенціальна енергія електронного газу в компенсуючому полі

$$\Phi = \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q(\rho_{\mathbf{q}}\rho_{-\mathbf{q}}-1).$$

Знайдемо тепер середнє значення $\langle\Phi\rangle$ використовуючи структурний фактор в RPA-наближенні:

$$\langle\Phi\rangle = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q(S_q - 1) = -\frac{T}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\left(\beta N 4\pi e^2/q^2 V\right)^2}{1+\beta N 4\pi e^2/V q^2}.$$

Уведемо позначення для так званого оберненого радіуса Дебая

$$\varkappa_D = \left(\frac{N}{V}\frac{4\pi e^2}{T}\right)^{1/2},$$

радіус Дебая $r_D = 1/\varkappa_D$. Перейдемо від підсумовування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування і виконаємо інтеґрування за кутами:

$$\begin{aligned}\langle\Phi\rangle &= -\frac{T}{2}\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi\int\limits_0^\infty q^2 dq \frac{\left(\varkappa_D^2/q^2\right)^2}{1+\varkappa_D^2/q^2} \\ &= -\frac{T}{4\pi^2}V\varkappa_D^3\int\limits_0^\infty \frac{dx}{x^2+1} = -\frac{TV\varkappa_D^3}{4\pi^2}\operatorname{arctg}x\Big|_0^\infty = -\frac{TV\varkappa_D^3}{4\pi^2}\frac{\pi}{2}.\end{aligned}$$

Отже, остаточно знаходимо

$$\langle\Phi\rangle = -\frac{TV\varkappa_D^3}{8\pi}.$$

Для того, щоб отримати повну енергію E додамо до $\langle\Phi\rangle$ середнє значення кінетичної енергії:

$$E = \frac{3}{2}TN - \frac{TV\varkappa_D^3}{8\pi}$$

або

$$E = \frac{3}{2}TN - |e|^3\sqrt{\frac{\pi N}{TV}}N.$$

Використаємо знайдений вираз для розрахунку вільної енергії. Маємо

$$E = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F),$$

звідки

$$\beta F = \int E d\beta + \text{const}.$$

Ураховуючи, що при $e = 0$ ми повинні отримати вільну енергію ідеального газу, для $\Delta F = F - F_{id}$ знаходимо

$$\beta \Delta F = -|e|^3 \sqrt{\frac{\pi N}{V}} N \int \beta^{1/2} d\beta + \text{const}',$$

або

$$\beta \Delta F = -|e|^3 \sqrt{\frac{\pi N}{V}} N \frac{2}{3} \beta^{3/2} + \text{const}'.$$

Сталу інтеґрування визначаємо з умови, що при $\beta \to 0$ ($T \to \infty$) вільна енергія $F \to F_{id}$ і знаходимо $\text{const}' = 0$. Отже,

$$\beta F = \beta F_{id} - \frac{2}{3} |e|^3 \sqrt{\frac{\pi N}{V}} N \beta^{3/2}.$$

Остаточно:

$$F = F_{id} - \frac{2}{3} |e|^3 \sqrt{\frac{\pi N}{TV}} N.$$

Знайдемо рівняння стану. За означенням

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

Звідси

$$P = P_{id} - \frac{|e|^3}{3} \frac{N}{V} \sqrt{\frac{\pi N}{TV}}$$

або

$$P = \frac{N}{V} T - \frac{|e|^3}{3} \left(\frac{N}{V}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi}{T}}.$$

Знайдені вирази збігаються з результатами теорії Дебая і Гюккеля для сильних електролітів, які вони знайшли ще 1923 року[4]. Пізніше ми детальніше дослідимо цю систему.

[4]*Дебай Петер Йозеф Вільгельм* (1884–1966), фізик і хімік. Лауреат Нобелівської премії з хімії 1936 року за дослідження дипольних моментів та внесок у вивчення структур молекул.

Гюккель Еріх Арман Артур (1896–1980) — основні роботи з теорії електролітів та квантової хімії, зокрема з квантової теорії ароматичних сполук.

§ 10. Модель з фазовим переходом

Мета цього параграфа дослідити на прикладі простої моделі фазовий перехід, використовуючи знайдений структурний фактор S_q. Принциповим у такому дослідженні є характер міжчастинкової взамодії.

Взаємодія між нейтральними частинками (атоми, молекули) характеризується сильним відштовхуванням на малих відстанях R, оскільки вони мають певні розміри, і так званим ван-дерваальсівським притяганням пропорційним до $1/R^6$ на великих відстанях. Типова залежність енергії міжатомної взаємодії $\Phi(R)$ від відстані R схематично зображена на рис. 4. Сили притягання відповідають за те, що система частинок може скраплюватись у рідину, а при пониженні температури переходити у твердий стан. Сили відштовхування не дозволяють частинкам колапсувати.

Переходи з газоподібного стану у рідкий, а далі у твердий стан є прикладом фазових переходів. З погляду математики точка фазового переходу є точкою неаналітичності термодинамічних функцій. Наприклад, якщо енергія E як функція температури виявляє неаналітичність при $T = T_c$, то при цій температурі відбувається фазовий перехід.

Оскільки за фазовий перехід відповідальною є притягувальна частина потенціальної енергії й нас цікавить саме математичний механізм його виникнення, візьмімо $\Phi(R)$ у спрощеному вигляді:

$$\Phi(R) = -\Phi_0 \frac{e^{-R/a}}{R/a},$$

де Φ_0, a — параметри потенціалу, що мають відповідно розмірність енергії та довжини.

Коефіцієнт Фур'є цієї функції ми знайшли у §3:

$$\nu_q = -\Phi_0 a \frac{4\pi}{q^2 + (1/a)^2} = -\frac{4\pi a^3 \Phi_0}{1 + (qa)^2}.$$

Повна енергія системи

$$E = \frac{3}{2} TN + \langle \Phi \rangle,$$

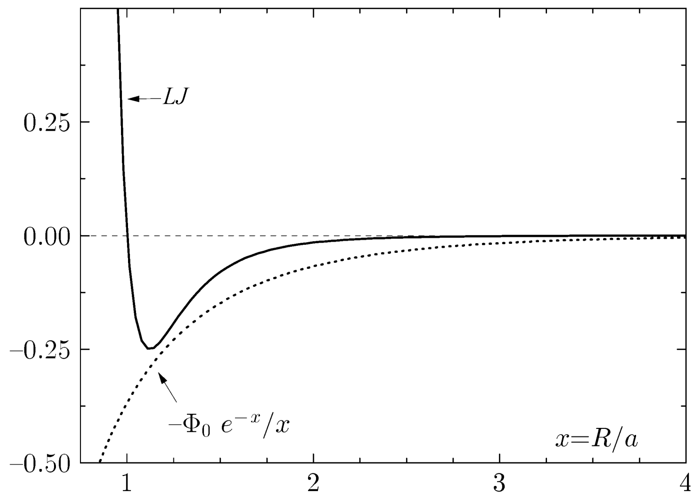

Рис. 4. Модель потенціальної енергії міжатомної взаємодії — пунктирна крива, $\Phi_0 = 1$; суцільна крива — потенціал Леннарда-Джонса, $\Phi_{LJ} = \Phi/4\varepsilon$.

де середнє значення потенціальної енергії, як було показано у §8,

$$\begin{aligned}
\langle \Phi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \frac{T}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\left(\beta\frac{N}{V}\nu_q\right)^2}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q} \\
&= -\frac{N(N-1)}{2V}4\pi a^3\Phi_0 - \frac{T}{2}\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi \\
&\times \int\limits_0^\infty q^2 dq \frac{\left(\beta\frac{N}{V}4\pi a^3\Phi_0/\left[1+(qa)^2\right]\right)^2}{1-\beta\frac{N}{V}4\pi a^3\Phi_0/\left[1+(qa)^2\right]}.
\end{aligned}$$

Уведемо позначення

$$\frac{N}{V}4\pi a^3\Phi_0 = T_c.$$

Тепер

$$
\begin{aligned}
\langle\Phi\rangle &= -\frac{(N-1)}{2}T_c - \frac{T}{2}\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \\
&\times \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{[1+(qa)^2]\left[1+(qa)^2-\frac{T_c}{T}\right]}.
\end{aligned}
$$

Заміна змінних інтеґрування

$$
qa = x, \qquad q = \frac{1}{a}x, \qquad dq = \frac{dx}{a}
$$

дає

$$
\langle\Phi\rangle = -\frac{(N-1)}{2}T_c - \frac{T_c V}{4\pi^2 a^3}\frac{T_c}{T}I,
$$

де

$$
I = \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{(1+x^2)(1+x^2-T_c/T)}.
$$

Перейдемо до обчислення цього інтеґрала:

$$
\begin{aligned}
I &= \int_0^\infty \frac{(x^2+1-1)dx}{(x^2+1)(x^2+1-T_c/T)} \\
&= \int_0^\infty \left\{\frac{1}{x^2+1-T_c/T} - \frac{1}{(x^2+1)(x^2+1-T_c/T)}\right\} dx \\
&= \int_0^\infty \frac{dx}{x^2+1-T_c/T} + \int_0^\infty dx\left(\frac{1}{x^2+1} - \frac{1}{x^2+1-T_c/T}\right)\frac{T}{T_c} \\
&= \left(1-\frac{T}{T_c}\right)\int_0^\infty \frac{dx}{x^2+1-T_c/T} + \frac{T}{T_c}\int_0^\infty \frac{dx}{x^2+1}.
\end{aligned}
$$

Розглянемо спочатку випадок, коли

$$1 - \frac{T_c}{T} > 0, \qquad T > T_c.$$

Просте інтеґрування дає

$$\begin{aligned} I &= \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \frac{1}{\sqrt{1 - T_c/T}} \text{arctg} \left. \frac{x}{\sqrt{1 - T_c/T}} \right|_0^\infty + \frac{T}{T_c} \text{arctg} x \Big|_0^\infty \\ &= \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \frac{\pi/2}{\sqrt{1 - T_c/T}} + \frac{T}{T_c} \frac{\pi}{2}. \end{aligned}$$

Остаточно

$$I = \frac{\pi}{2} \frac{T}{T_c} \left(1 - \sqrt{1 - T_c/T}\right), \quad T > T_c.$$

Перейдемо тепер до випадку, коли

$$1 - \frac{T_c}{T} < 0, \quad T < T_c.$$

Маємо

$$I = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \int\limits_0^\infty \frac{dx}{x^2 - \varkappa^2} + \frac{T}{T_c} \frac{\pi}{2},$$

де ми ввели величину

$$\varkappa^2 = \frac{T_c}{T} - 1 > 0.$$

Далі для зручності перепозначимо змінну інтеґрування x на t, щоб не плутати її з величиною $\varkappa$, і обчислимо цей інтеґрал у сенсі головного значення без зайвих коментарів:

$$\int\limits_0^\infty \frac{dt}{t^2 - \varkappa^2} = \lim_{\varepsilon \to 0} \left\{ \int\limits_0^{\varkappa - \varepsilon} \frac{dt}{t^2 - \varkappa^2} + \int\limits_{\varkappa + \varepsilon}^\infty \frac{dt}{t^2 - \varkappa^2} \right\}$$

$$
\begin{aligned}
&= \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{-\frac{1}{2\varkappa}\ln\left|\frac{\varkappa+t}{\varkappa-t}\right|\Bigg|_0^{\varkappa-\varepsilon} - \frac{1}{2\varkappa}\ln\left|\frac{\varkappa+t}{\varkappa-t}\right|\Bigg|_{\varkappa+\varepsilon}^{\infty}\right\} \\
&= \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{-\frac{1}{2\varkappa}\ln\left|\frac{2\varkappa-\varepsilon}{\varepsilon}\right| + \frac{1}{2\varkappa}\ln\left|\frac{2\varkappa+\varepsilon}{-\varepsilon}\right|\right\} \\
&= \lim_{\varepsilon\to 0}\left\{\frac{1}{2\varkappa}\ln\left|\frac{(2\varkappa+\varepsilon)\varepsilon}{-\varepsilon(2\varkappa-\varepsilon)}\right|\right\} \\
&= \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{2\varkappa}\ln\left|\frac{2\varkappa+\varepsilon}{2\varkappa-\varepsilon}\right| = 0.
\end{aligned}
$$

Таким чином,

$$I = \frac{\pi}{2}\frac{T}{T_c}, \qquad T < T_c.$$

Отже, для середньої потенціальної енергії нашої моделі маємо:

$$\langle\Phi\rangle = -\frac{(N-1)}{2}T_c - \frac{T_cV}{8\pi a^3}\Big(1-\sqrt{1-T_c/T}\Big), \quad T \geq T_c,$$

$$\langle\Phi\rangle = -\frac{(N-1)}{2}T_c - \frac{T_cV}{8\pi a^3}, \quad T < T_c.$$

Як бачимо, величина $\langle\Phi\rangle$ як функція температури виявляє неаналітичність у точці $T = T_c$.

Знайдемо вільну енергію:

$$\beta(F-F_{id}) = \int_0^\beta \langle\Phi\rangle d\beta.$$

Для температур $T \geq T_c$, тобто для $\beta \leq \beta_c = 1/T_c$ маємо

$$\beta(F - F_{id}) = \int_0^\beta \Big\{ -\frac{(N-1)}{2} T_c - \frac{T_c V}{8\pi a^3} \Big(1 - \sqrt{1 - \beta T_c} \Big) \Big\} d\beta.$$

Звідси знаходимо, що

$$F = F_{id} - \frac{(N-1)}{2} T_c - \frac{T_c V}{8\pi a^3} - \frac{VT}{12\pi a^3} \Big(1 - \frac{T_c}{T} \Big)^{3/2} + \frac{VT}{12\pi a^3},$$
$$T \geq T_c.$$

Для температур $T < T_c$, а отже, $\beta > \beta_c$

$$\begin{aligned} \beta(F - F_{id}) &= \int_0^{\beta_c} \langle \Phi \rangle d\beta + \int_{\beta_c}^{\beta} \langle \Phi \rangle d\beta \\ &= \int_0^{\beta_c} \Big\{ -\frac{(N-1)}{2} T_c - \frac{T_c V}{8\pi a^3} \Big(1 - \sqrt{1 - \beta T_c} \Big) \Big\} d\beta \\ &+ \int_{\beta_c}^{\beta} \Big\{ -\frac{(N-1)}{2} T_c - \frac{T_c V}{8\pi a^3} \Big\} d\beta \end{aligned}$$

або, інтеґруючи, знаходимо

$$F = F_{id} - \frac{(N-1)}{2} T_c - \frac{T_c V}{8\pi a^3} + \frac{VT}{12\pi a^3},$$
$$T < T_c.$$

Вільна енергія є неперервною функцією і також виявляє неаналітичність в точці $T = T_c$.

Знайдемо тепер рівняння стану $P = -(\partial F / \partial V)_T$, $N \to \infty$:

$$P = \frac{T}{v} - \frac{T v_c}{2v^2} - \frac{T}{12\pi a^3}, \quad v < v_c,$$

$$P = \frac{T}{v} - \frac{T v_c}{2v^2} - \frac{T}{12\pi a^3} + \frac{T}{12\pi a^3} \Big(1 - \frac{v_c}{v} \Big)^{3/2} + \frac{T}{8\pi a^3} \frac{v_c}{v} \Big(1 - \frac{v_c}{v} \Big)^{1/2},$$
$$v \geq v_c,$$

де

$$v = \frac{V}{N}, \quad v_c = \frac{4\pi a^3 \Phi_0}{T}.$$

Для достатньо малих значень об'єму v тиск може стати від'ємним. Справді, $P < 0$, якщо $v < v_0$, де v_0 задовольняє умову $P = 0$:

$$\frac{1}{v_0} - \frac{v_c}{2v_0^2} - \frac{1}{12\pi a^3} = 0,$$

$$v_0 = 6\pi a^3 \Big(1 - \sqrt{1 - 2\Phi_0/3T}\Big),$$

перед радикалом вибираємо знак мінус, тому що наше рівняння має сенс лише для $v < v_c$. Крім того, повинна виконуватись умова $T > 2\Phi_0/3$. Цей "недолік"від'ємного тиску є особливістю нашої моделі: система може колапсувати, тобто самовільно стискатись внаслідок точкових розмірів частинок, що притягуються. Зауважимо, що під час аналізу цих рівнянь є небезпека захопитись ефектами, які породжені самим наближенням RPA.

Обчислимо тепер ентропію для нашої моделі $S = -(\partial F/\partial T)_V$:

$$S = S_{id} - \frac{V}{12\pi a^3}, \quad T < T_c.$$

$$\begin{aligned} S &= S_{id} - \frac{V}{12\pi a^3} + \frac{V}{12\pi a^3}\Big(1 - \frac{T_c}{T}\Big)^{3/2} \\ &+ \frac{VT_c}{8\pi a^3 T}\Big(1 - \frac{T_c}{T}\Big)^{1/2}, \qquad T \geq T_c, \end{aligned}$$

де ентропія ідеального газу

$$S_{id} = N \ln\left(\frac{V}{Ne^{1/2}\lambda^3}\right).$$

Ентропія є неперервною функцією температури при $T = T_c$.

Нарешті, обчислимо теплоємність

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V.$$

Використаємо знайдений вираз для $\langle\Phi\rangle$, додамо середнє значення кінетичної енергії й отримаємо середню енергію E. Після цього візьмемо похідну за T від E або від ентропії S, або другу похідну від F:

$$\frac{C_V}{N} = \frac{3}{2} + \frac{V}{16\pi N a^3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{1 - T_c/T}}, \quad T > T_c,$$

$$\frac{C_V}{N} = \frac{3}{2}, \quad T < T_c.$$

Теплоємність також є неаналітичною функцією температури і виявляє сингулярність в точці $T = T_c$. Хід термодинамічних функцій в околі точки фазового переходу прийнято описувати степеневими законами за допомогою так званих критичних показників або критичних індексів[5].

Зокрема для теплоємності:

$$C_V \sim \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{-\alpha}, \qquad T \to T_c,$$

де α називають критичним показником для теплоємності. У нашому випадку $\alpha = 1/2$.

На рис. 5 зображена залежність теплоємності від температури. За класифікацією П. Еренфеста[6], маємо приклад фазового переходу 2-го роду: коли розриву при $T = T_c$ зазнає друга похідна за температурою від вільної енергії F.

На завершення наведемо ще дві, може несподівані, моделі, які ілюструють механізм фазового переходу. Прикладом неаналітичності може служити маятниковий рух кульки з дитячого більярду

[5]Для розрахунку цих величин були розвинуті потужні математичні методи, в основі яких є метод ренормалізаційної групи, що був запозичений з квантової теорії поля. При цьому ефективним виявився спосіб американського фізика К. Вільсона обчислення критичних показників за допомогою теорії збурень за малим параметром, що є відхиленням розмірності простору D від чотирьох, $\varepsilon = 4 - D$ — так званий ε-розклад (Нобелівська премія 1982 року).

[6]*П. Еренфест* (1880–1933) — відомий фізик-теоретик, який зробив внесок у різні ділянки фізики. Він був ученим швидше з критичним, ніж прагматичним складом мислення, що позначилось як на його наукових працях, так і на особистому трагічному житті. П. Еренфест звертався до багатьох університетів різних країн і також до Львівського університету, щоб зайняти посаду професора теоретичної фізики.

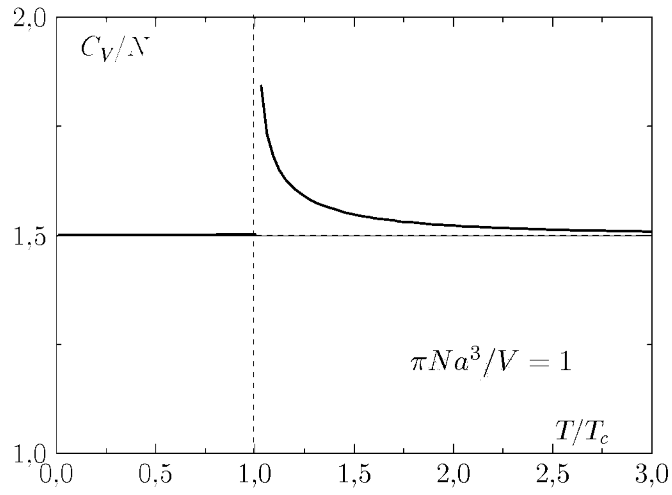

Рис. 5. Теплоємність модельної системи з фазовим переходом.

по дещо увігнутій поверхні стола. Якщо привести кульку в рух невеликим зусиллям, то маємо звичайні коливання. При збільшенні величини прикладеної сили також будемо мати коливний рух з усе більшою амплітудою. Однак, якщо сила перевищує деяке порогове значення (точка неаналітичності), то амплітуда зростає настільки, що кулька просто падає зі столу, тобто відбувається різка якісна зміна характеру руху кульки і отже, маємо фазовий перехід.

Цікавий, на наш погляд, приклад своєрідної неаналітичності є у притчі відомого шотландського філософа, історика, економіста Девіда Г'юма (1711–1776) про гуску та селянина. "Щодня гуска чує ходу селянина, який приходить її годувати. З цього вона виводить такий закон: "Звуки кроків селянина означають близьку годівлю". Та на лихо, одного ранку селянин приходить, щоб скрутити їй шию. Ось і приклад того, як небезпечно виводити загальний закон на підставі окремих спостережень". (Жаклін Рюс. Поступ сучасних ідей. Київ: Основи, 1998. Переклад з французької Віктора Шовкуна).

§ 11. Парна функція розподілу

У структурному факторі

$$S_q = \langle \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \rangle$$

розпишемо усереднення явним чином:

$$\begin{aligned}
S_q &= \langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle = \frac{1}{N} N \\
&+ \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \int d\mathbf{r}_1 \ldots \int d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\
&= 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \frac{1}{V^2} F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)},
\end{aligned}$$

$$F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V^2 \int' d\mathbf{r}_1 \ldots \int' d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N),$$

тут штрихи означають, що інтеґрування за i-ою та j-ою координатами відсутнє.

Функцію $F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ називають парною функцією розподілу або бінарною функцією. Вона визначає густину ймовірності взаємного розташування i-тої та j-тої частинок при довільних розміщеннях усіх інших $(N-2)$ частинок, причому

$$\frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 1.$$

Ця умова випливає з умови нормування для функції P_N. Як і повна N-частинкова функція розподілу P_N, величина $F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ у просторово однорідній системі не залежить від трансляції у просторі на довільний вектор $\mathbf{a}$:

$$F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = F_2(\mathbf{r}_i + \mathbf{a}, \mathbf{r}_j + \mathbf{a}).$$

Це означає, що $F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ у такій системі залежить лише від різниці координат $\mathbf{r}_i$ та $\mathbf{r}_j$, а фактично від відстані між частинками, якщо взаємодія між ними не залежить від орієнтації:

$$F_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = F_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = F_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Таким чином структурний фактор

$$S_q = 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{r}_j \; F_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}.$$

Перейдемо до нових змінних $\mathbf{r}$ та $\mathbf{R}$,

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r},$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r} + \mathbf{R}$$

з якобіаном переходу, що дорівнює одиниці:

$$S_q = 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{R} \; F_2(R) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}.$$

Тепер ми маємо змогу проінтеґрувати за змінною $\mathbf{r}$ (інтеґрал дає об'єм V) та підсумувати за i та j (що дає $N(N-1)$) і структурний фактор

$$S_q = 1 + \frac{N-1}{V} \int F_2(R) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \; d\mathbf{R}.$$

На великих відстанях між частинками взаємодія спадає і їхнє взаємне розташування не скорельоване: функція $P(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \to 1/V^N$. Тому $F_2(R) \to 1$ при $R \to \infty$. У теорії рідин вводять також функцію

$$h(R) = F_2(R) - 1,$$

яку називають повною кореляційною функцією, $h(R) \to 0$, $R \to \infty$. У зв'язку з цим під інтеґралом зручно виділити цю одиницю:

$$S_q = 1 + \frac{N-1}{V} \int [F_2(R) - 1 + 1] e^{-i\mathbf{qR}}\, d\mathbf{R},$$

$$S_q = 1 + \frac{N-1}{V} \int (F_2(R) - 1) e^{-i\mathbf{qR}}\, d\mathbf{R} + (N-1)\delta_{\mathbf{q},0}.$$

Ми скористались тим, що

$$\int d\mathbf{R} e^{-i\mathbf{qR}} = V\delta_{\mathbf{q},0}.$$

Остаточно при $\mathbf{q} \neq 0$ знаходимо:

$$S_q = 1 + \frac{N-1}{V} \int [F_2(R) - 1] e^{-i\mathbf{qR}}\, d\mathbf{R}.$$

Зворотнє перетворення Фур'є за означенням дає:

$$F_2(R) = 1 + \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} (S_q - 1) e^{i\mathbf{qR}}.$$

Ця формула дає змогу визначити парну функцію розподілу, якщо відомі значення структурного фактора, який визначається у дослідах з розсіяння рентґенівських променів або нейтронів.

Для фактичного розрахунку парної функції розподілу за структурним фактором у виразі для $F_2(R)$ переходимо від підсумовування за хвильовим вектором $\mathbf{q}$ до інтеґрування, маючи на увазі термодинамічний граничний перехід $V \to \infty$, $N \to \infty$, $N/V = \rho$:

$$F_2(R) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int d\mathbf{q} (S_q - 1) e^{i\mathbf{qR}}.$$

Далі переходимо до сферичної системи координат у просторі $\mathbf{q}$, спрямовуємо вісь z уздовж вектора $\mathbf{R}$, інтеґруємо за кутами, так як це було зроблено у §3 і остаточно маємо

$$F_2(R) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho R} \int_0^\infty (S_q - 1) q \sin qR\, dq.$$

Так само для структурного фактора після інтеґрування за кутами отримуємо

$$S_q = 1 + \frac{\rho}{2\pi^2 q} \int\limits_0^\infty (F_2(R) - 1) R \sin qR \, dR.$$

Саме ці вирази є тими "робочими формулами", якими користуються, опрацьовуючи експериментальні значення для S_q.

Для прикладу на рис. 6 зображено графік функції $F_2(R)$ для рідкого ^{4}He. Ці результати ми взяли з [7].

Зробимо важливе зауваження. Оскільки структурний фактор експериментально визначається для обмеженої області значень хвильового вектора q, $q_{\min} < q < q_{\max}$, то перетворення Фур'є дає зайві максимуми та осциляції на залежності F_2 від R. Тому розрахунок бінарної функції за експериментальними точками структурного фактора і одержання для неї достовірних значень потребує неабияких зусиль та вміння.

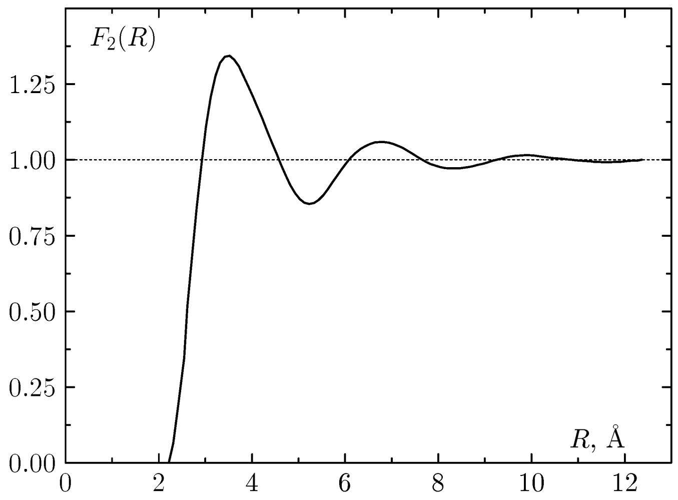

Рис. 6. Парна функція розподілу рідкого ^{4}He.

§ 12. Парна функція розподілу плазми

Знайдемо парну функцію розподілу для класичного електронного газу. Використовуючи RPA-наближення для структурного фактора,

$$S_q = \frac{1}{1+\frac{N}{V}\beta\nu_q}$$

та враховуючи, що для такої системи коефіцієнт Фур'є енергії парної взаємодії

$$\nu_q = \frac{4\pi e^2}{q^2},$$

знаходимо

$$\begin{aligned} F_2(R) &= 1+\frac{1}{N-1}\frac{V}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{qR}}\left(\frac{1}{1+\varkappa_D^2/q^2}-1\right)d\mathbf{q} \\ &= 1-\frac{\varkappa_D^2}{4\pi}\frac{1}{N-1}\sum_{\mathbf{q}\neq 0} e^{i\mathbf{qR}}\frac{4\pi}{q^2+\varkappa_D^2} = 1-\frac{\varkappa_D^2}{4\pi}\frac{V}{N-1}\frac{e^{-\varkappa_D R}}{R}. \end{aligned}$$

Тут ми використали перетворення Фур'є для потенціалу Юкави, яке знайшли раніше в §3. Отже,

$$F_2(R) = 1-\frac{4\pi e^2}{TR}\frac{N}{V}\frac{1}{4\pi}\frac{V}{N-1}e^{-\varkappa_D R}.$$

Остаточно при $N\to\infty$, $V\to\infty$, $N/V=\mathrm{const}$, нехтуючи членами $\sim 1/N$ знаходимо

$$F_2(R) = 1-\frac{e^2}{RT}e^{-\varkappa_D R}.$$

При $R\to\infty$ повна кореляційна функція $h(R)=F_2(R)-1$ прямує до нуля, як і повинно бути. Якщо би два заряди, кореляцію між якими вона описує, перебували у вакуумі, коли $\varkappa_D=0$, то зменшення $h(R)$ йшло б за кулонівським законом $\sim 1/R$. Урахування багаточастинкових ефектів приводить до екранування зарядів і як наслідок маємо замість кулонівського потенціалу екранований потенціал і швидке експоненціальне прямування $h(R)$ до нуля.

Як бачимо, для відстаней $x = \varkappa_D R < R_0$,

$$1 - \frac{e^2}{R_0 T} e^{-\varkappa_D R_0} = 0,$$

бінарна функція розподілу набуває від'ємних значень. Це нефізична область, тобто область нефізичних значень нашої функції розподілу $F_2(R)$, оскільки за означенням вона має зміст густини імовірності і $F_2(R) \geq 0$. Нефізична поведінка функції $F_2(R)$ — це результат наших наближень. Отже, наближення хаотичних фаз є коректним лише для великих значень R.

§ 13. Парна функція для моделі з фазовим переходом

Дослідимо парну функцію розподілу для системи, яка виявляє фазовий перехід. Нагадаємо, що наша модель задається такою енергією парної взаємодії:

$$\Phi(R) = -\Phi_0 \frac{e^{-R/a}}{R/a},$$

а її коефіцієнт Фур'є

$$\nu_q = -\frac{4\pi a^3 \Phi_0}{1 + (qa)^2}.$$

Тепер для парної функції розподілу маємо:

$$\begin{aligned}
F_2(R) &= 1 + \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \left(\frac{1}{1 + \frac{N}{V}\beta\nu_q} - 1 \right) \\
&= 1 + \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \left(\frac{1}{1 - T_c/T(1 + (qa)^2)} - 1 \right) \\
&= 1 + \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \frac{T_c/T}{1 + (qa)^2 - T_c/T} \\
&= 1 + \frac{1}{N-1} \frac{T_c}{T} \frac{1}{4\pi a^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \frac{4\pi}{(\varkappa/a)^2 + q^2},
\end{aligned}$$

де

$$\varkappa^2 = 1 - \frac{T_c}{T}.$$

Звідси для $T > T_c$, коли величина $\varkappa$ є дійсною, маємо перетворення Фур'є для потенціалу Юкави або екранованого кулонівського потенціалу і тому легко знаходимо

$$F_2(R) = 1 + \frac{T_c}{4\pi a^3 \rho T} \frac{e^{-\varkappa R/a}}{R/a},$$

$$\varkappa = \sqrt{1 - \frac{T_c}{T}}, \qquad \varkappa^2 > 0.$$

Отже, бінарна функція наближається до одиниці при великих відстанях головним чином за показниковим законом, тобто кореляції між частинками швидко спадають. Величину $\xi = a\varkappa^{-1}$ називають кореляційною довжиною. Якщо температура досягає критичної, $T = T_c$, $\varkappa = 0$, то кореляційна довжина $\xi \to \infty$ і ми маємо далекосяжні кореляції, які спадають з відстанню за кулонівським законом:

$$F_2(R) = 1 + \frac{1}{4\pi a^2 \rho R}.$$

Характерною ознакою точки фазового переходу є наявність далекосяжних кореляцій. Іншими словами, у точці $T = T_c$ система раптово стає сильно скорельованою, або "жорсткою", коли її віддалені області добре "відчувають" одна одну.

Обернена кореляційна довжина $1/\xi = \varkappa/a$ прямує до нуля за степеневим законом:

$$\varkappa = \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{\nu}, \qquad \nu = 1/2.$$

Показник ν, який визначає закон зменшення оберненої кореляційної довжини, називають критичним показником. Між критичними показниками існують певні співвідношення, які випливають з їх означення, загальних термодинамічних рівнянь та деяких припущень.

Відоме співвідношення між критичними показниками кореляційної довжини ν та теплоємності α:

$$C_V = \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{-\alpha},$$

$$\alpha = 2 - D\nu.$$

Якщо покласти $D = 3$ (тривимірний випадок), то отримаємо, що

$$\alpha = 2 - 3\frac{1}{2} = \frac{1}{2},$$

як у нас і було раніше.

Перейдемо тепер до випадку, коли температура T нижча, ніж температура фазового переходу T_c. Отже, $T < T_c$ і величина $\varkappa^2 < 0$, тобто $\varkappa$ є уявною, $\varkappa = i|\varkappa|$. Для знаходження парної функції $F_2(R)$ робимо потрібні обчислення:

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}\neq 0} e^{i\mathbf{qR}} \frac{4\pi}{q^2 - (|\varkappa|/a)^2} \underset{V\to\infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{qR}} \frac{4\pi}{q^2 - (|\varkappa|/a)^2} dq$$

$$= (i\ i\ \ )$$

$$= \frac{2}{\pi R}\int\limits_0^\infty \frac{q\sin qR}{q^2 - (|\varkappa|/a)^2}\ dq = \frac{\cos(|\varkappa|R/a)}{R},$$

цей інтеґрал розуміємо у сенсі головного значення за Коші.

Для перевірки обчислимо компоненту Фур'є цього виразу:

$$\int e^{-i\mathbf{qR}} \frac{\cos(|\varkappa|R/a)}{R} d\mathbf{R} = \frac{4\pi}{q}\int_0^\infty \sin qR\ \cos(|\varkappa|R/a)\ dR$$

$$= \frac{2\pi}{q}\lim_{\nu\to 0}\int_0^\infty e^{-\nu R}\left\{\sin[(q - |\varkappa|/a)R] + \sin[(q + |\varkappa|/a)R]\right\} dR$$

$$= \frac{2\pi}{q}\lim_{\nu\to 0}\mathrm{Im}\int_0^\infty e^{-\nu R}[e^{i(q-|\varkappa|/a)R} + e^{i(q+|\varkappa|/a)R}]\ dR$$

$$= \frac{2\pi}{q}\lim_{\nu\to 0}\mathrm{Im}\left[\frac{1}{\nu - i(q - |\varkappa|/a)} + \frac{1}{\nu - i(q + |\varkappa|/a)}\right]$$

$$= \frac{2\pi}{q}\lim_{\nu\to 0}\left[\frac{q - |\varkappa|/a}{\nu^2 + (q - |\varkappa|/a)^2} + \frac{q + |\varkappa|/a}{\nu^2 + (q + |\varkappa|/a)^2}\right]$$

$$= \frac{4\pi}{q^2 - (|\varkappa|/a)^2},$$

як і повинно бути.

Як бачимо, парна функція розподілу

$$F_2(R) = 1 + \frac{T_c}{4\pi a^2 \rho T} \frac{\cos(|\varkappa| R/a)}{R}$$

виявляє далекосяжний характер кореляцій і маємо степеневе з осциляціями прямування до одиниці при $R \to \infty$. Осциляції вказують на певне просторове впорядкування частинок у системі.

Виникнення неаналітичності по температурі, як у парній функції) розподілу, так і в термодинамічних функціях, які ми досліджували в §10, пов'язане з поведінкою структурного фактора S_q при $q \to 0$. Простий аналіз показує, що точка неаналітичності при $T = T_c$ виникає, коли знаменник структурного фактора S_q при $q = 0$ обертається в нуль:

$$1 + \beta_c \frac{N}{V} \nu_0 = 0, \qquad \beta_c = 1/T_c.$$

Зрозуміло, що це можливо лише коли фур'є-образ потенціалу ν_q при $q = 0$ є величиною від'ємною, $\nu_0 < 0$. Оскільки структурний фактор $S_{q=0} = \rho T \varkappa_T$, то в точці $T = T_c$ (в дійсності — це лінія $T_c = T_c(\rho)$) обернена ізотермічна стисливість $\varkappa_T^{-1}$ також обертається в нуль. Отже, мова йде про точку, в якій $(\partial P/\partial V)_T = 0$ і порушується умова термодинамічної стійкості системи (збільшення об'єму при $T = \text{const}$ повинно приводити до зменшення тиску). Наші висновки не залежать від прийнятих наближень і мають загальний характер.

ГЛАВА III

КВАНТОВІ СИСТЕМИ

§ 14. Квантові рівняння руху для флюктуацій густини

У квантовій механіці кожній фізичній величині f ставлять у відповідність оператор $\hat{f}$ причому так, що визначене спеціальним чином середнє значення цього оператора дорівнює середньому значенню фізичної величини[1] [11]. Оператори діють на хвильові функції, які визначають квантовомеханічний стан досліджуваної системи. Якщо хвильова функція задана як функція координат частинок, то оператор координати $\mathbf{r}_j$ дорівнює самій координаті, а оператор імпульсу $\hat{\mathbf{p}}_j = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_j$, тобто з точністю до множника збігається з оператором ґрадієнта $\boldsymbol{\nabla}_j$. Оператор швидкості частинки $\widehat{\dot{\mathbf{r}}}_j = \widehat{\mathbf{p}}_j/m$. Це співвідношення формально можна отримати з класичного виразу $\dot{\mathbf{r}}_j = \mathbf{p}_j/m$, якщо над величинами швидкості та імпульсу поставити символ оператора — ламану дужку. Так само формально отримуємо з класичних рівнянь руху Ньютона

$$m\ddot{\mathbf{r}}_j = -\boldsymbol{\nabla}_j\Phi,$$

$$\dot{\mathbf{p}}_j = -\boldsymbol{\nabla}_j\Phi,$$

де Φ — потенціальна енергія, квантові рівняння Гайзенберґа[2]:

$$m\widehat{\ddot{\mathbf{r}}}_j = -\boldsymbol{\nabla}_j\Phi,$$

$$\widehat{\dot{\mathbf{p}}}_j = -\boldsymbol{\nabla}_j\Phi.$$

[1] Ці та наведені нижче елементарні відомості з квантової механіки викладаються у курсі атомної фізики і їх достатньо для подальшого розуміння матеріалу.

[2] Гайзенберґ Вернер Карл (1901–1976) — німецький фізик–теоретик, 1925 року створив перший, матричний варіант квантової механіки (Нобелівська премія 1932 року).

Оператор $\widehat{\mathbf{p}}_j$ не переставляється з координатою $\mathbf{r}_j$, як це було у класичній механіці для величин $\mathbf{p}_j$ та $\mathbf{r}_j$. Наприклад, для одновимірного випадку

$$x\hat{p} - \hat{p}x = i\hbar,$$

$$\hat{p} = -i\hbar\frac{d}{dx}.$$

Наша мета, як і у класичному випадку, — знайти рівняння руху для флюктуації густини частинок $\rho_{\mathbf{k}}$, звести його до рівняння для гармонічного осцилятора, обчислити частоти коливань ω_k та середньоквадратичну флюктуацію $\langle \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle$ і розрахувати за їх допомогою фізичні характеристики квантових систем.

