Но по правилу умножения матриц имеем

$$\sum_m{}' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm}V_{mn} = (V^2)_{nn},$$

и мы получаем выражение, формально полностью совпадающее с формулой (32,3). Таким образом, в этом случае квантовомеханическая формула формально переходит в классическую[1]).

§ 33. Разложение по степеням $\hbar$

Формула (31,5) представляет собой по существу первый, основной член разложения квантовомеханического выражения (31,3) для свободной энергии по степеням $\hbar$ в квазиклассическом случае. Представляет существенный интерес вычисление также и следующего неисчезающего члена этого разложения (*E. Wigner*, *G. E. Uhlenbeck*, *L. Gropper*, 1932).

Задача о вычислении свободной энергии сводится к вычислению статистической суммы. Для этой цели воспользуемся тем, что последняя представляет собой след оператора $e^{-\beta\hat{H}}$ (см. (31,4)); вводим обозначение $\beta = 1/T$ для упрощения записи громоздких выражений. Вычисление же следа оператора может производиться с помощью любой полной системы ортогональных и нормированных волновых функций. В качестве таковых удобно выбрать волновые функции свободного движения системы из N невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором большом (но конечном) объеме V.

Эти функции имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum_i p_i q_i\right), \qquad (33,1)$$

где q_i — декартовы координаты частиц, а p_i — соответствующие им импульсы; мы нумеруем их индексом, пробегающим значения $i = 1, 2, \ldots, s$, где $s = 3N$ — число степеней свободы системы N частиц.

Дальнейшие вычисления относятся в равной степени к системам, содержащим как одинаковые, так и различные частицы (атомы). Для того чтобы учесть в общем виде возможное различие частиц, припишем массе частицы индекс, указывающий номер степени свободы: m_i (разумеется, значения трех m_i, соответствующих одной и той же частице, во всяком случае одинаковы).

Наличие одинаковых частиц в теле приводит в квантовой теории к необходимости учесть так называемые обменные эффекты. Это

[1]) Более мощные методы так называемой диаграммной техники, позволяющие рассматривать весь ряд теории возмущений для термодинамических величин, будут изложены в томе IX этого курса.

значит, прежде всего, что волновые функции (33,1) должны были бы быть симметризованы или антисимметризованы по координатам частиц — смотря по тому, какой статистике подчиняются частицы. Оказывается, однако, что этот эффект приводит к появлению в свободной энергии лишь экспоненциально малых членов и потому не представляет никакого интереса. Кроме того, квантовомеханическая тождественность частиц сказывается на способе, которым должно производиться суммирование по различным значениям импульсов частиц — с этим нам придется столкнуться в дальнейшем, например при вычислении статистических сумм для квантового идеального газа. Этот эффект приводит к появлению в свободной энергии члена третьего порядка по $\hbar$ (см. ниже) и потому тоже не сказывается на членах порядка $\hbar^2$, которые будут нами здесь вычислены. Таким образом, при вычислениях мы можем вовсе не учитывать никаких обменных эффектов.

В каждой из волновых функций (33,1) импульсы p_i имеют определенные постоянные значения. Все возможные значения каждого из p_i образуют густой дискретный ряд (расстояния между соседними значениями обратно пропорциональны линейным размерам занимаемого системой объема). Поэтому суммирование матричных элементов $(e^{-\beta\hat{H}})_{pp}$ по всем возможным значениям импульсов можно заменить интегрированием по $dp = dp_1 dp_2 \ldots dp_s$, учтя при этом, что число квантовых состояний, «приходящихся» на объем $V^N dp$ фазового пространства (все значения координат каждой частицы в объеме V и значения импульсов в dp), равно

$$\frac{V^N\,dp}{(2\pi\hbar)^s}.$$

Введем обозначение

$$I = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right)\exp(-\beta\hat{H})\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right). \qquad (33,2)$$

Интересующие нас матричные элементы получаются интегрированием по всем координатам:

$$(e^{-\beta\hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N}\int I\,dq. \qquad (33,3)$$

Искомая же статистическая сумма получится отсюда интегрированием еще и по импульсам.

Всего мы должны, следовательно, проинтегрировать I по фазовому пространству, точнее, по тем его областям, которые соответствуют физически различным состояниям тела, как это было объяснено в § 31; как и там, отмечаем это обстоятельство штрихом у знака интеграла:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I\,d\Gamma. \qquad (33,4)$$

Начнем с вычисления величины I, применив для этого следующий прием. Образуем производную

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right)\hat{H}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\right) I$$

(оператор $\hat{H}$ действует на все расположенные справа от него множители). Раскроем правую часть равенства, воспользовавшись явным выражением для гамильтониана тела:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \tag{33,5}$$

где $U = U(q_1, q_2, \ldots, q_s)$ — потенциальная энергия взаимодействия всех частиц в теле. С помощью (33,5) получим после простого вычисления следующее уравнение для I:

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p, q) I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left(\frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2}\right),$$

где

$$E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \tag{33,6}$$

— обычное классическое выражение для энергии тела.

