Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра теоретической физики

А. А. Гвоздев, А. А. Сабитов

Континуальный интеграл в квантовой механике и статистической физике

Учебное-методическое пособие

Ярославль
ЯрГУ
2018

УДК 530.145:539.12(075)
ББК В31я73
Г25

Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2018 года

Рецензенты:
Ярославский Филиал Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Физико-технологического
института Российской академии наук;
Кафедра теоретической физики

Гвоздев, Александр Александрович.
Г25 Континуальный интеграл в квантовой механике и статистической физике : учебно-методическое пособие / А. А. Гвоздев, А. А. Сабитов ; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2018. — 36 с.

В пособии излагается метод континуального интеграла (интеграла по путям) в приложении к квантовой механике и квантовой статистической механике. Предназначено для студентов обучающихся в магистратуре по программе "Теоретическая физика направление подготовки 03.04.02 Физика.

УДК 530.145:539.12(075)
ББК В31я73

Оглавление

Глава 1

Континуальный интеграл в квантовой механике

Главной задачей излагаемого ниже метода континуального интеграла является выражение основных объектов квантовой механики в терминах классического гамильтониана, или лагранжиана, без обращения к операторам и состояниям в гильбертовом пространстве. Под основными объектами квантовой механики понимаются амплитуда перехода, матричные элементы физических операторов, в частности S – матрицы в квантовой задаче рассеяния.

Жизнеспособность метода определяется эффективностью способов вычисления возникающего при выражении основных объектов квантовой механики интеграла по функциональной мере.

Ключом к решению этой задачи оказалось осознание роли действия в квантовой теории. Вплотную к решению задачи подошел П. А. М. Дирак, однако первые важные результаты в рамках квантовой механики и квантовой статистической механики были получены позднее в работах Фейнмана [1] и Фейнмана и Каца [2].

В рамках квантовой механики операторный метод является замкнутым, хорошо разработанным математическим аппаратом, поэтому прямой нужды в альтернативном методе континуального интеграла не возникает. Однако при дальнейшем продвижении в менее разработанные (квантовая теория поля, квантовая физика конденсированного состояния) или почти не разработанные (квантовая релятивистская статистическая физика) разделы квантовой теории преимущества метода континуального интеграла, дающего универсальный язык для описания этих областей и перекидывающего мостик между ними, становится всё более явным.

В свою очередь, возможности внедрения аппарата континуального интеграла в соседние более сложные области обрисовывается уже в рамках квантовой механики.

В соответствии с вышесказанным мы посвящаем настоящую главу методическому изложению основ аппарата континуального интеграла (КИ) в рамках самого простого раздела квантовой теории – квантовой механики.

1.1 Представление амплитуды перехода континуальным интегралом. Амплитуда перехода в гамильтоновой и фейнмановской форме

Рассмотрим простейшую квантовомеханическую систему с одной степенью свободы, описывающеюся оператором Гамильтона $\hat{H}(\hat{p},\hat{q})$. Здесь $\hat{q},\hat{p}$ – операторы координаты и канонически сопряженного импульса.
В частности, будем использовать конкретный вид оператора Гамильтона:

$$\hat{H}(\hat{p},\hat{q}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}). \tag{1.1}$$

При каноническом квантовании операторы подчиняются коммутационным соотношениям

$$[\hat{p},\hat{q}] = -i\hbar. \tag{1.2}$$

Собственные функции и собственные значения операторов $\hat{q}$ и $\hat{p}$ находятся из уравнений

$$\hat{q}\left|q\right\rangle = q\left|q\right\rangle, \tag{1.3}$$

$$\hat{p}\left|p\right\rangle = p\left|p\right\rangle, \tag{1.4}$$

где $\left|q\right\rangle, \left|p\right\rangle$ – собственные функции в дираковских обозначениях. Свойства ортонормированности собственных функций в дираковских обозначениях выписываются следующим образом:

$$\left\langle q^{''}\middle| q^{'}\right\rangle = \delta(q^{''}-q^{'}), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dq^{'}\left|q^{'}\right\rangle\left\langle q^{'}\right| = 1, \tag{1.5}$$

$$\left\langle p^{''}\middle| p^{'}\right\rangle = 2\pi\hbar\delta(p^{''}-p^{'}), \quad \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp^{'}}{2\pi\hbar}\left|p^{'}\right\rangle\left\langle p^{'}\right| = 1, \tag{1.6}$$

$$\left\langle p^{'}\middle| q^{'}\right\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}p^{'}q^{'}}, \quad \left\langle q^{'}\middle| p^{'}\right\rangle = \left\langle p^{'}\middle| q^{'}\right\rangle^{*} = e^{\frac{i}{\hbar}p^{'}q^{'}}. \tag{1.7}$$

Определим амплитуду перехода. Для этого перейдем от шредингеровского $\hat{q}$ к гейзенберговскому $\hat{q}(t)$ представлению оператора координаты:

$$\hat{q}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{q}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \tag{1.8}$$

Обозначим собственное состояние гейзенберговского оператора$\hat{q}(t^{'})$ в момент $t^{'}$ как $\left|q^{'},t^{'}\right\rangle$

$$\hat{q}(t^{'})\left|q^{'},t^{'}\right\rangle = q^{'}\left|q^{'},t^{'}\right\rangle, \tag{1.9}$$

где, согласно правилу перехода от шредингеровского к гейзенберговскому представлению,

$$\left|q^{'},t^{'}\right\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\left|q^{'}\right\rangle. \tag{1.10}$$

Уравнение (1.9) имеет место, поскольку оно получается из (1.3) переходом к гейзенберговскому представлению согласно правилам (1.8)-(1.10).

Пусть в момент $t^{'}$ частица находится в локализованном состоянии $\left|q^{'},t^{'}\right\rangle$ с собственным значением координаты $q^{'}$. Тогда амплитуда вероятности перехода (АП) в локализованное состояние $\left|q^{''},t^{''}\right\rangle$ в момент $t^{''}$ (который мыслится более поздним, чем $t^{'}$) с собственным значением $q^{''}$ координаты определяется, как

$$\left\langle q^{''},t^{''}\middle| q^{'},t^{'}\right\rangle = \left\langle q^{''}\middle| e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t^{''}-t^{'})}\middle| q^{'}\right\rangle . \tag{1.11}$$

При получения правой части (1.11) нами была использована формула (1.10).

Выясним смысл АП частицы в шредингеровском представлении. Пусть $|q,t\rangle$ – шредингеровская волновая функция состояния частицы в момент t. Эволюция состояния частицы описывается уравнением Шредингера:

$$i\hbar\frac{\partial\,|q,t\rangle}{\partial t} = \hat{H}\,|q,t\rangle\,. \tag{1.12}$$

Формальное решение уравнения (1.12) имеет вид:

$$|q,t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\,|q,t_0\rangle\,. \tag{1.13}$$

Нетрудно убедиться, что при подстановке (1.13) (1.12) удовлетворяется, если работать с экспонентой как с обычной функцией, учитывая при этом, что $\hat{H}(\hat{p},\hat{q})$ не зависит от времени явно. Последнее оправдано, если представлять экспоненту в виде операторного ряда Тейлора:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)^{n}.$$

Представим теперь, что при $t_0 = t^{'}$ было заготовлено локализованное в точке $q^{'}$ состояние частицы, т. е. $\left|q,t^{'}\right\rangle \equiv \left|q^{'}\right\rangle$. Тогда, согласно (1.13), к моменту $t^{''}$ это состояние проэволюционирует к виду

$$\left|q,t^{''}\right\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t^{''}-t^{'})}\left|q^{'}\right\rangle .$$

В таком случае АП из локализованного в $q^{'}$ в момент $t^{'}$ в локализованное $q^{''}$ в момент $t^{''}$ определяется как

$$\left\langle q^{''}\mid q,t^{''}\right\rangle = \left\langle q^{''}\middle| e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t^{''}-t^{'})}\middle| q^{'}\right\rangle ,$$

что совпадает с (1.11).

Отсюда следует вывод: 1) (1.11) есть амплитуда вероятности перехода из локализованного в точке $q^{'}$ в момент $t^{'}$в локализованное $q^{''}$ в момент $t^{''}$ состояние независимо от того, в каком представлении мы работаем; 2) вычисление АП (1.11) эквивалентно решению уравнения Шредингера (1.13), и по этой причине АП полностью задает динамику системы.