Першим кроком у цій програмі є побудова рівняння руху, яку ми почнемо з того, що знайдемо похідну за часом від флюктуації густини $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}.$$

Саме тому, що оператор $\hat{\mathbf{p}}_j$ не переставляється з $\mathbf{r}_j$, а отже, і оператор $\widehat{\dot{\mathbf{r}}}_j$ не переставляється, або як кажуть, не комутує з координатою $\mathbf{r}_j$, ми повинні уважно підходити до взяття похідних у квантовій механіці. Похідну від $\rho_{\mathbf{k}}$ за часом t візьмемо, попередньо розклавши в ряд експоненту в означенні $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned}\rho_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\left\{1 + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2!}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\right.\\ &+ \left.\frac{1}{3!}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + \dots\right\},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\{(-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j) + \frac{1}{2!}[(-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j)]\\ &+ \frac{1}{3!}\,[(-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \quad (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{r}}_j)] + \frac{1}{4!}[\ldots] + \ldots \Big\} \\
&= \quad \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} \Big\{ \frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{p}_j)}{m} \\
&+ \quad \frac{1}{2!} \left[\frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{p}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{p}_j)}{m} \right] \\
&+ \quad \frac{1}{3!} \Big[\frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{p}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{p}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \\
&+ \quad (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{p}_j)}{m} \Big] + \frac{1}{4!}[\ldots] + \ldots \Big\}.
\end{aligned}
$$

Для переходу до квантовомеханічних рівнянь ставимо у цьому виразі символи операторів:

$$
\begin{aligned}
\dot{\hat{\rho}}_{\mathbf{k}} \quad &= \quad \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} \Big\{ \frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} \\
&+ \quad \frac{1}{2!} \left[\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} \right] \\
&+ \quad \frac{1}{3!} \Big[\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \\
&+ \quad (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} \Big] + \frac{1}{4!}[\ldots] + \ldots \Big\}.
\end{aligned}
$$

Тепер нагадаємо, що оператор імпульсу

$$\hat{\mathbf{p}}_j = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_j$$

і будемо почергово, пригадуючи векторний аналіз, розраховувати величини, які входять у квадратні дужки. Отже,

$$\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) = \frac{i\hbar}{m}[(\mathbf{k}\boldsymbol{\nabla}_j)(\mathbf{k}\mathbf{r}_j)] + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}$$

$$= \frac{i\hbar}{m}k^2 + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.$$

Далі

$$\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) = -\frac{\hbar}{m}[(\mathbf{k}\boldsymbol{\nabla}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)](-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$$

$$+(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) = \frac{i\hbar}{m}k^2(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)$$

$$-(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{\hbar}{m}[(\mathbf{k}\boldsymbol{\nabla}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)] + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}$$

$$= 2\frac{i\hbar}{m}k^2(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.$$

Нарешті

$$(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) = (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{i\hbar}{m}k^2 + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.$$

Підставимо знайдені вирази у рівняння для $\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned}
\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\left\{\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} + \frac{i\hbar}{2m}k^2 + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right.\\
&+ \frac{1}{3!}\left[3\frac{i\hbar}{m}k^2(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + 3(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right]\\
&+ \left.\frac{1}{4!}[\ldots] + \ldots\right\} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\left\{\frac{i\hbar}{2m}k^2[1 + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + \ldots]\right.\\
&+ \left.[1 + (-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2!}(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j)(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) + \ldots]\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right\}.
\end{aligned}$$

Якщо би ми взяли більше доданків, то неважко зауважити, що ряди в квадратних дужках збираються в експоненту:

$$\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\left\{\frac{i\hbar}{2m}k^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right\}.$$

Остаточно маємо:

$$\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} = \frac{i\hbar}{2m}k^2\rho_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.$$

Маючи цей вираз, беремо другу похідну за часом. Отже,

$$\widehat{\ddot{\rho}}_{\mathbf{k}} = \frac{i\hbar}{2m}k^2\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\frac{d}{dt}\left\{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right\}.$$

У перший доданок підставляємо знайдений вище вираз для $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$, а в другому доданку беремо похідну як від добутку. Причому похідну від експоненти ми щойно обчислювали при розрахунку $\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}$. Після цього

$$\begin{aligned}
\widehat{\ddot{\rho}}_{\mathbf{k}} &= \frac{i\hbar}{2m}k^2\left(\frac{i\hbar}{2m}k^2\rho_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right)\\
&+ \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}\left\{\left(\frac{i\hbar}{2m}k^2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\right)\right.\\
&\times \left.\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\dot{\mathbf{p}}}_j)}{m}\right\}.
\end{aligned}$$

Тепер маємо

$$\begin{aligned}
\widehat{\ddot{\rho}}_{\mathbf{k}} &= -\left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2\rho_{\mathbf{k}} + \frac{i\hbar}{m}k^2\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\\
&+ \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2}{m^2} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\dot{\mathbf{p}}}_j)}{m}.
\end{aligned}$$

Нам залишилось явно розписати тут останній доданок. Оскільки права частина рівняння для оператора імпульсу збігається з класичним виразом, то використаємо для нього результат, який ми знайшли у §5:

$$\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} = \frac{(i\mathbf{k}\boldsymbol{\nabla}_j)\Phi}{m} = \frac{i\mathbf{k}}{m}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}(-i\mathbf{q})\frac{\sqrt{N}}{V}\nu_q\rho_{-\mathbf{q}}e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}.$$

Отже,

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} = \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{m}\frac{\nu_q}{V}\rho_{-\mathbf{q}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}_j}$$

$$= -\frac{k^2}{m}\nu_k\frac{N}{V}\rho_{\mathbf{k}} + \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}\neq 0}}\frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{m}\frac{\sqrt{N}}{V}\nu_q\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}},$$

тобто цей доданок у рівнянні для $\widehat{\ddot{\rho}}_{\mathbf{k}}$ збігається з відповідним доданком у класичному рівнянні для $\ddot{\rho}_{\mathbf{k}}$.

Тепер ми можемо записати остаточний вигляд квантового рівняння руху для флюктуацій локальної густини частинок:

$$\begin{aligned}\widehat{\ddot{\rho}}_{\mathbf{k}} &= -\left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2\rho_{\mathbf{k}} - \frac{k^2}{m}\nu_k\frac{N}{V}\rho_{\mathbf{k}} + \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}\neq 0}}\frac{(\mathbf{k}\mathbf{q})}{m}\frac{\sqrt{N}}{V}\nu_q\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\\ &- \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2 - \hbar k^2(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m^2}.\end{aligned}$$

Це рівняння, як бачимо, своєю структурою дуже нагадує відповідне класичне рівняння. Тому наші подальші кроки будемо робити, озираючись назад, але пам'ятаймо, що ми досліджуємо все-таки квантову систему.

§ 15. Розв'язок квантового рівняння руху для флюктуацій густини

Розв'язувати точні рівняння руху для $\rho_{\mathbf{k}}$, як і у класичному випадку, немає змоги. Наше завдання полягає в тому, щоб знайти наближені розв'язки. Для цього спростимо саме рівняння, використовуючи деякі припущення. Перейдемо до цих наближень. По-перше, не будемо враховувати, як і у класичному випадку, членів $\sim \rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}$, тобто квадратичних за флюктуаціями густини. По-друге, проведемо усереднення множників з операторами імпульсів. У класичному випадку йому відповідає усереднення за швидкостями частинок. У квантовому випадку є додаткове наближення, яке полягає у розщепленні усереднень за координатами та швидкостями. У класичному випадку ці усереднення незалежні. Отже, нехай

$$(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2 \to \langle(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2\rangle = \frac{1}{3}k^2\langle\hat{\mathbf{p}}_j^2\rangle$$

$$= \frac{1}{3}k^2 2m\langle\frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}\rangle = \frac{2}{3}mk^2\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N},$$

де $\langle\hat{K}\rangle$ — середнє значення кінетичної енергії системи N частинок, тобто середнє від оператора

$$\hat{K} = \sum_{j=1}^{N}\frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}.$$

Ми скористались тим, що як і у класичному випадку, усереднення за напрямками дає $1/3$. Крім того, середнє значення $\hat{\mathbf{p}}_j^2$ очевидно не залежить від індексу j. Зрозуміло, що тепер кінетична енергія $\langle\hat{K}\rangle$ вже не дорівнює просто $3NT/2$. Навіть при $T = 0$ К, внаслідок принципу невизначеностей Гайзенберґа, кінетична енергія не дорівнює нулеві (енергія нульових коливань). Далі:

$$(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j) \to \langle(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)\rangle = (\mathbf{k}\langle\hat{\mathbf{p}}_j\rangle) = 0, \quad \langle\hat{\mathbf{p}}_j\rangle = 0$$

— оскільки система, як ціле, нерухома, то середнє значення імпульсу частинки дорівнює нулеві.

Після цих наближень маємо таке рівняння:

$$\widehat{\ddot{\rho}}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2 \rho_{\mathbf{k}} = 0,$$

де частота

$$\omega_k = \sqrt{\left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2 + \frac{k^2}{m}\nu_k \frac{N}{V} + \frac{k^2}{m}\frac{2}{3}\frac{\langle \hat{K} \rangle}{N}}.$$

Отже ми, як і сподівались, отримали квантове рівняння для гармонічного осцилятора з частотою ω_k. Розв'язок його

$$\rho_{\mathbf{k}} \sim e^{i\omega_k t}$$

описує незагасаючі гармонічні коливанння густини частинок системи.

Вираз для частоти ω_k є суттєво іншим у порівнянні з класичною формулою. Важливим, однак, є те, що при переході до класичного випадку формальним прямуванням сталої Планка до нуля ($\hbar \to 0$), і коли при цьому $\langle \hat{K} \rangle \to 3NT/2$ ми отримуємо для частоти класичний вираз знайдений раніше у §6:

$$\omega_k = \sqrt{\frac{k^2 N}{mV}\nu_k + \frac{k^2 T}{m}}.$$

Це є ознакою узгодженості нашого опису та прийнятих наближень у класичному і квантовому випадках.

§ 16. Енергетичний спектр рідкого гелію ^{4}He

Застосуймо отримані результати для дослідження енергетичного спектра квантових рідин. Рідина починає виявляти квантові властивості, коли довжина теплової хвилі де Бройля $\lambda = (2\pi\hbar^2/mT)^{1/2}$ стає співмірною з середньою відстанню між частинками $\langle r \rangle$, яку ми визначимо співвідношенням $4\pi\langle r \rangle^3/3 = V/N$. При $\lambda > \langle r \rangle$ рідина є квантовою, тобто за умови

$$\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{1/2} > \left(\frac{3V}{4\pi N}\right)^{1/3},$$

а отже, при температурах $T < T_0$, де так звана температура виродження

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{4\pi N}{3V}\right)^{2/3}.$$

Прикладом такої квантової рідини є рідкий гелій. У природі існують два стійких ізотопи гелію, а саме ^{4}He та ^{3}He. Відповідно маємо дві квантові рідини. Рідкий ^{4}He, атоми якого мають спін, що дорівнює нулеві, є бозе-частинками і утворюють, скраплюючись при температурі 4.2 K, бозе-рідину. Для рідкого ^{4}He при його нормальній густині $N/V = 0.02185\text{Å}^{-3}$, температура виродження $T_0 \simeq 15.5$ K. Тобто рідкий ^{4}He навіть в околі температури кипіння є суттєво квантовою рідиною, яку потрібно описувати законами квантової механіки.

Атоми ^{3}He мають спін 1/2 і є фермі-частинками. Відповідно рідкий ^{3}He є фермі-рідиною. Властивості цих двох рідин радикально різняться. Зокрема рідкий ^{4}He при температурі $T_\lambda =$ 2.17 K переходить у надплинний стан — тобто набуває властивість протікати через тонкі капіляри без тертя. Рідкий ^{3}He при такій температурі не переходить у стан надплинності. І лише при наднизьких температурах ~ 3 mK переходить у надплинний стан з анізотропними властивостями, причому механізм переходу суттєво інший, ніж у ^{4}He. Цей механізм подібний до спарювання електронів у куперівські пари в надпровідниках.

Якщо у системі частинок є коливання густини з частотою ω_q, то для того, щоб перевести її у збуджений стан, потрібно витратити квант енергії $E_q = \hbar\omega_q$. Такий процес відбувається при непружному розсіянні нейтронів у конденсованих тілах, зокрема у квантових рідинах. Наприклад, нехай нейтрон з початковим імпульсом $\hbar\mathbf{k}$ і енергією $\hbar^2k^2/2M$ (M — маса нейтрона) розсіюється непружно на системі частинок. Після розсіяння імпульс нейтрона дорівнює $\hbar\mathbf{k}'$, а енергія $\hbar^2k'^2/2M$. У результаті такого процесу нейтрон "передає"квантовій рідині імпульс $\hbar\mathbf{q}$, $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ і втрачає енергію $\hbar^2k^2/2M - \hbar^2k'^2/2M = E_q$, яка йде на переведення рідини як цілого у збуджений стан. Такий збуджений стан трактують як виникнення елементарного збудження з імпульсом $\hbar\mathbf{q}$ і енергією E_q. Тому збуджений стан конденсованого тіла можна розглядати як сукупність окремих елементарних збуджень.

Розв'язки квантових рівнянь руху для коефіцієнта Фур'є флюктуації густини частинок $\rho_{\mathbf{k}}$, які ми знайшли у попередньому параграфі, вказують на те, що в системі існують елементарні збудження з енергією $E_k = \hbar\omega_k$:

$$E_k = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m}\left(\frac{N}{V}\nu_k + \frac{2}{3}\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}\right)}.$$

Якщо в цьому виразі використати нульове наближення для середнього значення кінетичної енергії $\langle\hat{K}\rangle$ системи бозе-частинок, тобто взяти енергію ідеального бозе-газу $\langle\hat{K}\rangle = 0$ при $T = 0$ K, то ми отримаємо формулу Боголюбова[3] [12]:

$$E_k = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2 N}{mV}\nu_k}.$$

Цей вираз М. Боголюбов знайшов ще у 1947 році за допомогою ориґінального методу наближеного вторинного квантування. Фактично в цій його праці вперше було показано як обчислювати енергетичний спектр конденсованого тіла

Для такої системи як рідкий гелій при $k \to 0$ формула для E_k описує звукові коливання, тобто фононну область спектра:

$$E_k = c\hbar k,$$

де

$$c = \sqrt{\frac{1}{m}\left(\nu_0\frac{N}{V} + \frac{2}{3}\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}\right)}$$

— швидкість звуку.

При $k \to \infty$ маємо енергетичний спектр вільних частинок:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

[3] *М. М. Боголюбов* (1909–1992) — видатний учений, його основоположні ідеї та фундаментальні результати в механіці, математиці і фізиці значною мірою визначили обличчя і рівень сучасних досліджень в цих галузях науки. У Києві він заснував Інститут теоретичної фізики Академії Наук України, який тепер названо його ім'ям. Неодноразово бував у Львові, на кафедрі теоретичної фізики Львівського університету та у Львівському відділенні Інституту, який він створив.

На рис. 7 зображений експериментально виміряний енергетичний спектр рідкого ^{4}He у дослідах з непружного розсіяння нейтронів [13].

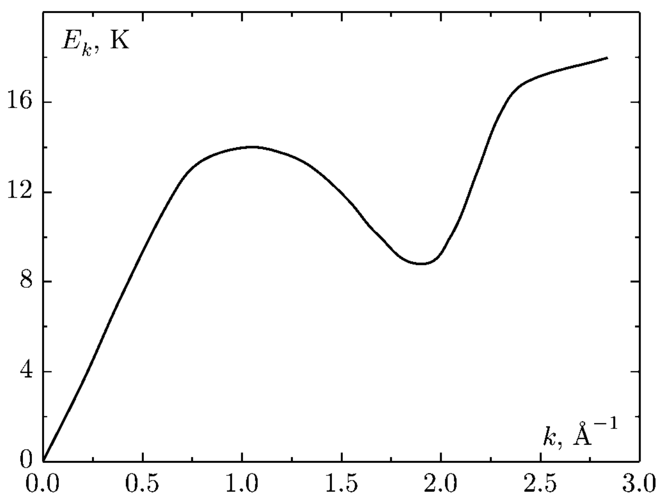

Рис. 7. Спектр елементарних збуджень у рідкому ^{4}He.

Якісно таку залежність енергії елементарних збуджень від імпульсу $\hbar k$ постулював 1941 року Л. Д. Ландау у феноменологічному поясненні явища надплинності рідкого ^{4}He, яке відкрив П. Л. Капіца 1937 року[4]. Крива E_k має характерний мінімум, який називають ротонним мінімумом. Назва пішла від помилкового припущення, що виникнення цього мінімуму є наслідком вихрових (ротаційних) рухів у рідині. Насправді, мінімум зумовлений наявністю ближнього порядку в рідині, тобто першим максимумом на структурному факторі S_k. Він є характерним для частот коливань структурно невпорядкованих як класичних, так і квантових систем (рідини, аморфні тіла) і перетворюється в нуль для

[4]За ці дослідження властивостей рідкого ^{4}He *Л. Д. Ландау* (1908–1968) нагороджений 1962 року Нобелівською премією. *П. Л. Капіца* (1894–1984) отримав Нобелівську премію 1978 року за фундаментальні відкриття у галузі фізики низьких температур.

кристалічного тіла (на подвоєній відстані до межі зони Бріллюена).

Ми говорили тут про енергетичний спектр рідкого ^{4}He. Спектр рідкого ^{3}He, як системи ферміонів з яскравим виявом індивідуальних характеристик частинок, відрізняється від спектра багатобозонної системи і для його опису необхідні інші підходи. Ми, однак, спробуємо дослідити колективну гілку спектра рідкого ^{3}He, природа якої — це також коливання густини. Причому не братимемо до уваги й те, що рідкий ^{3}He при наднизьких температурах є надплинним. Отже, у так званій гідродинамічній межі, коли $k \to 0$, маємо звукові коливання з лінійною залежністю енергії від хвильового вектора, яку ми виписали вище. Запишемо рівняння для швидкостей звуку двох рідин, ^{4}He та ^{3}He:

$$m_4 c_4^2 = \rho_4 \nu_0 + \frac{2}{3}\left(\frac{\langle \hat{K} \rangle}{N}\right)_4 ,$$

$$m_3 c_3^2 = \rho_3 \nu_0 + \frac{2}{3}\left(\frac{\langle \hat{K} \rangle}{N}\right)_3 ,$$

значки “3"та “4"біля величин вказують, що вони стосуються до ^{3}He та ^{4}He відповідно. Важливо, що коефіцієнт Фур'є ν_0 для обидвох систем є однаковим. Справді, енергію міжатомної взаємодії визначають структури електронних оболонок, які для атомів ^{3}He і ^{4}He є однаковими, а не маси їхніх ядер[5]. Отже, ми маємо змогу вилучити з цих двох рівнянь величину ν_0 і установити співвідношення

$$\rho_3 \left[m_4 c_4^2 - \frac{2}{3}\left(\frac{\langle \hat{K} \rangle}{N}\right)_4 \right] = \rho_4 \left[m_3 c_3^2 - \frac{2}{3}\left(\frac{\langle \hat{K} \rangle}{N}\right)_3 \right],$$

з якого можна визначити, наприклад, середні значення кінетичної енергії.

[5]Зрозуміло, що ми відволікаємось від несуттєвої різниці, яка виникає у постадіабатичному наближенні, внесок якого у міжатомний потенціал пропорційний до кореня квадратного з відношення маси електрона до маси ядра.

§ 17. Структурний фактор квантової рідини

Тепер можемо перейти до розрахунку структурного фактора квантової системи багатьох частинок

$$S_k = \langle|\rho_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle.$$

Почнемо зі знайденого нами виразу для першої похідної за часом від $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} = \frac{i\hbar}{2m}k^2\rho_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m},$$

який помножимо справа на $\rho_{-\mathbf{k}}$:

$$\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} = \frac{i\hbar}{2m}k^2\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\rho_{-\mathbf{k}}.$$

Обчислимо дію оператора імпульсу $\hat{\mathbf{p}}_j$, пам'ятаючи, що оператор $\boldsymbol{\nabla}_j$ діє як на величину $\rho_{-\mathbf{k}}$, так і далі на хвильові функції, які тут, зрозуміло, не виписані:

$$\begin{aligned}
\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}\rho_{-\mathbf{k}} &= -\frac{i\mathbf{k}}{m}\sum_{l=1}^{N}(-i\hbar)\boldsymbol{\nabla}_j\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l}}{\sqrt{N}} + \rho_{-\mathbf{k}}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m} \\
&= \frac{(-i\mathbf{k})(i\mathbf{k})(-i\hbar)}{m}\frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}} + \rho_{-\mathbf{k}}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.
\end{aligned}$$

У результаті маємо

$$\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} = \frac{i\hbar}{2m}k^2\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} - \frac{i\hbar k^2}{m}\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}1 + \rho_{-\mathbf{k}}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.$$

Тепер помножимо оператор $\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}$ зліва на $\rho_{-\mathbf{k}}$:

$$\rho_{-\mathbf{k}}\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} = \frac{i\hbar}{2m}k^2\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} + \rho_{-\mathbf{k}}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(-i\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m}.$$

Отже, різниця

$$\rho_{-\mathbf{k}}\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}} - \widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} = i\hbar\frac{k^2}{m}.$$

Ми знайшли переставні або комутаційні співвідношення між оператором флюктуації густини частинок $\rho_{-\mathbf{k}}$ та її першою похідною за часом.

З уваги на те, що рівняння руху для $\rho_{-\mathbf{k}}$ у прийнятому наближенні є рівнянням для гармонічного осцилятора, наведемо детальніше аналогію з квантовим лінійним гармонічним осцилятором масою m та частотою ω. У класичному випадку функція Гамільтона такого осцилятора

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

x — координата, p — імпульс. У квантовому випадку відповідний оператор енергії або гамільтоніан

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

причому координата та оператор імпульсу підкорені умові, яка визначає переставні співвідношення між ними:

$$x\hat{p} - \hat{p}x = i\hbar.$$

Оператор імпульсу пов'язаний з оператором швидкості як і класичні величини, співвідношенням

$$\hat{p} = m\widehat{\dot{x}},$$

а переставні співвідношення мають вигляд:

$$x\widehat{\dot{x}} - \widehat{\dot{x}}x = i\hbar\frac{1}{m}.$$

Тобто маємо повну аналогію з переставним співвідношенням між $\rho_{-\mathbf{k}}$ та $\widehat{\dot{\rho}}_{\mathbf{k}}$ для кожного $\mathbf{k}$ із формальною заміною $1/m$ на k^2/m або m на m/k^2. Звертаємо увагу Читача на важливу деталь. А саме, наша заміна маси m на m/k^2 повністю узгоджується з тією, що ми мали у §4, де були намагання записати кінетичну енергію класичної системи частинок через узагальнені швидкості $\dot{\rho}_{\mathbf{k}}$.

Далі повна енергія осцилятора дорівнює середньому значенню від оператора Гамільтона

$$E = \langle \frac{\hat{p}^2}{2m} \rangle + \frac{m\omega^2}{2} \langle x^2 \rangle$$

і, як добре відомо, набуває таких значень [11]:

$$E = \hbar\omega(n + 1/2), \qquad n = 0,\ 1,\ 2\ \ldots\ .$$

Отже, за аналогією можливі значення енергії квантової рідини

$$E_{\ldots,\ n_{\mathbf{k}},\ \ldots} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_k (n_{\mathbf{k}} + 1/2),$$

де кожне квантове число

$$n_{\mathbf{k}} = 0,\ \ 1,\ 2,\ \ldots\ .$$

Крім того, як у класичному, так і квантовому випадках середнє значення потенціальної енергії осцилятора дорівнює середньому значенню його кінетичної енергії, а отже,

$$\frac{m\omega^2}{2} \langle x^2 \rangle = \frac{E}{2},$$

таким чином

$$\langle x^2 \rangle = \frac{E}{m\omega^2}$$

або, підставляючи вираз енергії, маємо:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(1 + 2n).$$

Тому за аналогією знаходимо середньоквадратичну флюктуацію густини (пам'ятаймо про заміну $m \to m/k^2$):

$$\langle |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}(1 + 2n_{\mathbf{k}}).$$

Ми отримали важливий результат. Фактично весь подальший розгляд властивостей квантових систем ґрунтується на цьому рівнянні.

Уведемо зручні позначення, для цього перепишемо вираз для частоти ω_k так:

$$\omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m}\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_k^* \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}},$$

де ефективний коефіцієнт Фур'є енергії міжчастинкової взаємодії

$$\nu_k^* = \nu_k + \frac{2}{3}\frac{V}{N^2}\langle \hat{K} \rangle.$$

Далі позначимо скорочено радикал:

$$\alpha_k = \sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_k^* \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}.$$

Тепер частота:

$$\omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m}\alpha_k,$$

а структурний фактор квантової рідини

$$S_k = \langle |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{1 + 2n_{\mathbf{k}}}{\alpha_k}.$$

Для основного стану, коли усі квантові числа $n_{\mathbf{k}} = 0$, тобто для температури $T = 0$ K структурний фактор

$$S_k = \frac{1}{\alpha_k}.$$

Зробимо ще одне зауваження. У класичному випадку ми мали такий розв'язок:

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{k^2 T}{m\omega_k^2}.$$

У квантовому випадку

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{\hbar k^2}{m\omega_k}(n_{\mathbf{k}} + 1/2).$$

Тобто якщо формально температуру T замінити на $\hbar\omega_k(n_{\mathbf{k}}+1/2)$, то з класичного випадку отримаємо квантовий вираз. Така заміна означає, що енергію класичного осцилятора T при переході до квантового опису замінюємо на середню енергію квантового осцилятора[6] $E = \hbar\omega_k\,(n_{\mathbf{k}} + 1/2)$.

Ми отримали вираз для структурного фактора S_k, який залежить від квантового числа $n_{\mathbf{k}}$, тобто від того, в якому стані знаходиться відповідний осцилятор. Для переходу до статистичного опису необхідно виконати усереднення чисел заповнення $n_{\mathbf{k}}$. Квантове число $n_{\mathbf{k}}$ дорівнює кількості осциляторів зі значком $\mathbf{k}$ і тому його ще називають числом заповнення.

Імовірність того, що осцилятор знаходиться при температурі T у стані з енергією E дорівнює:

$$w = \text{const}\ e^{-E/T},$$

$$E = \hbar\omega_k(n_{\mathbf{k}} + 1/2).$$

Очевидно повинна виконуватись умова нормування:

$$\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} w = 1.$$

Остання рівність (сума усіх імовірностей дорівнює одиниці) дає:

$$\text{const} \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_k(n_k+1/2)/T} = 1.$$

Звідси знаходимо const — сталу нормування.

Тепер середнє значення $n_{\mathbf{k}}$ дорівнює

$$\langle n_{\mathbf{k}}\rangle \;=\; \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} n_{\mathbf{k}} w = \frac{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} n_{\mathbf{k}} e^{-\hbar\omega_k(n_{\mathbf{k}}+1/2)/T}}{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_k(n_{\mathbf{k}}+1/2)/T}}$$

[6]Не забуваймо про нашу домовленість вимірювати температуру в енергетичних одиницях.

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} n_{\mathbf{k}} e^{-\hbar\omega_k n_{\mathbf{k}}/T}}{\sum\limits_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega_k n_{\mathbf{k}}/T}} = \\
&= -\frac{d}{d\beta_k}\ln\left\{\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} e^{-\beta_k n_{\mathbf{k}}}\right\}\Bigg|_{\beta_k=\hbar\omega_k/T} \\
&= -\frac{d}{d\beta_k}\ln\left\{\frac{1}{1-e^{-\beta_k}}\right\}\Bigg|_{\beta_k=\hbar\omega_k/T} \\
&= \frac{e^{-\beta_k}}{1-e^{-\beta_k}}\Bigg|_{\beta_k=\hbar\omega_k/T} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T}-1}.
\end{aligned}
$$

Ці очевидні перетворення не потребують коментарів.

Ми отримали розподіл Бозе-Айнштайна:

$$\langle n_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T}-1}.$$

Отже, з урахуванням квантовомеханічного і статистичного усереднення

$$S_k = \langle \rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}(1+2\langle n_{\mathbf{k}}\rangle),$$

або

$$S_k = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}\left(1+\frac{2}{e^{\hbar\omega_k/T}-1}\right) = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega_k}{2T}\right).$$

Цікаво подивитись на ці вирази у низько- та високотемпературних межах. У першому випадку, коли $T \to 0$, котанґенс гіперболічний прямує до одиниці і

$$S_k = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k} = \frac{1}{\alpha_k}.$$

Причому у виразі для α_k середнє значення кінетичної енергії $\langle \hat{K}\rangle$ потрібно також брати при температурі абсолютного нуля.

Перша рівність у цій формулі може бути записана через енергетичний спектр $E_k = \hbar\omega_k$:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2mS_k}.$$

Отже, ми отримуємо зв'язок між спостережуваними величинами — енергією елементарних збуджень та структурним фактором, який випливає з теорії М. Боголюбова 1947 року, а пізніше 1954 року цей зв'язок іншим методом встановив Р. Фейнман [5]. Формула Боголюбова-Фейнмана є точною лише при $k \to 0$:

$$E_k = \hbar kc, \quad S_k = \frac{\hbar k}{2mc}.$$

Однак вона викриває механізм формування ротонного мінімуму: максимум структурного фактора при $k \sim 1.91\text{Å}^{-1}$, який зумовлений наявністю ближнього порядку у рідині й приводить до цього характерного прогину на кривій E_k. Для кристалічних тіл цей мінімум E_k, як зазначалось, дорівнює нулеві і визначає подвоєну відстань до межі зони Бріллюена.

В області високих температур $T \to \infty$ маємо перехід до класичної механіки ($\hbar \to 0$). У цьому випадку використаємо розклад котанґенса при малих значеннях арґумента:

$$S_k = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}\left\{\frac{2T}{\hbar\omega_k} + \ldots\right\}.$$

Таким чином, у цьому наближенні

$$S_k = \frac{Tk^2}{m\omega_k^2} = \frac{k^2 T}{m\left(\frac{k^2}{m}\nu_k\frac{N}{V} + \frac{k^2}{m}\frac{2}{3}\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}\right)}.$$

Для кінетичної енергії беремо класичний вираз $\langle\hat{K}\rangle = 3NT/2$ і остаточно

$$S_k = \frac{k^2 T/m}{\left(\frac{k^2}{m}\frac{N}{V}\nu_k + \frac{k^2}{m}T\right)} = \frac{1}{1 + \beta\frac{N}{V}\nu_k}$$

— як і повинно бути!

Отже, знайдені значення структурного фактора у цих граничних випадках демонструють повну узгодженість класичного і квантового опису структурних характеристик системи багатьох частинок, який ми запропонували. Ми отримали важливий результат. Завдяки тому, що у вираз для α_k входить середнє значення кінетичної енергії, знайдені формули працюють в низькотемпературній, тобто квантовій області, і виявляють можливість неперервного переходу до класичного випадку. Об'єднання в одному виразі цих двох граничних випадків в теорії багаточастинкових систем є, радше, винятком, ніж правилом.

§ 18. Теорема про диференціювання середніх значень за параметром

У класичному випадку середні значення величин, які залежать від координат q та імпульсів p, визначаються за допомогою функції розподілу Ґіббса[7]:

$$w(q,p) \sim e^{-H(q,p)/T},$$

де гамільтоніан $H(q,p) = E$ — це енергія системи, яка записана через канонічно спряжені узагальнені імпульси та координати. У квантовому випадку функція розподілу залежить від номера квантового стану і визначається енергією системи в цьому стані E_n:

$$w_n \sim e^{-E_n/T}.$$

Наприклад, середнє значення енергії

$$E = \frac{\sum\limits_n E_n e^{-E_n/T}}{\sum\limits_n e^{-E_n/T}}.$$

Надалі для визначеності будемо розглядати квантовий випадок, а пізніше зробимо перехід і до класичної механіки. Величина

[7] *Ґіббс Джозайя-Уіллард* (1839–1903) — американський фізик-теоретик, основоположник статистичної фізики, один з творців векторного числення.

$e^{-E_n/T}$ є діагональним матричним елементом оператора $e^{-\hat{H}/T}$, де $\hat{H}$ — оператор енергії або оператор Гамільтона системи:

$$e^{-E_n/T} = (e^{-\hat{H}/T})_{nn}.$$

Далі для спрощення записів позначаємо, як і раніше, обернену температуру величиною $\beta = 1/T$. Тепер величина

$$\sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n (e^{-\beta\hat{H}})_{nn}$$

дорівнює сумі діагональних матричних елементів, яка має назву “шпур"[8]:

$$\mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H}} = \sum_n (e^{-\beta\hat{H}})_{nn}.$$

Величина

$$\sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \sum_n (\hat{H} e^{-\beta\hat{H}})_{nn}$$

також є шпуром матриці $\hat{H} e^{-\beta\hat{H}}$:

$$\sum_n (\hat{H} e^{-\beta\hat{H}})_{nn} = \mathrm{Sp}\ \hat{H} e^{-\beta\hat{H}}.$$

Отже, середнє значення енергії

$$\begin{aligned} E &= \langle\hat{H}\rangle = \mathrm{Sp}\ (\hat{H} e^{-\beta\hat{H}})/\mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H}} \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H}})/\mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(\mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H}}). \end{aligned}$$

Уведемо величину, яку називають “статистична сума"або “сума станів":

$$Z = \mathrm{Sp}\ e^{-\beta\hat{H}}.$$

Тепер середнє значення енергії

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z).$$

[8]Цю операцію називають обчисленням сліду матриць. Звідси назва “шпур": від німецького Spur, тобто слід. Її часто позначають замість Sp також як Tr: від англійського Trace — слід.

Пригадаємо зв'язок між енергією E та вільною енергією F

$$E = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F).$$

Отже, порівнюючи цей вираз з попереднім, приймаємо, що

$$\beta F = -\ln Z.$$

Строге доведення цієї рівності ми залишаємо, оскільки воно проводиться у загальному курсі статистичної механіки.

Нехай тепер вільна енергія F є функцією деякого параметра λ (наприклад, це m — маса частинки, e — її заряд, V — об'єм системи і т.п.). Візьмемо від вільної енергії

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z$$

похідну за параметром λ:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda}.$$

Пригадаємо, що шпур матриці не залежить від представлення, тобто він є інваріантом. Отже, для його розрахунку можна вибрати будь-яку повну систему функцій, зокрема таких, які не залежать від λ. Тому похідну за λ можна внести під знак матричного елемента:

$$\frac{\partial Z}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\mathrm{Sp}\ e^{-\beta \hat{H}} = \mathrm{Sp}\left\{\frac{\partial}{\partial \lambda}(e^{-\beta \hat{H}})\right\} = -\beta \mathrm{Sp}\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}e^{-\beta \hat{H}}\right).$$

Отже,

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z}\mathrm{Sp}\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}e^{-\beta \hat{H}}\right) = \frac{\mathrm{Sp}\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}e^{-\beta \hat{H}}\right)}{\mathrm{Sp}\ e^{-\beta \hat{H}}} = \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \rangle.$$

Ми отримали дуже важливий результат:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \rangle.$$

Тобто похідна за параметром λ від вільної енергії дорівнює середньому значенню похідної від гамільтоніану за цим параметром.

Ця рівність дає змогу отримати низку важливих формул. Нехай оператор енергії

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \Phi$$

Візьмемо за λ масу частинки m, $\lambda = m$:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial m} = -\frac{1}{m^2} \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2} = -\frac{1}{m} \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m},$$

$$-m\frac{\partial \hat{H}}{\partial m} = \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}.$$

Уважаємо, що потенціальна енергія не залежить від маси частинок. Отже,

$$-m\frac{\partial F}{\partial m} = -m\langle\frac{\partial \hat{H}}{\partial m}\rangle = \langle\sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}\rangle$$

— середнє значення кінетичної енергії. Тобто середнє значення кінетичної енергії

$$\langle\hat{K}\rangle = \langle\sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}\rangle = -m\frac{\partial F}{\partial m}.$$

Розглянемо тепер такий приклад. Нехай $\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$, де

$$\hat{H}(\lambda) = \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \lambda\Phi,$$

λ — параметр вмикання взаємодії. Тепер

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \langle\frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda}\rangle = \langle\Phi\rangle.$$

Отже, якщо відоме середнє значення потенціальної енергії $\langle\Phi\rangle$, то можна знайти повну вільну енергію

$$F = \int \langle\Phi\rangle d\lambda + \mathrm{const}.$$

“Сталу"величину const виберемо так, щоб при $\lambda = 0$ ми мали вільну енергію системи невзаємодіючих частинок (без потенціальної енергії), яку позначимо як F_0:

$$F = F_0 + \int\limits_0^1 \langle\Phi\rangle d\lambda.$$

Отже виходить, якщо ми знайдемо середнє значення потенціальної енергії, то можна обчислити повну вільну енергію, а за нею середнє значення кінетичної енергії та інші термодинамічні функції.

Якщо температура $T = 0$, то з рівняння $F = E - TS$, маємо $F = E$. Тому при $T = 0$ знаходимо:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\rangle.$$

У класичному випадку формула

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \langle\frac{\partial H}{\partial \lambda}\rangle$$

зберігає свою силу: необхідно лише під знаком $\langle\ldots\rangle$ розуміти класичне усереднення та те, що $H = H(q,p)$ — це класична функція Гамільтона.

Наведемо приклад. У теорії класичної плазми ми знайшли, що

$$\langle\Phi\rangle = -\frac{TV}{8\pi}\varkappa^3,$$

де обернений радіус Дебая

$$\varkappa = \left(\frac{N}{V}\frac{4\pi e^2}{T}\right)^{1/2}.$$

За параметр вмикання взаємодії λ виберемо множник біля потенціальної енергії: формально необхідна заміна e^2 на λe^2. Отже,

$$\langle \lambda \Phi \rangle = -\frac{TV}{8\pi} \lambda^{3/2} \varkappa^3,$$

а вільна енергія

$$F = F_{id} - \frac{TV}{8\pi} \varkappa^3 \int_0^1 \lambda^{1/2} d\lambda = F_{id} - \frac{TV}{8\pi} \frac{2}{3} \varkappa^3.$$

В остаточних результатах зрозуміло покладемо $\lambda = 1$ і

$$F = F_{id} - \frac{TV}{12\pi} \varkappa^3 = F_{id} - \frac{2}{3} |e|^3 \sqrt{\frac{\pi N}{TV}} N.$$

Саме цей результат ми знайшли раніше.

Якщо за параметр λ вибрати коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії ν_q, то наша теорема дає

$$\langle \frac{\delta \hat{H}}{\delta \nu_{\mathbf{q}}} \rangle = \frac{\delta F}{\delta \nu_{\mathbf{q}}}.$$

Ми використовуємо тут позначення функціональної похідної, маючи на увазі перехід $V \to \infty$, $N \to \infty$, $N/V = \mathrm{const}$ до неперервних значень компонент хвильового вектора $\mathbf{q}$. Крім того, для визначеності біля $\nu_{\mathbf{q}}$ ставимо векторний значок $\mathbf{q}$. Якщо компоненти вектора $\mathbf{q}$ є дискретними, маємо звичайну похідну. З виразу для оператора енергії $\hat{H}$ одержуємо

$$\frac{\delta \hat{H}}{\delta \nu_{\mathbf{q}}} = \frac{N}{2V} (\rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} - 1).$$

З цих формул отримаємо зручне рівняння для обчислення структурного фактора:

$$S_q = 1 + \frac{2V}{N} \frac{\delta F}{\delta \nu_{\mathbf{q}}}.$$

Якщо для вільної енергії класичної системи взяти вираз у наближенні хаотичних фаз з § 8, то отримаємо знайому нам формулу для S_q.