Это уравнение должно быть решено при очевидном условии: $I = 1$ при $\beta = 0$. Подстановкой

$$I = e^{-\beta E(p, q)}\chi \tag{33,7}$$

оно приводится к виду

$$\frac{\partial \chi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\left[-\frac{2i\beta p_i}{\hbar}\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi + \frac{2ip_i}{\hbar}\frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \right.$$
$$\left. -\beta\chi\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2\chi\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - 2\beta\frac{\partial \chi}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2}\right] \tag{33,8}$$

с граничным условием $\chi = 1$ при $\beta = 0$.

Имея в виду получить разложение по степеням $\hbar$, решаем уравнение (33,8) методом последовательных приближений:

$$\chi = 1 + \hbar\chi_1 + \hbar^2\chi_2 + \ldots, \tag{33,9}$$

где $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0$, ... при $\beta = 0$. Подставляя это разложение в уравнение (33,8) и отделяя члены с различными степенями $\hbar$, получим уравнения

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \beta} = -i\beta\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i}\left[-2i\beta p_i\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi_1 + 2ip_i\frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \beta\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right].$$

Из первого уравнения определяется χ_1, а затем из второго—χ_2. В результате простого вычисления получаем

$$\chi_1 = -\frac{i\beta^2}{2}\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\chi_2 = -\frac{\beta^4}{8}\left(\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 + \frac{\beta^3}{6}\sum_i\sum_k \frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} + \\ + \frac{\beta^3}{6}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - \frac{\beta^2}{4}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \quad (33,10)$$

Искомая статистическая сумма (33,4) равна интегралу

$$Z = \int{}' (1 + \hbar\chi_1 + \hbar^2\chi_2)\, e^{-\beta E(p,\, q)}\, d\Gamma. \quad (33,11)$$

Легко видеть, что член первого порядка по $\hbar$ в этом интеграле исчезает. Действительно, в этом члене подынтегральное выражение есть нечетная функция импульсов ($E(p, q)$ квадратична по импульсам, а χ_1 согласно (33,10) есть их линейная функция) и потому при интегрировании по импульсам обращается в нуль. Таким образом, переписываем (33,11) в виде

$$Z = (1 + \hbar^2 \langle\chi_2\rangle) \int{}' e^{-\beta E(p,\, q)}\, d\Gamma,$$

где мы ввели значение $\langle\chi_2\rangle$, усредненное с помощью классического распределения Гиббса:

$$\langle\chi_2\rangle = \frac{\int{}' \chi_2 e^{-\beta E(p,\, q)}\, d\Gamma}{\int{}' e^{-\beta E(p,\, q)}\, d\Gamma}.$$

Подставляя это выражение для статистической суммы в формулу (31,3), получаем для свободной энергии

$$F = F_{\text{кл}} - \frac{1}{\beta}\ln(1 + \hbar^2 \langle\chi_2\rangle),$$

или с той же точностью

$$F = F_{\text{кл}} - \frac{\hbar^2}{\beta}\langle\chi_2\rangle, \quad (33,12)$$

где $F_{\text{кл}}$—свободная энергия в классической статистике (формула (31,5)).

Таким образом, следующий после классического член в разложении свободной энергии оказывается второго порядка по $\hbar$. Это обстоятельство не случайно. В уравнение (33,8), которое мы решаем методом последовательных приближений, квантовая постоянная входит только в виде $i\hbar$; поэтому и получающееся разложение есть разложение по степеням $i\hbar$. В свободную же энергию, которая есть величина вещественная, могут войти только вещественные степени $i\hbar$. Поэтому производимое здесь разложение свободной энергии (не учитывающее обменных эффектов) есть разложение по четным степеням $\hbar$.

Нам остается вычислить среднее значение $\langle\chi_2\rangle$. Мы видели в § 29, что в классической статистике распределения вероятностей для координат и импульсов независимы. Поэтому усреднения по импульсам и по координатам можно производить раздельно.

Среднее значение произведения двух различных импульсов равно, очевидно, нулю. Среднее же значение квадрата p_i^2 равно m_i/β. Поэтому можно написать:

$$\langle p_i p_k\rangle = \frac{m_i}{\beta}\delta_{ik},$$

где $\delta_{ik}=1$ при $i=k$ и 0 при $i\neq k$. Осуществив с помощью этой формулы усреднение по импульсам, получим

$$\langle\chi_2\rangle = \frac{\beta^3}{24}\sum_i \frac{1}{m_i}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle - \frac{\beta^2}{12}\sum_i \frac{1}{m_i}\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right\rangle. \qquad (33,13)$$

Оба члена здесь могут быть объединены в один, так как входящие сюда средние значения связаны соотношением

$$\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right\rangle = \beta\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle. \qquad (33,14)$$

В справедливости этого равенства легко убедиться, замечая, что

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U}\, dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U}\Big| + \beta\int\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 e^{-\beta U}\, dq_i.$$

Первый член в правой стороне даст выражение, представляющее собой поверхностный эффект; ввиду макроскопичности тела им можно полностью пренебречь по сравнению со вторым членом, дающим объемный эффект.