При переходе к формализму КИ именно АП является основным квантовым объектом. Ниже будет приведена последовательная процедура перехода к описанию (1.11) в терминах классической функции Гамильтона $H(p,q)$, соответствующей в некотором смысле квантовому оператору

$\hat{H}(\hat{p},\hat{q})$. Разделим промежуток времени $(t^{''}-t^{'})$ на N равных частей $\Delta t=(t^{''}-t^{'})/N$. Используя свойства полноты (1.5), амплитуду перехода можно представить в виде

$$\left\langle q^{''},t^{''}\right| \left.q^{'},t^{'}\right\rangle=\left\langle q^{''}\right| e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}N\hat{H}}\left|q^{'}\right\rangle=\left\langle q^{''}\right|\left(e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}\hat{H}}\right)^{N}\left|q^{'}\right\rangle=$$
$$=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dq_1\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dq_2...\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dq_{N-1}\left\langle q^{''}\right| e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}N\hat{H}}\left|q_{N-1}\right\rangle\left\langle q_{N-1}\right| e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}N\hat{H}}\left|q_{N-2}\right\rangle...$$
$$...\left\langle q_2\right| e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}N\hat{H}}\left|q_1\right\rangle\left\langle q_1\right| e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}N\hat{H}}\left|q^{'}\right\rangle. \tag{1.14}$$

В дальнейшем для удобства введём $\varepsilon\equiv\Delta t/\hbar$. Радикальный шаг состоит в переходе в (1.14) к пределу $N\longrightarrow\infty,\varepsilon\longrightarrow 0, N\varepsilon=(t^{''}-t^{'})/\hbar$. Рассмотрим в этом пределе один из матричных элементов, стоящих под интегралом (1.14):

$$\left\langle q_{n+1}\right| e^{-i\varepsilon\hat{H}}\left|q_n\right\rangle\simeq\left\langle q_{n+1}\right|(1-i\varepsilon\hat{H})+O(\varepsilon^2)\left|q_n\right\rangle=$$
$$=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{dp_n}{2\pi\hbar}\left\langle q_{n+1}\right|\left.p_n\right\rangle\left\langle p_n\right|(1-i\varepsilon\hat{H})+O(\varepsilon^2)\left|q_n\right\rangle. \tag{1.15}$$

В последнем равенстве (1.15) мы воспользовались свойством полноты (1.6). В свою очередь, согласно (1.7),

$$\left\langle q_{n+1}\right|\left.p_n\right\rangle=^{i/\hbar q_{n+1}p_n},$$
$$\left\langle p_n\right|(1-i\varepsilon\hat{H})+O(\varepsilon^2)\left|q_n\right\rangle=\left\langle p_n\right|\left.q_n\right\rangle-i\varepsilon\left\langle p_n\right|\hat{H}(\hat{p},\hat{q})\left|q_n\right\rangle+O(\varepsilon^2).$$

Таким образом, с точностью до ε^2 процедура сводится к вычислению $\left\langle p_n\right|\hat{H}(\hat{p},\hat{q})\left|q_n\right\rangle$. Вычисление такого выражения в общем случае $\hat{H}(\hat{p},\hat{q})$, как может быть показано в [3], эквивалентно установлению однозначного соответствия $\hat{H}(\hat{p},\hat{q})\Rightarrow H(p,q)$. В общем случае, однако, процедура такого соответствия как раз и неоднозначна (см. [3]). В частном случае "неперепутанных"операторов $\hat{p}$ и $\hat{q}$ (1.1) такое соответствие становится однозначным и выражается формулой

$$\left\langle p_n\right|\hat{H}(\hat{p},\hat{q})\left|q_n\right\rangle=\left\langle p_n\right|\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\hat{q})\right]\left|q_n\right\rangle=$$
$$=\frac{p_n^2}{2m}+V(q_n)\left\langle p_n\right|\left.q_n\right\rangle. \tag{1.16}$$

С учётом правила соответствия (1.16) приходим к результату

$$\left\langle p_n\right|1-i\varepsilon\hat{H}+O(\varepsilon^2)\left|q_n\right\rangle=\left\langle p_n\right|\left.q_n\right\rangle(1-i\varepsilon H(p_n,q_n)+O(\varepsilon^2)).$$

Выражение, стоящее в круглых скобках в правой части, с точностью до ε^2 может быть представлено в виде

$$1-i\varepsilon H(p_n,q_n)+O(\varepsilon^2)\simeq e^{-i\varepsilon H(p_n,q_n)}.$$

Таким образом, с точностью до ε^2

$$\langle q_{n+1}| \, e^{-i\varepsilon\hat{H}} \, |q_n\rangle \simeq \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} exp\left(i\varepsilon \left[p_n \left(\frac{q_{n+1}-q_n}{\Delta t} \right) - H(p_n, q_n) \right] \right).$$

При подстановке последнего выражения в (1.14) и введения переобозначений $q^{'} = q_0, q^{''} = q_N$ амплитуда перехода с точностью $O(\varepsilon^2)$ представляется в виде

$$\left\langle q^{''}, t^{''} \right| \left. q^{'}, t^{'} \right\rangle \simeq \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_0}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} ... \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N-1} \frac{dp_i dq_i}{2\pi\hbar} \times$$

$$\times exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_{i=0}^{N-1} \left[p_i \left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t} \right) - H(p_i, q_i) \right] \right\}.$$

Точное равенство для АП восстанавливается в пределе $\Delta t \to 0$,

$N \to \infty, N\Delta t = (t^{''} - t^{'})$:

$$\left\langle q^{''}, t^{''} \right| \left. q^{'}, t^{'} \right\rangle = \lim_{\Delta t \to 0, N \to \infty} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_0}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} ... \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N-1} \frac{dp_i dq_i}{2\pi\hbar} \times$$

$$\times exp \left\{ \frac{i\Delta t}{\hbar} \sum_{i=0}^{N-1} \left[p_i \left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t} \right) - H(p_i, q_i) \right] \right\}. \quad (1.17)$$

Заметим, что в показателе подынтегральной экспоненты, по сути, записана римановская сумма. Предельный переход в интеграл возможен при условии непрерывности соответствующих предельных функций $q(t), p(t)$. Функция Гамильтона $H(p(t), q(t))$ при этом переходе может быть даже и кусочно-непрерывной [1], [3].

Напомним, что интеграл определяется через римановскую сумму следующим образом:

$$\lim_{N \to \infty, \quad max|\Delta t_i| \to 0} \sum_{i=0}^{N} f(\xi_i) \Delta t_i \equiv \int\limits_{t^{'}}^{t^{''}} f(t) dt.$$

Тогда в нашем случае в пределе $\Delta t \to 0, N \to \infty, N\Delta t = (t^{''} - t^{'})$

$$\lim_{N \to \infty, \Delta t \to 0} \sum_{i=0}^{N-1} \left[p_i \left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t} \right) - H(p_i, q_[i]) \right] \Delta t = \int\limits_{t^{'}}^{t^{''}} \left[p\dot{q} - H(p,q) \right] dt.$$

При переходе к пределу римановской суммы учтено, что

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{q_{i+1} - qi}{\Delta t} = \dot{q}(t).$$

Выражение для АП (1.17) в указанном пределе обычно записывают в символической форме:

$$\left\langle q^{''}, t^{''} \middle| q^{'}, t^{'} \right\rangle \equiv \int Dp(t)Dq(t) \times exp\left(\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t^{'}}^{t^{''}} \left[p\dot{q} - H(p,q)\right]dt\right),$$
$$q(t^{'}) \equiv q^{'}, \quad q(t^{''}) \equiv q^{''} \tag{1.18}$$

где под функциональной мерой $Dp(t)Dq(t)$ понимается соответствующий предел конечномерного интеграла

$$Dp(t)Dq(t) \equiv \lim_{\Delta t \to 0} \frac{dp_0}{2\pi\hbar} \prod_{i=1}^{N-1} \frac{dp_i dq_i}{2\pi\hbar}. \tag{1.19}$$

Интеграл (1.18) называется амплитудой перехода в гамильтоновой форме. Достаточно ясно, что функциональная мера (1.19) и интеграл по ней (1.18) требуют более корректного математического определения и подключения аппарата функционального анализа (тем более интеграл (1.18), в силу осцилляционного характера подынтегрального функционала, плохо определён). Мы, однако, не будем углубляться в эти проблемы и будем следовать "наивному"рецепту вычисления интеграла (1.18): взять все конечномерные интегралы (если это возможно, – точно или, если невозможно, – приближенно), а затем перейти к пределу.