§ 19. Теорема про віріал

Скористаймось теоремою про те, що середнє значення похідної від оператора Гамільтона за деяким параметром λ дорівнює похідній від вільної енергії за цим параметром:

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \rangle.$$

Нехай гамільтоніан досліджуваної системи має стандартний вигляд суми кінетичної енергії та потенціальної енергії попарних міжчастинкових взаємодій:

$$\hat{H} = \sum_{j \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Зробимо заміну змінних,

$$\mathbf{r}_j = \lambda \mathbf{r}_j^{'},$$

у результаті якої гамільтоніан

$$\hat{H} = \frac{1}{\lambda^2} \sum_{j \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^{'2}}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(\lambda |\mathbf{r}_i^{'} - \mathbf{r}_j^{'}|),$$

а похідна

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda^3} \sum_{j \geq 1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^{'2}}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{\partial}{\partial \lambda} \Phi(\lambda |\mathbf{r}_i^{'} - \mathbf{r}_j^{'}|).$$

Очевидно, що

$$\frac{\partial \Phi(\lambda R^{'})}{\partial \lambda} = \frac{R^{'}}{\lambda} \frac{\partial \Phi(\lambda R^{'})}{\partial R^{'}} = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{R}^{'} \boldsymbol{\nabla}^{'}) \Phi(\lambda R^{'}),$$

тому

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \Phi(\lambda |\mathbf{r}_i^{'} - \mathbf{r}_j^{'}|) = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{r}_i^{'} - \mathbf{r}_j^{'}) \boldsymbol{\nabla}_{ij}^{'} \Phi(\lambda |\mathbf{r}_i^{'} - \mathbf{r}_j^{'}|).$$

Знімаємо штрихи заміною $\mathbf{r}_j^{'} = \mathbf{r}_j / \lambda$:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda}\sum_{j=1} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \frac{1}{\lambda}\sum_{1\leq i<j\leq N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Тепер

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\frac{2}{\lambda}\langle K\rangle + \frac{1}{\lambda}\langle \sum_{1\leq i<j\leq N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\rangle,$$

де середнє значення кінетичної енергії

$$\langle K\rangle = \langle \sum_{j=1}^{N} \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}\rangle.$$

Нехай параметр

$$\lambda = L = V^{1/3}$$

— ребро куба, в якому є наша система,

$$d\lambda = \frac{1}{3}V^{-2/3}dV.$$

Отже, маємо

$$3V^{2/3}\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{2}{V^{1/3}}\langle K\rangle + \frac{1}{V^{1/3}}\langle \sum_{1\leq i<j\leq N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\rangle,$$

або

$$3V\frac{\partial F}{\partial V} = -2\langle K\rangle + \langle \sum_{1\leq i<j\leq N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\rangle.$$

Пригадаємо, що тиск $P = -(\partial F/\partial V)_T$ і запишемо, цю рівність так:

$$P = \frac{2\langle K\rangle}{3V} - \frac{1}{3V}\langle \sum_{1\leq i<j\leq N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\rangle.$$

Другий доданок у правій частині цієї рівності має назву віріалу (*лат.* vis, *мн.* viries — сила, потужність, енергія). Тому цю рівність називають теоремою віріалу. У класичній фізиці її встановив і дав назву німецький фізик Р. Ю. Е. Клаузіус ще 1870 року.

Неважко побачити, що для D-вимірної системи замість числа 3 у цих формулах слід поставити значення D.

§ 20. Вільна енергія квантової рідини

Маючи вираз для структурного фактора квантової системи, знайдемо середнє значення потенціальної енергії:

$$\begin{aligned}\langle\Phi\rangle &= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q(S_q-1)\\ &= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q\left\{\frac{1+2\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q}-1\right\},\end{aligned}$$

$$\langle n_{\mathbf{q}}\rangle = \frac{1}{e^{\beta\alpha_q\hbar^2q^2/2m}-1},$$

$$\alpha_q = \sqrt{1+\frac{2N}{V}\nu_q^*\Big/\frac{\hbar^2q^2}{2m}},$$

$$\nu_q^* = \nu_q + \frac{2}{3}\frac{V}{N^2}\langle\hat{K}\rangle.$$

Перед тим, як переходити до обчислення вільної енергії, зробимо таке зауваження. Скористаємось тим фактом, що парна функція розподілу

$$F_2(R) = 1 + \frac{1}{N-1}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}(S_q-1)e^{i\mathbf{qR}}$$

для такої бозе-рідини як ^{4}He дорівнює нулеві при $R=0$, оскільки атоми мають розміри і ймовірність їх взаємного розташування на відстані меншій, ніж “діаметр"атома дорівнює нулеві. Отже,

$$\frac{1}{N-1}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}(S_q-1) = -1.$$

Це дає змогу записати середню потенціальну енергію так:

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\left(\nu_q^* - \frac{2}{3}\frac{V}{N^2}\langle\hat{K}\rangle\right)(S_q-1)$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \frac{\langle\hat{K}\rangle}{3N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}(S_q - 1) + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q^*(S_q - 1) \\
&= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0^* + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q^*(S_q - 1).
\end{aligned}
$$

Тобто вдалось записати величини $\langle\Phi\rangle$ та S_q лише через ефективний коефіцієнт Фур'є міжатомної взаємодії ν_q^*.

Будемо досліджувати систему з бозе-частинок, прикладом якої є рідкий ^{4}He. Така система характеризується тим, що при температурі абсолютного нуля за відсутності взаємодії між частинками її енергія дорівнює нулеві: усі частинки мають нульові значення імпульсів. Це так зване явище Бозе-Айнштайнівської конденсації — конденсації частинок в імпульсному просторі.

Використаймо нульове наближення для середнього значення кінетичної енергії $\langle\hat{K}\rangle = 0$ — тобто візьмімо кінетичну енергію ідеального бозе-газу при $T = 0$ K так, що $\nu_q^* = \nu_q$.

Уведемо параметр вмикання взаємодії, $\nu_q \to \lambda\nu_q$, і обчислимо вільну енергію

$$
F = F_{id} + \int_0^1 \langle\Phi\rangle d\lambda,
$$

де F_{id} — вільна енергія ідеального газу, а

$$
\langle\lambda\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\lambda\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q\lambda\left\{\frac{1+2\langle n_q\rangle}{\alpha_q} - 1\right\},
$$

тут

$$
\alpha_q = \sqrt{1 + \frac{2N}{V}\lambda\nu_q \bigg/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}.
$$

— ми не навантажуємо α_q додатковим індексом λ, який свідчив би її залежність від нього, оскільки це тимчасове позначення.

Далі маємо:

$$
F = F_{id} + \int_0^1 d\lambda\left\{\frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q\left[\frac{1+2\langle n_q\rangle}{\alpha_q} - 1\right]\right\}
$$

$$= \quad F_{id} + \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q \left[\int\limits_0^1 \frac{1+2\langle n_q \rangle}{\alpha_q} d\lambda - 1 \right].$$

Розглянемо інтеґрал

$$\int\limits_0^1 \frac{1+2\langle n_q \rangle}{\alpha_q} d\lambda = \int\limits_1^{\alpha_q} \frac{1+2\langle n_q \rangle}{\alpha_q} \frac{d\lambda}{d\alpha_q} d\alpha_q.$$

Ми зробили заміну змінної інтеґрування: замість λ ввели α_q. Обчислимо похідну

$$\frac{d\alpha_q}{d\lambda} = \left(\frac{N}{V}\nu_q \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right) \frac{1}{\alpha_q},$$

$$\frac{d\lambda}{d\alpha_q} = \alpha_q \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \Big/ \frac{N}{V}\, \nu_q.$$

Тепер інтеґрал

$$\int\limits_0^1 \frac{1+2\langle n_q \rangle}{\alpha_q} d\lambda = \frac{\hbar^2 q^2/2m}{N\nu_q/V} \int\limits_1^{\alpha_q} (1+2\langle n_q \rangle) d\alpha_q$$

$$= \frac{\hbar^2 q^2/2m}{N\nu_q/V} \left\{ (\alpha_q - 1) + 2\int\limits_1^{\alpha_q} \frac{d\alpha_q}{e^{\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m} - 1} \right\}.$$

Поза інтеґралом та на його верхній межі величина α_q береться при $\lambda = 1$:

$$\alpha_q = \sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}.$$

Далі йде заміна $x = e^{\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}$, $dx = \beta\frac{\hbar^2 q^2}{2m} x\; d\alpha_q$. Отже, наш інтеґрал

$$\int\limits_1^{\alpha_q} \frac{d\alpha_q}{e^{\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m} - 1} = \int\limits_{e^{\beta\hbar^2 q^2/2m}}^{e^{\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}} \frac{dx}{x\beta\frac{\hbar^2 q^2}{2m}(x-1)}$$

$$= -\frac{1}{\beta\hbar^2 q^2/2m} \int\limits_{e^{\beta\hbar^2 q^2/2m}}^{e^{\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}} dx \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x-1}\right)$$

$$= \frac{1}{\beta\hbar^2 q^2/2m} \left\{ \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}\right) - \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2/2m}\right) \right\}.$$

Тепер вільна енергія

$$\begin{aligned} F &= F_{id} + \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left[\frac{\hbar^2 q^2}{2m}(\alpha_q - 1) - \frac{N}{V}\nu_q\right] \\ &+ \frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}\right) - \frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2/2m}\right). \end{aligned}$$

Перетворимо вираз у квадратних дужках:

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m}(\alpha_q - 1) - \frac{N}{V}\nu_q = -\frac{\hbar^2 q^2}{4m}(\alpha_q - 1)^2.$$

Отже, остаточно

$$\begin{aligned} F &= F_{id} + \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q - 1)^2 \\ &+ \frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}\right) - \frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2/2m}\right). \end{aligned}$$

Якщо покласти температуру $T = 0$ K, то вільна енергія збігається з внутрішньою енергією, яку називають енергією основного стану:

$$E_0 = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q - 1)^2.$$

Вільна енергія ідеального бозе-газу при $T = 0$ K дорівнює нулеві.

Уведемо позначення

$$\Delta F_{id} = F_{id} - \frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2/2m}\right)$$

і запишемо вільну енергію так:

$$F = \Delta F_{id} + E_0 + \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \ln\left(1 - e^{-\beta\alpha_q \hbar^2 q^2/2m}\right).$$

У такій квантовій бозе-рідині як рідкий ^{4}He відбувається фазовий перехід при деякій температурі $T = T_\lambda$ — перехід у надплинний стан. Фазовий перехід відбувається і в ідеальному бозе-газі при $T = T_c$. Причому для температур $T < T_c$

$$F_{id} = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \ln\left(1 - e^{-\beta\frac{\hbar^2 q^2}{2m}}\right),$$

тому $\Delta F_{id} = 0$. Отже, для $T < T_c$

$$F = E_0 + \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}\right).$$

Ми знайшли вільну енергію у наближенні Боголюбова. Повна внутрішня енергія при $T < T_c$

$$\begin{aligned} E &= \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) = E_0 + \frac{\partial}{\partial\beta} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}\right) \\ &= E_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\alpha_q e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}}{1 - e^{-\beta\hbar^2 q^2 \alpha_q/2m}} \end{aligned}$$

або

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{E_q}{e^{E_q/T} - 1},$$

де

$$E_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\alpha_q.$$

Дослідимо залежність внутрішньої енергії E від температури. При $T \to 0$ важливими в інтеґралі за $\mathbf{q}$ є малі значення хвильового вектора, коли

$$E_q = \hbar c q, \qquad q \to 0$$

і

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar c q}{e^{\hbar c q/T} - 1}.$$

Переходимо тут від підсумовування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{\hbar c q}{e^{\hbar c q/T} - 1} \\ &= E_0 + \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int\limits_0^\infty q^2 dq \frac{\hbar c q}{e^{\hbar c q/T} - 1}. \end{aligned}$$

Заміна змінної інтеґрування:

$$\frac{\hbar c q}{T} = x, \qquad q = \frac{T}{\hbar c} x.$$

Тепер

$$E = E_0 + \frac{V}{2\pi^2} T \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int\limits_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Цей інтеґрал добре відомий:

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

Остаточно

$$E = E_0 + \frac{V \pi^2 T^4}{30(\hbar c)^3},$$

а теплоємність

$$C_V = V \frac{2\pi^2}{15} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3.$$

Саме таку залежність теплоємності від температури і спостерігають у рідкому ^{4}He при $T \to 0$ K. Зауважимо, що вирази для залежності енергії E та теплоємності C_V від температури такі як і у чорного випромінювання (Закон Стефана-Больцмана). Це є наслідком лінійної залежності енергетичного спектра E_q від хвильового вектора q як для фотонів, так і для звукових коливань у рідині. Потрібно лише пам'ятати, що у фотонів є дві незалежні поляризації, а для фононів у рідині лише одна — поздовжна. Тому для фотонів ці вирази удвічі більші.

Історично склалося так, що саме ця "кубічна поведінка"теплоємності рідкого гелію при низьких температурах і навела Л. Д. Ландау на думку постулювати початкову ділянку енергетичного спектра рідкого ^{4}He акустичною, тобто лінійною залежністю від хвильового вектора.

Цікаво обчислити енергію нульових коливань рідкого ^{4}He, тобто енергію основного стану E_0. Для цього перепишемо величину E_0 лише через спостережувані величини, а саме через швидкість звуку c і структурний фактор S_q. Скористаємось тим самим прийомом, що й у класичній теорії. Отже, знайдемо тиск при $T = 0$ K:

$$E_0 = \frac{N^2}{2V}\nu_0 - V\int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q - 1)^2,$$

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{N^2\nu_0}{2V^2} + \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q - 1)^2 \\ &+ V\int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}\frac{\alpha_q - 1}{\alpha_q}\left(-\frac{2N\nu_q}{V^2}\Big/\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\right), \end{aligned}$$

або

$$P = \rho^2\frac{\nu_0}{2} - \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}\frac{(\alpha_q - 1)^2}{\alpha_q}.$$

Далі беремо похідну за густиною $\partial P/\partial\rho = mc^2$ і знаходимо, що

$$mc^2 = \frac{N}{V}\nu_0 - \frac{V}{2N}\int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}\frac{1}{\alpha_q}\left(\alpha_q - \frac{1}{\alpha_q}\right)^2.$$

Підставимо звідси ν_0 у вираз для енергії E_0:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{mc^2}{2} - \frac{V}{N}\int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}\left(1 - \frac{1}{\alpha_q}\right)^3\left(\alpha_q^2 + \frac{3}{4}\alpha_q + \frac{1}{4}\right).$$

Враховуючи, що в цьому наближенні $\alpha_q = 1/S_q$ і повертаючись до підсумовування за імпульсами остаточно маємо

$$\frac{E_0}{N} = \frac{mc^2}{2} + \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(S_q-1)^3\left(\frac{1}{4}+\frac{3}{4S_q}+\frac{1}{S_q^2}\right).$$

Ми досягли мети: для розрахунку енергії основного стану нам не потрібно знати потенціальну енергію $\Phi(R)$. Отже, значення E_0/N не залежатиме від параметрів потенціалу, що моделює взаємодію між атомами ^{4}He.

Наведемо результат комп'ютерного інтеґрування з використанням експериментальних значень для c та S_q: $E_0/N = -5.31$ K. Це добре узгоджується з експериментальним значенням $E_0^{exp}/N = -7.13$ K, зважаючи на те, що ми використали лише нульове наближення.

Ми могли би вилучити сталу ν_0 і відразу з рівняння для тиску:

$$E_0 = PV + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}\frac{(S_q-1)^3}{S_q^2}.$$

§ 21. Середня кінетична енергія і розподіл частинок за імпульсами у квантовій рідині

Середнє значення кінетичної енергії $K = \langle\hat{K}\rangle$ розраховуємо з вільної енергії, диференціюючи її за "параметром" $\lambda = m$, де m — маса частинки:

$$K = -m\frac{\partial F}{\partial m}.$$

Візьмемо для вільної енергії багатобозонної системи вираз, справедливий при низьких температурах:

$$K = -m\frac{\partial}{\partial m}\left\{E_0 + \frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1 - e^{-\beta\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\alpha_q}\right)\right\} = K_0 + K_1,$$

де кінетична енергія в основному стані

$$K_0 = -m\frac{\partial E_0}{\partial m} = m\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\partial}{\partial m}\left\{\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q-1)^2\right\}$$

$$
\begin{aligned}
&= m\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left\{-\frac{\hbar^2q^2}{8m^2}(\alpha_q-1)^2+\frac{\hbar^2q^2}{4m}(\alpha_q-1)\frac{1}{2\alpha_q}\,\frac{2N}{V}\nu_q\Big/\,\frac{\hbar^2q^2}{2}\right\}\\
&= \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left\{-\frac{\hbar^2q^2}{8m}(\alpha_q-1)^2+\frac{\hbar^2q^2}{8m}\frac{(\alpha_q-1)}{\alpha_q}(\alpha_q^2-1)\right\}
\end{aligned}
$$

і отже,

$$
K_0=\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2q^2}{2m}\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q}.
$$

Частина кінетичної енергії, яка описує збуджені стани

$$
\begin{aligned}
K_1 &= -m\frac{\partial}{\partial m}\left\{\frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\ln\left(1-e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q/2m}\right)\right\}=\\
&= m\frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q/2m}}e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q/2m}\\
&\times \left(\beta\frac{\hbar^2q^2}{2m^2}\alpha_q-\beta\frac{\hbar^2q^2}{2m}\frac{1}{2\alpha_q}\,\frac{2N}{V}\nu_q\Big/\,\frac{\hbar^2q^2}{2}\right)\\
&= \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2q^2/2m}{e^{E_q/T}-1}\left[\alpha_q-\frac{1}{2\alpha_q}(\alpha_q^2-1)\right].
\end{aligned}
$$

Таким чином,

$$
K_1=\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2q^2}{2m}\frac{1}{2}\left(\alpha_q+\frac{1}{\alpha_q}\right)\langle n_{\mathbf{q}}\rangle.
$$

Повне середнє значення кінетичної енергії:

$$
K=\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2q^2}{2m}\left[\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q}+\frac{1}{2}\left(\alpha_q+\frac{1}{\alpha_q}\right)\langle n_{\mathbf{q}}\rangle\right].
$$

Якщо додати середні значення кінетичної енергії $K=\langle\hat{K}\rangle$ та потенціальної енергії, ми повинні отримати повну внутрішню енергію E. Перевіримо це:

$$\begin{aligned}
E &= \langle\hat{K}\rangle + \langle\Phi\rangle = \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\left[\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q} + \frac{1}{2}\left(\alpha_q + \frac{1}{\alpha_q}\right)\langle n_{\mathbf{q}}\rangle\right] \\
&+ \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_q\left(\frac{1+2\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q} - 1\right) = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 \\
&+ \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left[\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q} + \frac{N}{2V}\nu_q\left(\frac{1}{\alpha_q} - 1\right)\right] \\
&+ \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left[\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{1}{2}\left(\alpha_q + \frac{1}{\alpha_q}\right)\langle n_{\mathbf{q}}\rangle + \frac{N}{V}\nu_q\frac{\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q}\right] = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 \\
&+ \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left[\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q} + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{(\alpha_q^2-1)}{4}\left(\frac{1}{\alpha_q} - 1\right)\right] \\
&+ \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\langle n_{\mathbf{q}}\rangle\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{1}{2}\left[\alpha_q + \frac{1}{\alpha_q} + \frac{\alpha_q^2-1}{\alpha_q}\right] \\
&= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \frac{1}{4}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{2m}(\alpha_q-1)^2\left(\frac{1}{\alpha_q} - \frac{\alpha_q+1}{\alpha_q}\right) \\
&+ \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\langle n_{\mathbf{q}}\rangle\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\alpha_q.
\end{aligned}$$

Отже, ми отримали вираз

$$E = E_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} E_q\langle n_{\mathbf{q}}\rangle,$$

$$E_0 = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q-1)^2,$$

який збігається з раніше знайденим.

Середню кінетичну енергію системи за допомогою рівняння $\alpha_q = 1/S_q$ легко переписати через структурний фактор S_q. Зокрема для основного стану з розрахунку на одну частинку

$$\frac{K_0}{N} = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{(S_q-1)^2}{4S_q}.$$

Цей вираз дає змогу розрахувати середнє значення кінетичної енергії надплинного ^{4}He при температурі абсолютного нуля [14]: $K_0/N = 12.1$ К.

Знайдемо тепер розподіл частинок за імпульсами. Будемо виходити з таких міркувань. Якщо частинка має кінетичну енергію $\hbar^2 q^2/2m$, а середнє число частинок дорівнює $N_\mathbf{q}$, то середня кінетична енергія

$$K = \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{2m}N_\mathbf{q}.$$

Тому, порівнюючи цей вираз зі знайденим вище значенням K, маємо

$$N_\mathbf{q} = \frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q} + \frac{1}{2}\left(\alpha_q + \frac{1}{\alpha_q}\right)\langle n_\mathbf{q}\rangle,$$

коли $q \neq 0$. Нагадаємо, що $\langle n_\mathbf{q}\rangle$ — це середнє число елементарних збуджень. Зауважимо, що підсумовування за хвильовим вектором $\mathbf{q}$ відбувається за усіма значеннями за винятком $\mathbf{q} = 0$. Тому і $N_\mathbf{q}$ маємо лише для $\mathbf{q} \neq 0$. Якщо $\alpha_q = 1$, тобто $\nu_q = 0$ (ідеальний газ), то середнє значення кількості частинок, імпульс яких дорівнює $\mathbf{q}$ набуває вигляду розподілу Бозе-Айнштайна:

$$N_\mathbf{q} = \frac{1}{e^{\beta\hbar^2 q^2/2m} - 1}.$$

Нагадаймо, що температура $T < T_c$.

Нехай тепер температура $T = 0$, а отже і $\langle n_\mathbf{q}\rangle = 0$. Тому

$$N_\mathbf{q} = \frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q}, \qquad \mathbf{q} \neq 0.$$

Повна кількість частинок

$$N = N_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} N_\mathbf{q},$$

де $N_0 = N_{\mathbf{q}=0}$. Звідси

$$N_0 = N - \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{(\alpha_q - 1)^2}{4\alpha_q} - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left(\alpha_q + \frac{1}{\alpha_q}\right)\langle n_{\mathbf{q}}\rangle$$

— це так званий бозе-конденсат: тобто кількість частинок рідини, імпульс яких дорівнює нулеві. Іншими словами, це число частинок, які “сконденсовані"у стан з $\mathbf{q} = 0$.

Відносне заповнення бозе-конденсату (БК) при $T = 0$ К:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{(\alpha_q - 1)^2}{4\alpha_q}.$$

Явище бозе-конденсації є характерним для багатобозонних систем, для яких немає принципу заборони Паулі. Яскравим прикладом є лазер, у якому в стані бозе-конденсації знаходяться фотони. Явище бозе-конденсації спостерігається і у надплинному ^{4}He. Однак для розрахунку кількості БК у реальному ^{4}He ця формула непридатна. Якщо підставити $\alpha_q = 1/S_q$ і розрахувати N_0/N для основного стану, то інтеґральний член є більшим за одиницю і число N_0 стає від'ємним. Це просто означає, що на відміну, скажімо, від енергії величина N_0 є чутливішою до наближень. Ця її “вередливість"змушує розвивати потужніші методи розрахунку, ніж ті прості наближення, які ми тут пропонуємо. Виявляється, що знайдена тут формула для N_0/N при $T = 0$ К — це лише перші два члени розкладу експоненти.

Зі зростанням температури БК розмивається, оскільки збільшується середнє число елементарних збуджень $\langle n_{\mathbf{q}}\rangle$. Температуру T_c, при якій $N_0 = 0$, називають точкою бозе-конденсації. У цій точці відбувається фазовий перехід. Вважають, що перехід рідкого ^{4}He у надплинний стан супроводжує виникнення БК. Тобто, що точка бозе-конденсації T_c збігається з температурою λ-переходу T_λ. Зауважимо, однак, що зв'язок між явищем бозе-конденсації і надплинністю не такий простий. При $T = 0$ К в ідеальному бозегазі $N_0 = N$, тобто маємо стовідсотковий БК, але ця система не є надплинною. У рідкому ^{4}He при $T = 0$ К БК становить лише невелику долю, $N_0/N \sim 6\%$, але рідина є повністю надплинною.

Температуру бозе-конденсації T_c легко знайти з умови $N_0 = 0$

для ідеального бозе-газу, коли $\alpha_q = 1$:

$$N = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{1}{e^{\hbar^2 q^2/2mT_c} - 1}.$$

Переходимо від підсумовування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування й інтеґруємо за кутами у сферичних координатах:

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty \frac{q^2 dq}{e^{\hbar^2 q^2/2mT_c} - 1}.$$

Уведемо нову змінну інтеґрування $x = \hbar^2 q^2/2mT_c$ й отримаємо:

$$N = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2mT_c}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1},$$

або

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{N}{V} \lambda_c^3 = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1},$$

де $\lambda_c = (2\pi\hbar^2/mT_c)^{1/2}$ — довжина теплової хвилі де Бройля при температурі бозе-конденсації T_c.

Обчислюємо інтеґрал:

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx$$

$$= (\text{розклад у ряд за степенями } e^{-x})$$

$$= \int_0^\infty \sqrt{x} \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} dx = (\text{заміна } y = nx) =$$

$$= \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{3/2}} \int_0^\infty \sqrt{y} e^{-y} dy,$$

цей інтеґрал дорівнює гамма-функції від $3/2$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, а сума за означенням є дзета-функцією Рімана $\zeta(3/2) = 2.612$. Отже,

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2).$$

У результаті маємо таке рівняння на температуру бозе-конденсації в ідеальному газі:

$$\frac{N}{V}\lambda_c^3 = \zeta(3/2).$$

Звідси температура бозе-конденсації

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left[\frac{N}{V}\Big/\zeta(3/2)\right]^{2/3}.$$

Чисельно для густини рідкого ^{4}He $N/V = 0.02185\text{Å}^{-3}$ температура $T_c \simeq 3.13$ K, і є досить близькою до температури λ-переходу $T_\lambda = 2.17$ K. Саме ця близькість температур і наштовхнула на думку, що явища надплинності та бозе-конденсації є супутніми.

§ 22. Заряджений бозе-газ при $T = 0$ K

Розглянемо квантову систему заряджених безспінових бозе-частинок, тобто частинок, що підкоряються статистиці Бозе-Айнштайна. Вважаємо, що частинки рухаються в однорідному нейтралізуючому фоні. Таку систему називають зарядженим бозе-газом. Вона є аналогом електронного газу в компенсуючому полі, класичну теорію якого ми мали в § 9. Зазначимо, що у квантовому випадку електронний газ — це фермі–газ, оскільки електрони мають спін рівний $1/2$ і підкоряються статистиці Фермі-Дірака. Важко знайти реалізацію у природі системи, яку б моделював заряджений бозе-газ[9]. Однак така модель дає змогу випробовувати ефективність математичних методів та наближень, що застосовують в теорії багаточастинкових систем [15,16].

Оскільки в системі є кулонівська взаємодія, то її коефіцієнт Фур'є

$$\nu_q = \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad q \neq 0; \quad \nu_q = 0 \quad q = 0$$

[9]Таке утворення як куперівська електронна пара в моделі надпровідника Бардіна-Купера-Шриффера важко трактувати, як бозе-частинку, оскільки електрони в ній розділені у просторі на відстань $\sim 10^3 \div 10^4$Å.

і середня потенціальна енергія

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{N}{2V} \nu_q (S_q - 1),$$

з урахуванням того, що структурний фактор $S_q = 1/\alpha_q$ при $T = 0$ К, дорівнює

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{N}{2V} \nu_q \left(1 \Big/ \sqrt{1 + \frac{2N}{V} \nu_q \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}} - 1 \right).$$

Ми взяли для α_q наближений вираз з $\langle \hat{K} \rangle = 0$, як і у попередньому параграфі.

Уведемо характерний для цієї задачі хвильовий вектор q_0 таким рівнянням:

$$\frac{2N}{V} \nu_q \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \frac{2N}{V} \frac{4\pi e^2}{\hbar^2} 2m \frac{1}{q^4} = \left(\frac{q_0}{q} \right)^4,$$

тобто

$$q_0^4 = \frac{16N}{V} \frac{\pi e^2 m}{\hbar^2} = \frac{16\pi N}{V a_B},$$

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

— радіус Бора.

Тепер

$$\langle \Phi \rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{N}{2V} 4\pi e^2 \int_0^\infty dq \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (q_0/q)^4}} - 1 \right),$$

а заміна змінної $x = q/q_0$ дає

$$\langle \Phi \rangle = N \frac{e^2}{\pi} q_0 \int_0^\infty dx \left(\frac{1}{\sqrt{1 + 1/x^4}} - 1 \right).$$

Отже,

$$\langle\Phi\rangle/N = \frac{e^2}{\pi} q_0 I,$$

а потрібний нам інтеґрал

$$I = \int\limits_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}} - 1 \right) dx,$$

інтеґруємо частинами:

$$\begin{aligned} I &= x\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}} - 1 \right)\Bigg|_0^\infty \\ &- \int\limits_0^\infty x\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{4}{x^5}\right)\left(1+\frac{1}{x^4}\right)^{-3/2} dx \\ &= 0 - 2\int\limits_0^\infty \frac{1}{x^4}\left(1+\frac{1}{x^4}\right)^{-3/2} dx. \end{aligned}$$

Заміна:

$$x = t^{-1/4}, \quad dx = -\frac{1}{4}t^{-5/4}dt; \quad\quad x=0, \;\; t=\infty; x=\infty, \;\; t=0.$$

Тепер наш інтеґрал

$$I = -\frac{1}{2}\int\limits_0^\infty t(1+t)^{-3/2}t^{-5/4}dt = -\frac{1}{2}\int\limits_0^\infty t^{-1/4}(1+t)^{-3/2}dt.$$

Пригадаємо означення B-інтеґрала Ейлера [17]:

$$\mathrm{B}(x,y) = \int\limits_0^\infty t^{x-1}(1+t)^{-y-x}dt = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)},$$

де $\Gamma(x)$ — гамма-функція. У нас:

$$-\frac{1}{4} = x - 1, \quad x = 3/4,$$

$$-\frac{3}{2} = -y - x,$$

тобто

$$y = -x + 3/2 = 3/4.$$

Отже,

$$I = -\frac{\Gamma(3/4)\Gamma(3/4)}{2\Gamma(3/2)},$$

і оскільки

$$\Gamma(3/2) = \Gamma\left(1 + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma(1/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

то остаточно

$$I = -\frac{\Gamma^2(3/4)}{\sqrt{\pi}}.$$

Середня потенціальна енергія

$$\langle\Phi\rangle/N = -\frac{e^2}{\pi}q_0\frac{\Gamma^2(3/4)}{\sqrt{\pi}},$$

$$q_0 = \left(\frac{16\pi N}{Va_B}\right)^{1/4}.$$

Запровадимо природний для кулонівських систем параметр неідеальності r_s, який увів К. Бракнер, як відношення середньої відстані між частинками $\langle r\rangle$ до борівського радіуса a_B:

$$r_s = \langle r\rangle/a_B.$$

Цей параметр часто називають параметром Бракнера. Середню відстань визначаємо з об'єму, що припадає на одну частинку:

$$\frac{4}{3}\pi\langle r\rangle^3 = \frac{V}{N},$$

$$\frac{4}{3}\pi(a_B r_s)^3 = \frac{V}{N}.$$

У нових позначеннях

$$q_0 = \left(\frac{16\pi 3}{a_B 4\pi a_B^3 r_s^3}\right)^{1/4} = \frac{1}{a_B} 12^{1/4} r_s^{-3/4},$$

$$\langle\Phi\rangle/N = -\frac{e^2}{a_B}\frac{12^{1/4}}{\pi^{3/2}} r_s^{-3/4}\Gamma^2(3/4) = -\frac{e^2}{2a_B} r_s^{-3/4}\frac{2\cdot 12^{1/4}}{\pi^{3/2}}\Gamma^2(3/4).$$

Уведемо характерну одиницю виміру енергії кулонівських систем, яку називають рідберґом:

$$1\ \mathrm{Ry} = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{me^4}{2\hbar^2},$$

чисельно

$$1\mathrm{Ry} = 13.6\ \mathrm{eV}.$$

Отже, у рідберґах

$$\langle\Phi\rangle/N = -\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} 3^{1/4}\Gamma^2(3/4) r_s^{-3/4}\ \mathrm{Ry},$$

чисельно

$$\langle\Phi\rangle/N = -1.003848 \times r_s^{-3/4}\ \mathrm{Ry}.$$

Повну енергію знайдемо інтеґруванням за параметром вмикання взаємодії λ:

$$E = E_{id} + \int_0^1 \langle\Phi\rangle d\lambda,$$

параметр λ вводимо заміною e^2 на λe^2. Крім того, у нашій задачі

$$E_{id} = 0.$$

Отже,

$$E = \int_0^1 \left(-\frac{e^2}{\pi}N\right)\frac{\Gamma^2(3/4)}{\sqrt{\pi}} q_0 \lambda^{1/4} d\lambda = -\frac{e^2}{\pi}N\frac{\Gamma^2(3/4)}{\sqrt{\pi}} q_0 \frac{4}{5},$$

$$E = \frac{4}{5}\langle\Phi\rangle,$$

$$E/N = -0.803079 \times r_s^{-3/4} \text{ Ry}.$$

Кінетичну енергію визначаємо через похідну за масою від повної енергії

$$\begin{aligned}\langle K\rangle &= -m\frac{dE}{dm} = (-m)\frac{4}{5}\left(-\frac{e^2}{\pi}\right)\frac{\Gamma^2(3/4)}{\sqrt{\pi}} \\ &\times \left(\frac{16\pi N e^2}{V\hbar^2}\right)^{1/4}\frac{d}{dm}m^{1/4} = -\frac{1}{4}E.\end{aligned}$$

Отже,

$$\langle K\rangle = -\frac{1}{4}E,$$

так що $\langle K\rangle + \langle\Phi\rangle = E$ — як і повинно бути.

Для перевірки узгодженості знайдених виразів скористаймось теоремою віріалу з §19.

Якщо потенціал кулонівський

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

то віріал

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = R_{ij}\frac{d}{dR_{ij}}\frac{e^2}{R_{ij}} = -\frac{e^2}{R_{ij}},$$

$$R_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

дорівнює самому потенціалові з протилежним знаком. Тому за теоремою віріалу

$$3V\frac{\partial F}{\partial V} = -2\langle K\rangle - \langle\Phi\rangle.$$

Оскільки

$$\frac{4}{3}\pi(a_B r_s)^3 = \frac{V}{N},$$

то
$$V\frac{\partial}{\partial V}=\frac{\partial}{\partial \ln V}=\frac{\partial}{3\partial \ln r_s}=\frac{r_s}{3}\frac{\partial}{\partial r_s}.$$

Отже, для кулонівського потенціалу теорема віріалу має такий вигляд:
$$r_s\frac{\partial F}{\partial r_s}=-2\langle K\rangle-\langle\Phi\rangle.$$

При $T=0$ K вільна енергія $F=E$ і оскільки
$$E=-\mathrm{const}\times r_s^{-3/4},$$
то
$$r_s\frac{\partial E}{\partial r_s}=-\frac{3}{4}E.$$
Маємо повну узгодженість з теоремою віріалу тому, що
$$\langle K\rangle=-\frac{1}{4}E,$$
$$\langle\Phi\rangle=\frac{5}{4}E.$$

Енергетичний спектр зарядженого бозе-газу знаходимо з загальної формули, в яку необхідно підставити явний вираз для коефіцієнта Фур'є ν_k:
$$E_k=\sqrt{(\hbar\omega_0)^2+\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)^2},$$
де $\omega_0=\sqrt{4\pi e^2N/mV}$ — частота плазмових коливань, яку ми вводили раніше. Отже, при $k\to 0$ енергія збуджень не прямує до нуля, а дорівнює $\hbar\omega_0$.

Дослідимо парну функцію розподілу, яку з урахуванням явного вигляду структурного фактора $S_k=1/\sqrt{1+(q_0/k)^4}$ записуємо так:
$$F_2(R)=1+\frac{1}{2\pi^2\rho R}\int_0^\infty\left(\frac{1}{\sqrt{1+(q_0/k)^4}}-1\right)k\sin kR\;dk.$$

Після переходу до безрозмірних змінних $q = k/q_0$ та $x = Rq_0$ маємо:

$$F_2(R) = 1 + \frac{4}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4}\frac{r_s^{3/4}}{x}\int_0^\infty\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/q^4}} - 1\right) q\sin qx\; dq.$$

Цей вираз можна значно спростити і привести до зручного для чисельних розрахунків вигляду, використовуючи інтеґральне перетворення Мелліна [18]. Перетворення Мелліна фактично є перетворенням Лапласа (якщо замість змінної використовувати її логарифм)[10], яке своєю чергою є перетворенням Фур'є у комплексній площині. Маємо [18]:

$$\sin qx = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{-1<\mathrm{Re}\, s<1}(qx)^{-s}\Gamma(s)\sin\left(\frac{\pi s}{2}\right) ds,$$

інтеґрування за комплексною змінною s йде уздовж уявної осі від $(-i\infty)$ до $(+i\infty)$ так, щоб дійсна частина s залишалась у смузі

[10]Між іншим, наш організм також використовує логарифмічну шкалу для опрацювання інформації з навколишнього світу. Співвідношення між стимулом I фізичного подразника і відповідним фізіологічним відчуттям S є логарифмічним, $S \sim k\,\ln I$, k — стала величина.

Таке співвідношення існує, наприклад, між висотою і частотою звуку, між звуковим тиском і гучністю. Відношення частот сусідніх октав музичного ладу дорівнює двом. Для порівняння нот за висотою в долях півтонів використовують одиницю з назвою "цент"(логарифм десятковий, а $k = 1200/\lg 2$). Рівень інтенсивності звуку визначають в белах, $k = 1$ (також для десяткового логарифма) або в децибелах, коли $k = 10$. Саме тому, що закон є логарифмічним, він дає змогу нашому вуху сприймати надзвичайно широкий діапазон частот та інтенсивностей: за частотою ν людина розпізнає звуки в діапазоні $\nu_1 \div \nu_2$, $\nu_2/\nu_1 \sim 10^3$, а за амплітудою тиску від P_1 до P_2, причому $P_2/P_1 \sim 10^7$!

Шкала зоряних величин m також є логарифмічною. Зоряна величина не має жодного відношення до розміру зірки і характеризує лише її блиск або світність (силу світла) I: $m = -0.4\lg(I/I_0)$, стала I_0 є довільною, її встановлюють за "стандартними"зірками (наприклад, Вега має візуальну зоряну величину $m = 0$). Наше неозброєне око може бачити зірки до 6-ї величини, а у сучасний телескоп — до $m = 22 \div 23$. А, взагалі, чутливість нашого ока є несподівано великою — воно може реєструвати декілька фотонів. Його фізіологічний поріг — це один фотон, тобто, щоб збудити рецептор достатньо одного фотона, однак для того, щоб мозок сприйняв це "повідомлення"потрібно $5 \div 8$ фотонів. Отже, поріг сприйняття дорівнює декільком фотонам. Хоча мабуть є і підпорогове сприйняття...