Подставив полученное таким образом выражение для $\langle\chi_2\rangle$ в формулу (33,12) и заменив β на $1/T$, найдем окончательно для свободной энергии

$$F = F_{\text{кл}} + \frac{\hbar^2}{24T^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle. \qquad (33,15)$$

Мы видим, что поправка к классическому значению оказывается величиной всегда положительной, определяющейся средними квадратами действующих на частицы сил. Эта поправка убывает с увеличением массы частиц и с возрастанием температуры.

Согласно сказанному выше следующий член производимого здесь разложения был бы четвертого порядка. Это обстоятельство дает возможность совершенно независимым образом вычислить член порядка $\hbar^3$, возникающий в свободной энергии благодаря особенностям суммирования по импульсам, связанным с квантовомеханической тождественностью частиц. Этот член формально совпадает с поправочным членом, возникающим при аналогичном вычислении для идеального газа, и определяется формулой (56,14):

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}} \tag{33,16}$$

(для тела, состоящего из N одинаковых частиц). Верхний знак относится к статистике Ферми, а нижний—к статистике Бозе; g есть полная кратность вырождения по направлениям моментов—как электронного, так и ядерного.

Полученные формулы позволяют также получить поправочные члены в функциях распределения вероятностей координат и импульсов атомов тела. Согласно общим результатам, полученным в § 5, распределение вероятностей импульсов получается интегрированием I по dq (см. (5,10)):

$$dw_p = \text{const} \cdot dp \int I\, dq.$$

Член $\chi_1 e^{-\beta E(p,q)}$ в I содержит полную производную по координатам и при интегрировании по ним дает величину, которая представляет собой поверхностный эффект и может быть опущена. Таким образом, имеем

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp\left(-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m_i}\right) dp \int (1 + \hbar^2\chi_2)\, e^{-\beta U} dq.$$

Третий и четвертый члены в выражении (33,10) для χ_2 в результате интегрирования по координатам дадут малую постоянную (не содержащую импульсов) величину, которой в том же приближении можно пренебречь. Вынося также в постоянный коэффициент множитель $\int e^{-\beta U} dq$, получим

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\right) \left[1 - \hbar^2 \frac{\beta^4}{8} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle + \right.$$
$$\left. + \hbar^2 \frac{\beta^3}{6} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle \right] dp.$$

Входящие сюда средние значения связаны соотношениями

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle = \beta \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle$$

(аналогичными (33,14)). Поэтому имеем

$$dw_p = \mathrm{const}\cdot\exp\left(-\beta\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\right)\left[1+\frac{\hbar^2\beta^4}{24}\sum_{i,k}\frac{p_i p_k}{m_i m_k}\left\langle\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}\right\rangle\right]dp. \quad (33,17)$$

Это выражение удобно переписать окончательно в следующем виде:

$$dw_p = \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{T}\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}-\frac{\hbar^2}{24T^3}\sum_{i,k}\frac{p_i p_k}{m_i m_k}\left\langle\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}\right\rangle\right]\right\}dp, \quad (33,18)$$

заменив с той же точностью квадратные скобки в (33,17) соответствующим экспоненциальным выражением.

Таким образом, мы видим, что поправка к классической функции распределения для импульсов сводится к тому, что в экспоненте к кинетической энергии прибавляется квадратичное по импульсам выражение с коэффициентами, зависящими от закона взаимодействия частиц в теле.

Если мы хотим найти распределение вероятностей для какого-либо одного из импульсов p_i, надо проинтегрировать (33,17) по всем импульсам. При этом все члены с квадратами p_k^2, $k\neq i$, дадут такие постоянные величины, которыми можно пренебречь по сравнению с 1, а члены с произведениями различных импульсов вообще обратятся в нуль. В результате найдем, снова переходя к экспоненциальному виду,

$$dw_{p_i} = \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_iT}\left[1-\frac{\hbar^2}{12T^3m_i}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle\right]\right\}dp_i. \quad (33,19)$$

Мы видим, что получается распределение, отличающееся от максвелловского лишь заменой истинной температуры T на некоторую более высокую «эффективную температуру»:

$$T_{\text{эфф}} = T + \frac{\hbar^2}{12m_iT^2}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle.$$

Аналогичным путем можно вычислить исправленную функцию распределения для координат. Она получается интегрированием I по импульсам:

$$dw_q = \mathrm{const}\cdot dq\int I\,dp.$$

Те же вычисления, с помощью которых было получено выражение (33,13), приведут к следующему результату:

$$dw_q = \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{T}\left[U-\frac{\hbar^2}{24T^2}\sum_i\frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2+\frac{\hbar^2}{12T}\sum_i\frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right]\right\}dq. \quad (33,20)$$