Наша задача теперь будет заключаться в том, чтобы понять, как далеко можно продвинуться, следуя этому "наивному"рецепту вычисления АП в гамильтоновой форме, иными словами, насколько хорошо вычисленная таким методом АП соответствует стандартному её выражению в квантовой механике. При выполнении правил перехода $\hat{H}(\hat{p},\hat{q}) \Rightarrow H(p,q)$ (1.16) классическая функция гамильтона в (1.18) имеет вид

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + V(q). \tag{1.20}$$

В этом случае по импульсам может быть проведено интегрирование. Более общий случай гамильтоновой системы будет обсуждаться в конце данного раздела.

При интеграции по импульсам, следуя "наивному"рецепту, перейдём к допредельному выражению (1.17) и преобразуем конечномерный интеграл по импульсам в повторный. Для i-го повторного интеграла имеем выражение:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_i}{2\pi\hbar} \times exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta t \left[p_i\left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t}\right) - \frac{p_i^2}{2m} - V(q_i)\right]\right) =$$
$$= e^{-i/\hbar \Delta t V(q_i)} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_i}{2\pi\hbar} \times exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta t \left[p_i\left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t}\right) - \frac{p_i^2}{2m}\right]\right). \tag{1.21}$$

Стоящий в правой части интеграл плохо определён, и поэтому для сведения его к хорошо определенному гауссовому интегралу

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2+bx} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{\frac{b^2}{4a}}, \quad (Re(a) > 0) \tag{1.22}$$

необходима некоторая дополнительная процедура.

Одна из таких процедур – аналитическое продолжение интеграла (1.21) на отрицательную мнимую полуось (поворот в комплексной плоскости переменной интегрирования на $(-\frac{\pi}{2})$). Интеграл при таком повороте переходит в гауссов (1.22) и легко вычисляется. Результат подвергается обратному аналитическому преобразованию (поворот в комплексной плоскости переменной интегрирования на $(\frac{\pi}{2})$), и мы достигаем своей цели. Вычисление (1.21) процедурой аналитического продолжения приводит
к результату:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_i}{2\pi\hbar} \times exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta t\left[p_i\left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t}\right)-\frac{p_i^2}{2m}-V(q_i)\right]\right)=$$
$$=\left(\frac{m}{2\pi\hbar i\Delta t}\right)^{1/2}\times\exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta t\left[\frac{m}{2}\left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t}\right)^2-V(q_i)\right]\right) \tag{1.23}$$

Согласно (1.15) формула (1.23) есть не что иное, как АП:

$$\langle q_{i+1}(t_i+\Delta t)|\, q_i(t_i)\rangle = \langle q_{i+1}|\, e^{-\frac{i\Delta t}{\hbar}\hat{H}}\,|q_i\rangle\,.$$

Из вида правой части (1.23) следует, что при $|q_{i+1}-q_i| \gg (\hbar\Delta t/m)^{1/2}$ амплитуда перехода подавляется сильными осцилляциями. Таким образом, доминирующий вклад в экспоненту (1.23), а следовательно, и в саму АП (1.15) дают такие значения координат q_{i+1}, q_i, что

$$|q_{i+1}-q_i| \lesssim (\hbar\Delta t/m)^{1/2}. \tag{1.24}$$

В пределе $\Delta t \to 0, N \to \infty, N\Delta t = t^{''} - t^{'}$ имеем

$$\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t} \underset{\Delta t\to 0}{\longrightarrow} \dot{q}(t),$$
$$\frac{i}{\hbar}\Delta t\left[\frac{m}{2}\left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta t}\right)^2-V(q_i)\right] \underset{\Delta t\to 0}{\longrightarrow} \frac{i}{\hbar}L(q,\dot{q})dt, \tag{1.25}$$

где $L(q,\dot{q}) = \frac{m}{2}\dot{q}^2 - V(q)$ – функция Лагранжа частицы.

Рассмотрим далее классическое действие:

$$S\left[t_i, t_i+\Delta t\right] = \int\limits_{t_i}^{t_i+\Delta t} dt^{'} L(q(t^{'}),\dot{q}(t^{'})), \tag{1.26}$$
$$q(t_i) \equiv q_i, \quad q(t_i+\Delta t) \equiv q_{i+1},$$

вычисляемое вдоль некоторой траектории $q(t^{'})$, проходящей от точки (q_i, t_i) до точки $(q_{i+1}, t_i + \Delta t)$. Согласно (1.24) при $\Delta t \to 0$ траектории $q(t^{'})$, дающие заметный вклад в АП, должны лежать в окрестности $\sim (\Delta t/m)^{1/2}$ координаты q_i. По этой причине при выполнении в начальной и конечной точках действия (1.26) условия (1.24) мы можем утверждать, что траектория $q(t^{'})$ почти совпадает с прямой:

$$q(t^{'}) \simeq \left(1 - \frac{t^{'} - t_i}{\Delta t}\right) q_i + \frac{t^{'} - t_i}{\Delta t} q_{i+1}. \tag{1.27}$$

Подставляя (1.27) в (1.26) с лагранжианом (1.25), получим

$$S\left[t_i, t_i + \Delta t\right] \simeq \frac{m}{2}\left(\frac{q_{i+1} - q_i}{\Delta t}\right)^2 \Delta t - \int\limits_{t_i}^{t_i + \Delta t} dt^{'} V(q(t^{'})) \simeq$$

$$\simeq \left(\frac{m}{2}\left(\frac{q_{i+1} - q_i}{\Delta t}\right)^2 - V(q_i)\right) \Delta t.$$

Таким образом, АП между $|q_i(t_i)\rangle$ и $|q_{i+1}(t_i + \Delta t)\rangle$ можно записать в виде (при $\Delta t \to 0$)

$$\langle q_{i+1}(t_i + \Delta t)|\, q_i(t_i)\rangle = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar \Delta t}\right)^{1/2} e^{i/\hbar S[t_i, t_i + \Delta t]}. \tag{1.28}$$

Можно показать [4], что формула (1.28) дает в пределе

$$\lim_{\Delta t \to 0} \langle q_{i+1}(t_i + \Delta t)|\, q_i(t_i)\rangle = \delta(q_{i+1} - q_i). \tag{1.29}$$

Однако для конечного промежутка $(t^{''} - t^{'})$ мы должны подставить результат интегрирования по импульсу (1.28) в (1.17). В результате для АП

$$\left\langle q^{''}, t^{''} \middle| \, q^{'}, t^{'} \right\rangle = \lim_{N \to \infty, \Delta t \to 0} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar \Delta t}\right)^{N/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} ... \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=0}^{N-1} dq_i \times$$

$$\times \exp\left\{ i/\hbar \sum_{i=0}^{N-1} S[t_i, t_i + \Delta t] \right\}. \tag{1.30}$$

При этом входящее в подынтегральную экспоненту действие вычисляется, согласно (1.27), вдоль ломаной линии. Предельное выражение записывается в символической форме, аналогичной (1.18):

$$\left\langle q^{''}, t^{''} \middle| \, q^{'}, t^{'} \right\rangle = \mathcal{N} \int Dq(t) e^{i/\hbar \int\limits_{t^{'}}^{t^{''}} L(q, \dot{q}) dt}, \tag{1.31}$$
$$q(t^{'}) = q^{'}, \quad q(t^{''}) = q^{''},$$

где $\mathcal{N} = \lim(\frac{m}{2\pi i\hbar \Delta t})^{N/2}$ – "нормировочная"(вообще говоря, плохо определённая) константа,

$$Dq(t) \equiv \lim_{N \to \infty, \Delta t \to 0} \prod_{i=1}^{N-1} dq_i$$
$$N\Delta t = t^{''} - t^{'}$$

АП (1.31) называется амплитудой перехода в фейнмановской форме. При вычислении АП по формуле (1.31) при фиксированных $q^{'}$ и $q^{''}$, как предела конечномерного интеграла, ломаные линии, по которым он считается, вообще говоря, могут быть произвольны. Однако, в силу (1.24) доминирующий вклад в (1.31) дает достаточно узкий класс ломаных, являющихся вариацией над ломаной, почти совпадающей с классической траекторией, на которой действие достигает минимума.