$-1 < \mathrm{Re}\, s < 1$. Підставляємо це зображення синуса у попередню формулу:

$$F_2(R) = 1 + \frac{4}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} r_s^{3/4} \int\limits_{-1<\mathrm{Re}\, s<1} x^{-s-1}\Gamma(s)Q(s)\sin\left(\frac{\pi s}{2}\right)\frac{ds}{2\pi_i},$$

$$Q(s) = \int_0^\infty q^{-s+1}\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/q^4}} - 1\right)dq.$$

Інтеґруємо в $Q(s)$ частинами:

$$\begin{aligned} Q(s) &= \frac{q^{-s+2}}{(-s+2)}\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/q^4}} - 1\right)\Bigg|_0^\infty \\ &- \frac{2}{2-s}\int_0^\infty q^{-s+3}(1+q^4)^{-3/2}dq. \end{aligned}$$

Перший доданок дорівнює нулеві і після заміни $q^4 = t$

$$Q(s) = -\frac{1}{2(2-s)}\int_0^\infty t^{-s/4}(1+t)^{-3/2}dt,$$

а з використанням B-інтеґрала Ейлера, який ми вже мали в цьому параграфі, отримуємо:

$$\begin{aligned} Q(s) &= -\frac{\Gamma(1-s/4)\Gamma(1/2+s/4)}{2(2-s)\Gamma(3/2)} \\ &= \frac{\Gamma(1-s/4)\Gamma(-1/2+s/4)}{8\Gamma(3/2)}. \end{aligned}$$

Друга рівність тут отримана за допомогою співвідношення $z\Gamma(z) = \Gamma(z+1)$. Далі використаємо іншу властивість Γ-функції:

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \pi/\sin(\pi z),$$

у нас

$$\Gamma\left(\frac{s}{4} - \frac{1}{2}\right) = -\pi/\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{s}{4}\right)\cos\left(\frac{\pi s}{4}\right).$$

Підставимо цей вираз у $Q(s)$, а $Q(s)$ у формулу для парної функції:

$$
\begin{aligned}
F_2(R) &= 1 - \frac{4}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} r_s^{3/4} \frac{\pi}{4\Gamma(3/2)} \\
&\times \int\limits_{-1<\mathrm{Re}\, s<1} x^{-s-1} \frac{\Gamma(s)\Gamma(1-s/4)}{\Gamma(3/2-s/4)} \sin\left(\frac{\pi s}{4}\right) \frac{ds}{2\pi i}.
\end{aligned}
$$

Скористаймось ще одним означенням B-інтеґрала Ейлера:

$$\frac{\Gamma(z)\Gamma(y)}{\Gamma(z+y)} = \int_0^1 t^{z-1}(1-t)^{y-1} dt.$$

Тепер, поклавши $y = 1/2$, $z = 1 - s/4$, знайдемо

$$
\begin{aligned}
F_2(R) &= 1 - \frac{4}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} r_s^{3/4} \frac{\pi}{4\Gamma(3/2)\Gamma(1/2)} \\
&\times \int_0^1 dt (1-t)^{-1/2} \int\limits_{-1<\mathrm{Re}\, s<1} \frac{1}{x}(xt^{1/4})^{-s}\Gamma(s) \sin\left(\frac{\pi s}{4}\right) \frac{ds}{2\pi i}.
\end{aligned}
$$

Використаємо тепер обернене перетворення Мелліна [18] і остаточно отримаємо:

$$F_2(R) = 1 - \frac{2}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} \frac{r_s^{3/4}}{x} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} e^{-x(t/4)^{1/4}} \sin[x(t/4)^{1/4}] dt.$$

Цей вираз зручний для досліджень парної функції розподілу як на малих, так і на великих міжчастинкових відстанях. Крім того, скінченні межі інтеґрування значно спрощують виконання комп'ютерного інтеґрування. Вже безпосередньо з цього виразу легко бачити, що на великих відстанях $F_2(R)$ прямує до одиниці як осцилююча експоненціально спадна функція. На малих відстанях використаємо таке зображення:

$$F_2(R) = 1 - \frac{2}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} \frac{r_s^{3/4}}{x} \mathrm{Im} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} \exp\left(-xe^{-i\frac{\pi}{4}} t^{1/4}\right) dt.$$

Розкладаємо експоненту у ряд і, пам'ятаючи означення В-інтеґрала Ейлера, отримаємо парну функцію розподілу при малих x:

$$\begin{aligned}F_2(R) &= 1-\frac{2}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4}\frac{r_s^{3/4}}{x}\mathrm{Im}\int_0^1 dt(1-t)^{-1/2}\\ &\times \sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-x)^m}{m!}t^{m/4}e^{-i\pi m/4}=1-\frac{2}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4}r_s^{3/4}\\ &\times \sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-x)^{m-1}}{m!}\sin\left(\frac{m\pi}{4}\right)\int_0^1(1-t)^{-1/2}t^{m/4}dt.\end{aligned}$$

і отже,

$$F_2(R)=1-\frac{2}{\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{1/4}r_s^{3/4}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-x)^{m-1}}{m!}\frac{\Gamma(1+m/4)\Gamma(1/2)}{\Gamma(3/2+m/4)}\sin\left(\frac{m\pi}{4}\right)$$

$$=1-0.84557r_s^{3/4}(1-0.63541x+0.13708x^2+\ldots).$$

Наведені перетворення парної функції розподілу є яскравою ілюстрацією практичного застосування інтеґрального перетворення Мелліна. Сподіваємось, що Читач відчув його ефективність і зможе використати це в інших задачах.

§ 23. Бозе-конденсат у зарядженому бозе-газі

Перейдемо тепер до обчислення кількості бозе-конденсату в зарядженому бозе-газі при температурі абсолютного нуля залежно від параметра неідеальності Бракнера r_s. Виходимо з виразу

$$\frac{N_0}{N}=1-\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q}.$$

Переходимо від підсумовування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування, і оскільки α_q залежить лише від модуля q, то у сферичних координатах інтеґрування за кутами дає:

$$\begin{aligned}\frac{N_0}{N} &= 1-\frac{V}{N(2\pi)^3}4\pi\int\limits_0^\infty q^2\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q}dq\\ &= 1-\frac{V}{8\pi^2N}q_0^3\int\limits_0^\infty x^2\frac{(\sqrt{1+1/x^4}-1)^2}{\sqrt{1+1/x^4}}dx,\end{aligned}$$

отже,

$$\frac{N_0}{N}=1-\frac{Vq_0^3}{8\pi^2N}I_1,$$

де інтеґрал

$$I_1=\int\limits_0^\infty x^2\frac{(\sqrt{1+1/x^4}-1)^2}{\sqrt{1+1/x^4}}dx.$$

Повчально навести детальний розрахунок цього інтеґрала:

$$I_1=\int\limits_0^\infty x^2\left\{\sqrt{1+1/x^4}-2+\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}}\right\}dx,$$

$$I_1=I_{11}+I_{12},$$

$$I_{11}=\int\limits_0^\infty x^2(\sqrt{1+1/x^4}-1)dx,$$

$$I_{12}=\int\limits_0^\infty x^2\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}}-1\right)dx.$$

Неважко дослідити підінтеґральні функції у цих інтеґралах на верхній та нижній межах і перевірити, що інтеґрали існують. Інтеґруємо частинами:

$$I_{11} = \frac{x^3}{3}\left(\sqrt{1+1/x^4}-1\right)\Big|_0^\infty$$

$$
\begin{aligned}
- & \int\limits_0^\infty \frac{x^3}{3}\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}}\left(-\frac{4}{x^5}\right)dx \\
= & \frac{2}{3}\int\limits_0^\infty \frac{1}{x^2}\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}}dx.
\end{aligned}
$$

Робимо заміну:

$$
\frac{1}{x^4}=t, \qquad x=t^{-1/4}, \qquad dx=-\frac{1}{4}t^{-1/4-1}dt,
$$

причому

$$
x=0, \quad t=\infty; \qquad x=\infty, \quad t=0.
$$

У результаті

$$
I_{11}=\frac{1}{6}\int\limits_0^\infty t^{-3/4}(1+t)^{-1/2}dt=\frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{6\Gamma(x+y)},
$$

де ми знову скористалися означенням B-інтеґрала Ейлера [17]:

$$
-\frac{3}{4}=x-1, \qquad -y-x=-\frac{1}{2},
$$

тобто

$$
x=\frac{1}{4}, \qquad y=\frac{1}{4}.
$$

Остаточно

$$
I_{11}=\frac{\Gamma^2\left(1/4\right)}{6\Gamma\left(1/2\right)}=\frac{\Gamma^2\left(1/4\right)}{6\sqrt{\pi}}.
$$

Переходимо до обчислення другого інтеґрала

$$
\begin{aligned}
I_{12} \quad = & \int\limits_0^\infty x^2\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}}-1\right)dx \\
= & \left.\frac{x^3}{3}\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/x^4}}-1\right)\right|_0^\infty
\end{aligned}
$$

$$-\int_0^\infty \frac{x^3}{3}\left(-\frac{1}{2}\right)\left(1+\frac{1}{x^4}\right)^{-3/2}\left(-\frac{4}{x^5}\right)dx$$

і оскільки перший член дорівнює нулеві, то

$$\begin{aligned} I_{12} &= -\frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{1}{x^2}\left(1+\frac{1}{x^4}\right)^{-3/2} dx \\ &= -\frac{1}{6}\int_0^\infty t^{-3/4}(1+t)^{-3/2}dt. \end{aligned}$$

Ми скористались тією ж заміною змінних, що й у попередньому інтеґралі і знову зводимо I_{12} до B-інтеґрала:

$$x-1=-3/4, \quad -y-x=-3/2, \quad x=1/4, \quad y=5/4.$$

Отже,

$$I_{12} = -\frac{\Gamma(1/4)\Gamma(5/4)}{6\Gamma(3/2)}.$$

Скористаємось тим, що

$$\Gamma(5/4) = \Gamma\left(1+\frac{1}{4}\right) = \frac{1}{4}\Gamma\left(\frac{1}{4}\right),$$

а

$$\Gamma(3/2) = \Gamma\left(1+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

і

$$I_{12} = -\frac{1}{6}\frac{\Gamma^2(1/4)}{2\sqrt{\pi}} = -\frac{1}{2}I_{11}.$$

Таким чином,

$$I_1 = I_{11} + I_{12} = I_{11} - \frac{1}{2}I_{11} = \frac{1}{2}I_{11}$$

і остаточно:

$$I_1 = \frac{\Gamma^2(1/4)}{12\sqrt{\pi}}.$$

Для кількості бозе-конденсату маємо

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{Vq_0^3}{8\pi^2 N}\frac{\Gamma^2(1/4)}{12\sqrt{\pi}}.$$

Оскільки

$$q_0 = \frac{1}{a_B}12^{1/4}r_s^{-3/4},$$

то

$$\begin{aligned}\frac{N_0}{N} &= 1 - \frac{4}{3}\pi a_B^3 r_s^3 \frac{12^{3/4}r_s^{-9/4}}{a_B^3}\frac{\Gamma^2(1/4)}{8\pi^2 12\sqrt{\pi}} \\ &= 1 - r_s^{3/4}\frac{\Gamma^2(1/4)}{6\cdot 12^{1/4}\pi\sqrt{\pi}} = 1 - r_s^{3/4}\times 0.2114.\end{aligned}$$

Бачимо, що зі збільшенням параметра неідеальності r_s бозе-конденсат розмивається. При значному збільшенні r_s наш вираз дає від'ємні значення числа частинок бозе-конденсату. Очевидно, це вказує на незастосовність цього виразу до вивчення сильнонеідеальних систем: теорія працює при $r_s \to 0$.

На цьому можна було б завершити наш розгляд. Цікаво однак розрахувати ще раз інтеґрал I_1 іншим шляхом і звести його до повного еліптичного інтеґрала першого роду $K(z)$.

Почнемо з інтеґрала I_{12} у вигляді, який він має перед переходом до змінної t:

$$\begin{aligned}I_{12} &= -\frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{x^4}{(1+x^4)^{3/2}}dx = (\text{інтеґруємо частинами}) \\ &= \frac{1}{3}x(1+x^4)^{-1/2}\Big|_0^\infty - \frac{1}{3}\int_0^\infty (1+x^4)^{-1/2}dx = -\frac{1}{2}I_{11},\end{aligned}$$

$$I_1 = I_{11} + I_{12} = \frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{1+x^4}}.$$

Заміна

$$\frac{1-x^2}{1+x^2} = \cos\varphi, \quad x^2 = \frac{1-\cos\varphi}{1+\cos\varphi},$$

$$dx = \frac{d\varphi}{1+\cos\varphi}$$

дає

$$I = \frac{1}{3}\int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{2(1+\cos^2\varphi)}} = \frac{1}{3}\int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{1}{2}\sin^2\varphi}} = \frac{1}{3}K(1/\sqrt{2}),$$

де повний еліптичний інтеґрал першого роду[11] [19]

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}.$$

У результаті

$$\frac{N_0}{N} = 1 - r_s^{3/4}\frac{1}{4\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{5/4} K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right),$$

$$K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 1.8541.$$

Порівнюючи цей вираз з попереднім, знаходимо цікаве співвідношення:

$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{4}{3}\right)^{5/4} K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{\Gamma^2(1/4)}{6\cdot 12^{1/4}\pi\sqrt{\pi}},$$

тобто

$$K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{\pi^{3/2}}{2(\pi\sqrt{2})^2}\Gamma^2(1/4) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}}\Gamma^2(1/4).$$

За допомогою відомого співвідношення для гамма-функцій,

$$\Gamma(z)\Gamma(-z) = -\frac{\pi}{z\sin\pi z},$$

при

$$z = \frac{1}{4}$$

маємо, що

[11] Між іншим, саме цей інтеґрал при $k = 1/\sqrt{2}$ визначає період коливань математичного маятника з максимальним кутом відхилення $\pi/2$.

$$\Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) = -\frac{4\sqrt{2}\pi}{\Gamma(1/4)},$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) = \Gamma\left(1-\frac{1}{4}\right) = -\frac{1}{4}\Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) = \frac{\pi\sqrt{2}}{\Gamma(1/4)}$$

і отже,

$$K\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{\pi^{3/2}}{2\Gamma^2(3/4)}.$$

§ 24. Одновимірний бозе-газ

Перейдемо тепер до дослідження ще однієї модельної системи — одновимірного бозе-газу з δ-подібним, тобто контактним, відштовхуванням між частинками. Ця модель цікава ще й тим, що для неї є точний розв'язок. Отже, на ній можна перевіряти наскільки добре працюють наближені методи.

Нехай парний потенціал

$$\Phi(x) = \Phi_0\delta(x),$$

величина Φ_0 має розмірність "енергія $\times$ довжина", оскільки розмірність дельта-функції є оберненою до її арґумента. Коефіцієнт Фур'є

$$\nu_q = \int e^{-iqx}\Phi(x)dx = \Phi_0,$$

а функція

$$\alpha_q = \sqrt{1+\frac{2N}{V}\nu_q\bigg/\frac{\hbar^2q^2}{2m}} = \sqrt{1+\left(\frac{q_0}{q}\right)^2},$$

де характерний імпульс, а точніше хвильовий вектор

$$q_0^2 = \frac{2N}{V}\Phi_0\frac{2m}{\hbar^2},$$

$$q_0 = \sqrt{\frac{4\Phi_0 m\rho}{\hbar^2}}, \quad \rho = \frac{N}{V}.$$

Обчислимо енергію основного стану

$$E = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{q\neq 0}\frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q - 1)^2.$$

У термодинамічній межі $N \to \infty$, $V \to \infty$ переходимо до інтеґрування:

$$\begin{aligned} E &= \frac{N^2}{2V}\Phi_0 - \frac{V}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} dq \frac{\hbar^2 q^2}{8m}\left[\sqrt{1+\left(\frac{q_0}{q}\right)^2} - 1\right]^2 \\ &= \frac{N^2}{2V}\Phi_0 - \frac{V}{2\pi}\frac{\hbar^2}{8m}2q_0^3\int\limits_0^{\infty} x^2\left(\sqrt{1+\frac{1}{x^2}} - 1\right)^2 dx. \end{aligned}$$

Тут ми зробили заміну змінної: $x = q/q_0$. Отже, енергія

$$\frac{E}{N} = \frac{\rho\Phi_0}{2} - \frac{q_0^3\hbar^2}{8\pi\rho m}I,$$

де інтеґрал

$$I = \int\limits_0^{\infty} x^2\left(\sqrt{1+\frac{1}{x^2}} - 1\right)^2 dx.$$

Уведемо одиницю виміру енергії $\hbar^2\rho^2/2m$. У цих одиницях енергія з розрахунку на одну частинку

$$\varepsilon = E \Bigg/ \frac{\hbar^2\rho^2}{2m}\, N.$$

Уведемо також безрозмірний параметр неідеальності

$$\gamma = \Phi_0 \Bigg/ \frac{\hbar^2\rho}{m}\,,$$

$$\frac{\rho\Phi_0}{2} \Bigg/ \frac{\hbar^2\rho^2}{2m} = \gamma.$$

Тепер

$$\varepsilon = \gamma - \frac{q_0^3\hbar^2}{8\pi\rho m} \times \frac{I}{\hbar^2\rho^2/2m} = \gamma - \frac{q_0^3}{4\pi\rho^3}I.$$

Оскільки

$$\left(\frac{q_0}{\rho}\right)^3 = \left(\sqrt{\frac{4\Phi_0 m\rho}{\hbar^2\rho^2}}\right)^3 = \left(\gamma\frac{\hbar^2\rho}{m}4m\rho/\hbar^2\rho^2\right)^{3/2} = 8\gamma^{3/2},$$

то

$$\varepsilon = \gamma - \frac{2}{\pi}\gamma^{3/2}I.$$

Обчислимо інтеґрал I:

$$\begin{aligned} I &= \int\limits_0^\infty x^2\left\{1+\frac{1}{x^2}-2\sqrt{1+\frac{1}{x^2}}+1\right\}dx \\ &= \int\limits_0^\infty \left\{2x^2+1-2x\sqrt{1+x^2}\right\}dx \\ &= \left(\frac{2}{3}x^3+x-\frac{2}{3}(1+x^2)^{3/2}\right)\Big|_0^\infty. \end{aligned}$$

При $x\to\infty$ дужка

$$\begin{aligned} &\lim_{x\to\infty}\left(\frac{2}{3}x^3+x-\frac{2}{3}(1+x^2)^{3/2}\right) \\ = &\lim_{x\to\infty}\left[\frac{2}{3}x^3+x-\frac{2}{3}x^3\left(1+\frac{1}{x^2}\right)^{3/2}\right] \\ = &\lim_{x\to\infty}\left[\frac{2}{3}x^3+x-\frac{2}{3}x^3\left(1+\frac{3}{2}\frac{1}{x^2}+\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}-1\right)\frac{1}{2}\frac{1}{x^4}+\ldots\right)\right] \\ = &\lim_{x\to\infty}\left[-\frac{1}{4x}+0\left(\frac{1}{x^3}\right)\right] = 0. \end{aligned}$$

Отже, внесок дає лише нижня межа:

$$I = \frac{2}{3}.$$

Енергія

$$\varepsilon = \gamma - \frac{4}{3\pi}\gamma^{3/2} + \dots\ .$$

Наведемо для довідки з точного розв'язку наступний член розкладу: $(1/6 - 1/\pi^2)\gamma^2$. Цікаво, що при $\gamma \to \infty$, точне значення

$$\varepsilon = \frac{\pi^2}{2}.$$

Використаємо теорему про віріал:

$$DV\frac{\partial F}{\partial V} = -2\langle K\rangle + \langle \sum_{1\le i<j\le N} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\boldsymbol{\nabla}_{ij}\Phi(|r_i - r_j|)\rangle.$$

У нас $D = 1$ — одновимірна задача. Маємо

$$\begin{aligned}(x\nabla)\Phi(x) &= x\frac{d}{dx}\Phi(x) = x\Phi_0\frac{d}{dx}\delta(x)\\ &= -\Phi_0\delta(x)\frac{d}{dx}x = -\Phi_0\delta(x) = -\Phi(x),\end{aligned}$$

тут ми скористались властивістю дельта-функції (похідна від дельта-функції дорівнює похідній з мінусом від "цивілізованої"функції, що стоїть поруч з нею), а також тим, що похідна від парної функції розподілу $F_2'(0) = \text{const}$ (див. кінець цього параграфа) і, отже, $xF_2'(x)\delta(x) = 0$. Ми знову маємо приклад, коли віріал сил дорівнює з мінусом самому потенціалові:

$$V\partial F/\partial V = -2\langle K\rangle - \langle\Phi\rangle.$$

Обчислимо ліву частину ($T = 0$ K і $F = E$):

$$\begin{aligned} V\frac{\partial E}{\partial V} &= N\left(-\frac{\rho\Phi_0}{2}+\frac{1}{2}\frac{q_0^3\hbar^2}{8\pi\rho m}I\right) \\ &= N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}\left\{-\gamma+\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}\right\}. \end{aligned}$$

Отже,

$$N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}\left\{-\gamma+\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}\right\}=-2\langle K\rangle-\langle\Phi\rangle$$

або

$$N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}\left\{-\gamma+\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}\right\}=-\langle K\rangle-E.$$

Звідси середня кінетична енергія

$$\begin{aligned} \langle K\rangle &= -E-\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}N\left\{-\gamma+\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}\right\} \\ &= \frac{\hbar^2\rho^2}{2m}N\left\{-\gamma+\frac{4}{3\pi}\gamma^{3/2}+\gamma-\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}\right\} \\ &= \frac{\hbar^2\rho^2}{2m}N\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}. \end{aligned}$$

З розрахунку на одну частинку

$$\langle K\rangle\ /\ \frac{\hbar^2\rho^2}{2m}N=\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2},$$

а середнє значення потенціальної енергії $\langle\Phi\rangle=E-\langle K\rangle$:

$$\langle\Phi\rangle\ /\ N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}=\gamma\left(1-\frac{4}{3\pi}\gamma^{1/2}\right)-\frac{2}{3\pi}\gamma^{3/2}=\gamma-\frac{2}{\pi}\gamma^{3/2}.$$

Тепер розглянемо проблему бозе-конденсату. Відносна кількість частинок бозе-конденсату

$$\frac{N_0}{N}=1-\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq0}\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q},$$

або

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{V}{2\pi N} 2 \int_0^\infty dq \frac{(\alpha_q - 1)^2}{4\alpha_q} = 1 - \frac{V}{4\pi N} q_0 \; I_1,$$

де інтеґрал

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\infty \frac{(\sqrt{1+1/x^2}-1)^2}{\sqrt{1+1/x^2}} dx \\ &= \int_0^\infty \left\{ \sqrt{1+\frac{1}{x^2}} - 2 + \frac{1}{\sqrt{1+1/x^2}} \right\} dx \\ &= \int_0^\infty \left\{ \frac{\sqrt{1+x^2}}{x} - 2 + \frac{x}{\sqrt{1+x^2}} \right\} dx \end{aligned}$$

при $x \to \infty$ функція під інтеґралом $\sim 1/x^4 \to 0$, а при $x \to 0$, вона $\sim 1/x$, тому інтеґрал є логарифмічно розбіжним. Це вказує на те, що бозе-конденсат в одновимірному бозе-газі відсутній.

Перейдемо до парної функції розподілу

$$\begin{aligned} F_2(R) &= 1 + \frac{1}{2\pi\rho} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikR} \left(\frac{1}{\sqrt{1+(q_0/k)^2}} - 1 \right) dk \\ &= 1 + \frac{q_0}{\pi\rho} \int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{1+1/q^2}} - 1 \right) \cos qx dq. \end{aligned}$$

Тут безрозмірні змінні $q = k/q_0$, $x = q_0 R$, крім того, ми врахували, що інтеґрал від непарної функції якою є $\sin kR$ у симетричних межах дорівнює нулеві.

Використаємо, як і в теорії зарядженого бозе-газу, інтеґральне перетворення Мелліна [18]:

$$\cos qx = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{0<\mathrm{Re}\, s<1} (qx)^{-s} \Gamma(s) \cos\left(\frac{\pi s}{2}\right) ds,$$

інтеґрування йде уздовж уявної осі комплексної змінної s від $(-i\infty)$ до $(+i\infty)$, причому дійсна частина змінної s залишається у смузі $0 < \mathrm{Re} < 1$.

Отже,

$$F_2(R) = 1 + \frac{q_0}{\pi\rho} \int\limits_{0<\mathrm{Re}\, s<1} x^{-s}\Gamma(s)Q_1(s)\cos\left(\frac{\pi s}{2}\right)\frac{ds}{2\pi i}\ ,$$

$$Q_1(s) = \int_0^\infty q^{-s}\left[(1+1/q^2)^{-1/2} - 1\right] dq.$$

Перетворимо $Q_1(s)$, інтеґруючи його частинами:

$$\begin{aligned} Q_1(s) &= \frac{q^{-s+1}}{1-s}\left[(1+1/q^2)^{-1/2} - 1\right]\Big|_0^\infty \\ &- \frac{1}{1-s}\int_0^\infty q^{-s-2}(1+1/q^2)^{-3/2}dq. \end{aligned}$$

Перший доданок дорівнює нулеві тому, що $0 < \mathrm{Re}\, s < 1$, а в інтеґралі робимо заміну $q^2 = t$ і пишемо ланцюжок перетворень, подібних до тих, які ми мали в теорії зарядженого бозе-газу:

$$\begin{aligned} Q_1(s) &= -\frac{1}{2(1-s)}\int_0^\infty t^{-s/2}(1+t)^{-3/2}dt \\ &= -\frac{\Gamma(1-s/2)\Gamma(1/2+s/2)}{2\Gamma(3/2)(1-s)} = \frac{\Gamma(1-s/2)\Gamma(s/2-1/2)}{4\Gamma(3/2)} \\ &= -\frac{\pi\Gamma(1-s/2)}{4\Gamma(3/2)\Gamma(3/2-s/2)\cos(\pi s/2)}. \end{aligned}$$

Отже, для парної функції розподілу маємо:

$$F_2(R) = 1 - \frac{q_0}{4\rho\Gamma(3/2)} \int\limits_{0<\mathrm{Re}\, s<1} x^{-s}\frac{\Gamma(s)\Gamma(1-s/2)}{\Gamma(3/2-s/2)}\frac{ds}{2\pi i}.$$

Тепер використаємо інше означення B-інтеґрала Ейлера з межами інтеґрування від 0 до 1 і отримаємо:

$$F_2(R) = 1 - \frac{q_0}{4\rho\Gamma(3/2)\Gamma(1/2)}\int_0^1 dt(1-t)^{-1/2} \int\limits_{0<\mathrm{Re}\, s<1} (x\sqrt{t})^{-s}\Gamma(s)\frac{ds}{2\pi i}\ .$$

Нарешті у довіднику [18] знаходимо обернене перетворення Мелліна:

$$F_2(R) = 1 - \frac{q_0}{4\rho\Gamma(3/2)\Gamma(1/2)} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} e^{-x\sqrt{t}} dt.$$

Оскільки $q_0 = 2\rho\sqrt{\gamma}$, то остаточно

$$F_2(R) = 1 - \frac{\sqrt{\gamma}}{\pi} \int_0^1 (1-t)^{-1/2} e^{-x\sqrt{t}} dt,$$

або заміною $t = \sin^2\theta$ зводимо цей вираз до такого [15]:

$$F_2(R) = 1 - \frac{2\sqrt{\gamma}}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin\theta \; e^{-x\sin\theta} d\theta.$$

Звідси, розкладаючи експоненту в ряд, після елементарного інтеґрування знайдемо поведінку парної функції розподілу на малих відстанях:

$$F_2(R) = 1 - \frac{2\sqrt{\gamma}}{\pi} \left(1 - \frac{\pi}{4}x + \frac{x^3}{3} + \dots \right).$$

На великих відстанях ведучий член асимптотики легко знайти, якщо зробити заміну $x\sin\theta = z$:

$$F_2(R) = 1 - \frac{2\sqrt{\gamma}}{\pi x^2} \int_0^x z(1 - z^2/x^2)^{-1/2} e^{-z} dz.$$

Тепер при $x \to \infty$ маємо

$$F_2(R) = 1 - \frac{2\sqrt{\gamma}}{\pi x^2} \int_0^\infty z e^{-z} dz = 1 - \frac{2\sqrt{\gamma}}{\pi x^2}.$$

Ми ще раз переконались в ефективності перетворень Мелліна в задачах такого типу, як дослідження парної функції розподілу модельних систем.

§ 25. Бозе-газ з твердих сфер

Розглянемо тепер тривимірну систему, що складається з бозе-частинок, для яких потенціальна енергія взаємодії $\Phi(R)$ відмінна від нуля лише при $\mathbf{R} = 0$ (контактне відштовхування), тобто

$$\Phi(R) = \text{const} \cdot \delta(\mathbf{R}),$$

$$\nu_q = \text{const}.$$

Ми поки що не конкретизуємо цю сталу величину const, лише зауважимо що її розмірність дорівнює "енергія×(довжина)^3". Якщо за характерну довжину вибрати "діаметр" атома a, то характерною енергією є величина $\sim \hbar^2/ma^2$ і тому

$$\text{const} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} a^3 = \frac{\hbar^2 a}{m}.$$

Виберемо множник пропорційності рівним 4π, тоді

$$\nu_q = \frac{4\pi\hbar^2}{m} a.$$

У такому випадку значення диференціального перерізу розсіяння частинок одна на одній збігається в головному наближенні з тим, що отримуємо з потенціальною енергією для твердих сфер діаметра a: $\Phi(R) = \infty$ при $R \le a$ і $\Phi(R) = 0$ при $R > a$.

Іншими словами, вираз $\Phi(R)$ з дельта-функцією можна використовувати для системи твердих сфер замість справжнього потенціалу. Тому виписаний вище вираз для $\Phi(R)$ називають ще псевдопотенціалом твердих сфер[12].

Підрахуємо з цим псевдопотенціалом енергію основного стану багатобозонної системи:

$$\begin{aligned} E &= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar^2 q^2}{8m}(\alpha_q - 1)^2 \\ &= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar^2 q^2}{8m} \left(\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_0 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}} - 1 \right)^2, \end{aligned}$$

[12] Його увів ще 1936 року італійський фізик Е. Фермі (1901–1954) для опису взаємодії нейтронів з ядрами. Він лауреат Нобелівської премії 1938 року за відкриття штучної радіоактивності, спричиненої бомбардуванням повільними нейтронами. Детальне вивчення моделі твердих сфер наведено у [20].

ми врахували, що $\nu_q = \nu_0$. Оскільки функція ν_q не маліє зі збільшенням q, то цей вираз містить розбіжність при $q \to \infty$. Справді, у другому доданку вираз під знаком суми при $q \to \infty$ має ведучу асимптотику $\sim 1/q^2$, а сам цей доданок дорівнює

$$
\begin{aligned}
&- \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar^2 q^2}{8m} \left(\frac{N}{V}\nu_0 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right)^2 \underset{V\to\infty}{=} - \left(\frac{N}{V}\nu_0 \right)^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{m}{2\hbar^2} \int \frac{d\mathbf{q}}{q^2} \\
&= \; - \left(\frac{N}{V}\nu_0 \right)^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{m}{2\hbar^2} 4\pi \int_0^\infty dq = -\infty.
\end{aligned}
$$

Ця розбіжність зумовлена тим, що ми використовуємо наближений псевдопотенціал. Її можна позбутись, і для цього вчинимо так. Додамо і віднімемо цей вираз у правій частині формули для енергії:

$$
\begin{aligned}
E \quad &= \quad \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 - \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar^2 q^2}{8m} \left(\frac{N}{V}\nu_0 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right)^2 \\
&- \quad \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar^2 q^2}{8m} \left[\left(\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_0 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}} - 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{V}\nu_0 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \right)^2 \right] \\
&\underset{V\to\infty}{=} \quad \frac{N^2}{2V}\nu_0 \left(1 - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\nu_0}{\hbar^2 q^2/m} \right) \\
&- \quad \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 q_0^2}{8m} 4\pi q_0^3 \int_0^\infty x^4 \left[\left(\sqrt{1 + \frac{1}{x^2}} - 1 \right)^2 - \frac{1}{4x^4} \right] dx.
\end{aligned}
$$

Ми перейшли від підсумовування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування, виконали, як звично, інтеґрування за кутами і увели безрозмірну змінну інтеґрування $x = q/q_0$, де характерний масштаб виміру хвильових векторів q_0 вибрано з умови

$$
\frac{2N}{V}\nu_0 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \left(\frac{q_0}{q} \right)^2 ,
$$

тобто

$$q_0 = \sqrt{\frac{4mN}{\hbar^2 V}\nu_0}.$$

Обчислимо інтеґрал, що виник:

$$\int_0^\infty x^4 \left[\left(\sqrt{1+1/x^2}-1\right)^2 - \frac{1}{4x^4}\right] dx$$

$$= \int_0^\infty x^4 \left(2 + \frac{1}{x^2} - 2\sqrt{1+1/x^2} - \frac{1}{4x^4}\right) dx$$

$$= \left(\frac{2}{5}x^5 + \frac{x^3}{3} - \frac{x}{4}\right)\Big|_0^\infty - 2\int_0^\infty x^4\sqrt{1+1/x^2}dx$$

$$= (i\ )$$

$$= \left(\frac{2}{5}x^5 + \frac{x^3}{3} - \frac{x}{4} - \frac{2}{5}x^5\sqrt{1+1/x^2}\right)\Big|_0^\infty$$

$$-\frac{2}{5}\int_0^\infty \frac{x^3}{\sqrt{1+x^2}}dx = \left(\frac{2}{5}x^5 + \frac{x^3}{3} - \frac{x}{4} - \frac{2}{5}x^5\sqrt{1+1/x^2}\right)\Big|_0^\infty$$

$$-\frac{2}{5}\int_0^\infty x\sqrt{1+x^2}\ dx + \frac{2}{5}\int_0^\infty \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}dx$$

$$= \left(\frac{2}{5}x^5 + \frac{x^3}{3} - \frac{x}{4} - \frac{2}{5}x^5\sqrt{1+1/x^2} - \frac{2}{15}(1+x^2)^{3/2}\right.$$

$$\left.+\frac{2}{5}\sqrt{1+x^2}\right)\Big|_0^\infty = \frac{2}{15} - \frac{2}{5} = -\frac{4}{15}.$$

Тут внесок дають лише два останніх доданки на нижній межі. Верхня межа дає нульовий внесок. У цьому легко переконатись, якщо здійснити розклад радикалів у ряд за степенями $1/x^2$.

Отже, енергія

$$E = \frac{N^2}{2V}\nu_0\left(1 - \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\nu_0}{\hbar^2 q^2/m}\right) + \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{\hbar^2 q_0^2}{8m}4\pi q_0^3\frac{4}{15}.$$

А зараз вчинимо щось "жахливе". Покладемо, що не ν_0, а ν_0 помножене на круглу дужку у цьому виразі дорівнює $4\pi\hbar^2 a/m$, тобто покладаємо розбіжний вираз рівним скінченній величині:

$$\nu_0 \left(1 - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\nu_0}{\hbar^2 q^2/m} \right) = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}.$$

Ми вважаємо, що у точній теорії тут не повинно виникати розбіжності[13]. З цього виразу визначаємо ν_0 і підставляємо у другий доданок в енергії E. Оскільки перший доданок у енергії $\sim a$, а другий пропорційний до $q_0^5 \sim a^{5/2}$, то нам достатньо у другий підставити лише нульове наближення $\nu_0 = 4\pi\hbar^2 a/m$ і остаточно знаходимо

$$E/N = \frac{2\pi\hbar^2 a}{m}\rho \left(1 + \frac{128}{15}\sqrt{\frac{\rho a^3}{\pi}} \right).$$

Парна функція розподілу нашої моделі після переходу до безрозмірних змінних є такою:

$$\begin{aligned} F_2(R) &= 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho R}\int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{1+(q_0/k)^2}} - 1 \right) k \sin kR \; dk \\ &= 1 + \frac{q_0^2}{2\pi^2\rho R}\int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{1+1/q^2}} - 1 \right) q \sin qx \; dq. \end{aligned}$$

Застосуємо до цього виразу, як і для моделі зарядженого бозе-газу та одновимірного бозе-газу, перетворення Мелліна:

$$F_2(R) = 1 + \frac{q_0^3}{2\pi^2\rho x} \int\limits_{-1<\mathrm{Re}\, s<1} x^{-s}\Gamma(s) Q_2(s) \sin\left(\frac{\pi s}{2}\right) \frac{ds}{2\pi i},$$

[13]Це нагадує процедуру реґуляризації розбіжностей у квантовій електродинаміці: розбіжності, що виникають, вдається заховати у масу та заряд електрона, тобто перенормувати їх. Вважають, що ці розбіжності компенсуються силами неелектромагнітного походження, так що спостережувані маса та заряд електрона є скінченними величинами. В цьому і виявляється внутрішня неузгодженість квантової електродинаміки. Тут у нас ситуація дещо краща, оскільки у точній теорії під знаком суми за $\mathbf{q}$ у цьому виразі замість ν_0 стоїть так звана амплітуда розсіяння, яка залежить від $\mathbf{q}$ і забезпечує збіжність цієї суми.

$$Q_2(s) = \int_0^\infty q^{-s+1}\left(\frac{1}{\sqrt{1+1/q^2}}-1\right)dq$$

$$= \left(\begin{array}{l}\text{після інтеґрування частинами}\\ \text{і усіх перетворень аналогічних}\\ \text{до попередніх з § 22 та § 24}\end{array}\right)$$

$$= -\frac{\pi\Gamma(3/2-s/2)}{4\Gamma(3/2)\Gamma(2-s/2)\sin(\pi s/2)}.$$

$$F_2(R) = 1 - \frac{q_0^3}{4\pi^2\rho x}\int_0^1 t^{1/2}(1-t)^{-1/2}e^{-x\sqrt{t}}\,dt,$$

або

$$F_2(R) = 1 - \frac{8a}{\pi R}\int_0^{\pi/2}\sin^2\theta\; e^{-x\sin\theta}\,d\theta.$$

При малих x інтеґрал дорівнює $\pi/4$ і парна функція $\sim(1-2a/R)$, це відповідає першим двом доданкам у виразі $(1-a/R)^2$, який прямує до нуля при $R\to a$, як і повинно бути для моделі твердих сфер. На великих відстанях заміна змінної інтеґрування $x\sin\theta = z$ дає

$$F_2(R) = 1 - \frac{8a}{\pi R x^3}\int_0^x z^2(1-z^2/x^2)^{-1/2}e^{-z}dz.$$

Звідси при $x\to\infty$ інтеґрал дорівнює 2 і парна функція

$$F_2(R) = 1 - \frac{1}{4\pi(\pi\rho a^3)^{3/2}}\left(\frac{a}{R}\right)^4, \quad R\to\infty.$$

Підрахуємо ще відносну кількість бозе-конденсату при $T = 0$ K:

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{(\alpha_q-1)^2}{4\alpha_q}$$

$$\underset{V\to\infty}{=} 1 - \frac{V4\pi q_0^3}{4(2\pi)^3 N}\int_0^\infty x^2\left(\sqrt{1+\frac{1}{x^2}}-2+\frac{1}{\sqrt{1+1/x^2}}\right)dx$$

$$\begin{aligned}
&= 1 - \frac{q_0^3}{8\pi^2\rho}\int_0^\infty \left(x\sqrt{1+x^2} - 2x^2 + \frac{x^3}{\sqrt{1+x^2}}\right)dx \\
&= 1 - \frac{q_0^3}{8\pi^2\rho}\int_0^\infty \left(2x\sqrt{1+x^2} - 2x^2 - \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}\right)dx \\
&= 1 - \frac{q_0^3}{8\pi^2\rho}\left[\frac{2}{3}(1+x^2)^{3/2} - \frac{2}{3}x^3 - \sqrt{1+x^2}\right]\Bigg|_0^\infty \\
&= 1 - \frac{q_0^3}{8\pi^2\rho}\cdot\frac{1}{3},
\end{aligned}$$

верхня межа не дає внеску. Отже,

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\rho a^3}{\pi}}.$$

Можна спробувати знайти з цього виразу чисельне значення кількості бозе-конденсату для рідкого ^{4}He при температурі абсолютного нуля. Виберемо діаметр атома $a = 2.556$ Å(саме це значення фіґурує у модельному потенціалі Леннарда-Джонса для гелію), а рівноважну густину $\rho = 0.02185$ Å^{-3}:

$$\frac{N_0}{N} \simeq 0.091.$$

Це число достатньо добре узгоджується з багатьма теоретичними розрахунками та експериментальними вимірами, які ґрунтуються на результатах дослідів з глибоко непружного розсіяння нейтронів на рідкому ^{4}He.