В функциональном пределе (1.31) ломаные переходят в гладкие траектории, и при вычислении АП доминирующий вклад в действие дает достаточно узкий класс всюду гладких малых вариаций над классической траекторией. На этих соображениях основан эффективный метод приближенного вычисления (1.31), называемый в квантовой теории методом стационарной фазы.

Классическая траектория определяется как обычно из условия

$$\left.\frac{\delta S[q(t);t^{'},t^{''}]}{\delta q}\right|_{q(t)=q_{cl}(t)}=0 \qquad (1.32)$$

Таким образом, нами получено два типа континуальных интегралов для вычисления АП – через классический гамильтониан $H(p,q)$ (гамильтонова АП (1.18)) и классический лагранжиан$L(q,\dot{q})$ (фейнмановская АП (1.31)), причём последнее выражение получено непосредственно из (1.18) при условии выполнения правил перехода $\hat{H}(\hat{p},\hat{q})\Rightarrow H(p,q)$. Гамильтонова форма (1.18) является основной для вычисления АП, однако, легко интегрируемой в терминах действия на траекториях и вычисляемой методом стационарной фазы является фейнмановская АП(1.31). Поэтому при вычислении АП её сначала записывают в гамильтоновой форме, но затем стремятся перейти к фейнмановской форме.

1.2 Вычисление амплитуды перехода свободной частицы и квантового осциллятора. Метод стационарной фазы.

В случае свободной частицы функция Лагранжа имеет вид

$$L(\dot{q})=\frac{m}{2}\dot{q}^2. \qquad (1.33)$$

АП можно записать непосредственно в фейнмановской форме (1.31):

$$\left\langle q^{''},T\right| \left. q^{'},0\right\rangle=\int Dq\times\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^T\frac{m}{2}\dot{q}^2dt\right\}=$$

$$=\lim_{N\to\infty,\Delta t\to 0}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}\right)^{N/2}\int\prod_{n=1}^{N-1}dq_n\times\exp\left\{\frac{im\Delta t}{2\hbar}\sum_{n=0}^{N-1}\left(\frac{q_{n-1}-q_n}{\Delta t}\right)^2\right\}. \qquad (1.34)$$

Будем вычислять последовательно $\int dq_1$, затем $\int dq_2$ и т. д. и попытаемся установить алгоритм вычисления, из которого, в свою очередь, можно выразить АП.

Первый шаг дает (интеграл вычисляется методом аналитического продолжения):

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi i\hbar\Delta t}\right)^{1/2}dq_1\exp\left\{\frac{im}{2\hbar\Delta t}\left[(q_1-q_0)^2+(q_2-q_1)^2\right]\right\}=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\exp\left\{\frac{im}{2\hbar 2\Delta t}(q_2-q_0)^2\right\}.$$

На втором шаге

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi\hbar 2\Delta t}\right)^{1/2}dq_2\exp\left\{\frac{im}{2\hbar\Delta}(q_3-q_2)^2\right\}\exp\left\{\frac{im}{2\hbar 2\Delta}(q_2-q_0)^2\right\}=$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\exp\left\{\frac{im}{2\hbar(3\Delta t)}(q_3-q_0)^2\right\}.$$

Продолжая этот процесс, на $(N-1)$ шаге получим

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{m}{2\pi\hbar(N-1)\Delta t}\right]^{1/2}dq_{N-1}\exp\left\{\frac{im}{2\hbar\Delta t}(q_N-q_{n-1})^2\right\}\times$$

$$\times\exp\left\{\frac{im}{2\hbar(N-1)\Delta t}(q_{n-1}-q_0)^2\right\}=\frac{1}{\sqrt{N}}\exp\left\{\frac{im}{2\hbar(N\Delta t)}(q_N-q_0)^2\right\}.$$

Этот результат надо умножить на оставшийся множитель $(m/2\pi i\hbar\Delta t)^{1/2}$. Учитывая, что $N\Delta t=T, q_N=q^{''}, q_0=q^{'}$, получим

$$\left\langle q^{''},T\right|\left.q^{'},0\right\rangle=\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{1/2}\exp\left\{\frac{im(q^{''}-q^{'})^2}{2\hbar T}\right\}=$$

$$=\left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{1/2}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S_{cl}[0,T]\right\},\tag{1.35}$$

где $S_{cl}[0,T]=m/2T(q^{''}-q^{'})^2$ – действие вдоль классической траектории при условии $q(0)=q^{'}, q(T)=q^{''}$. АП (1.35), как и следовало ожидать, совпадает со стандартным квантовомеханическим результатом.

Вычислить АП более сложной квантовомеханической системы, конечно, можно с помощью описанной итерационной процедуры, но это слишком громоздкая математическая задача. Более эффективным оказывается метод стационарной фазы (МСФ). Он является приближенным методом вычисления. Проиллюстрируем МСФ на примере уже знакомой системы с лагранжианом:

$$L(\dot q)=\frac{m}{2}\dot q^2+V(q)\tag{1.36}$$

и АП, которую можно записать сразу в фейнмановской форме:

$$\left\langle q^{''},T\right|\left.q^{'},0\right\rangle=\mathcal{N}\int Dq(t)e^{\frac{i}{\hbar}S[0,T]}=\mathcal{N}\int Dq(t)e^{\frac{i}{\hbar}\int\limits_0^T L(q,\dot q)dt}.\tag{1.37}$$

Из принципа минимума действия определяется классическая траектория :

$$\frac{\delta S[0,T]}{\delta q}\bigg|_{q=\overline{q}(t)} = 0,$$

откуда, согласно уравнению Эйлера-Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0,$$

получим уравнение для определения классической траектории:

$$m\ddot{\overline{q}} + \frac{dV(q)}{dq}\bigg|_{q=\overline{q}(t)} = 0, \quad \overline{q}(0) = q^{'}, \quad \overline{q}(T) = q^{''} \tag{1.38}$$

Произведем в континуальном интеграле (1.37) функциональную замену переменной. В качестве новой переменной выберем вариацию классической траектории $y(t)$, причём на концах, согласно (1.38), варьирование не производится.

$$q(t) = \overline{q}(t) + y(t), \tag{1.39}$$

$$y(0) = y(T) = 0, \tag{1.40}$$

$$Dq(t) = Dy(t). \tag{1.41}$$

Последнее равенство (1.41) есть следствие того,что континиум траекторий $\{q(t)\}$, согласно (1.39), при переходе к континиуму $\{y(t)\}$ сдвигается на вполне определенную уравнением (1.38) траекторию $\overline{q}(t)$. Разложим потенциал $V(q)$ вблизи классической траектории $\overline{q}(t)$ в ряд Тейлора:

$$V(q) = V(\overline{q}+y) \simeq V(\overline{q}) + V^{'}(\overline{q})y + \frac{1}{2!}V^{''}(\overline{q})y^2 + \frac{1}{3!}V^{'''}(\overline{q})y^3 ... \tag{1.42}$$

Далее, после несложных преобразований, получим

$$L(q,\dot{q}) = \frac{m}{2}(\dot{\overline{q}}+\dot{q})^2 - V(\overline{q}+y) \simeq (\frac{m}{2}\dot{\overline{q}}^2 - V(\overline{q})) + (m\dot{\overline{q}}\dot{y} - V^{'}(\overline{q})y) +$$
$$+(\frac{m}{2}\dot{y}^2 - \frac{1}{2!}V^{''}(\overline{q})y^2 - \frac{1}{3!}V^{'''}(\overline{q})y^3 - ...).$$