§ 26. Квантовий електронний газ

Прикладом системи, яку моделює квантовий електронний газ є електрони провідності в металах. Температура виродження такої системи, внаслідок малої маси електрона, є високою $T_0 = 2\pi\hbar^2(4\pi\rho/3)^{2/3}/m = 4\pi\mathrm{Ry}/r_s^2 \sim 10^5$ K. Тому при звичайних температурах електронний газ у металах є сильно виродженою квантовою системою і у зв'язку з цим важливим є дослідження його властивостей при абсолютному нулі. Електрони, як фермі-частинки з власним механічним моментом (спіном), який дорівнює $\hbar/2$, підкоряються принципові Паулі. Це означає, що якщо не брати до уваги кулонівської взаємодії, то з певним значенням імпульсу $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ у системі можуть перебувати лише два електрони: один з проекцією спіну $\hbar/2$ уздовж деякої осі (наприклад, осі z) і другий — з протилежною проекцією спіну. Отже, при температурі абсолютного нуля $N/2$ електронів зі спіном "уверх", прагнучи мати найменшу енергію, поступово заповнюють "позиції"від $|\mathbf{p}| = 0$ до максимального значення $|\mathbf{p}| = \hbar k_F$, яке називають імпульсом Фермі:

$$\frac{N}{2} = \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ k<k_F}} 1,$$

або після звичайного переходу до інтеґрування

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

$$N = \frac{V}{\pi^2}\frac{k_F^3}{3}.$$

Звідси

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}.$$

Кожна частинка має кінетичну енергію $\hbar^2k^2/2m$, тому їх повна енергія при $T = 0$ K дорівнює

$$\begin{aligned}\langle\hat{K}\rangle_0 &= 2\sum_{\substack{\mathbf{k} \\ k<k_F}} \frac{\hbar^2k^2}{2m} = 2\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{\hbar^2}{2m}\int_0^{k_F} k^4 dk \\ &= \frac{V}{2\pi^2}\frac{\hbar^2}{m}\frac{k_F^5}{5} = \frac{V}{\pi^2}\frac{k_F^3}{3}\frac{3}{5}\frac{\hbar^2k_F^2}{2m} = N\frac{3}{5}\frac{\hbar^2k_F^2}{2m}.\end{aligned}$$

Величину $\varepsilon_F = \hbar^2k_F^2/2m$ називають енергією Фермі. Таким чином, середня кінетична енергія системи невзаємодіючих ферміонів з розрахунку на одну частинку

$$\frac{\langle\hat{K}\rangle_0}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F.$$

Перейдемо тепер до обчислення середнього значення потенціальної енергії електронного газу:

$$\langle\Phi\rangle = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q(S_q - 1),$$

$$\nu_q = \frac{4\pi e^2}{q^2},$$

$$S_q = \left(1 + \frac{2N}{V}\nu_q \Bigg/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{4}{3}\frac{\langle\hat{K}\rangle_0}{N} \Bigg/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\right)^{-1/2}.$$

Ми підставили в структурний фактор нульове наближення кінетичної енергії. Це відповідає наближенню, яке ми раніше прийняли для бозе-газу з тією різницею, що там нульове наближення середнього значення кінетичної енергії дорівнює нулеві.

Якщо у виразі для S_q поставити $\nu_q = 0$, то ми повинні отримати структурний фактор ідеального фермі-газу:

$$S_q^0 = \left(1 + \frac{4}{3}\ \frac{\langle\hat{K}\rangle_0}{N} \Bigg/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\right)^{-1/2},$$

або

$$S_q^0 = \left[1 + \frac{4}{5}\left(\frac{k_F}{q}\right)^2\right]^{-1/2}.$$

Насправді, ця функція є лише наближеним виразом до точного значення структурного фактора ідеального фермі-газу при $T = 0$ K. Ми не маємо змоги тут розраховувати її і для довідки подаємо результат:

$$S_q^0 = \begin{cases} \dfrac{3}{4}\dfrac{q}{k_F} - \dfrac{1}{16}\left(\dfrac{q}{k_F}\right)^3, & q \le 2k_F \\ 1, & q \ge 2k_F \end{cases}.$$

Така неузгодженість очікувалась, і вона є наслідком того, що наближення, які ми прийняли при усереднені за імпульсами в рівнянні руху для $\rho_{\mathbf{k}}$, добре працюють для бозе-частинок, але не дають точного результату для фермі-частинок. Хоча наш вираз для S_q^0 якісно достатньо добре описує функціональну залежність при малих і великих значеннях хвильового вектора:

$$S_q^0 = \begin{cases} \dfrac{\sqrt{5}}{2}\dfrac{q}{k_F} - \dfrac{5\sqrt{5}}{16}\left(\dfrac{q}{k_F}\right)^3 + \ldots, & q \to 0 \\ 1, & q \to \infty \end{cases}.$$

Тому можна сподіватись, що інтеґральні характеристики типу середньої енергії будуть достатньо близькі до точних.

Ми продовжимо наші дослідження, і, використовуючи вираз для S_q^0, запишемо повний структурний фактор так:

$$S_q = S_q^0 \Bigg/ \sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q (S_q^0)^2 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}\ .$$

Тепер середня потенціальна енергія

$$\begin{aligned} \langle\Phi\rangle &= \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q \left(\frac{S_q^0}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q (S_q^0)^2 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}} - 1 \right) \\ &= \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q (S_q^0 - 1) \\ &+ \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q S_q^0 \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q (S_q^0)^2 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}} - 1 \right). \end{aligned}$$

Будемо по черзі розраховувати ці два доданки. Перший доданок, який називають обмінною енергією, розрахуємо точно[14]:

$$\Delta_1\langle\Phi\rangle = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q (S_q^0 - 1)$$

[14]Назва походить від того, що $\Delta_1\langle\Phi\rangle \neq 0$ лише тому, що структурний фак-

$$
\begin{aligned}
&= \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{N}{2V}4\pi e^2 4\pi \int_0^\infty (S_q^0 - 1)dq \\
&= N\frac{e^2}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{5}q/2k_F}{\sqrt{1+5q^2/4k_F^2}} - 1 \right) dq \\
&= N\frac{e^2}{\pi}\left(\frac{2k_F}{\sqrt{5}}\sqrt{1+5q^2/4k_F^2} - q \right)\Bigg|_0^\infty \\
&= -N\frac{e^2}{\pi}\frac{2k_F}{\sqrt{5}},
\end{aligned}
$$

на верхній межі вираз у дужках дорівнює нулеві. Справді:

$$
\frac{2k_F}{\sqrt{5}}\sqrt{1+5q^2/4k_F^2} - q = q\sqrt{1+4k_F^2/5q^2} - q
$$

$$
\underset{q\to\infty}{=} q\left(1 + \frac{1}{2}\cdot\frac{4k_F^2}{5q^2} + \ldots\right) - q \underset{q\to\infty}{=} \frac{2}{5}\frac{k_F^2}{q} + 0\left(\frac{1}{q^3}\right) = 0.
$$

Як і в теорії зарядженого бозе-газу використаємо параметр неідеальності Бракнера r_s, а енергію вимірюємо в рідберґах:

$$
\begin{aligned}
\frac{\Delta_1\langle\Phi\rangle}{N} &= -\frac{e^2}{\pi}\frac{2k_F}{\sqrt{5}} = -\frac{4}{\pi\sqrt{5}}a_B k_F \mathrm{Ry} \\
&= -\frac{4}{\pi\sqrt{5}}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s}\mathrm{Ry} = -\frac{1.092788}{r_s}\mathrm{Ry}.
\end{aligned}
$$

Точний результат для цієї величини (його легко підрахувати, використовуючи наведений вище точний вираз для S_q) є такий [5]:

$$
\frac{\Delta_1\langle\Phi\rangle}{N} = -\frac{e^2}{\pi}\frac{3}{4}k_F = -\frac{0.916331}{r_s}\mathrm{Ry}.
$$

тор ідеального квантового газу, на відміну від класичного, не дорівнює одиниці (для бозе-газу $S_q^0 = 1$ лише при $T = 0$ K). А своєю чергою $S_q^0 \neq 1$, внаслідок так званого обмінного ефекту, що випливає з квантовомеханічного принципу тотожності частинок, і який вимагає, щоб хвильові функції однакових частинок мали певну симетрію відносно обміну частинок місцями: вони є симетричні для бозе-частинок і антисиметричні для фермі-частинок.

Переходимо до обчислення другого доданка в $\langle\Phi\rangle$, який називають обмінно-кореляційною енергією:

$$\Delta_2\langle\Phi\rangle = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q S_q^0 \left(1 \Bigg/ \sqrt{1+\frac{2N}{V}\nu_q (S_q^0)^2 \Bigg/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}} - 1\right)$$

$$= N\frac{e^2}{\pi}\int_0^\infty \left\{\frac{1}{\sqrt{1+q_0^4/q^4+4k_F^2/5q^2}} - \frac{1}{\sqrt{1+4k_F^2/5q^2}}\right\} dq,$$

де характерну величину хвильового вектора

$$q_0 = (16\pi N/Va_B)^{1/4} = 12^{1/4} r_s^{-3/4}/a_B$$

ми вже мали в теорії зарядженого бозе-газу.

Якщо ми спробуємо розкласти підінтеґральний вираз у ряд за константою взаємодії e^2 або q_0^4, то отримаємо в лінійному наближенні розбіжний на нижній межі інтеґрал:

$$\begin{aligned}\Delta_2\langle\Phi\rangle \quad &= \quad -\frac{N}{2}\frac{e^2}{\pi}\int_0^\infty \frac{(q_0/q)^4}{\left[1+4k_F^2/5q^2\right]^{3/2}}\, dq \\ &\underset{q\to 0}{\sim} \quad -\frac{Ne^2}{2\pi}\left(\frac{5}{4}\right)^{3/2}\frac{q_0^4}{k_F^3}\ln q.\end{aligned}$$

Оскільки вихідний інтеґрал є, як неважко перевірити, збіжним, то це означає, що величина $\Delta_2\langle\Phi\rangle$ є неаналітичною функцією константи взаємодії. А логарифмічна розбіжність “натякає"на логарифмічну залежність обмінно-кореляційної енергії від параметра неідеальності r_s при $r \to 0$.

Для того, щоб “видерти"цю неаналітичність, зробимо низку перетворень:

$$\Delta_2\langle\Phi\rangle = N\frac{e^2}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{q^2}{\sqrt{q^4+4k_F^2q^2/5+q_0^4}} - \frac{q}{\sqrt{q^2+4k_F^2/5}}\right) dq,$$

а підкореневий вираз у першому інтеґралі

$$q^4 + \frac{4}{5}k_F^2 q^2 + q_0^4 = (q^2+\varkappa_1^2)(q^2+\varkappa_2^2),$$

$$\varkappa_1^2 = \frac{2}{5}k_F^2(1+\sqrt{1-\varepsilon}),$$

$$\varkappa_2^2 = \frac{2}{5}k_F^2(1-\sqrt{1-\varepsilon}),$$

$$\varepsilon = \frac{25}{4}\left(\frac{q_0}{k_F}\right)^4 = \frac{100}{3\pi a_B k_F} = \frac{100}{3\pi}\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s.$$

Підставляємо ці вирази у $\Delta_2\langle\Phi\rangle$ й інтеґруймо частинами у першому інтеґралі, а другий візьмімо точно:

$$\begin{aligned}
\Delta_2\langle\Phi\rangle &= N\frac{e^2}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{q^2}{\sqrt{(q^2+\varkappa_1^2)(q^2+\varkappa_2^2)}} - \frac{q}{\sqrt{q^2+4k_F^2/5}}\right)dq \\
&= N\frac{e^2}{\pi}\left\{\sqrt{q^2+\varkappa_1^2}\,\frac{q}{\sqrt{q^2+\varkappa_2^2}}\right|_0^\infty \\
&- \left.\int_0^\infty \sqrt{q^2+\varkappa_1^2}\frac{d}{dq}\left(\frac{q}{\sqrt{q^2+\varkappa_2^2}}\right)dq - \sqrt{q^2+\frac{4}{5}k_F^2}\right|_0^\infty \Bigg\}.
\end{aligned}$$

На безмежності вираз у першому доданку у фіґурних дужках скорочується з відповідним виразом у третьому доданку:

$$\Delta_2\langle\Phi\rangle = N\frac{e^2}{\pi}\left(\frac{2}{\sqrt{5}}k_F - \varkappa_2^2\int_0^\infty \sqrt{\frac{q^2+\varkappa_1^2}{q^2+\varkappa_2^2}}\frac{dq}{q^2+\varkappa_2^2}\right).$$

Робимо заміну

$$q = \varkappa_2 \mathrm{tg}\varphi, \quad \varphi = 0 \;\; q = 0 \; і \; \varphi = \pi/2 \;\; q = \infty.$$

Тепер

$$\Delta_2\langle\Phi\rangle = N\frac{e^2}{\pi}\left(\frac{2}{\sqrt{5}}k_F - \varkappa_1\int_0^{\pi/2}\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}\,d\varphi\right),$$

де

$$k^2 = 1 - \left(\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}\right)^2.$$

Перед нами повний еліптичний інтеґрал другого роду [19]:

$$E(k) = \int_0^{\pi/2}\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}\,d\varphi.$$

Отже, остаточно:

$$\Delta_2\langle\Phi\rangle = N\frac{e^2}{\pi}\frac{2}{\sqrt{5}}k_F\left(1-\sqrt{\frac{1+\sqrt{1-\varepsilon}}{2}}E(k)\right),$$

де модуль еліптичного інтеґрала

$$k = \sqrt{\frac{2\sqrt{1-\varepsilon}}{1+\sqrt{1-\varepsilon}}}.$$

Дослідимо поведінку величини $\Delta_2\langle\Phi\rangle$ як функції ε при $\varepsilon \to 0$. Для еліптичного інтеґрала маємо [19]:

$$E(k) = 1 + \frac{1}{2}\left(\ln\frac{4}{k'} - \frac{1}{2}\right)k'^2 + \ldots,$$

де додатковий модуль

$$k' = \sqrt{1-k^2}.$$

При $\varepsilon \to 0$ модуль

$$k = 1 - \frac{\varepsilon}{8} + \ldots,$$

а додатковий модуль

$$k' = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2}.$$

Тепер легко отримуємо

$$E(k) = 1 - \frac{\varepsilon}{16}\ln\varepsilon + \frac{\varepsilon}{8}\left(3\,\ln 2 - \frac{1}{2}\right) + \dots, \quad \varepsilon \to 0.$$

Обмінно-кореляційна енергія при $\varepsilon \to 0$

$$\Delta_2\langle\Phi\rangle = N\frac{e^2 k_F \varepsilon}{\pi\sqrt{5}}\left[\frac{1}{8}\ln\varepsilon + \frac{3}{4}\left(\frac{1}{6} - \ln 2\right)\right],$$

або в рідберґах на одну частинку в записі через параметр Бракнера[15]

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_2\langle\Phi\rangle}{N\mathrm{Ry}} &= \frac{5\sqrt{5}}{3\pi^2}\ln r_s + \frac{5\sqrt{5}}{3\pi^2}\left\{\ln\left[\frac{100}{3\pi}\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3}\right] + 3\left(\frac{1}{3} - 2\ln 2\right)\right\} \\ &= 0.377602\,\ln r_s - 0.547123.\end{aligned}$$

Відповідний внесок до повної енергії знаходимо інтеґруванням за параметром умикання взаємодії λ. Отже, заміна e^2 на λe^2 дає:

$$\Delta_2\langle\lambda\Phi\rangle = \lambda^2 C_1 \ln(\lambda r_s) + C_2\lambda^2,$$

тут тимчасово ми позначили $C_1 = 0.377602N\mathrm{Ry}$ і $C_2 = -0.547123N\mathrm{Ry}$. Тепер

[15] Серед фізиків-теоретиків існує цікаве повір'я. Якщо в остаточних результатах теорії виникає число 5, то з цією теорією щось не гаразд або просто вона неправильна. Хоча є і такі винятки як момент інерції твердої кулі та середня енергія ідеального фермі-газу, де воно виникає як $(D+2)$, D — розмірність простору, завдяки чому число 5 і увійшло до $\Delta_2\langle\Phi\rangle$. Мова йде саме про множник 5, а не, скажімо, про $1/2 = 0.5$, чи про золотий переріз греків $(\sqrt{5}-1)/2$, який, зокрема, визначає рівні енергії електронів на π-зв'язках у молекулі бутадієну. А взагалі, цікавим є таке запитання: як часто трапляються у формулах ті чи ті числові коефіцієнти типу $2, 1/3, \sqrt{2}, \pi, (2\pi)^3, \dots$ Скажімо, число 7 трапляється ще рідше, ніж 5, а коефіцієнти у вигляді суми числа π або іншого трансцендентного числа з раціональним числом — настільки рідкісне явище, що мимоволі викликає підозру у правильності таких формул. Хоча і такі "кентаври"можуть виникати при наближеному розв'язку задач, наприклад, варіаційним методом.

$$
\begin{aligned}
\Delta_2 E &= \int_0^1 \Delta_2 \langle \Phi \rangle \, d\lambda = \int_0^1 \left(\lambda C_1 \ln r_s + C_1 \lambda \ln \lambda + C_2 \lambda \right) \, d\lambda \\
&= \left[\frac{\lambda^2}{2} C_1 \ln r_s + C_1 \left(\frac{\lambda^2}{2} \ln \lambda - \frac{\lambda^2}{4} \right) + C_2 \frac{\lambda^2}{2} \right] \Bigg|_0^1 \\
&= \frac{C_1}{2} \ln r_s - \frac{C_1}{4} + \frac{C_2}{2}
\end{aligned}
$$

або

$$\Delta_2 E / N\mathrm{Ry} = 0.188801 \ln r_s - 0.367962.$$

Як ми і очікували, маємо логарифмічну залежність обмінно-кореляційної енергії від параметра r_s при $r_s \to 0$. Саме таку логарифмічну залежність дає і точна теорія, однак сталі, зрозуміло, є іншими [5]: множник перед логарифмом дорівнює $2(1 - \ln 2)/\pi^2 = 0.062181$, а вільний член — (-0.096). Точніший результат можна отримати, якщо з цих виразів диференціюванням за масою частинки m знайти середню кінетичну енергію системи $\langle \hat{K} \rangle$ і використати її у формулі для структурного фактора S_q замість нульового наближення $\langle \hat{K} \rangle_0$.

Правда, ми і не сподівались, що для системи фермі-частинок з їх яскраво вираженим "індивідуалізмом"наш підхід на основі врахування колективних ефектів через флюктуацію густини частинок буде таким успішним, як і для багатобозонної системи. Однак, і при такому підході можна дещо поліпшити ситуацію, якщо вдатись до такої хитрості. Усереднення за швидкостями, яке ми застосовували при розв'язуванні рівняння руху для величини $\rho_{\mathbf{k}}$, у квантовому випадку є значно складнішим, заплутанішим, ніж у класичному. Тому до величини $\langle \hat{K} \rangle$, що виникає, слід додати внески, які ми не врахували, і з огляду на це $\langle \hat{K} \rangle$ можна вважати "вільним параметром". Цей "вільний параметр"прямує у класичній межі до середнього значення кінетичної енергії системи $3NT/2$. У квантовому випадку, зокрема при $T = 0$ K, його можна вибрати так, щоб скажімо, обмінна енергія в нашій теорії збіглась з точним результатом, або можна вибрати її з умови мінімуму повної енергії. Залишаємо ці прості вправи Читачеві.

§ 27. Вільна енергія квантової рідини. Самоузгоджений підхід

У параграфі §20 ми знайшли вільну енергію квантової рідини інтеґруванням середнього значення потенціальної енергії за параметром вмикання взаємодії. Причому ми обмежились там наближенням, коли у виразі для функції α_k середнє значення кінетичної енергії покладено рівним нулеві, $\langle \hat{K} \rangle = 0$. Це відповідає тому, що кінетична енергія ідеального бозе-газу дорівнює нулеві, хоча середнє значення кінетичної енергії рідкого ^{4}He дорівнює ~ 14 K з розрахунку на одну частинку. Таке наближення приводить до результатів теорії Боголюбова і є справедливим при температурах, близьких до абсолютного нуля. При вищих температурах, зокрема для дослідження властивостей рідкого ^{4}He в околі точки λ-переходу в надплинний стан потрібно враховувати величину $\langle \hat{K} \rangle$ у функції α_k. Про це свідчить те, що вже ідеальний бозе-газ, де повна внутрішня енергія дорівнює $\langle \hat{K} \rangle$, виявляє (як ми вже зазначали) фазовий перехід і теплоємність є неаналітичною функцією температури. Фазовий перехід у рідкому ^{4}He є "спотвореним"міжатомною взаємодією фазовим переходом в ідеальному бозе-газі. Тобто механізм λ-переходу диктується статистикою Бозе-Айнштайна, якій підкоряються атоми ^{4}He.

Отже, виникає проблема обчислення вільної енергії за формулою

$$F = F_{id} + \int_0^1 \langle \Phi \rangle d\lambda,$$

$$\langle \lambda\Phi \rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\lambda\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q\lambda \left\{ \frac{1 + 2\langle n_{\mathbf{q}} \rangle}{\alpha_q} - 1 \right\},$$

$$\alpha_q = \sqrt{1 + \frac{2N}{V}\lambda\nu_q \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{4}{3}\frac{\langle K \rangle_\lambda}{N} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}.$$

Ці вирази ми виписали з § 20, з тим, що ввели параметр вмикання взаємодії заміною ν_q на $\lambda\nu_q$. Причому значок λ при середньому значенні кінетичної енергії $\langle K\rangle_\lambda$ підкреслює її залежність від параметра вмикання взаємодії λ. Таким чином:

$$\begin{aligned} F &= F_{id} + \int\limits_0^1 d\lambda \left\{ \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q \left[\frac{1+2\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q} - 1 \right] \right\} \\ &= F_{id} + \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q \left[\int\limits_0^1 \frac{1+2\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q} d\lambda - 1 \right]. \end{aligned}$$

Зосередимо увагу на інтеґралі за λ і зробимо в ньому заміну змінних:

$$\int\limits_0^1 \frac{1+2\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q} d\lambda = \int\limits_{\alpha_q^0}^{\alpha_q} \frac{1+2\langle n_{\mathbf{q}}\rangle}{\alpha_q} \frac{d\lambda}{d\alpha_q} d\alpha_q,$$

тут верхня межа

$$\alpha_q = \sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{4}{3}\frac{\langle K\rangle}{N} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}},$$

$$\langle K\rangle = \langle K\rangle_{\lambda=1}$$

— кінетична енергія системи взаємодіючих частинок, а нижня межа

$$\alpha_q^0 = \sqrt{1 + \frac{4}{3}\,\frac{\langle K\rangle_0}{N} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}},$$

$$\langle K\rangle_0 = \langle K\rangle_{\lambda=0}$$

— кінетична енергія ідеального газу. Тепер

$$\frac{d\alpha_q}{d\lambda} = \frac{1}{2\alpha_q}\frac{2N}{V}\left(\nu_q + \frac{2}{3}\frac{V}{N^2}\frac{d\langle K\rangle_\lambda}{d\lambda}\right) \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Ми не маємо явної залежності величини $\langle K\rangle_\lambda$ від параметра λ, тому скористаємось для похідної $d\langle K\rangle_\lambda/d\lambda$ її деяким усередненим значенням:

$$\frac{d\langle K\rangle_\lambda}{d\lambda}=\frac{\langle K\rangle_{\lambda=1}-\langle K\rangle_{\lambda=0}}{\Delta\lambda}=\langle K\rangle-\langle K\rangle_0,$$

оскільки $\Delta\lambda=1$. Або можна записати ще й так:

$$\frac{d\langle K\rangle_\lambda}{d\lambda}=\overline{\frac{d\langle K\rangle_\lambda}{d\lambda}}=\int\limits_0^1\frac{dK}{d\lambda}d\lambda\Bigg/\int\limits_0^1 d\lambda=\langle K\rangle-\langle K\rangle_0.$$

Можна також скористатись наближеним виразом для $\langle K\rangle_\lambda$, який ми отримали в §21, що відповідає теорії Боголюбова. Однак він, як ми знаємо, є добрим лише при низьких температурах.

Після такого усереднення потрібний нам інтеґрал легко береться подібно до того, який ми мали у §20. Випишемо результат для вільної енергії:

$$\begin{aligned}
F &= F_{id}+\frac{N(N-1)}{2V}\nu_0+\sum_{\mathbf{q}\neq0}\frac{N}{2V}\nu_q\\
&\times\left[\frac{(\alpha_q-\alpha_q^0)\hbar^2q^2/m}{2N\nu_q/V+4(\langle K\rangle-\langle K\rangle_0)/3N}-1\right]\\
&+\frac{1}{\beta}\sum_{\mathbf{q}\neq0}\frac{2N\nu_q/V}{2N\nu_q/V+4(\langle K\rangle-\langle K\rangle_0)/3N}\\
&\times\left\{\ln\left(1-e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q/2m}\right)-\ln\left(1-e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q^0/2m}\right)\right\},
\end{aligned}$$

де F_{id} — вільна енергія ідеального бозе-газу.

Якщо прийняти тут, що $\langle K\rangle=\langle K\rangle_0=0$, то для вільної енергії F ми приходимо до виразу, знайденого у §20, який детально досліджено для модельних систем. Важливою є також інша властивість цієї формули: у квазікласичній границі, коли формально покласти $\hbar\to0$, вона переходить у вільну енергію класичної системи частинок у наближенні RPA. Справді, при такому переході перший доданок у квадратних дужках дорівнює нулеві, а різниця логарифмів

$$\left\{\ln\left(1-e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q/2m}\right)-\ln\left(1-e^{-\beta\hbar^2q^2\alpha_q^0/2m}\right)\right\}\underset{\hbar\to 0}{=}\ln(\alpha_q/\alpha_q^0)$$

$$\underset{\hbar\to 0}{=}\ln\sqrt{\left(\frac{2N}{V}\nu_q+\frac{4}{3}\frac{\langle K\rangle}{N}\right)\Big/\frac{4}{3}\frac{\langle K\rangle_0}{N}}=\frac{1}{2}\ln\left(1+\beta\frac{N}{V}\nu_q\right).$$

Ми врахували, що у цій границі середня кінетична енергія $\langle K\rangle = \langle K\rangle_0 = 3NT/2$.

У результаті для вільної енергії отримуємо вираз, який збігається з тим, що був знайдений у §8 для класичних систем.

Отже, ми маємо у розпорядженні для вільної енергії формулу яку узгоджено на усьому інтервалі температур.

ГЛАВА IV

НЕЛІНІЙНІ ФЛЮКТУАЦІЇ

§ 28. Вищі наближення у теорії класичних рідин

До цього часу ми досліджували властивості системи багатьох частинок на основі лінійного рівняння руху для флюктуацій густини. Якісно нові особливості фізичних властивостей виникають при врахуванні нелінійності флюктуацій густини частинок. Поставимо собі за мету знайти перші постRPA-поправки до різних фізичних характеристик досліджуваних систем.

Повернемось до вихідного рівняння для $\rho_{\mathbf{k}}$ з §5 усередненого за швидкостями, коли $\langle\big[(\mathbf{kv}_j)^2 - k^2T/m\big]\rangle = 0$:

$$\begin{aligned}\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} &= -\frac{k^2}{m}\frac{N}{V}\nu_k\rho_{\mathbf{k}} - k^2\frac{T}{m}\rho_{\mathbf{k}} \\ &+ \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\sqrt{N}}{mV}(\mathbf{kq})\nu_q\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}.\end{aligned}$$

Запропонуємо тепер простий метод наближеного розв'язку цього рівняння, який дає змогу знайти наступне постRPA-наближення. Приймаємо, що

$$\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = A(\mathbf{k},\mathbf{q})\rho_{\mathbf{k}},$$

де $A(\mathbf{k},\mathbf{q})$ — поки що невідома величина. Зрозуміло, що це наближення. Однак видно, що при усередненні ліва й права частини цієї рівності дорівнюють нулеві. Отже, суперечності немає. Домножимо це рівняння на величину $\rho_{-\mathbf{k}}$ і візьмемо середнє:

$$\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = A(\mathbf{k},\mathbf{q})\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}\rangle.$$

Якщо прийняти, що

$$A(\mathbf{k},\mathbf{q}) = \frac{\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle}{\langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle},$$

то знову суперечності немає. Отже, вираз

$$\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{k}}\frac{\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle}{\langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle}$$

є добрим наближенням до $\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$.

Якщо підставити цей вираз у рівняння для $\rho_{\mathbf{k}}$, то ми знову приходимо до осциляторного рівняння[1]

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2\rho_{\mathbf{k}} = 0,$$

в якому частота ω_k визначається так:

$$\omega_k^2 = \frac{k^2}{m}\frac{N}{V}\nu_k + \frac{k^2T}{m} - \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\sqrt{N}}{mV}(\mathbf{kq})\nu_q\frac{\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle}{\langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle}.$$

Маючи частоту, можемо тепер записати і вираз для структурного фактора

$$\langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle = \frac{k^2T}{m\omega_k^2}.$$

Отже, ми отримуємо рівняння:

$$\langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle = \frac{k^2T}{m}\frac{1}{\dfrac{k^2}{m}\dfrac{N}{V}\nu_k + \dfrac{k^2T}{m} - \displaystyle\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\sqrt{N}}{mV}(\mathbf{kq})\nu_q\frac{\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle}{\langle\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\rangle}}.$$

Величина

$$\langle\rho_{-\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}S_3(-\mathbf{k},-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q})$$

[1] Див. виноску на с. 33.

за означенням є тричастинковим структурним фактором, а парний структурний фактор, як ми знаємо

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = S_2(k) = S_k.$$

Отже, маємо рівняння, яке пов'язує парний та тричастинковий структурні фактори:

$$S_k = \frac{1}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k + \Pi_k},$$

де так званий масовий оператор або поляризаційний оператор[2]

$$\Pi_k = -\frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q} \neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k} \neq 0}} \beta \nu_q \frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \frac{S_3(-\mathbf{k}, -\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q})}{S_k}.$$

Запропонуємо тепер для тричастинкового структурного фактора наближення, яке полягає у його факторизації на парні структурні фактори і яке називають конволюційним наближенням:

$$S_3(-\mathbf{k}, -\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) = S_k S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}.$$

Тепер

$$\Pi_k = -\frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q} \neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k} \neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \beta \nu_q S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|},$$

а для структурного фактора отримуємо:

$$S_k = 1 \Bigg/ \left(1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k - \frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q} \neq 0 \\ \mathbf{k}+\mathbf{q} \neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \beta \nu_q S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} \right).$$

[2]Назва пішла з квантової електродинаміки, де для так званих електронних та фотонних функцій Ґріна структура рядів теорії збурень та остаточних рівнянь для них є подібною до того, що ми отримуємо тут. Масовий оператор дає перенормування маси електрона, а поляризаційний оператор визначає поляризацію вакууму. А взагалі, така аналогія є наслідком глибшого зв'язку між математичними методами квантової теорії поля і статистичної механіки.

Цей вираз при заданому коефіцієнтові Фур'є енергії взаємодії ν_k є інтеґральним рівнянням для структурного фактора. Точний розв'язок такого інтеґрального рівняння — це окрема проблема, а тут ми обмежимось його наближеним розв'язком. Зазначимо лише, що на це рівняння можна дивитись і як на інтеґральне рівняння для функції ν_k, якщо відомий є структурний фактор S_k. Тобто можна розв'язувати обернену задачу: за відомою структурою відтворювати міжчастинкову енергію взаємодії.

Переходимо до наближеного розв'язку. З цією метою у поляризаційний оператор підставляємо нульове наближення для структурного фактора

$$S_q = \frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}$$

і отримуємо:

$$\Pi_k = -\frac{1}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\beta\nu_q \frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\,\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{q}+\mathbf{k}|}}.$$

Зробимо деякі перетворення для того, щоб спростити цей вираз.

Отже,

$$\begin{aligned}
\Pi_k &= -\frac{1}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\frac{\beta\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\\
&\times \left[\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}-1+1\right]\\
&= \frac{1}{N}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\,\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\,\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}\\
&- \frac{1}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\frac{\beta\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}.
\end{aligned}$$

Останній доданок дорівнює нулеві [3]. Справді, під знаком суми маємо непарну функцію від $\mathbf{q}$: при заміні $\mathbf{q}$ на $(-\mathbf{q})$ функція змінює знак. Можна міркування перенести на інтеґрал за $\mathbf{q}$: інтеґрування за кутами дає нуль. Дійсно, у термодинамічній границі

$$\frac{1}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\frac{\beta\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}$$

$$=\frac{1}{V}\frac{V}{(2\pi)^3}\int_0^\infty q^2dq\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^\pi\sin\theta\;d\theta$$

$$\times\frac{kq}{k^2}\cos\theta\frac{\beta\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}=0,$$

оскільки

$$\int_0^\pi\sin\theta\cos\theta\;d\theta=\int_{-1}^1 x\;dx=\left.\frac{x^2}{2}\right|_{-1}^1=0,$$

де

$$x=\cos\theta.$$

Тому поляризаційний оператор

$$\Pi_k=\frac{1}{N}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}.$$

Далі

$$(\mathbf{kq})=(\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{k}-\mathbf{k})=(\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{k})-k^2,$$

$$\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}=-1+\frac{(\mathbf{k},\mathbf{q}+\mathbf{k})}{k^2}$$

[3]Наведені нижче міркування мають силу лише за умови, що потенціал ν_q достатньо швидко спадає при $q\to\infty$ так, щоб забезпечити збіжність інтеґрала за модулем хвильового вектора q.

і тепер ми маємо

$$\Pi_k = -\frac{1}{N}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\beta\frac{N}{V}\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}$$

$$+ \frac{1}{N}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q})}{k^2}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}.$$

В останньому доданку зробімо заміну змінної підсумовування $\mathbf{k}+\mathbf{q} = -\mathbf{q}^{'}$, а отже, $\mathbf{q} = -\mathbf{k} - \mathbf{q}^{'} = -(\mathbf{k}+\mathbf{q}^{'})$. Ми бачимо, що при такій заміні він дорівнює величині Π_k зі знаком мінус, якщо взяти до уваги попередній вираз для поляризаційного оператора. Тобто ми отримали рівняння для Π_k, з якого знаходимо остаточно:

$$\Pi_k = -\frac{1}{2N}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\beta\frac{N}{V}\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}.$$

Зробимо деякі перетворення над поляризаційним оператором. Уведемо ефективний потенціал

$$\tilde{\Phi}(R) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q}e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}},$$

для якого зворотне перетворення Фур'є є таким:

$$\frac{\beta\nu_q}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_q} = \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}\tilde{\Phi}(R)d\mathbf{R}.$$

Тепер у цих позначеннях поляризаційний оператор

$$\Pi_k = -\frac{1}{2N}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \int d\mathbf{R}\int d\mathbf{R}^{'}$$

$$\times\ e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}\,\tilde{\Phi}(R)e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{k})\mathbf{R}^{'}}\,\tilde{\Phi}(R^{'})$$

$$
\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2N}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}'} \tilde{\Phi}(R)\tilde{\Phi}(R')V\delta(\mathbf{R}+\mathbf{R}') \\
&= -\frac{N}{2V}\int d\mathbf{R}\; e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}\tilde{\Phi}^2(R).
\end{aligned}
$$

Ми скористались тут одним із зображень дельта-функції Дірака:

$$
\delta(\mathbf{R}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}},
$$

причому вилучення точок $\mathbf{q} = 0$ та $\mathbf{q} = -\mathbf{k}$ дає зникаюче малий внесок $\sim 1/V$. Очевидно у термодинамічній границі $V \to \infty$

$$
\delta(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} d\mathbf{q}.
$$

Дельта-функція від векторного арґумента є просто добутком дельта-функцій від компонент вектора:

$$
\delta(\mathbf{R}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z).
$$

Отже, остаточно поляризаційний оператор набуває компактного вигляду:

$$
\Pi_k = -\frac{N}{2V}\int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}\tilde{\Phi}^2(R)d\mathbf{R}.
$$

Нагадаємо, що ми знайшли цей вираз у конволюційному наближенні. Якщо вийти за це наближення у тричастинковому структурному факторі $S_3(-\mathbf{k}, -\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{q})$, то в ньому виникають доданки, що мають додаткове підсумовування за хвильовим вектором. Отже, поляризаційний оператор знайдено тут, образно кажучи, в наближенні "однієї суми за хвильовим вектором". Така теорія збурень за кількістю сум за хвильовим вектором для деяких моделей рівнозначна розкладові за характерним для них малим параметром. Як це є, наприклад, для моделі електронного газу. Хоча, як ми побачимо, і в цій моделі немає "чистого"розкладу за малим параметром. Однак для більшості задач ця теорія збурень є розкладом не за малим параметром, а радше числовою теорією збурень: тобто коли кожний наступний член ряду теорії збурень чисельно значно менший, ніж попередній. Ця мализна пов'язана з додатковим інтеґруванням, яке відбувається по усе топологічно складнішому і все меншому об'єму у просторі хвильових векторів. Саме така теорія збурень може бути ефективною, наприклад, у гідродинаміці при розвиненому турбулентному русі, коли важливим чинником є нелінійність рівнянь і немає малого параметра. Хоча зрозуміло, що "строгість"цих тверджень є на рівні заклинань і не може задовольняти нас.

§ 29. Парна функція розподілу з урахуванням вищих поправок

Нашим завданням є обчислення парної функції розподілу $F_2(R)$ у наближенні, яке відповідає запропонованому у попередньому параграфі для структурного фактора. Отже, знайдемо $F_2(R)$ у лінійному наближенні за поляризаційним оператором. З цією метою структурний фактор запишемо так:

$$\begin{aligned} S_k &= \frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k} \times \frac{1}{1+\Pi_k/(1+\beta\frac{N}{V}\nu_k)} \\ &= \frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\left\{1-\Pi_k/(1+\beta\frac{N}{V}\nu_k)+\dots\right\} \\ &= \frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k} - \Pi_k/(1+\beta\frac{N}{V}\nu_k)^2. \end{aligned}$$

Ми обмежились тут лінійними членами за Π_k. Тепер

$$\left(\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\right)^2 = \left(\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}-1+1\right)^2$$

$$= \left(-\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}+1\right)^2 = 1-2\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k} + \left(\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\right)^2.$$

Отже, в цьому наближенні:

$$S_k - 1 = -\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k} - \Pi_k + 2\Pi_k\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}$$

$$- \left(\frac{\beta \frac{N}{V} \nu_k}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k} \right)^2 \Pi_k.$$

За означенням парна функція розподілу

$$F_2(R) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (S_k - 1) e^{i\mathbf{kR}}.$$

Підставляємо сюди наш вираз для структурного фактора:

$$\begin{aligned} F_2(R) &= 1 - \tilde{\Phi}(R) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{kR}} \Pi_k \\ &+ \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\beta \frac{N}{V} \nu_k}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k} \Pi_k e^{i\mathbf{kR}} \\ &- \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left(\frac{\beta \frac{N}{V} \nu_k}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k} \right)^2 \Pi_k e^{i\mathbf{kR}}, \end{aligned}$$

де як і раніше користуємось таким позначенням для ефективного потенціалу:

$$\tilde{\Phi}(R) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{kR}} \frac{\beta \frac{N}{V} \nu_k}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k}.$$

Наступний доданок в $F_2(R)$ такий:

$$\begin{aligned} &- \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{kR}} \Pi_k = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{i\mathbf{kR}} \left(-\frac{N}{2V} \right) \\ &\times \int e^{-i\mathbf{kR}'} \tilde{\Phi}^2(R') d\mathbf{R}' = \frac{1}{2} \tilde{\Phi}^2(R). \end{aligned}$$

Далі для передостаннього доданка у виразі для $F_2(R)$ маємо:

$$\tilde{\Phi}_1(R) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\beta \frac{N}{V} \nu_k}{1 + \beta \frac{N}{V} \nu_k} \Pi_k e^{i\mathbf{kR}}$$

$$= \frac{2}{N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k e^{i\mathbf{kR}}}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\left(-\frac{N}{2V}\right)\int e^{-i\mathbf{kR}'}\tilde{\Phi}^2(R')d\mathbf{R}'$$

$$= -\frac{N}{V}\int d\mathbf{R}'\tilde{\Phi}(|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|)\tilde{\Phi}^2(R').$$

Нарешті останній доданок в $F_2(R)$ такий:

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}_2(R) &= -\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\left(\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\right)^2\Pi_k e^{i\mathbf{kR}} \\
&= -\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\left(\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\right)^2\left(-\frac{N}{2V}\right)e^{i\mathbf{kR}}\int e^{-i\mathbf{kR}'}\tilde{\Phi}^2(R')d\mathbf{R}' \\
&= \frac{N}{2V}\int d\mathbf{R}'\tilde{\Phi}^2(R')\tilde{\Phi}_3(|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|).
\end{aligned}$$

Тут введено скорочене позначення для величини, яка просто зводиться до похідної за оберненою температурою від ефективного потенціалу:

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}_3(R) &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\left(\frac{\beta\frac{N}{V}\nu_k}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}\right)^2 e^{i\mathbf{kR}} \\
&= \frac{1}{N}\beta^2\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{N}{V}\nu_k\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{1}{1+\beta\frac{N}{V}\nu_k}e^{i\mathbf{kR}} \\
&= \beta^2\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{1}{\beta}\tilde{\Phi}(R).
\end{aligned}$$

Отже,

$$\tilde{\Phi}_2(R) = \frac{N}{2V}\int d\mathbf{R}'\tilde{\Phi}^2(R')\beta^2\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{1}{\beta}\tilde{\Phi}(|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|).$$

Тепер парна функція розподілу

$$F_2(R) = 1-\tilde{\Phi}(R)+\frac{1}{2}\tilde{\Phi}^2(R)+\tilde{\Phi}_1(R)+\tilde{\Phi}_2(R).$$

Перші три доданки в $F_2(R)$ є розкладом експоненти від $(-\tilde{\Phi}(R))$. Зрозуміло, що таке твердження не є переконливим, оскільки за трьома членами розкладу неможливо "вгадати"функцію. Однак інші потужніші методи розрахунку парної функції дають в головному наближенні саме експонентний вигляд. До цього можна підійти з іншого боку. Можна намагатись зобразити точний вираз для $F_2(R)$ в експонентному вигляді, щоб вона мала структуру розподілу Больцмана. Безрозмірна функція, яка стоїть в показнику експоненти, має назву потенціалу середньої сили. В головному наближенні це і буде ефективний потенціал $\tilde{\Phi}(R)$. Тому

$$F_2(R) = e^{-\tilde{\Phi}(R)} + \Delta\tilde{\Phi}(R).$$

Це і є наш остаточний вираз.

§ 30. Парна функція розподілу електронного газу

Розрахуємо явний вигляд парної функції розподілу моделі електронного газу, використовуючи з попереднього параграфа загальний вираз:

$$F_2(R) = e^{-\tilde{\Phi}(R)} + \Delta\tilde{\Phi}(R).$$

Насамперед, знайдемо ефективний потенціал

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}(R) &= \beta\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{4\pi e^2/q^2}{1+\beta N 4\pi e^2/Vq^2}e^{i\mathbf{qR}} \\
&= \beta\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{4\pi e^2}{q^2+\varkappa_D^2}e^{i\mathbf{qR}} = \beta\frac{e^2}{R}e^{-\varkappa_D R},
\end{aligned}$$

де обернений радіус Дебая

$$\varkappa_D = \sqrt{\beta\frac{4\pi e^2 N}{V}}.$$

Саме цей, а не кулонівський потенціал "відчувають"частинки в такій системі[4]. Внаслідок багаточастинкових кореляцій кулонівський потенціал $4\pi e^2/q^2$ екранується і стає рівним $4\pi e^2/\varepsilon(q)q^2$, де діелектрична функція електронного газу

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{\varkappa_D^2}{q^2}.$$

Для обчислення величини $\Delta\tilde{\Phi}(R)$, що складається із суми $\tilde{\Phi}_1(R)$ та $\tilde{\Phi}_2(R)$, знайдемо спочатку явний вираз для похідної за β від $\tilde{\Phi}(R)$, яка входить у функцію $\Phi_2(R)$:

$$\begin{aligned}
\beta^2\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{1}{\beta}\tilde{\Phi}(R) &= \beta^2\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{1}{\beta}\left[\frac{\beta e^2}{R}e^{-\varkappa_D R}\right] \\
&= \beta^2\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{e^2}{R}e^{-\varkappa_D R} = \beta^2 e^2\frac{d\varkappa_D}{d\beta}e^{-\varkappa_D R},
\end{aligned}$$

$$\frac{d}{d\beta}\varkappa_D = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{4\pi e^2\beta N}{V}\right)^{1/2} = \frac{1}{2}\beta^{-1/2}\left(\frac{4\pi e^2 N}{V}\right)^{1/2}.$$

Отже, маємо

$$\beta^2\left(-\frac{d}{d\beta}\right)\frac{1}{\beta}\tilde{\Phi}(R) = \frac{\beta e^2\varkappa_D}{2}e^{-\varkappa_D R}.$$

Тепер запишемо явний вигляд функції $\tilde{\Phi}_2(R)$:

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}_2(R) &= \frac{N}{2V}\int d\mathbf{R}'\tilde{\Phi}^2(R')\frac{\beta e^2\varkappa_D}{2}e^{-\varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \\
&= \frac{N}{2V}\frac{\beta e^2\varkappa_D}{2}(\beta e^2)^2\int\frac{e^{-2\varkappa_D R'}}{R'^2}e^{-\varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}d\mathbf{R}'
\end{aligned}$$

[4] Ми називаємо його потенціалом Дебая-Юкави. П. Дебай і Е. Гюккель знайшли цей потенціал при побудові теорії електролітів 1923 року. В 1934 році Х. Юкава запропонував обмінну теорію ядерних сил і отримав у такому вигляді потенціал взаємодії між нуклонами, в якому роль радіуса екранування, тобто радіуса дії ядерних сил, відіграє комптонівська довжина хвилі для піона: $\Lambda = \hbar/m_\pi c$, m_π — маса піона. Юкава передбачив не лише саме існування піона, але знаючи, що цей радіус є $\sim 10^{-13}$ см “вгадав"також величину його маси. Природа й справді розкошує різноманітністю явищ, але є ощадливою щодо математичного арсеналу для їх опису (див. виноски на с. 33 та на с. 119, а також [11] на с. 417–419).

Функція

$$\tilde{\Phi}_1(R) = -\frac{N}{V}(\beta e^2)^3 \int d\mathbf{R}' \frac{e^{-\varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}\frac{e^{-2\varkappa_D R'}}{R'^2}.$$

Візьмемо суму функцій $\Phi_1(R)$ та $\Phi_2(R)$:

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\Phi}(R) &= \tilde{\Phi}_1(R) + \tilde{\Phi}_2(R)\\ &= -\frac{N}{V}(\beta e^2)^3 \int d\mathbf{R}' \frac{e^{-2\varkappa_D R'}}{R'^2}\left[\frac{e^{-\varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} - \frac{\varkappa_D}{4}e^{-\varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}\right]\end{aligned}$$

або

$$\Delta\tilde{\Phi}(R) = -\frac{N}{V}(\beta e^2)^3 \int d\mathbf{R}' \frac{e^{-2\varkappa_D R' - \varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}}{R'^2}\left[\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} - \frac{\varkappa_D}{4}\right].$$

Перейдемо до безрозмірних змінних і запишемо цю функцію так:

$$\Delta\tilde{\Phi}(R) = -\frac{N}{V}(\beta e^2)^3 J(x),$$

де

$$J(x) = \int d\mathbf{x}' \frac{e^{-2x' - |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}}{x'^2}\left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} - \frac{1}{4}\right),$$

$$x = \varkappa_D R$$

можна виразити через інтеґральну показникову функцію.

Дійсно, перепозначимо для зручності змінну інтеґрування $\mathbf{x}' = \mathbf{y}$

$$J(x) = \int d\mathbf{y} \frac{e^{-2y-|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{y^2}\left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} - \frac{1}{4}\right)$$

і перейдемо до сферичних координат, вибираючи вісь z уздовж вектора $\mathbf{x}$:

$$J(x) = \int_0^\infty y^2 dy \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \frac{e^{-2y-p}}{y^2}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{4}\right),$$

де величина
$$p = \sqrt{x^2 - 2xy\cos\theta + y^2}.$$
Як нову змінну інтеґрування замість кута θ візьмемо p:
$$dp = \frac{xy\sin\theta}{p}d\theta,$$
$$p = |x-y| \text{ при } \theta = 0 \qquad i \qquad p = x+y \text{ при } \theta = \pi.$$
Отже,
$$J(x) = \frac{2\pi}{x}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y}}{y}dy \int\limits_{|x-y|}^{x+y} e^{-p}\left(1 - \frac{p}{4}\right)dp.$$
Далі, не коментуючи, робимо низку простих обчислень:
$$\begin{aligned}
J(x) &= \frac{2\pi}{x}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y}}{y}dy\left\{-e^{-p}\Big|_{|x-y|}^{x+y} + \frac{1}{4}(1+p)e^{-p}\Big|_{|x-y|}^{x+y}\right\} \\
&= \frac{2\pi}{x}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y}}{y}\Big\{-\frac{3}{4}\left(e^{-(x+y)} - e^{-|x-y|}\right) \\
&+ \frac{1}{4}\left[(x+y)e^{-(x+y)} - |x-y|e^{-|x-y|}\right]\Big\}dy \\
&= \frac{\pi}{2x}\int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y}}{y}\left\{e^{-(x+y)}(x+y-3) - e^{-|x-y|}(|x-y|-3)\right\}dy \\
&= \frac{\pi}{2x}\left\{e^{-x}\left[(x-3)\int\limits_0^\infty \frac{e^{-3y}}{y}dy + \int\limits_0^\infty e^{-3y}dy\right]\right. \\
&- \left.\left[\int\limits_0^x \frac{e^{-x-y}}{y}(x-y-3)dy + \int\limits_x^\infty \frac{e^{x-3y}}{y}(y-x-3)dy\right]\right\}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\pi}{2x}\left\{e^{-x}(x-3)\left[\int\limits_0^\infty \frac{e^{-3y}}{y}dy - \int\limits_0^x \frac{e^{-y}}{y}dy\right]\right. \\
&+ e^{-x}\left[\int\limits_0^\infty e^{-3y}dy + \int\limits_0^x e^{-y}\,dy\right] \\
&+ \left.(x+3)e^x \int\limits_x^\infty \frac{e^{-3y}}{y}dy - e^x \int\limits_x^\infty e^{-3y}dy\right\} \\
&= \frac{\pi}{2x}\left\{e^{-x}(x-3)\left[\int\limits_0^\infty \frac{e^{-3y}-e^{-y}}{y}dy + \int\limits_x^\infty \frac{e^{-y}}{y}dy\right]\right. \\
&+ \left. e^{-x}\left[\frac{1}{3}+1-e^{-x}\right] + (x+3)e^x \int\limits_x^\infty \frac{e^{-3y}}{y}dy - e^x \frac{1}{3} e^{-3x}\right\}.
\end{aligned}
$$

Уведемо інтеґральну показникову функцію

$$
E_1(z) = \int\limits_1^\infty \frac{e^{-zt}}{t}dt
$$

і запишемо наші інтеґрали так:

$$
\int\limits_x^\infty \frac{e^{-y}}{y}dy = \int\limits_1^\infty \frac{e^{-xt}}{t}dt = E_1(x),
$$

$$
\int\limits_x^\infty \frac{e^{-3y}}{y}dy = \int\limits_1^\infty \frac{e^{-3xt}}{t}dt = E_1(3x),
$$

а різниця

$$
\int\limits_0^\infty \frac{e^{-3y}-e^{-y}}{y}dy = \lim_{\nu\to 0}\int\limits_\nu^\infty \frac{e^{-3y}-e^{-y}}{y}dy = \lim_{\nu\to 0}\,[E_1(3\nu)-E_1(\nu)].
$$

Використаємо розклад [21]:

$$E_1(z) = -\gamma - \ln z - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-z)^n}{n \cdot n!}, \quad z \to 0,$$

$\gamma = 0.577215664$ — стала Ейлера. За його допомогою знаходимо, що

$$\int_0^\infty \frac{e^{-3y} - e^{-y}}{y} dy = -\ln 3.$$

Отже, остаточно

$$J(x) = \frac{\pi}{2x}\Big\{\frac{4}{3}(e^{-x} - e^{-2x}) + (x-3)[-\ln 3 + E_1(x)]e^{-x} + (x+3)e^x E_1(3x)\Big\},$$

величина $J(x) \to 0$, при $x \to \infty$ і $J(x) \to -\pi \ln x$, при $x \to 0$.

Поправка до ефективного потенціалу

$$\Delta\tilde{\Phi}(R) = -\frac{\varepsilon^2}{4\pi} J(x),$$

де параметр неідеальності $\varepsilon = \beta e^2 \varkappa_D$. Як і ефективний потенціал $\tilde{\Phi}(R)$, ця поправка за означенням не має розмірності.

§ 31. Структурний фактор класичного електронного газу з урахуванням вищих поправок

Розрахуємо величину Π_k для плазми, коли $\nu_q = 4\pi e^2/q^2$, $q \neq 0$. Ефективний потенціал $\tilde{\Phi}(R)$ був розрахований у попередньому параграфі, тому поляризаційний оператор:

$$\Pi_k = -\frac{N}{2V}\int e^{-i\mathbf{kR}}\left(\beta\frac{e^2}{R}e^{-\varkappa_D R}\right)^2 d\mathbf{R} = -\frac{N}{2V}\frac{4\pi}{k}\int_0^\infty \frac{\sin kR}{R} R^2 \frac{(\beta e^2)^2}{R^2} e^{-2\varkappa_D R} dR$$

$$= \quad -\frac{N}{2V}\frac{4\pi}{k}(\beta e^2)^2\int\limits_0^\infty e^{-2\varkappa_D R}\frac{\sin kR}{R}dR.$$

Отже,

$$\Pi_k = -2\pi\rho(\beta e^2)^2\frac{1}{k}I_k,$$

де

$$I_k = \int\limits_0^\infty e^{-2\varkappa_D R}\frac{\sin kR}{R}dR.$$

Для обчислення цього інтеґрала візьмемо від нього похідну за параметром k:

$$\begin{aligned}
\frac{dI_k}{dk} &= \int\limits_0^\infty e^{-2\varkappa_D R}\cos kR\ dR = \mathrm{Re}\int\limits_0^\infty e^{-2\varkappa_D R}e^{ikR}\ dR \\
&= \mathrm{Re}\ \frac{e^{-2\varkappa_D R+ikR}}{-2\varkappa_D + ik}\Bigg|_0^\infty \\
&= \mathrm{Re}\frac{1}{2\varkappa_D - ik} = \mathrm{Re}\frac{2\varkappa_D + ik}{(2\varkappa_D)^2 + k^2} \\
&= \frac{2\varkappa_D}{(2\varkappa_D)^2 + k^2} = \frac{1}{2\varkappa_D}\frac{1}{1 + (k/2\varkappa_D)^2}.
\end{aligned}$$

Отже,

$$\frac{dI_k}{dk} = \frac{1}{2\varkappa_D}\frac{1}{1 + (k/2\varkappa_D)^2}.$$

Тепер інтеґруємо:

$$\frac{dI_k}{dk^*} = \frac{1}{1 + k^{*2}}, \qquad k^* = \frac{k}{2\varkappa_D},$$

$$I_k = \int \frac{dk^*}{1 + k^{*2}} + \mathrm{const},$$

$$I_k = \mathrm{arctg}\ k^* + \mathrm{const}.$$

Оскільки з означення випливає, що

$$I_{k=0} = 0,$$

то const $= 0$, і остаточно

$$I_k = \mathrm{arctg}\frac{k}{2\varkappa_D}.$$

Тепер

$$\Pi_k = -\frac{2\pi\rho}{k}(\beta e^2)^2 \mathrm{arctg}\frac{k}{2\varkappa_D} = -\frac{\beta e^2}{2}\frac{\varkappa_D^2}{k}\mathrm{arctg}\frac{k}{2\varkappa_D}.$$

Отже, структурний фактор електронного газу в цьому наближенні [14]:

$$S_k = \frac{1}{1 + \varkappa_D^2/k^2 - \beta e^2 \varkappa_D^2 \mathrm{arctg}(k/2\varkappa_D)/2k}.$$

Як видно з цього виразу, при $k \to \infty$ структурний фактор прямує до одиниці вже не як $1/k^2$, а пропорційно до $1/k$, тобто слабше, ніж у першому наближенні.

§ 32. Енергія класичного електронного газу. Вищі наближення

Як було показано у §9, середнє значення потенціальної енергії електронного газу, який рухається в полі рівномірно розподіленого у просторі компенсуючого заряду

$$\langle\Phi\rangle = \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{N}{2V}\nu_q(S_q - 1),$$

$$\nu_q = \frac{4\pi e^2}{q^2}.$$

Запишемо цей вираз через парну функцію розподілу $F_2(R)$, використавши те, що структурний фактор

$$S_q = 1 + \frac{N-1}{V}\int [F_2(R)-1]e^{-i\mathbf{qR}}d\mathbf{R}.$$

Отже,

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\int \Phi(R)[F_2(R)-1]d\mathbf{R},$$

де кулонівський потенціал

$$\Phi(R) = \frac{e^2}{R}.$$

Для парної функції розподілу візьмемо вираз, який ми знайшли у §29 і в результаті

$$\langle\Phi\rangle = \frac{N(N-1)}{2V}\int \frac{e^2}{R}\left(e^{-\tilde{\Phi}(R)} - 1 + \Delta\tilde{\Phi}(R)\right)d\mathbf{R}.$$

Введемо позначення

$$\Delta_1 E = \frac{N(N-1)}{2V}\int \frac{e^2}{R}\left(e^{-\tilde{\Phi}(R)} - 1\right)d\mathbf{R},$$

$$\Delta_2 E = \frac{N(N-1)}{2V}\int \frac{e^2}{R}\Delta\tilde{\Phi}(R)d\mathbf{R},$$

так що

$$\langle\Phi\rangle = \Delta_1 E + \Delta_2 E.$$

Спочатку розглянемо поправку $\Delta_1 E$. Уведемо безрозмірну змінну $x = \varkappa_D R$ і виконаємо інтеґрування за кутами:

$$\Delta_1 E = \frac{N(N-1)}{2V}\frac{e^2}{\varkappa_D^2}4\pi\int\limits_0^\infty x\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon e^{-x}}{x}\right) - 1\right]dx,$$

$$\varepsilon = \beta e^2 \varkappa_D.$$

Величина ε є малим параметром теорії. Зручно заміною $x = \varepsilon t$ записати цю поправку у такому вигляді:

$$\Delta_1 E/(N-1) = T\frac{\varepsilon^2}{2} J_1(\varepsilon),$$

$$J_1(\varepsilon) = \int\limits_0^\infty t\left[\exp\left(-\frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right) - 1\right] dt.$$

Аналогічно знаходимо вираз для поправки

$$\Delta_2 E = -\frac{N(N-1)}{2V}\frac{N}{V}(\beta e^2)^3 \frac{e^2}{\varkappa_D^2} J_2,$$

де

$$J_2 = \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} \frac{e^{-2y-|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{xy^2}\left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} - \frac{1}{4}\right).$$

Оскільки величина J_2 є звичайним числом, то поправка $\Delta_2 E \sim \varepsilon^2$:

$$\Delta_2 E/(N-1) = -T\frac{\varepsilon^2}{32\pi^2} J_2.$$

Інтеґрал J_2 неважко розрахувати. Робимо заміну змінних, а саме замість $\mathbf{x}$ вводимо $\mathbf{z} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$:

$$J_2 = \int d\mathbf{y} \int d\mathbf{z} \frac{e^{-2y-z}}{y^2|\mathbf{z}+\mathbf{y}|}\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{4}\right).$$

Для внутрішнього інтеґрала вводимо сферичні координати і

$$\begin{aligned} J_2 &= \int d\mathbf{y} \frac{e^{-2y}}{y^2} \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \\ &\times \int\limits_0^\infty z^2 e^{-z}\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{4}\right) \frac{dz}{\sqrt{z^2 + 2zy\cos\theta + y^2}}. \end{aligned}$$

Інтеґруємо за кутами і виконуємо прості вправи без коментарів:

$$\begin{aligned}
J_2 &= -\int d\mathbf{y}\frac{e^{-2y}}{y^2}2\pi\int\limits_0^\infty dz\frac{1}{zy}z^2e^{-z}\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{4}\right) \\
&\times \sqrt{z^2+2zy\cos\theta+y^2}\Big|_{\theta=0}^{\theta=\pi} \\
&= \int d\mathbf{y}\frac{e^{-2y}}{y^2}2\pi\int\limits_0^\infty z^2e^{-z}\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{4}\right)\frac{|z+y|-|z-y|}{zy}dz \\
&= \int d\mathbf{y}\frac{e^{-2y}}{y^2}2\pi\left\{\int\limits_0^y z^2e^{-z}\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{4}\right)\frac{2}{y}dz\right. \\
&+ \left.\int\limits_y^\infty z^2e^{-z}\left(\frac{1}{z}-\frac{1}{4}\right)\frac{2}{z}dz\right\} \\
&= \int d\mathbf{y}\frac{e^{-2y}}{y^2}4\pi\left\{\frac{1}{y}\int\limits_0^y ze^{-z}dz-\frac{1}{4y}\int\limits_0^y z^2e^{-z}dz\right. \\
&+ \left.\int\limits_y^\infty e^{-z}dz-\frac{1}{4}\int\limits_y^\infty ze^{-z}dz\right\} \\
&= 4\pi\int\frac{d\mathbf{y}}{y^2}e^{-2y}\left\{\frac{1}{y}(1-e^{-y}-ye^{-y})\right. \\
&- \left.\frac{1}{4y}[2(1-e^{-y})-2ye^{-y}-y^2e^{-y}]+e^{-y}-\frac{1}{4}(e^{-y}+ye^{-y})\right\} \\
&= (4\pi)^2\int\limits_0^\infty dy\ e^{-2y}\left\{\frac{1-e^{-y}}{2y}+\frac{1}{4}e^{-y}\right\}
\end{aligned}$$

$$= \quad (4\pi)^2 \left\{ \frac{1}{2} \int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y} - e^{-3y}}{y} dy + \frac{1}{4} \int\limits_0^\infty e^{-3y} dy \right\}.$$

Другий інтеґрал дорівнює

$$\frac{1}{4} \int\limits_0^\infty e^{-3y} dy = \frac{1}{12},$$

а перший

$$\int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y} - e^{-3y}}{y} dy = \lim_{\nu \to 0} \int\limits_\nu^\infty \frac{e^{-2y} - e^{-3y}}{y} dy$$

$$= \lim_{\nu \to 0} \left(\int\limits_\nu^\infty \frac{e^{-2y}}{y} dy - \int\limits_\nu^\infty \frac{e^{-3y}}{y} dy \right) = (\text{заміна } y = \nu t)$$

$$= \lim_{\nu \to 0} \left(\int\limits_1^\infty \frac{e^{-2\nu t}}{t} dt - \int\limits_1^\infty \frac{e^{-3\nu t}}{t} dt \right)$$

$$= \lim_{\nu \to 0} \left\{ E_1(2\nu) - E_1(3\nu) \right\},$$

де інтеґральна показникова функція $E_1(z)$ має такий розклад [21], який ми вже використовували:

$$E_1(z) = -\gamma - \ln z - \sum_{n=1}^\infty \frac{(-z)^n}{n \cdot n!}, \quad z \to 0,$$

$\gamma = 0.577215664$ — стала Ейлера. За допомогою цього розкладу знайдемо, що

$$\int\limits_0^\infty \frac{e^{-2y} - e^{-3y}}{y} dy = \ln \frac{3}{2}.$$

У результаті

$$J_2 = (4\pi)^2 \left(\frac{1}{2} \ln \frac{3}{2} + \frac{1}{12} \right),$$

а енергія

$$\Delta_2 E/(N-1) = -T\frac{\varepsilon^2}{2}\left(\frac{1}{2}\ln\frac{3}{2} + \frac{1}{12}\right).$$

Перейдемо тепер до дослідження інтеґрала $J_1(\varepsilon)$ з метою його розкладу за степенями ε. Якщо покласти $\varepsilon = 0$, то видно, що $J_1 = \infty$ — інтеґрал розбігається. Оскільки інтеґрал існує при $\varepsilon \neq 0$, то це ознака того, що $J_1(\varepsilon)$ є неаналітичною функцією параметра неідеальності ε. Якщо експоненту під інтеґралом розкласти у ряд, зберігаючи лише два члени розкладу, то

$$J_1(\varepsilon) = -\int\limits_0^\infty e^{-\varepsilon t} dt = -\frac{1}{\varepsilon}.$$

При цьому

$$\Delta_1 E/(N-1) = -\frac{T\varepsilon}{2} = -T\frac{\beta e^2}{2}\varkappa_D = -\frac{TV}{8\pi N}\varkappa_D^3$$

— результат теорії Дебая-Гюккеля, який ми знайшли раніше у § 9.

Якщо взяти ще наступний член розкладу експоненти у виразі для $J_1(\varepsilon)$, то отримаємо розбіжні інтеґрали. Отже, для того, щоб знайти вигляд функції $J_1(\varepsilon)$ при малих ε, потрібний тонший аналіз:

$$\begin{aligned} J_1(\varepsilon) &= \int\limits_0^\infty t\left\{\exp\left(-\frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right) - 1 + \frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right\} dt - \int\limits_0^\infty e^{-\varepsilon t} dt \\ &= -\frac{1}{\varepsilon} + \int\limits_0^\infty t\left\{\exp\left(-\frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right) - 1 + \frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right\} dt. \end{aligned}$$

Розіб'ємо цей інтеґрал на два, увівши деяким параметром t_0 проміжну межу інтеґрування:

$$J_1(\varepsilon) = -\frac{1}{\varepsilon} + J_{11}(\varepsilon) + J_{12}(\varepsilon),$$

$$J_{11}(\varepsilon) = \int\limits_0^{t_0} t\left\{\exp\left(-\frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right) - 1 + \frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right\} dt,$$

$$J_{12}(\varepsilon) = \int\limits_{t_0}^{\infty} t\left\{\exp\left(-\frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right) - 1 + \frac{e^{-\varepsilon t}}{t}\right\} dt.$$

Поки що довільний параметр t_0 виберемо так, щоб $t_0 \to \infty$ при $\varepsilon \to 0$, а також, щоб $\varepsilon t_0 \to 0$, $\varepsilon \to 0$.

У першому інтеґралі робимо розклад за степенями ε, а в другому — за степенями $e^{-\varepsilon t}/t$.

Отже,

$$J_{11}(\varepsilon) = \frac{1 - e^{-\varepsilon t_0}}{\varepsilon} - \frac{t_0^2}{2} + \int\limits_0^{t_0} t\, e^{-e^{-\varepsilon t}/t} dt.$$

Далі

$$J_{11}(\varepsilon) = \frac{1 - e^{-\varepsilon t_0}}{\varepsilon} - \frac{t_0^2}{2} + e^{\varepsilon}\int\limits_0^{t_0} t\, e^{-\frac{1}{t}} dt$$

оскільки наступні члени розкладу дадуть в енергію $\Delta_1 E$ внесок, пропорційний до вищого степеня ε, ніж ε^2, що виводить нас за межі наближення, продиктованого величиною $\Delta_2 E \sim \varepsilon^2$.

Робимо заміну $x = t_0/t$, $t = t_0/x$

$$J_{11}(\varepsilon) = \frac{1 - e^{-\varepsilon t_0}}{\varepsilon} - \frac{t_0^2}{2} + t_0^2 e^{\varepsilon} E_3\left(\frac{1}{t_0}\right),$$

де інтеґральна показникова функція

$$E_n(z) = \int\limits_1^{\infty} \frac{e^{-zx}}{x^n} dx,$$

у нас $n = 3$, використаємо розклад [21]:

$$E_3(z) = \frac{z^2}{2}\left(-\ln z - \gamma + \frac{3}{2}\right) + \frac{1}{2} - z + \frac{z^3}{3!} + \dots\ .$$

Тепер

$$J_{11}(\varepsilon) \;=\; \frac{1-e^{-\varepsilon t_0}}{\varepsilon} - \frac{t_0^2}{2} + \frac{e^{\varepsilon}}{2}\left(-\ln\frac{1}{t_0} - \gamma + \frac{3}{2}\right) + \frac{t_0^2}{2}e^{\varepsilon}$$

$$-\;\; t_0 e^{\varepsilon} + \frac{e^{\varepsilon}}{6t_0} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{t_0^2}\right).$$

Звідси при $\varepsilon \to 0$ і $t_0 \to \infty$, $\varepsilon t_0 \to 0$, знаходимо:

$$J_{11}(\varepsilon) = \frac{1}{2}\left(\ln\, t_0 - \gamma + \frac{3}{2}\right).$$

Перейдемо до обчислення інтеґрала

$$J_{12}(\varepsilon) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-)^n}{n!} \int\limits_{t_0}^{\infty} \frac{e^{-n\varepsilon t}}{t^{n-1}} dt.$$

Заміна $t = t_0 x$ дає

$$J_{12}(\varepsilon) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-)^n}{n!} \frac{1}{t_0^{n-2}} E_{n-1}(n\varepsilon t_0).$$

Елементарний аналіз показує, що при $\varepsilon \to 0$ і $t_0 \to \infty$, $\varepsilon t_0 \to 0$ виживає лише перший член цього ряду, який дає:

$$J_{12}(\varepsilon) = \frac{1}{2}E_1(2\varepsilon t_0) = -\frac{1}{2}(\gamma + \ln\, 2\varepsilon t_0).$$

Тепер знаходимо суму

$$J_{11}(\varepsilon) + J_{12}(\varepsilon) = \frac{1}{2}\left(\ln\, t_0 - \gamma + \frac{3}{2}\right)$$

$$-\frac{1}{2}\left(\gamma + \ln\, 2\varepsilon t_0\right) = -\gamma + \frac{3}{4} - \frac{1}{2}\ln\, 2\varepsilon$$

і, отже, остаточно

$$J_1(\varepsilon) = -\frac{1}{\varepsilon} - \gamma + \frac{3}{4} - \frac{1}{2}\ln\, 2 - \frac{1}{2}\ln\, \varepsilon.$$

Важливим є те, що проміжний параметр t_0 випав з остаточного результату. Так і повинно бути, адже t_0 є допоміжним параметром, який не впливає на остаточний результат.

Для поправки $\Delta_1 E$ маємо:

$$\Delta_1 E/(N-1) = \frac{T}{2}\left\{-\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}\ln\,\varepsilon + \varepsilon^2\left(\frac{3}{4} - \gamma - \frac{1}{2}\ln\,2\right)\right\}.$$

Середнє значення потенціальної енергії, яке визначається сумою виразів $\Delta_1 E$ та $\Delta_2 E$, набуває вигляду:

$$\langle\Phi\rangle/(N-1) = -\frac{T}{2}\left\{\varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2}\ln\,\varepsilon + \varepsilon^2\left(\gamma + \frac{1}{2}\ln\,3 - \frac{2}{3}\right)\right\}.$$

Отже, маємо неаналітичну залежність енергії від параметра неідеальності ε. Логарифмічна залежність фізичних характеристик від константи взаємодії є характерною рисою кулонівських систем.

§ 33. Вплив нелінійних флюктуацій на термодинамічну нестійкість

Насамперед зробимо деякі висновки загального характеру щодо внеску нелінійних флюктуацій у зсув точки неаналітичності вільної енергії. У §13 ми говорили, що точку нестійкості системи, коли $(\partial P/\partial V)_T = 0$ (за умови, що $\nu_{k=0} < 0$) можна визначити з умови рівності нулеві знаменника структурного фактора S_k при $k = 0$. Отже, з урахуванням поляризаційного оператора Π_k, знайденого у § 28, рівняння для критичної температури $T = T_c$ є таким:

$$1 - \beta_c \frac{N}{V}|\nu_0| + \Pi_{k=0} = 0, \quad \beta_c = 1/T_c$$

або

$$T_c = \frac{N}{V}|\nu_0| + \frac{T_c}{2N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\left(\frac{\beta_c N\nu_q/V}{1 + \beta_c N\nu_q/V}\right)^2.$$

Тобто врахування нелінійності флюктуацій підвищує цю критичну температуру.

Подальший розгляд проведемо на прикладі моделі, яку ми ввели в § 10. Ефективний потенціал $\tilde{\Phi}(R)$ для цієї моделі після підстановки явного вигляду коефіцієнта Фур'є енергії міжчастинкової взаємодії ν_q набуває вигляду

$$\begin{aligned}
\tilde{\Phi}(R) &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\beta\rho\nu_q}{1+\beta\rho\nu_q}e^{i\mathbf{qR}} \\
&= -\beta\Phi_0 a\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{4\pi}{(\varkappa/a)^2+q^2}e^{i\mathbf{qR}} \\
&= -\beta\Phi_0\frac{e^{-\varkappa R/a}}{R/a},
\end{aligned}$$

де

$$\varkappa = \sqrt{1-\beta\rho|\nu_0|} = \sqrt{1-4\pi\rho a^3\Phi_0/T}.$$

Оскільки цей ефективний потенціал формально збігається з потенціалом Дебая при заміні $(-a\Phi_0)$ на e^2 і $\varkappa/a$ на $\varkappa_D$, то і поляризаційний оператор Π_k для нашої моделі збігається з поляризаційним оператором класичного електронного газу (див. § 31):

$$\begin{aligned}
\Pi_k &= -2\pi\rho(-\beta a\Phi_0)^2\frac{1}{k}\mathrm{arctg}\left(\frac{ka}{2\varkappa}\right) \\
&= -2\pi\rho a^3\left(\frac{\Phi_0}{T}\right)^2\frac{\mathrm{arctg}(ka/2\varkappa)}{ka}.
\end{aligned}$$

Структурний фактор

$$S_k = 1\Bigg/\left\{1-\frac{4\pi\rho a^3\Phi_0}{T(1+k^2a^2)}-2\pi\rho a^3\left(\frac{\Phi_0}{T}\right)^2\frac{\mathrm{arctg}(ka/2\varkappa)}{ka}\right\}.$$

Нуль знаменника структурного фактора при $k=0$ визначає рівняння для критичної температури $T=T_c$:

$$1-4\pi\rho a^3\frac{\Phi_0}{T_c}-\frac{\pi\rho a^3}{\varkappa_c}\left(\frac{\Phi_0}{T_c}\right)^2=0,$$

$$\varkappa_c = \sqrt{1 - \frac{4\pi\rho a^3\Phi_0}{T_c}}.$$

Уведемо позначення

$$T_c^* = T_c/\rho|\nu_0| = T_c/4\pi\rho a^3\Phi_0$$

і запишемо отримане рівняння так:

$$\left(1 - \frac{1}{T_c^*}\right)^{3/2} = \frac{1}{16\pi\rho a^3 T_c^{*2}},$$

або

$$T_c^{*1/3}(T_c^* - 1) = \varepsilon,$$

тут

$$\varepsilon = (16\pi\rho a^3)^{-2/3}.$$

Оскільки для реальних систем величина $\varepsilon \sim 1/10$, то це рівняння можна розв'язувати шляхом розкладу T_c^* за малим параметром ε. При $\varepsilon = 0$ температура $T_c^* = 1$, тому наш розклад починається з одиниці:

$$T_c^* = 1 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + \ldots .$$

Підставимо цей розклад у рівняння, розкладемо його ліву частину у ряд за ε і прирівняємо коефіцієнти при однакових степенях параметра ε у лівій та правій частинах:

$$(1 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + \ldots)^{1/3}(a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + \ldots) = \varepsilon,$$

звідси

$$\begin{aligned} &a_1 = 1, \\ &a_2 + a_1^2/3 = 0, \qquad a_2 = -1/3, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Таким чином, знаходимо

$$T_c^* = 1 + \varepsilon - \varepsilon^2/3 + \ldots\ .$$

Отже, нелінійні флюктуації незначно ($\sim$ 10%) підвищують критичну температуру, знайдену в наближенні хаотичних фаз. Щодо термодинамічних функцій, то вони потребують, як ми бачили на прикладі класичного електронного газу, складніших розрахунків при обчисленні середнього значення потенціальної енергії зі знайденим тут структурним фактором і ми їх розглядати не будемо.

§ 34. Нелінійні флюктуації у квантових рідинах

Зупинимось тепер на аналізі квантовомеханічного рівняння руху для флюктуацій локальної густини частинок з урахуванням нелінійних членів.

Повернемось до вихідного рівняння для $\rho_{\mathbf{q}}$, знайденого у § 14. Оскільки ми обмежуємось лише елементарною інформацією щодо методів квантової механіки, зведемо наше рівняння для $\rho_{\mathbf{k}}$ усередненням "за імпульсами"до класичного рівняння. Отже, як і раніше, робимо заміну:

$$\frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2 - \hbar k^2(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m^2} = \langle\frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2 - \hbar k^2(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m^2}\rangle$$

$$= \frac{1}{3}\frac{k^2\langle\hat{\mathbf{p}}_j^2\rangle}{m^2} = \frac{2k^2}{3m}\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N},$$

тут враховано, що середнє значення імпульсу частинок дорівнює нулеві

$$\langle\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j\rangle = \mathbf{k}\langle\hat{\mathbf{p}}_j\rangle = \mathbf{k}\cdot 0 = 0,$$

а середня кінетична енергія з розрахунку на одну частинку

$$\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N} = \langle\frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m}\rangle.$$

Тепер рівняння для величини $\rho_{\mathbf{k}}$ стає таким:

$$\ddot{\hat{\rho}}_{\mathbf{k}} = -\left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2\rho_{\mathbf{k}} - \frac{k^2}{m}\nu_k\frac{N}{V}\rho_{\mathbf{k}} + \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\frac{(\mathbf{kq})}{m}\frac{\sqrt{N}}{V}\nu_q\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \frac{2}{3}\frac{k^2}{m}\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}\rho_{\mathbf{k}}.$$

Наступний крок — це наближене урахування нелінійного доданка $\sim \rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$. Ми свідомі того, що усереднення за імпульсами проведено дуже спрощено: без урахування того факту, що у квантовомеханічному випадку усереднення за імпульсами і усереднення за координатами не є незалежними. Акуратніше усереднення породить у рівнянні додатковий член, який також матиме підсумовування за хвильовим вектором $\mathbf{q}$. Тобто його внесок буде такого ж типу, як і залишеного нелінійного доданка в рівнянні. Крім того, він приведе вже до загасаючих коливань для флюктуацій густини частинок системи. Формально це усереднення можна провести і точніше за допомогою того ж прийому, за яким ми враховували нелінійні флюктуації у класичному випадку. Уважаємо, що обговорюваний доданок у рівнянні руху є пропорційний до $\rho_{\mathbf{k}}$, а множник пропорційності знаходимо множенням цієї рівності на $\rho_{-\mathbf{k}}$ з наступним усередненням:

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2 - \hbar k^2(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m^2} = B_k\rho_{\mathbf{k}},$$

$$B_k = \frac{1}{S_k}\langle\rho_{-\mathbf{k}}\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}\frac{(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)^2 - \hbar k^2(\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}}_j)}{m^2}\rangle.$$

Якщо усереднення за імпульсами та координатами розчеплюється, як це є у класичній межі, то ми отримаємо знайомий результат: $B_k = 2k^2\langle\hat{K}\rangle/3mN$. Для точнішого урахування квантовомеханічного усереднення потрібні складніші розчеплення в цьому виразі, можна також вважати B_k “вільним параметром"теорії, але послідовний підхід — це знову писати рівняння руху для обговорюваної величини.