Вклад в действие второго члена, с учетом (1.38):

$$\int_0^T (m\dot{\overline{q}}\dot{y} - V^{'}(\overline{q})y)dt = m\int_0^T \frac{d}{dt}(\dot{\overline{q}}y)dt - \int_0^T (m\ddot{\overline{q}} + V(\overline{q}))y\,dt = m\dot{\overline{q}}y\big|_0^T = 0.$$

Первый член дает вклад в действие, равный действию на классической траектории:

$$S_{cl}[0,T] = \int_0^T (\frac{m}{2}\dot{\overline{q}}^2 - V(\overline{q}))dt.$$

Подставляя эти результаты в АП (1.37) при переходе (1.39)-(1.41) к новой переменной $y(t)$, получим

$$\left\langle q^{''}, T \middle| q^{'}, 0 \right\rangle = \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cl}[0,T] \right\} \times$$
$$\times \int Dy(t) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^T \left[\frac{m}{2}\dot{y}^2 - \frac{1}{2!} V^{''}(\overline{q}) y^2 - ... \right] dt \right\}. \tag{1.43}$$

(1.43) есть приближенное выражение АП в МФС. Смысл его в том, что первый множитель $\exp\{1/\hbar S_{cl}[0,T]\}$ есть доминирующий вклад в АП от классической траектории, а континуальный интеграл опишет вклад от квантовых поправок $\sim O(\hbar)$. В целом основная формула (1.43) МФС есть аналог ВКБ-метода стандартной квантовой механики, и в формальном пределе $\hbar \to 0$ достаточно вычислить лишь первую квантовую поправку, описываемую куском полного действия в показателе экспоненты, квадратичным по y: $\int_0^T (\frac{m}{2}\dot{y}^2 - \frac{1}{2!}V^{''}(\overline{q})y^2)dt$. Последний является интегралом гауссового типа и вычисляется с точностью до константы нормировки. Следующие за ним члены типа

$$\int_0^T \left(\frac{1}{3!} V^{'''}(\overline{q}) y^3 + ... \right) dt \sim O(\hbar^2)$$

вычисляются лишь по теории возмущений. Таким образом, МСФ есть метод вычисления первой квантовой поправки $\sim \hbar$ в АП. Особенно эффективен МСФ в случае квантового осциллятора, когда первая квантовая поправка является единственной.Действительно, для осциллятора:$V(q) = \frac{m}{2}\omega^2 q^2$, откуда $V^{''}(q) = m\omega^2, V^{(n)}(q) = 0$ при $n \geqslant 3$. Тогда АП квантового осциллятора есть

$$\left\langle q^{''}, T \middle| q^{'}, 0 \right\rangle = e^{i/\hbar S_{cl}[0,T]} \times \int\limits_{y(0)=y(T)=0} Dy(t) \times \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^T \frac{m}{2}(\dot{y}^2 - \omega^2 y^2) dt \right\}. \tag{1.44}$$

Излагаемый ниже метод вычисления интеграла

$$\mathcal{I}[T] = \int Dy(t) \times \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^T \frac{m}{2}(\dot{y}^2 - \omega^2 y^2) dt \right\}, \tag{1.45}$$

входящего в (1.44), принадлежит Р. Фейнману [1].

Функцию $y(t)$ с граничными условиями $y(0) = y(T) = 0$ разлагаем на отрезке $[0,T]$ в ряд Фурье по синусам

$$y(t) = \sqrt{\frac{2}{T}} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin(\frac{\pi n}{T} t). \tag{1.46}$$

Учитывая, что

$$\int_0^T \dot{y}^2 dt = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \left(\frac{\pi n}{T}\right)^2, \quad \int_0^T y^2 dt = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2, \tag{1.47}$$

$$Dy(t) = J(T) \prod_{n=1}^{\infty} da_n, \tag{1.48}$$

где $J(T)$– якобиан преобразования (точный его вид нам не понадобится), получим

$$\mathcal{I}(T) = \lim_{N\to\infty} J(T) \left(\frac{m}{2\pi i\hbar}\frac{N}{T}\right)^{N/2} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} ... \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^{N} da_n \times \exp\left\{\frac{im}{2\hbar}\sum_{n=1}^{N}\left[(\frac{\pi n}{T})^2 - \omega^2\right] a_n^2\right\}. \tag{1.49}$$

Гауссовы интегралы допредельного выражения вычисляются процедурой аналитического продолжения:

$$\sqrt{\frac{N}{T}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar}\right)^{1/2} da_n \times \exp\left\{\frac{im}{\hbar}\left[(\frac{\pi n}{T})^2 - \omega^2\right] a_n^2\right\} =$$

$$\left(\frac{NT}{\pi^2}\right)^{1/2} \frac{1}{n}\left[1 - \frac{\omega^2 T^2}{\pi^2 n^2}\right]^{-1/2}.$$

Подставляя это выражение в интеграл $\mathcal{I}$, имеем

$$\mathcal{I} = B(T) \lim_{N\to\infty}\left\{\prod_{n=1}^{N}\left[1 - \frac{\omega^2 T^2}{\pi^2 n^2}\right]\right\}^{-1/2}, \tag{1.50}$$

где

$$B(T) \equiv J(T) \lim_{N\to\infty}\left\{\left(\frac{NT}{\pi^2}\right)^{N/2} \prod_{n=1}^{N}\frac{1}{n}\right\}.$$

Для вклада в интеграл $\mathcal{I}[T]$ (1.50), зависящего от частоты осциллятора ω, имеем

$$\lim_{N\to\infty}\prod_{n=1}^{N}\left[1 - \frac{\omega^2 T^2}{\pi^2 n^2}\right] = \frac{\sin\omega T}{\omega T}.$$

Подставляя это выражение в (1.50), а его в (1.44), получим

$$\left\langle q^{''}, T \right| \left. q^{'}, 0\right\rangle = B(T)\left(\frac{\sin\omega T}{\omega T}\right)^{-1/2} \times \left\{\frac{i}{\hbar}S_{cl}[0,T]\right\}. \tag{1.51}$$

Коэффициенты $B(T)$ вычисляются хитроумным приёмом [1]. Заметим, что в пределе $\omega \to 0$ $\left\langle q^{''}, T \right| \left. q^{'}, 0 \right\rangle \Big|_{\omega=0}$ совпадает с АП свободной частицы (1.35), а действие на классической траектории – с ним же для свободной частицы.

$$S_{cl}[0,T]|_{\omega=0} = \frac{m}{2T} \left(q^{''} - q^{'} \right)^2 .$$

Тогда в пределе $\omega \to 0$ получим

$$\left\langle q^{''}, T \right| \left. q^{'}, 0 \right\rangle \Big|_{\omega=0} = B(T) \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar T} \left(q^{''} - q^{'} \right)^2 \right\} =$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar T} \left(q^{''} - q^{'} \right)^2 \right\} ,$$

откуда

$$B(T) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar T} \right)^{1/2} .$$

Подставляя выражение для $B(T)$ в (1.51), получим окончательный результат (АП квантового осциллятора):

$$\left\langle q^{''}, T \right| \left. q^{'}, 0 \right\rangle = \left(\frac{m\omega}{2\pi i \hbar \sin \omega T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cl}[0,T] \right\} \tag{1.52}$$

где действие на классической траектории для осциллятора при $q(0) = q^{'}, \quad q(T) = q^{''}$

$$S_{cl}[0,T] = \frac{m\omega}{2 \sin \omega T} \left[(q^{'2} + q^{''2}) \cos \omega T - 2 q^{'} q^{''} \right] . \tag{1.53}$$

Как и следовало ожидать, результат вычисления АП осциллятора (1.52)-(1.53) находится в полном соответствии со стандартным квантовомеханическим выражением [1].

Глава 2

Континуальный интеграл в квантовой статистической механике

Предметом изучения квантовой статистической механики являются, в основном, квантовые равновесные системы с гиббсовской функцией распределения. Это – квантовые системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия с внешней классической системой (термостатом). Равновесие характеризуется фиксированными значениями термодинамических параметров системы, например T – температуры, V – объёма, N – числа частиц. При этом полная энергия термостата считается намного большей энергии самой системы и квазинепрерывной, так что поведение самой квантовой системы не зависит от природы термостата, что и подтверждается на опыте [2].