Ми не будемо брати цього до розгляду, а продовжимо аналіз виписаного рівняння

Величину $\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ як і у класичному випадку замінюємо таким виразом:

$$\rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{k}}\frac{1}{\sqrt{N}}\frac{S_3(-\mathbf{k},-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q})}{S_k}.$$

У результаті рівняння для величини $\rho_{\mathbf{k}}$ набуває такого вигляду:

$$\ddot{\hat{\rho}}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2\rho_{\mathbf{k}} = 0,$$

де частота

$$\omega_k^2 = \left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2 + \frac{k^2}{m}\frac{N}{V}\nu_k + \frac{2}{3}\frac{k^2}{m}\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}$$
$$- \frac{1}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{m}\nu_q \frac{S_3(-\mathbf{k},-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q})}{S_k}.$$

Використаємо конволюційне наближення для тричастинкового структурного фактора:

$$S_3(-\mathbf{k},-\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{q}) = S_k S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|},$$

частота

$$\omega_k = \frac{\hbar k^2}{2m}\left\{1 + \frac{2N}{V}\nu_k^* \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right.$$
$$\left. - \frac{2}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right\}^{1/2},$$

де

$$\nu_k^* = \nu_k + \frac{2V}{3N^2}\langle\hat{K}\rangle.$$

Тепер структурний фактор

$$S_k = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}(1 + 2\langle n_{\mathbf{k}}\rangle) = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k}\mathrm{cth}\left(\frac{\hbar\omega_k}{2T}\right),$$

де $\langle n_{\mathbf{k}}\rangle$ — це середнє число заповнення. При $T = 0$ K величина $\langle n_{\mathbf{k}}\rangle = 0$ і структурний фактор

$$S_k = \frac{\hbar k^2}{2m\omega_k},$$

$$S_k = \left\{1 + \frac{2N}{V}\nu_k \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{4}{3}\frac{\langle \hat{K}\rangle}{N} \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right.$$

$$\left. - \frac{2}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\}^{-1/2}.$$

Цей вираз подібно до класичного випадку можна розглядати як інтеґральне рівняння для структурного фактора S_k при відомому потенціалі міжатомної взаємодії ν_k. За ним можна також розв'язувати й обернену задачу про відтворення енергії міжчастинкової взаємодії, якщо задати структурний фактор. Виконаємо деякі перетворення:

$$\frac{1}{S_k^2} = 1 + \frac{2N}{V}\nu_k \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{4}{3}\frac{\langle \hat{K}\rangle}{N} \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$- \frac{2}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Для швидшої збіжності суми за $\mathbf{q}$ запишемо цей вираз так:

$$\frac{1}{S_k^2} = 1 + \frac{2N}{V}\nu_k \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{4}{3}\frac{\langle \hat{K}\rangle}{N} \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$- \frac{2}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q S_q (S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} - 1) \Big/ \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Тобто ми додали нуль[5]:

$$\frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} (\mathbf{kq})\nu_q S_q = 0,$$

[5]Див. виноску на с. 151

оскільки підсумовування за вектором $\mathbf{q}$ іде по всьому простору, то число від'ємних і додатніх однакових за модулем доданків у цій сумі є однаковим. Внесок одного вилученого доданка з умовою $\mathbf{q}+\mathbf{k} \neq 0$ не беремо до уваги, тому що він $\sim 1/V$ і прямує до нуля у термодинамічній межі. Далі маємо

$$\begin{aligned}
\nu_k &= \frac{V}{2N}\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left(\frac{1}{S_k^2}-1\right) \\
&+ \frac{1}{N}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q S_q (S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}-1) - \frac{2V}{3N^2}\langle\hat{K}\rangle.
\end{aligned}$$

Як нульове наближення беремо перший доданок у правій частині цього рівняння:

$$\nu_k = \frac{V}{2N}\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left(\frac{1}{S_k^2}-1\right).$$

У наступному наближенні під знак суми підставляємо це значення ν_q і зберігаємо останній доданок у попередній формулі, що є пропорційним до середнього значення кінетичної енергії:

$$\begin{aligned}
\nu_k &= \frac{V}{2N}\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\left(\frac{1}{S_k^2}-1\right) \\
&+ \frac{V}{2N^2}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \\
&\times \left(\frac{1}{S_q}-S_q\right)(S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}-1) - \frac{2V}{3N^2}\langle\hat{K}\rangle.
\end{aligned}$$

Цей вираз вже цілком придатний для проведення комп'ютерних розрахунків фур'є-образу міжатомного потенціалу ν_k, за яким оберненим перетворенням Фур'є знайдемо і сам потенціал $\Phi(R)$. Пізніше ми повернемось до цього питання.

§ 35. Енергія квантових модельних систем. Вищі наближення

Перейдемо до аналізу внеску нелінійних флюктуацій густини частинок системи до такої фізичної величини як середня енергія. Наш розгляд будемо проводити на прикладі моделей зарядженого бозе-газу, одновимірного бозе-газу з контактним відштовхуванням між частинками та квантового електронного газу. Ми детально досліджували ці моделі у попередніх параграфах у наближенні RPA. Тепер обчислимо для них енергію у постRPA-наближенні при абсолютному нулі температури. Почнемо з того, що вираз для структурного фактора з попереднього параграфа запишемо як

$$\begin{aligned} S_k &= \frac{1}{\alpha_k}\left\{1+\frac{4}{3}\,\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}\Big/\,\alpha_k^2\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right. \\ &- \left.\frac{2}{\alpha_k^2V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q S_q S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}\Big/\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right\}^{-1/2}, \end{aligned}$$

$$\alpha_k=\sqrt{1+\frac{2N}{V}\nu_k\Big/\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}},$$

і розкладемо в ряд за малою величиною, тобто за сумою другого і третього доданків, обмежуючись, зрозуміло, лінійними членами:

$$\begin{aligned} S_k &= \frac{1}{\alpha_k}-\frac{2}{3}\,\frac{\langle\hat{K}\rangle}{N}\Big/\,\alpha_k^3\frac{\hbar^2k^2}{2m} \\ &+ \frac{1}{\alpha_k^3V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\,\frac{\nu_q}{\alpha_q\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}\Big/\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}. \end{aligned}$$

Під знаком суми за $\mathbf{q}$ структурні фактори взято у нульовому наближенні. Підставляємо цей вираз у загальну форму для середного значення потенціальної енергії

$$\begin{aligned}\langle\Phi\rangle &= \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_k(S_k-1)\\ &= \langle\Phi\rangle_0 + \langle\Phi\rangle_1,\end{aligned}$$

де

$$\langle\Phi\rangle_0 = \frac{N(N-1)}{2V}\nu_0 + \sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{N}{2V}\nu_k\left(\frac{1}{\alpha_k}-1\right)$$

— нульове наближення, яке ми досліджували раніше, а постRPA-поправка

$$\begin{aligned}\langle\Phi\rangle_1 &= -\frac{\langle\hat{K}\rangle}{3V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\nu_k}{\alpha_k^3\hbar^2k^2/2m}\\ &+ \frac{N}{2V^2}\sum_{\substack{\mathbf{k}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{\nu_k}{\alpha_k^3\hbar^2k^2/2m}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\frac{\nu_q}{\alpha_q\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}.\end{aligned}$$

Наші формули працюватимуть, якщо фур'є-образ міжчастинкового потенціалу ν_k забезпечить збіжність цих сум.

Маючи ці загальні вирази, перейдемо до конкретних розрахунків. Почнемо з моделі зарядженого бозе-газу і обчислимо перший доданок у формулі для $\langle\Phi\rangle_1$. При цьому виконуємо вже звичні для нас обчислення, тому їх не коментуємо:

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= -\frac{\langle\hat{K}\rangle}{3V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\nu_k}{\alpha_k^3\hbar^2k^2/2m}\\ &= -\frac{\langle\hat{K}\rangle}{3}\frac{1}{(2\pi)^3}4\pi\frac{4\pi e^2 2m}{\hbar^2}\int_0^\infty\frac{dk}{k^2(1+q_0^4/k^4)^{3/2}}\\ &= (\text{заміна } x = k/q_0)\\ &= -\langle\hat{K}\rangle\frac{4}{3\pi a_B q_0}\int_0^\infty x^4(1+x^4)^{-3/2}dx\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \quad (\text{заміна } x^4 = t) \\
&= \quad -\langle\hat{K}\rangle \frac{1}{3\pi a_B q_0} \int_0^\infty t^{1/4}(1+t)^{-3/2} dt \\
&= \quad -\langle\hat{K}\rangle \frac{\Gamma(5/4)\Gamma(1/4)}{3\pi a_B q_0 \Gamma(3/2)} = -\langle\hat{K}\rangle \frac{\Gamma^2(1/4)}{6\pi^{3/2} a_B q_0}
\end{aligned}
$$

пригадуємо, що для цієї моделі $q_0 = (16\pi N/V a_B)^{1/4}$.

Середнє значення кінетичної енергії в нульовому наближенні беремо з §22:

$$
\langle\hat{K}\rangle = N \frac{e^2 q_0}{5\pi\sqrt{\pi}} \Gamma^2(3/4).
$$

Тепер

$$
\Delta_1 = -N \frac{e^2}{2a_B} \frac{\Gamma^2(1/4)\Gamma^2(3/4)}{15\pi^3}
$$

і оскільки

$$
\Gamma(1/4)\Gamma(3/4) = \pi/\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \pi\sqrt{2},
$$

то остаточно

$$
\Delta_1/N\mathrm{Ry} = -\frac{2}{15\pi}.
$$

Перейдемо до обчислення другого доданка в $\langle\Phi\rangle_1$:

$$
\Delta_2 = \frac{N}{2V^2} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{\nu_k}{\alpha_k^3 \hbar^2 k^2/2m} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \frac{\nu_q}{\alpha_q \alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}.
$$

Займемось сумою за $\mathbf{q}$:

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{V} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \frac{\nu_q}{\alpha_q \alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}} \\
&\underset{V\to\infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} 2\pi \int_0^\infty dq \frac{4\pi e^2}{\alpha_q k^2} \int_{-1}^1 dx \frac{kqx}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}.
\end{aligned}
$$

Ми перейшли тут від підсумовування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування у сферичній системі координат, вибравши вісь z уздовж вектора $\mathbf{k}$, проінтеґрували за азимутальним кутом φ у межах від 0 до 2π і зробили заміну змінних для полярного кута, $x=\cos\theta$, так що $|\mathbf{k}+\mathbf{q}|=\sqrt{k^2+q^2+2qkx}$. Далі

$$\frac{1}{V}\sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\frac{\nu_q}{\alpha_q\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}=\frac{e^2}{\pi k}\int_0^\infty\frac{q\,dq}{\sqrt{1+q_0^4/q^4}}$$

$$\times\int_{-1}^{1}dx\frac{x(k^2+q^2+2kqx)}{\sqrt{(k^2+q^2+2kqx)^2+q_0^4}}$$

$$=(\text{замість x заміна}: p^2=k^2+q^2+2kqx,\ pdp=kqdx)$$

$$=\frac{e^2}{\pi k}\int_0^\infty\frac{q\,dq}{\sqrt{1+q_0^4/q^4}}$$

$$\times\frac{1}{2k^2q^2}\int_{|k-q|}^{k+q}\frac{(p^2-k^2-q^2)p^2}{\sqrt{p^4+q_0^4}}p\ dp$$

$$=(\text{інтеґрал за } p \text{ заміною } y=p^2 \text{ зводиться до табличного})$$

$$=\frac{e^2}{\pi k}\int_0^\infty\frac{q\,dq}{\sqrt{1+q_0^4/q^4}}\frac{1}{2k^2q^2}$$

$$\times\left.\left(\frac{p^2\sqrt{p^4+q_0^4}}{4}-\frac{q_0^4}{4}\ln\left|\frac{p^2+\sqrt{p^4+q_0^4}}{q_0^2}\right|-\frac{k^2+q^2}{2}\sqrt{p^4+q_0^4}\right)\right|_{|k-q|}^{k+q}$$

$$=\frac{e^2}{8\pi k^3}\int_0^\infty\frac{dq}{q\sqrt{1+q_0^4/q^4}}\left\{-(k-q)^2\sqrt{(k+q)^4+q_0^4}\right.$$

$$\left.+(k+q)^2\sqrt{(k-q)^4+q_0^4}-q_0^4\ln\left|\frac{(q+k)^2+\sqrt{(q+k)^4+q_0^4}}{(q-k)^2+\sqrt{(q-k)^4+q_0^4}}\right|\right\}.$$

Тепер підставимо цей результат у вираз для Δ_2, в якому перейдемо до інтеґрування за $\mathbf{k}$ і після інтеґрування за кутами та знерозмірювання змінних інтеґрування ($x=k/q_0,\ y=q/q_0$) отримуємо:

$$\Delta_2 = N\frac{e^2}{a_B}\frac{B}{4\pi^2},$$

де двократний інтеґрал:

$$\begin{aligned} B &= \int_0^\infty dx \int_0^\infty dy \frac{xy}{(1+x^4)^{3/2}\sqrt{1+y^4}} \Big\{ -(x-y)^2\sqrt{1+(x+y)^4} \\ &+ (x+y)^2\sqrt{1+(x-y)^4} - \ln\left|\frac{(x+y)^2+\sqrt{1+(x+y)^4}}{(x-y)^2+\sqrt{1+(x-y)^4}}\right| \Big\}. \end{aligned}$$

Комп'ютерне обчислення цього інтеґрала дає:

$$B = 1.573$$

і тепер остаточно

$$\Delta_2/N \text{ Ry} = \frac{B}{2\pi^2} = 0.0797.$$

Поправку $E^{(1)}$ до повної енергії E знайдемо інтеґруванням середнього значення $\langle\Phi\rangle_1$ за параметром вмикання взаємодії λ, який вводимо заміною e^2 на λe^2:

$$\langle\lambda\Phi\rangle_1 = \lambda^2 N\left(-\frac{2}{15\pi} + \frac{B}{2\pi^2}\right)\frac{e^2}{2a_B},$$

$$E^{(1)} = \int_0^1 d\lambda \langle\Phi\rangle_1,$$

$$E^{(1)}/N \text{ Ry} = -\frac{1}{15\pi} + \frac{B}{4\pi^2} = 0.0186.$$

Отримане чисельне значення цієї величини є дещо заниженим: точне її значення дорівнює 0.0280.

Повна енергія

$$E/N\text{Ry} = -\frac{0.803079}{r_s^{3/4}} + 0.0186.$$

Переходимо тепер до одновимірної моделі, коли $\nu_q = \Phi_0$ для усіх значень q. У вихідному виразі для $\langle\Phi\rangle_1$ обчислимо перший доданок, позначивши його через $\Delta^{(1)}$:

$$\begin{aligned}\Delta^{(1)} &= -\frac{\langle\hat{K}\rangle}{3}\frac{2m\Phi_0}{\hbar^2}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dk}{k^2(1+q_0^2/k^2)^{3/2}} \\ &= -\frac{\langle\hat{K}\rangle}{3}\frac{2m\Phi_0}{\hbar^2 q_0\pi}\int_0^{\infty}\frac{x\,dx}{(1+x^2)^{3/2}} = -\frac{\langle\hat{K}\rangle}{3}\frac{2m\Phi_0}{\hbar^2 q_0\pi},\end{aligned}$$

$$q_0 = \sqrt{4\Phi_0 m\rho/\hbar^2}.$$

Оскільки у нульовому наближенні кінетична енергія (див. стор. 124)

$$\langle\hat{K}\rangle \Big/ \frac{\hbar^2\rho^2}{2m}N = 2\gamma^{3/2}/3\pi,$$

то

$$\Delta^{(1)} \Big/ \frac{\hbar^2\rho^2}{2m}N = -\frac{2}{9}\frac{\gamma^2}{\pi^2}.$$

Другий доданок у $\langle\Phi\rangle_1$, який ми позначимо через $\Delta^{(2)}$, перетворимо так:

$$\begin{aligned}\Delta^{(2)} &= \frac{N}{2V^2}\sum_{\substack{\mathbf{k}\neq0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq0}}\sum_{\mathbf{q}\neq0}\frac{\nu_k}{\alpha_k^3\hbar^2k^2/2m}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q\frac{1}{\alpha_q}\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}} \\ &= \frac{N}{2V^2}\sum_{\substack{\mathbf{k}\neq0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq0}}\sum_{\mathbf{q}\neq0}\frac{\nu_k}{\alpha_k^3\hbar^2k^2/2m}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q\frac{1}{\alpha_q}\left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}-1\right) \\ &= \frac{N}{2V^2}\sum_{\substack{\mathbf{k}\neq0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq0}}\sum_{\mathbf{q}\neq0}\frac{\nu_k}{\alpha_k^3\hbar^2k^2/2m}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\nu_q\left(\frac{1}{\alpha_q}-1\right)\left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}-1\right)\end{aligned}$$

$$+ \quad \frac{N}{2V^2} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}} \frac{\nu_k}{\alpha_k^3 \hbar^2 k^2/2m} \frac{(\mathbf{kq})}{k^2} \nu_q \left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}} - 1 \right),$$

ми, як звично, додали тут нуль з усіма застереженнями, про які йшла мова вище. Перший доданок в $\Delta^{(2)}$ позначимо через $\Delta_1^{(2)}$, перейдемо в ньому від підсумовування за $\mathbf{k}$ та $\mathbf{q}$ до інтеґрування, знехтуємо зникаючою в межі $V \to \infty$ величиною від умови $\mathbf{q}+\mathbf{k} = 0$ і знерозміримо змінні, $x = k/q_0$, $y = q/q_0$:

$$\begin{aligned} \Delta_1^{(2)} &= \frac{N}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2m\Phi_0^2}{\hbar^2} \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{y}{x^3} \left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{-3/2} \left[\left(1 + \frac{1}{y^2}\right)^{-1/2} - 1 \right] \\ &\times \left[\left(1 + \frac{1}{(x+y)^2}\right)^{-1/2} - 1 \right] \end{aligned}$$

або після елементарних перетворень

$$\Delta_1^{(2)} \Big/ N \frac{\hbar^2 \rho^2}{2m} = \frac{\gamma^2}{\pi^2} C,$$

де

$$\begin{aligned} C &= \int_0^{\infty} \frac{dx}{(1+x^2)^{3/2}} \int_0^{\infty} dy \left(\frac{y^2}{(1+y^2)^{1/2}} - y \right) \\ &\times \left[\frac{x+y}{\sqrt{1+(x+y)^2}} - \frac{|x-y|}{\sqrt{1+(x-y)^2}} \right]. \end{aligned}$$

Видається, що цей інтеґрал можна “взяти руками", якщо над ним трохи “почаклувати": інтеґруючи частинами, розбиваючи його, наприклад, за змінною y від 0 до x і від x до ∞, повертаючи потім його до попереднього вигляду і т.п. Його комп'ютерний розрахунок дає:

$$C = -0.182.$$

Величину $\Delta_1^{(2)}$ можна перетворити заміною $\mathbf{k}+\mathbf{q}=-\mathbf{p}$ (тобто $\mathbf{p}$ замість $\mathbf{q}$) ще й так:

$$\Delta_1^{(2)} = -\frac{N}{2V^2}\frac{2m}{\hbar^2}\Phi_0^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}\neq 0 \\ \mathbf{k}+\mathbf{p}\neq 0}}\sum_{\mathbf{p}\neq 0} \frac{1}{k^2\alpha_k^3}\frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}+\mathbf{p})}{k^2}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right)\left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{p}|}}-1\right).$$

Запишемо цю рівність:

$$\Delta_1^{(2)} = -\frac{N}{2V^2}\frac{2m}{\hbar^2}\Phi_0^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}\neq 0 \\ \mathbf{k}+\mathbf{p}\neq 0}}\sum_{\mathbf{p}\neq 0} \frac{1}{k^2\alpha_k^3}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right)\left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{p}|}}-1\right) - \Delta_1^{(2)},$$

і отже,

$$\Delta_1^{(2)} = -\frac{N}{2V^2}\frac{m}{\hbar^2}\Phi_0^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}\neq 0 \\ \mathbf{k}+\mathbf{p}\neq 0}}\sum_{\mathbf{p}\neq 0} \frac{1}{k^2\alpha_k^3}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right)\left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{p}|}}-1\right).$$

Остаточно

$$\Delta_1^{(2)} \Big/ N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m} = -\frac{C'}{2\pi^2}\gamma^2,$$

де стала

$$\begin{aligned} C' &= \int_0^\infty dx \frac{x}{(1+x^2)^{3/2}}\int_0^\infty dy\left(\frac{y}{\sqrt{1+y^2}}-1\right) \\ &\times \left[\frac{x+y}{\sqrt{1+(x+y)^2}}+\frac{|x-y|}{\sqrt{1+(x-y)^2}}-2\right]. \end{aligned}$$

Очевидно, що повинна виконуватись рівність

$$C' = -2C,$$

що і підтверджує комп'ютерний розрахунок.

Перетворимо тепер другий доданок в $\Delta^{(2)}$:

$$\begin{aligned}
\Delta_2^{(2)} &= \frac{N}{2V^2}\frac{2m}{\hbar^2}\Phi_0^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}\neq 0 \\ \mathbf{q}+\mathbf{k}\neq 0}}\sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{1}{k^2\alpha_k^3}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\left(\frac{1}{\alpha_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|}}-1\right) \\
&= (i:\ \mathbf{q}=-\mathbf{p}-\mathbf{k}) \\
&= -\frac{N}{2V^2}\frac{2m}{\hbar^2}\Phi_0^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}\neq 0 \\ \mathbf{k}+\mathbf{p}\neq 0}}\sum_{\mathbf{p}\neq 0} \frac{1}{k^2\alpha_k^3}\frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}+\mathbf{p})}{k^2}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right) \\
&= -\frac{m\Phi_0^2}{\hbar^2}N\left(\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{1}{k^2\alpha_k^3}\right)\left[\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right)\right].
\end{aligned}$$

Тут, по-перше, доданок, що містить скалярний добуток $(\mathbf{kp})$ внаслідок непарності виразу під знаком суми, дорівнює нулеві. По-друге, ми знехтували умовою $\mathbf{k}+\mathbf{p}\neq 0$: у термодинамічній межі доданок з $\mathbf{k}+\mathbf{p}=0$ не дає внеску. Суми, що залишились легко обчислити "руками". При $V\to\infty$ маємо:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{1}{k^2\alpha_k^3} &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dk}{k^2\alpha_k^3} = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{dk}{k^2\alpha_k^3} \\
&= \frac{1}{\pi q_0}\int_0^{\infty}\frac{xdx}{(1+x^2)^{3/2}} = -\frac{1}{\pi q_0}\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}\Bigg|_0^{\infty} = \frac{1}{\pi q_0},
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dp\left(\frac{1}{\alpha_p}-1\right)$$

$$= \frac{q_0}{\pi}\int_0^{\infty}\left(\frac{x}{\sqrt{1+x^2}}-1\right)dx = \frac{q_0}{\pi}(\sqrt{1+x^2}-x)\Bigg|_0^{\infty} = -\frac{q_0}{\pi}.$$

Тепер

$$\Delta_2^{(2)} = N\frac{m\Phi_0^2}{\hbar^2}\frac{1}{\pi^2}$$

або через безрозмірний параметр неідеальності γ

$$\Delta_2^{(2)} \Big/ N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m} = \frac{2}{\pi^2}\gamma^2.$$

У результаті, збираючи все разом, маємо:

$$\langle\Phi\rangle_1 = \Delta^{(1)} + \Delta_1^{(2)} + \Delta_2^{(2)},$$

$$\langle\Phi\rangle_1 \Big/ N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m} = \frac{\gamma^2}{\pi^2}\left(2 + C - \frac{2}{9}\right) = 0.162\gamma^2.$$

Відповідний внесок в енергію $\varepsilon = E\Big/N\frac{\hbar^2\rho^2}{2m}$ визначаємо через параметр вмикання взаємодії:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\gamma^2}{2\pi^2}\left(2 + C - \frac{2}{9}\right) = 0.081\gamma^2.$$

Точне значення коефіцієнта біля γ^2, як ми вже зазначали, дорівнює $(1/6 - 1/\pi^2) \simeq 0.06535$.

Нарешті зупинимось на моделі квантового електронного газу, яку ми вивчали в § 26. Оскільки для цієї моделі середня кінетична енергія не є малою величиною, то у розкладі структурного фактора S_k використовуємо величину α_k, в якій замість потенціалу ν_k беремо ефективний потенціал ν_k^*, що містить у собі $\langle\hat{K}\rangle$. У результаті у поправці до середнього значення потенціальної енергії $\langle\Phi\rangle_1$ залишиться тільки другий доданок (з сумою за $\mathbf{q}$), причому, оскільки він $\sim \nu_k\nu_q$, то величини α_k в ньому можна взяти лише в нульовому наближенні, $\alpha_k = \sqrt{1 + 4k_F^2/5k^2}$, і, отже, після переходу від підсумовування за хвильовими векторами до інтеґрування

$$\begin{aligned}\langle\Phi\rangle_1 \;&=\; \frac{N}{2V^2}\left[\frac{V}{(2\pi)^3}\right]^2 \frac{2m}{\hbar^2}(4\pi e^2)^2 \\ &\times\; \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \int_0^\infty 2\pi q^2 dq \int_{-1}^1 dx \frac{x}{qk^5}\left(1 + \frac{4k_F^2}{5k^2}\right)^{-3/2}\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&\times \quad \left(1+\frac{4k_F^2}{5q^2}\right)^{-1/2}\left(1+\frac{4k_F^2}{5p^2}\right)^{-1/2}, \\
p \quad &= \quad |\mathbf{k}+\mathbf{q}| = \sqrt{k^2+q^2+2kqx}\,.
\end{aligned}
$$

Обчислюємо інтеґрал за x. Перейдемо до нової змінної інтеґрування p і зводимо інтеґрали, що виникають, до табличних:

$$
\begin{aligned}
&\int_{-1}^{1} dx \frac{x}{\sqrt{1+4k_F^2\,/\,5p^2}} \\
&= \frac{1}{16k^2q^2}\left\{-(k+q)\left[2(k-q)^2+3\cdot\frac{4}{5}k_F^2\right]\sqrt{(k+q)^2+\frac{4}{5}k_F^2}\right. \\
&+|k-q|\left[2(k+q)^2+3\cdot\frac{4}{5}k_F^2\right]\sqrt{(k-q)^2+\frac{4}{5}k_F^2} \\
&\left.+\,\frac{4}{5}k_F^2\left[4(k^2+q^2)+3\cdot\frac{4}{5}k_F^2\right]\ln\left|\frac{k+q+\sqrt{(k+q)^2+\frac{4}{5}k_F^2}}{|k-q|+\sqrt{(k-q)^2+\frac{4}{5}k_F^2}}\right|\right\}.
\end{aligned}
$$

Тепер після переходу в $\langle\Phi\rangle_1$ до безрозмірних змінних інтеґрування, $y = k\sqrt{5}/2k_F$, $z = q\sqrt{5}/2k_F$, знаходимо

$$
\langle\Phi\rangle_1\,/\,N\mathrm{Ry} = \frac{D}{4\pi^2},
$$

де число D визначає подвійний інтеґрал:

$$
\begin{aligned}
D \quad &= \quad \int_0^\infty dy\int_0^\infty dz \frac{1}{y^2(1+y^2)^{3/2}\sqrt{1+z^2}}\left\{-(y+z)\left[2(y-z)^2+3\right]\right. \\
&\times \quad \sqrt{(y+z)^2+1}+|y-z|\left[2(y+z)^2+3\right]\sqrt{(y-z)^2+1} \\
&+ \quad \left.\left[4(y^2+z^2)+3\right]\ln\left|\frac{y+z+\sqrt{(y+z)^2+1}}{|y-z|+\sqrt{(y-z)^2+1}}\right|\right\}.
\end{aligned}
$$

Комп'ютерне інтеґрування дає:

$$D = 5.44.$$

Поправка ΔE до енергії через інтеґрування за параметром вмикання взаємодії дорівнює половині $\langle \Phi \rangle_1$:

$$\Delta E / N\text{Ry} = \frac{D}{8\pi^2} = 0.069.$$

Цю величину необхідно додати до обмінно-кореляційної енергії $\Delta_2 E / N\text{Ry}$ з § 26.

ГЛАВА V

ПОТЕНЦІАЛИ МІЖЧАСТИНКОВИХ ВЗАЄМОДІЙ І СТРУКТУРА РІДИН

§ 36. Екранування зарядів. Діелектрична функція

Занурімо деякий пробний заряд величини Ze в електронний газ у точці $\mathbf{R}_0$ і будемо вважати його нерухомим. Нас цікавитиме потенціал $\varphi(\mathbf{R})$, який створює заряд у точці $\mathbf{R}$. У вакуумі потенціал є кулонівським $\varphi(\mathbf{R}) = Ze/|\mathbf{R} - \mathbf{R}_0|$, а у середовищі заряд екранується, і його дія стає короткосяжною.

Для обчислення цього потенціалу виходимо з рівняння Пуассона

$$\boldsymbol{\nabla}^2\varphi(\mathbf{R}) = -4\pi\rho(\mathbf{R}),$$

де густина зарядів

$$\rho(\mathbf{R}) = Ze\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + e\overline{\Delta n}(\mathbf{R}).$$

Перший доданок — густина пробного точкового заряду, який ми занурили у середовище. Другий доданок — середнє значення відхилення густини електронного газу в точці $\mathbf{R}$ від нуля, яке виникає внаслідок його збурення пробним зарядом. Нагадаємо, що електронний газ рухається у полі компенсуючого фону, так що середнє значення заряду у будь-якій точці дорівнює нулеві.

Здійснимо Фур'є-перетворення:

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \varphi_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$

$$\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)},$$

$$\Delta n(\mathbf{R}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}}\sqrt{N}\rho_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kR}}.$$

Підставляємо ці вирази у рівняння Пуассона і для компонент Фур'є отримаємо:

$$k^2\varphi_k = 4\pi eZe^{-i\mathbf{kR}_0} + 4\pi e\sqrt{N}\overline{\rho_{\mathbf{k}}}.$$

Для визначення $\overline{\rho_{\mathbf{k}}}$ скористаємось рівняннями для $\ddot{\rho}_{\mathbf{k}}$, класичним або квантовим, які ми знайшли у § 5 та § 14. Ці рівняння потрібно доповнити членами, які враховують взаємодію пробного домішкового заряду з електронним газом та компенсуючим фоном:

$$\begin{aligned}\Phi' &= \sum_{j=1}^{N}\frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}_j|} - \frac{Ze^2N}{V}\int\frac{d\mathbf{r}}{r}\\ &= \frac{\sqrt{N}}{V}\sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{4\pi e^2 Z}{q^2}e^{i\mathbf{qR}_0}\rho_{\mathbf{q}}.\end{aligned}$$

Отже, у праву частину рівняння для $\ddot{\rho}_{\mathbf{k}}$ потрібно додати член

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\mathbf{kr}_j}i\frac{(\mathbf{k}\boldsymbol{\nabla}_j)\Phi'}{m} = \sum_{\mathbf{q}\neq 0}\frac{4\pi e^2 Z}{q^2}e^{i\mathbf{qR}_0}\frac{(\mathbf{kq})}{mV\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}_j}$$

$$= -\frac{\sqrt{N}}{V}\frac{4\pi e^2 Z}{m}e^{-i\mathbf{kR}_0} + \sum_{\substack{\mathbf{q}\neq 0\\ \mathbf{k}+\mathbf{q}\neq 0}}\frac{4\pi e^2 Z}{q^2}\frac{(\mathbf{kq})}{mV}e^{i\mathbf{qR}_0}\rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}.$$

Другий доданок виводить нас за межі наближення RPA, тому в гармонічному наближенні рівняння для флюктуації густини частинок набуває такого вигляду:

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2\rho_{\mathbf{k}} = -\frac{\sqrt{N}}{V}\frac{4\pi e^2 Z}{m}e^{-i\mathbf{kR}_0}.$$

Таке ж рівняння отримаємо і у квантовому випадку, лише під частотою ω_k потрібно розуміти її квантовий вираз.

Якщо ввести величину

$$\eta_{\mathbf{k}} = \rho_{\mathbf{k}} + \frac{\sqrt{N}}{V}\frac{4\pi e^2 Z}{m\omega_k^2}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0},$$

то для $\rho_{\mathbf{k}}$ маємо рівняння гармонічного осцилятора зі зміщеним рівноважним положенням:

$$\ddot{\eta}_{\mathbf{k}} + \omega_k^2\eta_{\mathbf{k}} = 0,$$

і отже,

$$\dot{\eta}_{\mathbf{k}} = i\omega_k\eta_{\mathbf{k}}.$$

Зауважуємо, що координати пробного заряду є фіксованими, і тому $\dot{\mathbf{R}}_0 = 0$, а отже,

$$\dot{\eta}_{\mathbf{k}} = \dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}(-i\mathbf{k}\mathbf{v}_j)e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}.$$

Усереднення цієї рівності внаслідок того, що $\langle\mathbf{v}_j\rangle = 0$, дає $\overline{\dot{\eta}_{\mathbf{k}}} = 0$, тому і $\overline{\eta_k} = 0$, а звідси маємо для середнього значення флюктуації густини, індукованої пробним зарядом:

$$\overline{\rho_{\mathbf{k}}} = -\frac{\sqrt{N}}{V}\frac{4\pi e^2}{m\omega_k^2}Ze^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0}.$$

Підставимо цей вираз у рівняння Пуассона і остаточно знайдемо, що

$$\varphi_k = \frac{4\pi eZ}{k^2\varepsilon(k)}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0},$$

де діелектрична функція

$$\varepsilon(k) = \frac{1}{1-(\omega_0/\omega_k)^2},$$

$\omega_0 = \sqrt{4\pi e^2 N/mV}$ — плазмова частота.

§ 37. Екрановані потенціали

Перейдемо тепер до дослідження екранованих потенціалів з використанням знайденої формули для діелектричної функції.

Розглянемо окремо класичний випадок. Використовуючи вираз для ω_0 та ω_k (див. с. 34), легко знаходимо

$$\varepsilon(k) = 1 + \frac{\varkappa_D^2}{k^2}.$$

Отже, екрановий потенціал пробного заряду є потенціалом Дебая-Юкави:

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{R}) &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi eZ}{k^2\varepsilon(k)} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} \\ &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi eZ}{k^2+\varkappa_D^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)} = \frac{4\pi eZ}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}_0|} e^{-\varkappa_D|\mathbf{R}-\mathbf{R}_0|}.\end{aligned}$$

Переходимо до квантового випадку. Спочатку дослідимо екранування у зарядженому бозе-газі, коли квадрат частоти

$$\omega_k^2 = \left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2 + \omega_0^2,$$

і діелектрична функція

$$\varepsilon(k) = 1 + \left(\frac{q_0}{k}\right)^4,$$

$$q_0 = (16\pi N/Va_B)^{1/4}.$$

Потенціал екранованого пробного заряду

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi eZ}{k^2[1+(q_0/k)^4]} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)}.$$

Надалі для зручності запису пробний заряд розташуємо у початку координат, $\mathbf{R}_0 = 0$. Виконаємо декілька простих вправ над коефіцієнтом Фур'є цього потенціалу:

$$\begin{aligned}
\frac{4\pi eZ}{k^2[1+(q_0/k)^4]} &= 4\pi eZ\frac{k^2}{k^4+q_0^4} = 4\pi eZ\frac{k^2}{(k^2+iq_0^2)(k^2-iq_0^2)} \\
&= 4\pi eZ\frac{1}{2}\left(\frac{1}{k^2+iq_0^2}+\frac{1}{k^2-iq_0^2}\right) \\
&= \frac{1}{2}\left(\frac{4\pi eZ}{k^2+k_1^2}+\frac{4\pi eZ}{k^2+k_2^2}\right),
\end{aligned}$$

де

$$k_1 = i^{1/2}q_0 = q_0 e^{i\pi/4} = q_0\frac{1+i}{\sqrt{2}},$$

$$k_2 = (-i)^{1/2}q_0 = q_0 e^{-i\pi/4} = q_0\frac{1-i}{\sqrt{2}}.$$

отже, ми маємо півсуму двох потенціалів Дебая-Юкави з оберненими радіусами k_1 та k_2. Тому

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{eZ}{R}\frac{e^{-k_1R}+e^{-k_2R}}{2}.$$

Підставимо явні вирази для величин k_1, k_2 і остаточно знайдемо:

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{eZ}{R}e^{-q_0R/\sqrt{2}}\cos(q_0R/\sqrt{2}).$$

Як бачимо, у квантовому випадку потенціал загасає також за експоненціальним законом, але є осцилюючим.

Розглянемо тепер екранування у квантовому електронному газі. Квадрат частоти

$$\omega_k^2 = \left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)^2 + \omega_0^2 + \frac{4}{3}\frac{\langle\hat{K}\rangle_0}{N}\frac{k^2}{2m},$$

середня кінетична енергія $\langle\hat{K}\rangle_0/N = 3\varepsilon_F/5 = 3\hbar^2k_F^2/10m$. Діелектрична функція

$$\varepsilon(k) = \frac{k^4+\frac{4}{5}k_F^2k^2+q_0^4}{k^4+\frac{4}{5}k_F^2k^2},$$

а екранований потенціал

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi eZ\left(k^2+\frac{4}{5}k_F^2\right)}{k^4+\frac{4}{5}k_F^2k^2+q_0^4}e^{i\mathbf{kR}}.$$

Знову робимо прості перетворення:

$$k^4+\frac{4}{5}k_F^2k^2+q_0^4 = (k^2+\varkappa_1^2)(k^2+\varkappa_2^2),$$

$$\varkappa_1^2 = \frac{2}{5}k_F^2(1+\sqrt{1-\varepsilon}),$$

$$\varkappa_2^2 = \frac{2}{5}k_F^2(1-\sqrt{1-\varepsilon}),$$

$$\varepsilon = \frac{25}{4}\left(\frac{q_0}{k_F}\right)^4 = \frac{100}{3\pi a_B k_F} = \frac{100}{3\pi}\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} r_s.$$

Далі

$$\frac{4\pi eZ\left(k^2+\frac{4}{5}k_F^2\right)}{k^4+\frac{4}{5}k_F^2k^2+q_0^4} = \frac{4\pi eZ\left(k^2+\frac{4}{5}k_F^2\right)}{(k^2+\varkappa_1^2)(k^2+\varkappa_2^2)}$$

$$= 2\pi eZ\left(\frac{1}{k^2+\varkappa_1^2}+\frac{1}{k^2+\varkappa_2^2}\right)$$

$$+2\pi eZ\frac{\frac{8}{5}k_F^2-\varkappa_1^2-\varkappa_2^2}{\varkappa_2^2-\varkappa_1^2}\left(\frac{1}{k^2+\varkappa_1^2}-\frac{1}{k^2+\varkappa_2^2}\right)$$

$$= 2\pi eZ\left(\frac{1}{k^2+\varkappa_1^2}+\frac{1}{k^2+\varkappa_2^2}\right)+\frac{2\pi eZ}{\sqrt{1-\varepsilon}}\left(\frac{1}{k^2+\varkappa_2^2}-\frac{1}{k^2+\varkappa_1^2}\right).$$

Ми знову звели задачу до лінійної комбінації потенціалів Дебая-Юкави:

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{R}) &= \frac{eZ}{2R}\left(e^{-\varkappa_2 R}+e^{-\varkappa_1 R}\right)\\ &+ \frac{eZ}{R}\frac{1}{2\sqrt{1-\varepsilon}}\left(e^{-\varkappa_2 R}-e^{-\varkappa_1 R}\right).\end{aligned}$$

Якщо $\varepsilon < 1$, тобто коли параметр Бракнера $r_s < \frac{3\pi}{100}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$, то $\varkappa_1^2 > 0$, $\varkappa_2^2 > 0$, а величини $\varkappa_1$ і $\varkappa_2$ є дійсними і мають зміст обернених радіусів екранування.

Якщо $\varepsilon \to 1$ знизу, розкриваємо у другому доданку невизначеність і знаходимо

$$\varphi(\mathbf{R}) = \frac{eZ}{R} e^{-k_F\sqrt{2/5}R} + \frac{eZk_F}{2}\sqrt{\frac{2}{5}} e^{-k_F\sqrt{2/5}R}.$$

Коли $\varepsilon > 1$, то величини $\varkappa_1$ і $\varkappa_2$ є комплексними:

$$\varkappa_1 = k_F\sqrt{\frac{2}{5}}\sqrt{1 + i\sqrt{\varepsilon - 1}} = k_F\sqrt{\frac{2}{5}}\varepsilon^{1/4}(\cos\delta + i\sin\delta),$$

$$\varkappa_2 = k_F\sqrt{\frac{2}{5}}\sqrt{1 - i\sqrt{\varepsilon - 1}} = k_F\sqrt{\frac{2}{5}}\varepsilon^{1/4}(\cos\delta - i\sin\delta),$$

$$\delta = \frac{1}{2}\text{arctg}\sqrt{\varepsilon - 1}.$$

У цьому випадку потенціал

$$\begin{aligned}\varphi(\mathbf{R}) &= \frac{eZ}{R} e^{-k_F R\sqrt{2/5}\ \varepsilon^{1/4}\cos\delta} \cos\left(k_F R\sqrt{2/5}\ \varepsilon^{1/4}\sin\delta\right) \\ &+ \frac{eZ}{R}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon - 1}} e^{-k_F R\sqrt{2/5}\ \varepsilon^{1/4}\cos\delta} \sin\left(k_F R\sqrt{2/5}\ \varepsilon^{1/4}\sin\delta\right).\end{aligned}$$

Коли $\varepsilon \to 1$ зверху, $\delta \to \sqrt{\varepsilon - 1}/2$, то для $\varphi(\mathbf{R})$ отримаємо попередню формулу, як і повинно бути.

Отже, якщо параметр неідеальності r_s зростає, то екранований потенціал пробного заряду стає осцилюючим. Іншими словами, у такій сильнонеідеальній системі стає можливим просторове впорядкування частинок. Отже, точка $\varepsilon = 1$, або $r_s \simeq 0.2$ є точкою неаналітичності потенціалу. У цій точці відбувається зміна режиму поведінки потенціалу: від звичайного його загасання до осцилюючого загасання. Тобто маємо своєрідний “фазовий перехід"по густині.

§ 38. Відтворення потенціальної енергії за експериментально виміряним структурним фактором

Ми вже обговорили можливість знаходити коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії ν_q за відомими значеннями структурного фактора S_q. Тепер ми детальніше зупинимось на цій проблемі. Почнемо з класичної рідини.

Випишемо з § 28 рівняння для структурного фактора класичної системи взаємодіючих частинок з урахуванням вищих поправок:

$$\frac{1}{S_q} = 1 + \beta\rho\nu_q + \Pi_q,$$

де поляризаційний оператор

$$\Pi_q = -\frac{\rho}{2}\int e^{-i\mathbf{qR}}\tilde{\Phi}^2(R)d\mathbf{R},$$

$$\tilde{\Phi}(R) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{\beta\rho\nu_k}{1+\beta\rho\nu_k}e^{i\mathbf{kR}}.$$

Будемо розв'язувати це рівняння для ν_k методом ітерацій, покладаючи спочатку $\Pi_q = 0$. Отже, в цьому нульовому наближенні

$$\nu_q = T\frac{V}{N}\left(\frac{1}{S_q} - 1\right)$$

і потенціал

$$\Phi(R) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}}\nu_q e^{i\mathbf{qR}} = -TC(R),$$

де функція

$$C(R) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\left(1 - \frac{1}{S_q}\right)e^{i\mathbf{qR}}.$$

має назву "пряма кореляційна функція". Ця назва відображає її зв'язок з прямою $\Phi(R)$, а не опосередкованою взаємодією.

Наступна ітерація означає, що у виразі для ефективного потенціалу $\tilde{\Phi}(R)$, який визначає Π_q, потрібно підставити нульове наближення для ν_q. У результаті

$$\tilde{\Phi}(R) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{qR}}(1 - S_q) = -h(R),$$

тобто ефективний потенціал дорівнює повній кореляційній функції $h(R)$ з оберненим знаком. Подальші ітерації виведуть нас за межі прийнятих наближень. Тому обмежуємось цими двома ітераціями і запишемо наше вихідне рівняння для ν_q в координатному зображенні:

$$\Phi(R) = -TC(R) - \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{qR}}\Pi_q/\beta\rho$$

або

$$\Phi(R) = -TC(R) + \frac{T}{2}\int d\mathbf{R}'\tilde{\Phi}^2(R')\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}.$$

Підсумовування за $\mathbf{q}$ з множником $1/V$ дає дельта-функцію, яка знімає інтеґрування за штрихованою змінною $\mathbf{R}'$ і ми отримуємо:

$$\Phi(R) = -TC(R) + \frac{T}{2}\tilde{\Phi}^2(R).$$

Остаточно у прийнятому наближенні

$$\Phi(R) = -TC(R) + \frac{T}{2}h^2(R).$$

Зауважимо, що на великих відстанях, коли $R \to \infty$, другим доданком у правій частині цього рівняння можна знехтувати. Це випливає з того, що при розведенні двох частинок на безмежну відстань квадрат повної кореляційної функції $h(R)$ прямує до нуля швидше, ніж $\Phi(R)$, оскільки парна функція розподілу пропорційна до больцманівського фактора $\exp[-\Phi(R)/T]$. Таким чином, отримаємо, що

$$C(R) = -\beta\Phi(R), \quad R \to \infty.$$

Отже, для визначення потенціалу міжатомної взаємодії нам залишилось розрахувати пряму та повну кореляційні функції за експериментальними значеннями структурного фактора:

$$C(R) = \frac{1}{2\pi^2\rho R}\int_0^\infty \left(1 - \frac{1}{S_q}\right) q\sin qR\, dq,$$

$$h(R) = \frac{1}{2\pi^2\rho R}\int_0^\infty (S_q - 1)\, q\sin qR\, dq.$$

Для кращої збіжності цих інтеґралів скористаємось таким "трюком". Розглянемо очевидну рівність

$$\left(1-\frac{1}{S_q}\right)(S_q-1)=(S_q-1)-\left(1-\frac{1}{S_q}\right),$$

помножимо її на $e^{i\mathbf{qR}}/N$ і підсумуємо за усіма значеннями хвильового вектора $\mathbf{q}$. У результаті маємо таке рівняння:

$$I(R)=h(R)-C(R),$$

де інтеґрал

$$\begin{aligned} I(R) &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\left(1-\frac{1}{S_q}\right)(S_q-1)e^{i\mathbf{qR}} \\ &\underset{V\to\infty}{=} \frac{1}{2\pi^2\rho R}\int_0^\infty \frac{(S_q-1)^2}{S_q} q\sin qR\; dq. \end{aligned}$$

краще піддається інтеґруванню, оскільки підінтеґральна функція значно швидше прямує до нуля при $q\to\infty$, ніж у виразах $h(R)$ та $C(R)$.

Інтеґрал $I(R)$ є просто згорткою функцій $h(R)$ і $C(R)$. Справді, якщо підставити замість величини (S_q-1) її фур'є-зображення через $h(R)$, то отримаємо, що

$$\begin{aligned} I(R) &= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\left(1-\frac{1}{S_q}\right)e^{i\mathbf{qR}}\frac{N}{V}\int e^{-i\mathbf{qR}'}h(R')d\mathbf{R}' \\ &= \rho\int h(R')C(|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|)d\mathbf{R}'. \end{aligned}$$

Таким чином, ми знайшли, що згортка $I(R)$ повної $h(R)$ та прямої $C(R)$ кореляційних функцій дорівнює їх різниці — це рівняння відоме як рівняння Орнштайна-Церніке. Його запропонували Л. Орнштайн та Ф. Церніке ще 1914 року, коли досліджували явище критичної опалесценції[1]. Фактично це співвідношення не є

[1] *Ф. Церніке* (1888–1966), нідерландський фізик — основні роботи з фізики рідин, оптики, електромагнетизму, спектроскопії. За відкриття фазоконтрастного методу та фазоконтрастного мікроскопа нагороджений Нобелівською премією з фізики 1953 року. *Л. С. Орнштайн* (1896–1941), нідерландський фізик — основні роботи з фізики і хімії газів та рідин.

рівнянням, а лише означенням прямої кореляційної функції.

Повернемось до нашої задачі розрахунку потенціальної енергії. Підставимо з рівняння Орнштайна-Церніке функцію $C(R)$ у вираз для потенціалу $\Phi(R)$:

$$\Phi(R) = T\left[I(R) - h(R) + \frac{1}{2}h^2(R)\right].$$

Якщо міжатомна відстань R є меншою, ніж “діаметр"атома a, то парна функція розподілу $F_2(R) = 0$ і

$$h(R) = -1, \qquad R < a.$$

Тобто на малих відстанях для розрахунку потенціалу достатньо розрахувати інтеґрал $I(R)$. Причому при $R \to 0$, розкладаючи синус під інтеґралом в $I(R)$ у ряд за степенями R, маємо

$$\Phi(R) = \Phi(0) - I_0 R^2 + \ldots,$$

$$\Phi(0) = T\left[I(0) + \frac{3}{2}\right],$$

$$I_0 = \frac{T}{12\pi^2\rho}\int_0^\infty \frac{(S_q-1)^2}{S_q} q^4 dq,$$

цей інтеґрал існує, якщо S_q при $q \to \infty$ прямує до одиниці швидше, ніж $1/q^2$. Для виконання числових розрахунків візьмемо з [6] експериментальні значення структурного фактора рідкого арґону (див. рис. 2 на с. 37). Результати цих обчислень зображені на рис. 8. Як бачимо, наші розрахунки якісно відтворюють характер міжатомного потенціалу з його відштовхувальною частиною (твердим кором) і потенціальною ямою.

Поведінки прямої кореляційної функції на великих відстанях та парної функції розподілу на малих відстанях, про які йшла мова вище, у випадку потенціалів $\Phi(R)$, що швидко спадають при $R \gtrsim a$ і мають тверду серцевину для $R \lesssim a$ (a — діаметр атома), дають змогу сформулювати наближення, відоме в теорії рідкого стану як середньо-сферична модель:

$$C(R) = -\beta\Phi(R), \quad R > a,$$

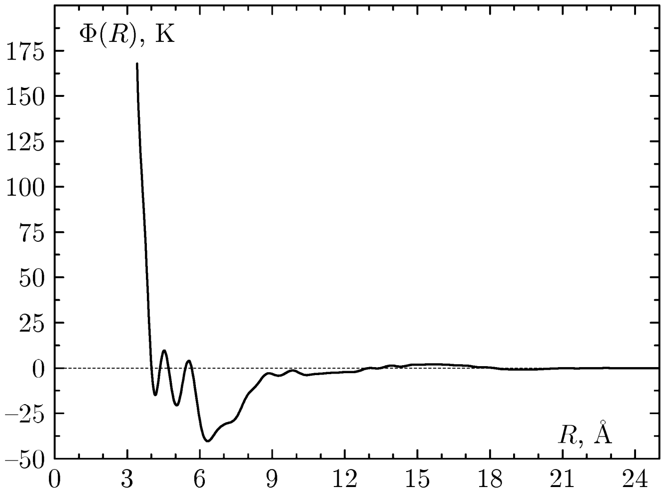

Рис. 8. Відтворений потенціал взаємодії між атомами арґону. За експериментальними даними для структурного фактора з [6], $T = 84.0$ K, $\rho = 0.0213$ Å^{-3}.

$$F_2(R) = 0, \qquad R \le a.$$

Ці рівняння разом з рівнянням Орнштайна-Церніке утворюють замкнену систему. Для твердих сфер, коли $\Phi(R) = 0$ при $R > a$ ця система рівнянь має точний аналітичний розв'язок.

Перейдемо тепер до дослідження квантових систем. Наша мета — це обчислення енергії взаємодії між двома атомами у вакуумі. Іншими словами, якщо розглянути систему, яка складається лише з двох атомів, то енергія взаємодії між ними дорівнює $\Phi(R)$. Для системи, що складається з N попарно взаємодіючих між собою атомів через потенціал $\Phi(R)$, саме функція $\Phi(R)$ і є відповідальною за спостережувану структуру, яка виявляється у структурному факторі S_q. При високих температурах така система знаходиться у газовому стані, при зниженні температури вона зріджується і як наслідок — структурний фактор має яскраво виражені максимуми та мінімуми. При подальшому зниженні температури система атомів, як правило, переходить у твердий стан з тією чи іншою кристалічною структурою. Однак у випадку рідкого ^{4}He зниження температури не приводить до його тверднення, якщо тиск менший, ніж ~ 25 атм, і ми маємо рідину, яку описуємо квантовими законами. У цьому випадку зв'язок між потенціалом $\Phi(R)$ і структурним фактором S_q є іншим, ніж у класичній теорії. Зрозуміло, що відтворений потенціал не повинен залежати від того, в якому аґреґатному стані знаходиться речовина і якими законами, класичними чи квантовими, описують її властивості. Оскільки при цьому змінюється лише механізм формування структурного фактора S_q потенціалом $\Phi(R)$ і все залежить від того, наскільки добре працюють наші наближені рівняння. Скажімо, якщо би в околі температури кипіння рідкого ^{4}He $T_c \simeq 4.24$ K, він описувався би класичними законами, то потенціал, відтворений з формули, яку ми виписали вище, збігся би з потенціалом, знайденим з квантових рівнянь при $T \to 0$. Однак рідкий гелій при $T \simeq 4.24$ K є квантовою системою, далекою від класичного опису, який стає можливим вище температури виродження $T_0 \simeq 15.5$ K. Наведені тут міркування правильні для атомів інертних газів, у яких електронні оболонки є компактними і не "деформуються"при їх взаємному зближенні. Ситуація значно складніша у випадку системи атомів перехідних металів, d-оболонки яких достатньо протяжні і перекриваються між сусідніми атомами.

Перейдемо тепер до теорії відтворення потенціалу у квантовому випадку. Передусім ми маємо на увазі потенціал взаємодії між атомами гелію. Пригадаймо (див. § 34), що в нульовому наближенні, коефіцієнт Фур'є енергії міжчастинкової взаємодії можна записати через структурний фактор при $T = 0$ K:

$$\nu_q = \frac{V}{N}\frac{\hbar^2 q^2}{4m}\left(\frac{1}{S_q^2} - 1\right)$$

і потенціал

$$\Phi(R) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2 q^2}{4m}\left(\frac{1}{S_q^2} - 1\right) e^{i\mathbf{qR}}$$

або

$$\Phi(R) = \frac{1}{2\pi^2 \rho R}\frac{\hbar^2}{4m}\int_0^\infty \left(\frac{1}{S_q^2} - 1\right) q^3 \sin qR\, dq.$$

У наступному наближенні маємо поправку

$$\Delta\Phi(R) = \frac{1}{2N^2}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{(\mathbf{kq})}{k^2}\left(\frac{1}{S_q} - S_q\right)\left(S_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} - 1\right) e^{i\mathbf{kR}}.$$

Переходимо тут від сум до інтеґралів за $\mathbf{k}$ та $\mathbf{q}$, використовуючи сферичні системи координат у просторі хвильових векторів:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi(R) \quad &= \quad \frac{1}{8\pi^4\rho^2 R}\times\frac{\hbar^2}{4m}\int_0^\infty dk\ \sin kR\int_0^\infty dq\ q^5\int_{-1}^{1} dx\ x \\ &\times \quad \left(\frac{1}{S_q} - S_q\right)(S_p - 1)\,,\end{aligned}$$

де $p = \sqrt{k^2 + q^2 + 2kqx}$.

Наведемо розрахунки з використанням структурного фактора $S_q(T)$ з [22], де він виміряний у дифракційних дослідах при різних температурах. Нам потрібно знати S_q при $T = 0$ K, адже саме ці значення S_q входять у наведені вище формули. Приведення структурного фактора до температури абсолютного нуля здійснимо за допомогою формули

$$S_q(T) = S_q \mathrm{cth}\left(\frac{\hbar^2 q^2}{4mT}\Big/ S_q\right),$$

$$S_q = S_q(T=0),$$

яку ми вивели у § 17. Важливо, що ця формула є точною при малих значеннях хвильового вектора. З іншого боку, саме при $q \to 0$ структурний фактор зазнає найбільших змін, коли і температура прямує до нуля. Отже, з цієї формули та з умови, що $S_q = \hbar q/2mc$ при $q \to 0$, ми можемо відтворити структурний фактор у довгохвильовій області. Результати цих обчислень подані у табл. 1, а також зображені на рис. 9.

Табл. 1. *Структурний фактор рідкого* ^{4}He *при* $T = 0$ K.

q, Å^{-1}	S_q	q, Å^{-1}	S_q	q, Å^{-1}	S_q	q, Å^{-1}	S_q
0.00	0.000	1.65	0.775	3.30	0.949	4.95	0.989
0.05	0.017	1.70	0.865	3.35	0.954	5.00	0.988
0.10	0.033	1.75	0.965	3.40	0.959	5.05	0.987
0.15	0.053	1.80	1.069	3.45	0.964	5.10	0.986
0.20	0.069	1.85	1.172	3.50	0.969	5.15	0.985
0.25	0.084	1.90	1.263	3.55	0.973	5.20	0.985
0.30	0.098	1.95	1.334	3.60	0.978	5.25	0.985
0.35	0.111	2.00	1.377	3.65	0.983	5.30	0.985
0.40	0.123	2.05	1.387	3.70	0.988	5.35	0.986
0.45	0.134	2.10	1.365	3.75	0.992	5.40	0.986
0.50	0.145	2.15	1.330	3.80	0.997	5.45	0.987
0.55	0.155	2.20	1.290	3.85	1.001	5.50	0.988
0.60	0.165	2.25	1.248	3.90	1.005	5.55	0.989
0.65	0.175	2.30	1.203	3.95	1.009	5.60	0.990
0.70	0.184	2.35	1.157	4.00	1.012	5.65	0.991
0.75	0.194	2.40	1.116	4.05	1.014	5.70	0.992
0.80	0.204	2.45	1.085	4.10	1.016	5.75	0.993
0.85	0.215	2.50	1.061	4.15	1.018	5.80	0.994
0.90	0.227	2.55	1.040	4.20	1.018	5.85	0.995
0.95	0.241	2.60	1.021	4.25	1.018	5.90	0.995
1.00	0.256	2.65	1.004	4.30	1.017	5.95	0.996
1.05	0.273	2.70	0.989	4.35	1.016	6.00	0.997
1.10	0.293	2.75	0.976	4.40	1.014	6.05	0.997
1.15	0.315	2.80	0.965	4.45	1.012	6.10	0.998
1.20	0.340	2.85	0.956	4.50	1.010	6.15	0.998
1.25	0.368	2.90	0.949	4.55	1.007	6.20	0.999
1.30	0.399	2.95	0.944	4.60	1.005	6.25	0.999
1.35	0.433	3.00	0.941	4.65	1.002	6.30	0.999
1.40	0.472	3.05	0.939	4.70	1.000	6.35	1.000
1.45	0.515	3.10	0.939	4.75	0.997	6.40	1.000
1.50	0.566	3.15	0.940	4.80	0.995	6.45	1.000
1.55	0.626	3.20	0.942	4.85	0.993	6.50	1.000
1.60	0.695	3.25	0.945	4.90	0.991	6.55	1.000

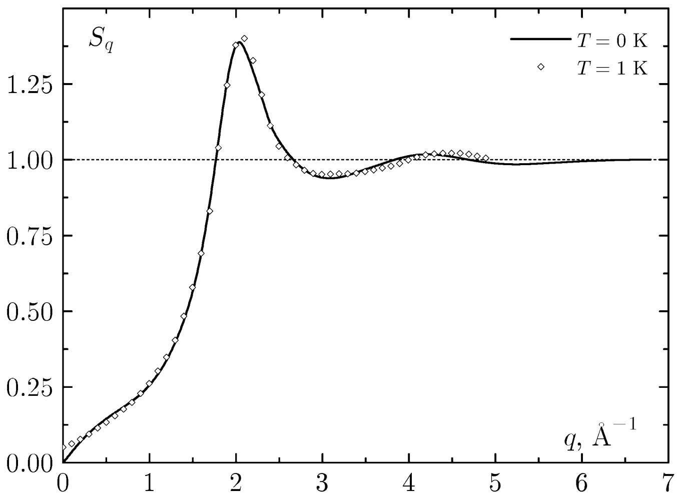

Рис. 9. Структурний фактор рідкого ^{4}He. Суцільна крива — екстраполяція S_q до температури $T = 0$ K, ромбиками позначено експериментальні значення при $T = 1.0$ K [22].

Після цього знайдені значення S_q підставляємо у вираз для $\Phi(R)$ і розраховуємо необхідний інтеґрал за q. Графічно результати цих обчислень зображені на рис. 10.

Зауважимо, що ми використали тут зв'язок між ν_q та структурним фактором S_q у наближенні Боголюбова, коли у функції α_q середнє значення кінетичної енергії системи покладаємо рівним нулеві, $\langle \hat{K} \rangle = 0$. Якщо зберігати цей доданок в α_q, то ν_q змінюємо на ефективний коефіцієнт Фур'є енергії взаємодії $\nu_q^* = \nu_q + 2V\langle \hat{K} \rangle / 3N^2$. Очевидно, що новий потенціал збігатиметься зі знайденим за винятком точки $\mathbf{R} = 0$, де виникає різниця на дельта-подібний доданок $\delta(\mathbf{R}) 2V\langle \hat{K} \rangle / 3N^2$.

Маючи значення структурного фактора, можна розрахувати також і парну функцію розподілу, і пряму кореляційну функцію $C(R)$ за їх означеннями. Парну функцію розподілу ми наводили як ілюстрацію у § 11 на рис. 6. Результати розрахунку $C(R)$ при температурі абсолютного нуля зображено на рис. 11.

На завершення отримаємо деяку інформацію про асимптотики

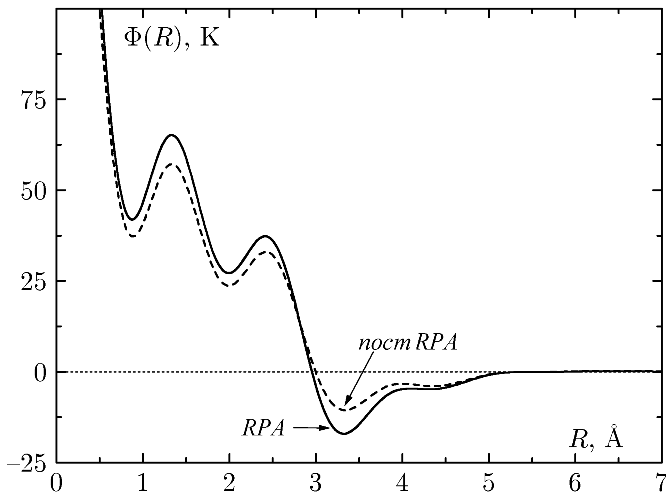

Рис. 10. Відтворений потенціал взаємодії між атомами гелію. Суцільною кривою зображено результати, отримані в RPA-наближенні, штрихованою — із урахуванням нелінійних флюктуацій (постRPA-наближення).

функцій $C(R)$ та $h(R)$ при $R \to \infty$. Почнемо з прямої кореляційної функції:

$$
\begin{aligned}
C(R) &= \frac{1}{2\pi^2 \rho R} \int_0^\infty \left(1 - \frac{1}{S_q}\right) q \sin qR \, dq \\
&= (i\ ) \\
&= -\frac{1}{2\pi^2 \rho R} q \left(1 - \frac{1}{S_q}\right) \frac{\cos qR}{R} \bigg|_0^\infty \\
&+ \frac{1}{2\pi^2 \rho R^2} \int_0^\infty \cos qR \frac{d}{dq} \left[q \left(1 - \frac{1}{S_q}\right) \right] \, dq.
\end{aligned}
$$

У першому доданку верхня межа дає нульовий внесок, а нижня межа з урахуванням того, що $S_q = \hbar q / 2mc$ при $q \to 0$ і визначає шукану ведучу асимптотику, оскільки інтеґральний член

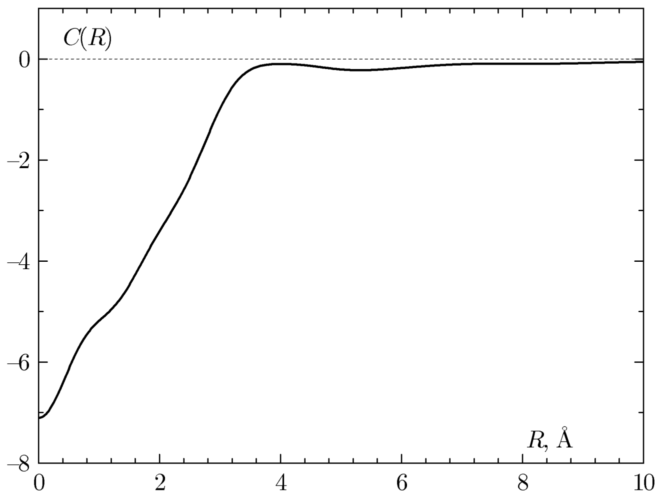

Рис. 11. Пряма кореляційна функція рідкого ^{4}He при $T = 0$ K.

при подальшому інтеґруванні частинами дасть додаткові степені оберненої відстані $1/R$. Отже,

$$C(R) = -\frac{mc}{\pi^2 \hbar \rho R^2}, \quad R \to \infty$$

— точний результат.

Так само ми маємо змогу знайти ведучу асимптотику повної кореляційної функції:

$$\begin{aligned} h(R) &= \frac{1}{2\pi^2 \rho R} \int_0^\infty (S_q - 1) q \sin qR \; dq \\ &= (\text{інтеґруємо частинами}) = -\frac{1}{2\pi^2 \rho R} q(S_q - 1) \left. \frac{\cos qR}{R} \right|_0^\infty \\ &+ \frac{1}{2\pi^2 \rho R^2} \int_0^\infty \cos qR \frac{d}{dq}[q(S_q - 1)] \; dq. \end{aligned}$$

Вставки на обох межах у першому доданку дають нуль і, отже, інтеґруємо далі частинами:

$$\begin{aligned} h(R) &= \frac{1}{2\pi^2\rho R^2}\frac{\sin qR}{R}\,\frac{d}{dq}[q(S_q-1)]\Big|_0^\infty \\ &- \frac{1}{2\pi^2\rho R^3}\int_0^\infty \sin qR\frac{d^2}{dq^2}[q(S_q-1)]\;dq. \end{aligned}$$

Як бачимо, перший доданок дорівнює нулеві, тому продовжуємо інтеґрувати частинами:

$$\begin{aligned} h(R) &= \frac{1}{2\pi^2\rho R^3}\frac{\cos qR}{R}\,\frac{d^2}{dq^2}[q(S_q-1)]\Big|_0^\infty \\ &- \frac{1}{2\pi^2\rho R^4}\int_0^\infty \cos qR\frac{d^3}{dq^3}[q(S_q-1)]\;dq. \end{aligned}$$

Тепер перший доданок в цьому рівнянні на нижній межі з урахуванням того, що $S_q = \hbar q/2mc$ при $q \to 0$ вже не дорівнює нулеві і саме він дає ведучу асимптотику функції $h(R)$, оскільки інтеґруванням частинами легко показуємо, що другий доданок дає старші степені $1/R$:

$$h(R) = -\frac{\hbar}{2\pi^2\rho mcR^4}, \quad R \to 0.$$

Це також точний результат. Його цікаво порівняти з асимптотикою парної функції розподілу для бозе-газу твердих сфер з § 25.

На жаль, цей трюк з інтеґруванням частинами не проходить для визначення асимптотики потенціалу $\Phi(R)$ у квантовому випадку, оскільки, як бачимо, внесок у степеневу асимптотику дають лише непарні степені розкладу структурного фактора S_q за степенями q. Парні степені приводять до експоненціального загасання при $R \to \infty$.

Відтворення міжатомного потенціалу за визначеним у дифракційних експериментах структурним фактором є прикладом оберненої (зворотної) задачі. При цьому важливу роль відіграють поряд з точністю експерименту і межі хвильового вектора,

$q_{\min} \le q \le q_{\max}$, в яких відбувається вимірювання, що диктуються також експериментом та можливостями приладів. З теорії перетворення Фур'є добре відомо, що обрив меж інтеґрування призводить до зайвих, несправжніх, тобто неіснуючих осциляцій, у нашому випадку на кривій $\Phi(R)$. Слід також пам'ятати, що великі значення хвильового вектора q відповідають за формування прямого зображення $\Phi(R)$ при малих R і навпаки. З іншого боку, не повинно бути беззастережної довіри й до теоретичних виразів, оскільки, по-перше, теорія також має свої межі застосовності, зумовлені тими наближеннями, завдяки яким і вдається отримати остаточні формули. А по-друге, крім попарної взаємодії між атомами, є тричастинкові і вищі взаємодії, які дають свій внесок, сумірний з внеском високих наближень від парних взаємодій. Лише всебічний аналіз усіх цих умов дає змогу отримувати достовірну інформацію про характер міжатомних взаємодій.

§ 39. Короткосяжні та далекосяжні міжчастинкові взаємодії

Потенціальна енергія взаємодії між частинками $\Phi(R)$ як функція R інтенсивно зростає на малих відстанях $R \lesssim a$ (a — “діаметр"частинок), що враховує їх відштовхування, і має притягувальний хвіст на великих відстанях. Якщо частинки несуть на собі заряди, то для однойменно заряджених частинок цей хвіст, зрозуміло, є відштовхувальним. В області $a < R \lesssim 2a$ величина $\Phi(R)$ має характерну потенціальну яму. Внаслідок швидкого зростання потенціалу при $R \lesssim a$ його можна моделювати на цій ділянці потенціалом твердих сфер:

$$\Phi(R) = \begin{cases} \infty, & R \le a, \\ 0, & R > a. \end{cases}$$

Власне цей твердий кор у потенціалі і є відповідальним за ближній порядок у рідині, який виявляє парна функція розподілу своїм першим характерним максимумом в області $R \sim a$. Від'ємна частина потенціалу відповідає за утримання системи частинок у зв'язаному рівноважному рідинному стані. Крім того, як ми бачили у § 10, вона також спричинює фазовий перехід.

Виходячи з цього, доцільно розділювати внески, скажімо у структурний фактор, різних ділянок потенціалу. Таке розділення дає змогу досягти кращих результатів в описі властивостей багаточастинкових систем. У наближенні хаотичних фаз це можна зробити так: розіб'ємо повний потенціал на суму двох частин і відповідно для його фур'є-зображення маємо

$$\nu_q = \nu_q^{HS} + \nu_q^{LR},$$

де індексом “HS"позначена його відштовхувальна частина (Hard spheres — тверді сфери), а далекосяжна частина позначена індексом “LR"(Long-range — далекосяжний). Зауважимо, що коефіцієнт Фур'є для потенціалу твердих сфер не існує. Однак будемо вважати, що ми замінили його достатньо гладкою функцією, аж такою, що фур'є-перетворення стає можливим. Далекосяжним прийнято називати потенціал, який поводить себе при $R \to \infty$ як $1/R^n$, $0 < n \leq D$, D — вимірність простору. Тут під терміном “далекосяжна"будемо розуміти не обов'язково залежність типу кулонівської $\sim 1/R$, а все те, що залишилось від потенціалу після виділення з нього відштовхувальної частини.

Розглянемо тепер структурний фактор у наближенні RPA. Почнемо з класичного випадку:

$$\begin{aligned} S_q &= \frac{1}{1+\beta\rho\nu_q} = \frac{1}{1+\beta\rho\nu_q^{HS}+\beta\rho\nu_q^{LR}} \\ &= \frac{1}{1+\beta\rho\nu_q^{HS}} \times \frac{1}{1+\beta\rho\nu_q^{LR}/(1+\beta\rho\nu_q^{HS})}. \end{aligned}$$

За означенням величина

$$S_q^{HS} = \frac{1}{1+\beta\rho\nu_q^{HS}}$$

є структурним фактором модельної системи, частинки якої взаємодіють за допомогою “згладженого"потенціалу твердих сфер. Тому повний структурний фактор можна записати так:

$$S_q = \frac{S_q^{HS}}{1+\beta\rho\nu_q^{LR} S_q^{HS}}.$$

Ми отримали важливий результат. Дійсно, тепер ми можемо вже "забути"наше визначення S_q^{HS} через фур'є-образ короткосяжного потенціалу ν_q^{HS} і вважати, що заданою є функція S_q^{HS}. Як знаходити S_q^{HS} — це вже інша проблема. Насправді сказане — це не просто словесне досягнення мети, софістика — воно відображає математичну процедуру підсумовування безмежного ряду членів певного типу, що отримуємо при формальному розкладі точного виразу для S_q за величиною ν_q^{HS}.

З цим виразом для S_q можна розраховувати різні фізичні характеристики. Зокрема, можна знайти критичну точку $T = T_c$, прирівнюючи знаменник S_q до нуля при $q = 0$, якщо $\nu_0^{LR} < 0$:

$$T_c = \rho|\nu_0^{LR}|S_0^{HS}.$$

Причому значення S_0^{HS} можна виразити через стисливість системи "твердих сфер"$\varkappa_T^{HS}$ (див. § 7):

$$S_0^{HS} = \rho T \varkappa_T^{HS} = T \Big/ \left(\frac{\partial P^{HS}}{\partial \rho}\right)_T,$$

де P^{HS} — рівняння стану для цієї системи. Наприклад, ми можемо скористатись рівнянням стану Ван-дер-Ваальса, відомого з курсу молекулярної фізики:

$$P^{HS} = \frac{TN}{V - bN},$$

де стала $b = 2\pi a^3/3$ дорівнює чотирьом об'ємам твердої сфери діаметра a:

$$P^{HS} = \frac{\rho T}{1 - 4\eta},$$

тут безрозмірна густина $\eta = \pi\rho a^3/6$ є відношенням власного об'єму частинки до об'єму, що припадає на одну частинку в системі.

Ми залишаємо Читачеві подальший аналіз термодинамічних функцій за допомогою повного виразу для структурного фактора.

Перейдемо до квантового випадку. Структурний фактор

$$S_q = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q \big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}(\nu_q^{HS} + \nu_q^{LR}) \big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q^{HS} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}} \times \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q^{LR} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}(1 + \frac{2N}{V}\nu_q^{HS} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m})}}.$$

Як і у класичному випадку, уведемо структурний фактор твердих сфер

$$S_q^{HS} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q^{HS} \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}}.$$

Тепер повний структурний фактор

$$S_q = \frac{S_q^{HS}}{\sqrt{1 + \frac{2N}{V}\nu_q^{LR}(S_q^{HS})^2 \Big/ \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}}.$$

Цікаво зауважити, що подібний вираз ми вже мали в теорії квантового електронного газу, причому роль S_q^{HS} відігравав структурний фактор ідеального фермі-газу.

За допомогою знайденого виразу можна обчислити різні властивості квантової рідини. Наприклад, при $q \to 0$ маємо, як і повинно бути, $S_q = \hbar q/2mc$, де швидкість звуку визначається лише "LRчастиною потенціалу:

$$c = \sqrt{\rho\nu_0^{LR}/m}.$$

З цього рівняння можна визначити при заданому експериментальному значенні c параметр a, тобто діаметр твердої сфери, який у нас поки що є довільним. Інший підхід до знаходження вільного параметра a — це різного типу оптимізаційні процедури і, зокрема, мінімізація енергії системи.

Післямова

Автор завершує цю книжку з надією на те, що Читач, який робив тут перші кроки до проблеми багатьох тіл як фізик-теоретик, зможе застосувати набуті знання для вивчення спеціальної літератури і журнальних статей, а також самостійно вести дослідницьку діяльність.

Ми намагались увести Читача до тих проблем у теорії класичних і квантових рідин, які є для нього доступними після закінчення другого курсу фізичного факультету університету. Поза нашою увагою залишилась теорія кристалічного стану. Просто тут ми обмежилися розглядом саме невпорядкованих рівноважних багаточастинкових систем.

Ми звертали увагу на деякі деталі математичного "облаштування"фізичних моделей, щоб чітко зафіксувати прийняті припущення і наближення та окреслити межі їх застосовності. Достатньо обговорювали наближення, яких не уникнути в теорії систем багатьох тіл. Намагались показати, що мистецтво дослідника полягає саме в умінні "вгадати", в якому місці потрібно "вхопити"рівняння так, щоб витягнути з них якомога більше інформації. Доведення деяких результатів "до числа", яке вимірюється в дослідах, мало на меті показати, що дистанція між фундаментальними рівняннями і цим числом не є аж такою значною.

Творчість фізиків живиться незбагненною вірою в те, що формули фундаментальних законів охоплюють і надчуттєві принципи Буття, саме ця віра і штовхає їх час від часу на виснажливі метафізичні блукання бездоріжжями потойбічності в надії знайти і подолати шлях до першопричин. На наш погляд, завдання фізика-теоретика полягає не у конструюванні простих залежностей між фізичними величинами, які можна прикидно встановити, скажімо методом розмірностей (хоча і це важливо), а в установленні фундаментальних законів та вмінні з першопринципних рівнянь, таких як рівняння Ньютона у класичній механіці чи рівняння Гайзенберґа у квантовій механіці, які охоплюють і містять у собі незбагненно тонкі й глибокі зв'язки між явищами, вилучати ціною вдалих та контрольованих наближень механізми фізичних закономірностей з усім їхнім багатством і красою і цим бодай хоча б трохи скорочувати відстань до Істини.

Список рекомендованої літератури

[1] *Бом Д.* Общая теория коллективных переменных. М.: Мир, 1964.

[2] *Зубарев Д. Н.* Докл. акад. наук СССР. 1954. Т. 95, № 4. С. 757–760.

[3] *Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н.* Журн. эксперим. и теорет. физ. 1955. Т. 28. Вып. 2. С. 129–139.

[4] *Юхновский И. Р.* Журн. эксперим. и теорет. физ. 1958. Т. 34. Вып. 2. С. 379–389.

[5] *Марч Н., Янг У., Сампантхар С.* Проблема многих тел в квантовой механике. М.: Мир, 1969.

[6] *Waseda Y.* and *Suzuki K.* The 1575th report of the Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, 172 (1973).

[7] *Robkoff H. N., Hallock R. B.* Phys. Rev. B. 1981. V. 24, № 1. P. 159–181.

[8] *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978, Т. 1.

[9] *Кобилянський В. Б.* Статистична фізика. К.: Вища школа, 1972.

[10] *Федорченко А. М.* Теоретична фізика. Т. 2. К.: Вища школа, 1993.

[11] *Вакарчук І. О.* Квантова механіка. Львів: Львівський державний університет ім. І. Франка, 1998.

[12] *Боголюбов Н. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1947. Т. 11, № 1. С. 77–90; Избранные труды. Т. 2. Киев: Наук. думка, 1970. С. 287–493.

[13] *Cowley R. A.* and *Woods A. D. B.* Canadian Journ. Phys. 1971. Vol. 49. P. 177–200.

[14] *Вакарчук И. А.* Теор. мат. физ. 1989. Т. 80, № 3. С. 439–451; Теор. мат. физ. 1990. Т. 82, № 3. С. 438–449.

[15] *Вакарчук И. А.* Теор. мат. физ. 1975. Т. 23, № 2. С. 260–272; Теор. мат. физ. 1977. Т. 32, № 2. С. 247–261;

[16] *Вакарчук І. О.* Укр. фіз. журн. 1977. Т. 22, № 1. С. 27–33; Журн. фіз. досл. 1996. Т. 1, № 1. С. 25–38.

[17] *Г. Бейтман, А. Эрдейи.* Высшие трансцендентные функции. Т.1. М.: Наука, 1973.

[18] *Г. Бейтман, А. Эрдейи.* Таблицы интегральных преобразований. Т.1. М.: Наука, 1969.

[19] *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971.

[20] *К. Хуанг.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966.

[21] Справочник по специальным функциям. Под. ред. *М. Абрамовица* и *И. Стриган.* М.: Наука, 1979.

[22] *Svensson E. C., Sears V. F., Woods A. D. B., Martel P.* Phys. Rev. B. 1980. Vol. 21, No 8. P. 3638–3651.

Особовий покажчик

Навчальне видання

Вакарчук
Іван Олександрович

ВСТУП ДО ПРОБЛЕМИ БАГАТЬОХ ТІЛ

Мовна редакція *Ярослава Прихода*

Художнє оформлення *Андрій Кісь*

Технічна редакція *Софія Довба*

Підписано до друку 24.11.99 Формат $60 \times 90^1/_{16}$.
Папір офс. Ґарн. Times. Друк офс. Умовн. друк. арк. 13,75.
Умовн. фарбовідб. 14,25. Обл. вид. арк. 13.86.
Тираж 1000 прим. Зам. .

Львівський національний університет імені Івана Франка
79000 Львів, вул. Університетська, 1

Жовківська книжкова друкарня видавництва Отців Василіян (Місіонер).
80300, м. Жовква Львівської області, вул. Василіянська, 8
Зам.