Наиболее удобным объектом квантовой теории для описания таких неизолированных систем является матрица плотности. По этой причине в настоящей главе будет кратко изложен формализм матрицы плотности в квантовой механике и квантовой статистической механике, проиллюстрированный рядом конкретных примеров, а затем представление для матрицы плотности через интеграл по траекториям. Последнее позволяет легко перейти к квазиклассическому приближению квантовой статистической механики и вычислить первую квантовую поправку к классической больцмановской функции распределения.

2.1 Матрица плотности

Полагается, что любая квантовая система может быть описана матрицей плотности (эрмитовым оператором) вида [2]:

$$\hat{\rho} = \sum_i \omega_i \left|i\right\rangle \left\langle i\right| , \tag{2.1}$$

где

1) $|i\rangle$ – некоторый полный ортонормированный набор состояний в дираковских обозначениях;

2) числовые коэффициенты ω_i обладают свойствами

$$\omega_i \geqslant 0, \quad \sum_i \omega_i = 1; \tag{2.2}$$

3) среднее значение физической величины, которой в квантовой механике соответствует оператор $\hat{A}$, есть

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = Sp(\hat{\rho}\hat{A}). \tag{2.3}$$

Смысл формулы (2.1) заключается в утверждении, что для некоторого эрмитового оператора $\hat{\rho}$ всегда может быть найдено такое представление (а именно, $|i\rangle$), в котором он диагонален. Как следует из (2.1)–(2.3), матрица плотности в диагональном $|i\rangle$ – представлении ρ_{ij} есть просто вероятность, что система находится в состоянии $|i\rangle$. В общем случае, определяя матрицу плотности (2.1)–(2.3), мы не указываем конкретно полный набор диагонального представления, а лишь утверждаем, что он существует. В частности, система может находиться в чистом (clear) состоянии $|i_{clear}\rangle$, что означает

$$\omega_i = \delta_{iiclear}, \quad \rho_{ij} = \delta_{ij} \cdot \delta_{iiclear} \tag{2.4}$$

Что означает (2.4) в более привычном $X-$ представлении, увидим чуть позже.

В любом другом представлении $|\phi_\alpha\rangle$ матрица плотности уже не диагональна:

$$\begin{aligned}\rho_{\alpha\beta} = \langle\phi_\alpha| \,\hat{\rho}\, |\phi_\beta\rangle = \sum_k \langle\phi_\alpha\, |k\rangle \langle k\, |\phi_\beta\rangle\, \omega_k = \\ = \sum_k \omega_k \langle\phi_\alpha\, |k\rangle \left(\langle\phi_\beta\, |k\rangle\right)^*.\end{aligned} \tag{2.5}$$

В частности, в случае чистого состояния она представляется в виде

$$\rho_{\alpha\beta} = \langle\phi_\alpha|\, i_{clear}\rangle \left(\langle\phi_\beta|\, i_{clear}\rangle\right)^*. \tag{2.6}$$

При переходе к более привычному X – представлению для матрицы плотности в общем случае получим

$$\begin{aligned}\rho(x, x^{'}) = \left\langle x^{'} \right| \hat{\rho} |\, x\rangle = \\ = \sum_i \omega_i \left\langle x^{'}\ |i\right\rangle \langle i\, |x\rangle = \sum_i \omega_i i(x^{'}) i^*(x).\end{aligned} \tag{2.7}$$

В частности, в случае чистого состояния –

$$\rho_{clear}(x^{'}, x) = i_{clear}(x^{'}) i^*_{clear}(x). \tag{2.8}$$

Среднее значение физической величины в X – представлении

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{A} \right\rangle = Sp(\hat{\rho}\hat{A}) = \int dx \,\langle x|\, \hat{A}\hat{\rho}\, |x\rangle = \\ = \int dx \int dx^{'} \langle x|\, \hat{\rho} \left| x^{'} \right\rangle \left\langle x^{'} \right| \hat{A}\, |x\rangle = \int dx \int dx^{'} \rho(x, x^{'}) \left\langle x^{'} \right| \hat{A}\, |x\rangle\, .\end{aligned} \tag{2.9}$$

В случае чистого состояния с матрицей плотности (2.8) формула (2.9) приводит к результату

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \int dx \int dx' \rho_{clear}(x, x') \left\langle x' \right| \hat{A} \left| x \right\rangle =$$
$$= \int dx \int dx' i^*_{clear}(x') \left\langle x' \right| \hat{A} \left| x \right\rangle i_{clear}(x). \tag{2.10}$$

Таким образом, в случае изолированной системы, описывающейся волновой функцией $i_{clear}(x)$ с матрицей плотности (2.8), среднее значение физической величины находится согласно (2.10).

В том случае, если матричный элемент $\left\langle x' \right| \hat{A} \left| x \right\rangle$ может быть представлен в виде

$$A(x', x) = \left\langle x' \right| \hat{A} \left| x \right\rangle = \delta(x - x')\hat{A}_x, \tag{2.11}$$

что справедливо, например, для оператора координаты или оператора гамильтона, мы приходим к привычной форме для нахождения среднего:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle = \int dx i^*_{clear}(x) \hat{A} i_{clear}(x). \tag{2.12}$$

Описание квантовой системы с помощью матрицы плотности становится замкнутым, если задан закон, по которому последняя эволюционирует во времени. Зададим следующий закон, имея конечной целью описание равновесной статистической подсистемы. Будем считать, что окружение нашей подсистемы стационарно (термостат), что означает, что вероятность ω_i не меняется во времени. Таким образом, вся зависимость от времени заключается в изменении состояний с течением времени:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_i \omega_i \left| i(t) \right\rangle \left\langle i(t) \right| \tag{2.13}$$

Эволюция состояния $|i(t)\rangle$, в свою очередь, задается оператором Гамильтона $\hat{H}$ квантовой подсистемы. Действительно, в энергетическом представлении

$$|i(t)\rangle = \sum_n C_n(t) \left| E_n \right\rangle = \sum_n e^{-i/\hbar E_n t} \left| E_n \right\rangle C_n(0) =$$
$$= \sum_n e^{-i/\hbar E_n t} \left| E_n \right\rangle \left\langle E_n \right| i(0) \rangle =$$
$$= \sum_n e^{-i/\hbar \hat{H} t} \left| E_n \right\rangle \left\langle E_n \right| i(0) \rangle = e^{-i/\hbar \hat{H} t} \left| i(0) \right\rangle. \tag{2.14}$$

Производя преобразования в (2.14), воспользовались тем, что

$$C_n(t) = e^{-i/\hbar E_n t} C_n(0), \quad e^{-i/\hbar \hat{H} t} \left| E_n \right\rangle = e^{-i/\hbar E_n t} \left| E_n \right\rangle.$$

Подставляя (2.14) в (2.13), получим

$$\hat{\rho}(t) = e^{-i/\hbar \hat{H} t} \hat{\rho}(0) e^{i/\hbar \hat{H} t}. \tag{2.15}$$

Непосредственно из (2.15) получаем уравнение эволюции матрицы плотности:

$$i\hbar\frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \tag{2.16}$$

При задании начальных условий

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\rho}_0 \tag{2.17}$$

описание квантовой системы матрицей плотности становится замкнутым и в этом смысле полностью эквивалентно описанию с помощью волновой функции, эволюционировавшей согласно уравнению Шрёдингера. Действительно, задавая начальное условие (2.17) и разрешая уравнение (2.16), находим $\hat{\rho}(t)$. Последнее позволяет найти среднее физической величины:

$$\left\langle \hat{A} \right\rangle_t = Sp(\hat{\rho}(t)\hat{A}) = Sp\left(e^{-i/\hbar \hat{H}t}\hat{\rho}(0)e^{i/\hbar \hat{H}t}\hat{A}\right). \tag{2.18}$$

Перейдём к описанию матрицей плотности квантовой подсистемы, находящейся в термодинамическом равновесии (с фиксированными термодинамическими параметрами T, V, N) с термостатом. Под термостатом, как мы ранее замечали, понимается классическая (или квазиклассическая) система с большой, по сравнению с квантовой подсистемой, энергией. Его физическая природа по этой причине игнорируется. Физически такая равновесная квантовая подсистема описывается распределением Гиббса, а именно предполагается, что матрица плотности (2.1) диагональна в энергетическом представлении, состояния и собственные значения которого удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}\left|\phi_n\right\rangle = E_n\left|\phi_n\right\rangle, \tag{2.19}$$

где $\hat{H}$ – гамильтониан квантовой подсистемы, вероятность нахождения в состоянии $|\phi_i\rangle$ зависит только от энергии этого состоянию следующим образом:

$$\omega_i = \frac{1}{\mathcal{Z}}e^{-E_i/kT} = \frac{1}{\mathcal{Z}}e^{-\beta E_i}, \tag{2.20}$$

где $\beta \equiv 1/kT$,$\mathcal{Z}$ – так называемая статсумма. В согласии с (2.1) матрица плотности статистической системы

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_n e^{-\beta E_n}\left|\phi_n\right\rangle\left\langle\phi_n\right|. \tag{2.21}$$

Учитывая (2.19), матрицу плотности можно записать в виде

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}}e^{-\beta\hat{H}}. \tag{2.22}$$

Статсумма выражается через матрицу плотности (2.22), поскольку

$$\sum_i \omega_i = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{\mathcal{Z}}Sp(e^{-\beta\hat{H}}) = 1,$$

откуда

$$\mathcal{Z} = Sp(e^{-\beta\hat{H}}) = \sum_i e^{-\beta E_i}. \tag{2.23}$$

Статсумма $\mathcal{Z}(T, V, N)$ (2.23) является однозначной функцией термодинамических параметров и содержит всю термодинамическую информацию. В частности, термодинамическим потенциалом при фиксированных (T, V, N) является свободная энергия системы F, которая находится из статсуммы (2.23) согласно соотношению

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta}\ln\mathcal{Z}. \tag{2.24}$$

Средняя энергия $\overline{E}$ находится согласно (2.3) :

$$\overline{E} \equiv Sp(\hat{\rho}\hat{H}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} Sp(\hat{H}e^{-\beta\hat{H}}). \tag{2.25}$$

Энтропия S определяется из термодинамического соотношения:

$$F = \overline{E} - T \cdot S \tag{2.26}$$

Можно найти и уравнение "эволюции"матрицы плотности по параметру β. Хотя такая "эволюция"и несколько формальна, уравнение будет играть важную роль в дальнейшем изложении. Для нахождения уравнения удобно работать с ненормированной матрицей плотности

$$\hat{\rho}_v = e^{-\beta\hat{H}}, \tag{2.27}$$

не забывая, что в конце надо перейти к нормированному оператору

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Sp(\hat{\rho}_v)} \cdot \hat{\rho}_v.$$

Поскольку энергетическое представление для матрицы плотности диагонально, имеем в этом представлении

$$\rho_{vij} = \delta_{ij} e^{-\beta E_i}. \tag{2.28}$$

Не составляет большого труда проверить, что (2.28) автоматически является решением следующей задачи Коши:

$$\begin{cases} -\frac{\partial\rho_{ij}}{\partial\beta} = E_i \cdot \rho_{ij}(\beta) \\ \rho_{ij}(0) = \delta_{ij} \end{cases}. \tag{2.29}$$

В операторной форме задача Коши имеет вид

$$\begin{cases} -\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial\beta} = \hat{H}\hat{\rho}(\beta) \\ \rho(0) = I \end{cases}, \tag{2.30}$$

наконец, в более привычном в квантовой механике X – представлении :

$$\begin{cases} -\frac{\partial\rho(x, x'; \beta)}{\partial\beta} = \hat{H}_x \rho_v(x, x'; \beta) \\ \rho(x, x'; 0) = \delta(x - x') \end{cases} \tag{2.31}$$

2.2 Вычисление матрицы плотности и статсуммы свободной частицы и квантового осциллятора

Разбираемые в этом разделе простейшие задачи имеют лишь методический интерес. Физически интересными являются системы свободных частиц (идеальный газ) и континуум осцилляторов (чернотельное фотонное излучение, фононный газ в твердом теле, ...). Однако, если мы имеем результат для одной частицы и одного осциллятора, то его расширение на случай как угодно большого числа частиц и осцилляторов очевидно. В случае свободной частицы с одной степенью свободы задача Коши (2.31) в X – представлении имеет вид

$$\begin{cases} \frac{\partial\rho(x,x';\beta)}{\partial\beta} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,x';\beta) \\ \rho(x,x';0) = \delta(x-x') \end{cases} . \tag{2.32}$$

Это уравнение – типа уравнения диффузии, и его стандартное решение при данных начальных условиях имеет вид

$$\rho(x,x';\beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}(x-\xi)^2}\delta(x-\xi)d\xi = $$
$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}(x-x')^2}. \tag{2.33}$$

Отсюда, при условии, что длина одномерной системы равна L,

$$e^{-\beta F} = \mathcal{Z} = \int\limits_L \rho(x,x;\beta)dx = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}}\cdot L. \tag{2.34}$$

Обобщение на случай 3-мерной системы с объёмом V очевидно:

$$\rho(\vec{x},\vec{x}';\beta) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}\left|\vec{x}-\vec{x}'\right|^2} \tag{2.35}$$

$$e^{-\beta F} = \mathcal{Z} = V\cdot\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{2.36}$$

Столь же очевидным является обобщение формулы (2.36) на случай N частиц:

$$\mathcal{Z}(T,V,N) = V^N\cdot\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}, \tag{2.37}$$

откуда можно получить всю термодинамику идеального газа. Более сложной является задача о квантовом осцилляторе. Подставляя в задачу Коши (2.31) гамильтониан осциллятора

$$\hat{H}_x = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2, \tag{2.38}$$

получим неоднородное уравнение диффузии вида

$$\begin{cases} \frac{\partial\rho}{\partial\beta} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} - \frac{m\omega^2}{2}x^2\rho \\ \rho(x, x^{'}; 0) = \delta(x - x^{'}). \end{cases} \tag{2.39}$$

К счастью, задача (2.39) имеет точное решение. Метод получения решения подробно изложен Фейнманом [2]. Мы выпишем лишь результат:

$$\rho(x, x^{'}; \beta) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \cdot sh(\hbar\omega/kT)}\right)^{1/2} \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar \cdot sh(\hbar\omega/kT)}\left[(x^2 + x^{'2})ch(\hbar\omega/kT) - 2xx^{'}\right]\right\}. \tag{2.40}$$

Воспользовавшись формулами:

$$sh(2f) = 2sh(f)\cdot ch(f), \quad ch(2f) = ch^2 f + sh^2 f, \quad ch^2 f - sh^2 f = 1,$$

получим

$$\rho(x, x; \beta) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar sh(\hbar\omega\beta)}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{m\omega}{\hbar}th(\hbar\omega\beta/2)x^2}, \tag{2.41}$$

откуда следует выражение для статсуммы:

$$\mathcal{Z} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\rho(x, x; \beta)dx = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar sh(\hbar\omega\beta)}\right)^{1/2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dx e^{-\frac{m\omega}{\hbar}th(\hbar\omega\beta/2)x^2} =$$
$$= \frac{1}{2sh(\frac{\hbar\omega\beta}{2})} = \frac{e^{-\hbar\omega\beta/2}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}}. \tag{2.42}$$

Свободная энергия осциллятора, согласно (2.24),

$$F = -kT\ln\mathcal{Z} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT\ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right). \tag{2.43}$$

Среднюю по ансамблю энергию $\overline{E}$ в термодинамике называют также внутренней энергией и обозначают буквой U. Вычислим эту величину для осциллятора исходя непосредственно из её определения:

$$U \equiv \overline{E} = \frac{1}{\mathcal{Z}}Sp(\hat{\rho}\hat{H}) = \frac{1}{\mathcal{Z}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\hat{H}_x\rho(x, x; \beta)dx.$$

Вычисляя по частям интеграл гауссовского типа, приходим к выражению

$$U \equiv \frac{\hbar\omega}{2}cth(\frac{\hbar\omega\beta}{2}) = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}\right). \tag{2.44}$$

По аналогии с квантовомеханическим осциллятором, уровни энергии которого

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

формулу (2.44) можно записать в виде

$$U = \hbar\omega \left(\overline{n} + \frac{1}{2} \right). \tag{2.45}$$

Входящую в (2.45) величину $\overline{n}$ называют средним значением числа заполнения статистического осциллятора. Для неё непосредственно из (2.44) получаем формулу Бозе-Эйнштейна:

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}. \tag{2.46}$$

Как нами отмечалось ранее, моделью реальных физических систем является не сам по себе осциллятор, а набор (вообще говоря, бесконечного числа) свободных или связанных осцилляторов. В случае статистической системы, состоящей из бесконечного числа свободных осцилляторов, полученные нами для одного осциллятора результаты обобщаются очевидным образом. Действительно, пусть имеется бесконечный набор свободных осцилляторов со спектром частот ω_i. Тогда, в силу аддитивности свободной энергии F и внутренней энергии U системы и отсутствия в этих выражениях членов, описывающих взаимодействие осцилляторов, вместо (2.44) – (2.46) будем иметь

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} F_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega_i}{2} + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}} \right) \right], \tag{2.47}$$

$$U = \sum_{i=1}^{\infty} U_i = \sum_{i=1}^{\infty} \hbar\omega_i (\overline{n}_i + \frac{1}{2}), \tag{2.48}$$

где для набора средних чисел заполнения

$$\overline{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}. \tag{2.49}$$

2.3 Представление статистической матрицы плотности и статсуммы интегралом по траекториям. Формула Фейнмана-Каца

Сравнение точных результатов полученных нами в Гл.1 для амплитуды перехода $\left\langle q'', T \middle| q', 0 \right\rangle$ в задачах о свободной частице (формула (1.35)) и квантовом осцилляторе (формула (1.52)) с точными результатами вычисления статистической матрицы плотности $\rho(x', x''; \beta)$ в тех же задачах квантовой статистической механики (формулы (2.33) и (2.40) соответственно) приводит к очень интересному выводу. Амплитуда перехода и матрица плотности этих задач совпадают при формальной замене $iT \longleftrightarrow \beta\hbar$.

Таким образом, правила вычисления матрицы плотности через континуальный интеграл для этих задач получается из правил вычисления амплитуды перехода при аналитическом продолжении по времени t на мнимую отрицательную полуось.

$$t \to \tau = it, \qquad 0 \leqslant \tau \leqslant \beta\hbar.$$

Насколько общим является полученный нами рецепт для вычисления матрицы плотности? Оказывается, что, действительно, этот рецепт остается справедливым, по крайней мере, для квантовых систем, имеющих оператор Гамильтона с "неперепутанными"обобщёнными импульсами и координатами, иными словами, в тех случаях, когда гамильтониан взаимодействия не зависит от производных по времени.

Простой пример такой системы был нами рассмотрен в Гл.1:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}).$$

Доказательство этого утверждения имеется, например, в монографии [5], где вводятся температурные функции Грина, строящиеся из оператора матрицы плотности, и показывается,что эти функции Грина могут быть получены из функционального интеграла, построенного по указанному нами рецепту. Более физическим (правда, и менее строгим) методом этот же рецепт для вычисления матрицы плотности был впервые получен в оригинальных работах Фейнмана и Каца и изложен в книге Фейнмана [2]. Фейнман исходит из уравнения эволюции матрицы плотности (2.27) по "евклидовому"времени $0 \leqslant \tau \leqslant \beta\hbar$ и строит итерационную процедуру, подобную процедуре получения нами в Гл.1 выражения для амплитуды перехода сначала в гамильтоновой, а затем в фейнмановской форме. Таким образом, статистическая матрица плотности есть континуальный интеграл следующего вида:

$$\rho(q^{''}, q^{'}; \beta) = \lim_{N\to\infty, \Delta\tau\to 0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar\Delta\tau}\right)^{N/2} \times$$
$$\times \int\limits_{-\infty}^{+\infty} ... \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{N-1} dq_i \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\sum_i \left[\frac{m}{2}\left(\frac{q_{i+1}-q_i}{\Delta\tau}\right)^2 + V(q_i)\right]\Delta\tau\right\}, \tag{2.50}$$

что соответствует формальной записи:

$$\rho(q^{''}, q^{'}; \beta) = \mathcal{N}\int Dq(\tau)\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\hbar\beta} d\tau \left[\frac{m}{2}\left(\frac{dq}{d\tau}\right)^2 + V(q)\right]\right\}. \tag{2.51}$$

Формула (2.51) называется формулой Фейнмана-Каца. Нетрудно понять, исходя из выражения (2.51) для матрицы плотности, что представление для статсуммы через континуальный интеграл имеет вид

$$\mathcal{Z} = Sp(\rho(q,q;\beta)) = \mathcal{N}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int\limits_{q(0)=q(\beta\hbar)=q_1} Dq(\tau)\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\hbar\beta} d\tau\left[\frac{m}{2}\left(\frac{dq}{d\tau}\right)^2 + V(q)\right]\right\}\equiv$$
$$\equiv\mathcal{N}\int Dq(\tau)\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\hbar\beta} d\tau\left[\frac{m}{2}\left(\frac{dq}{d\tau}\right)^2 + V(q)\right]\right\}. \qquad (2.52)$$

Последовательность интегрирований такова. Сначала фиксируется некоторая обобщённая координата q_1 и вычисляется интеграл по всем замкнутым траекториям $q(0) = q(\beta\hbar) = q_1$, результат интегрируется затем по всему интервалу изменения обобщённой координаты q_1. Заметим, что мера интегрирования в КИ (2.51)-(2.52), в отличие от квантовой механики, определяется математически корректно и называется винеровской мерой. Последнее тесно связано с очевидной сходимостью интеграла (2.50). Поскольку, в отличие от квантовой механики, где каждая траектория входит в КИ с весом e^{iS}, в квантовой статистике вес траектории определяется фактором e^{-S}, где механическое действие S в "евклидовом"времени τ положительно определено, метод стационарной фазы в квантовой механике заменяется методом перевала приближенного вычисления матрицы плотности в квантовой статистике. Действительно, доминирующий вклад в КИ $e^{-S_{cl}}$ дает классическое действие S_{cl}, имеющее минимум на классической траектории $q_{cl}(\tau)$, и для приближенного вычисления матрицы плотности (2.51) или статсуммы (2.52) достаточно учесть лишь малые отклонения от классической траектории ("дрожание"системы вокруг $q_{cl}(\tau)$).

Будем вычислять статсумму (2.52) методом перевала. Из требования $\delta S[q_{cl}(\tau)] = 0$ получаем уравнение Эйлера-Лагранжа для нахождения классической траектории:

$$\frac{d^2q}{d\tau^2} - \frac{dV}{dq} = 0, \quad q(0) = q(\beta\hbar) = q_1. \qquad (2.53)$$

Произведем функциональную замену переменных в (2.52) :

$$q(\tau) = q_{cl}(\tau) + y(\tau) \qquad y(0) = y(\beta\hbar) = 0, \qquad (2.54)$$
$$Dq(\tau) = dy(\tau). \qquad (2.55)$$

Раскладывая потенциал $V(q)$ в функциональный ряд Тейлора

$$V(q) \simeq V(q_{cl}) + V^{'}(q_{cl})y + \frac{1}{2}V^{''}(q_{cl})y^2 + ... \qquad (2.56)$$

(здесь мы пренебрегли членами $O(y^3)$), получим для статсуммы

$$\mathcal{Z} \simeq \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} S_{cl}[q_{cl}(\tau)]\right\} \times$$

$$\times \int\limits_{y(0)=y(\beta\hbar)=0} Dy(\tau) \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar}\left[\dot{y}^2 + \frac{V''(q_{cl})}{m} y^2\right] d\tau\right\}, \tag{2.57}$$

$$q_{cl}(0) = q_{cl}(\beta\hbar) = q_1, \quad y(0) = y(\beta\hbar) = 0. \tag{2.58}$$

Формула (2.57) есть функциональный аналог метода перевала приближенного вычисления интегралла

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-f(x)/\varepsilon}, \varepsilon \to 0,$$

если в последнем ограничится лишь поправкой к экстремальному вкладу $\exp(-f(x_0)/\varepsilon)$, где x_0 – точка минимума $f(x)$ (в предположении, что минимум единственный). Роль такой первой поправки играет в (2.57) внутренний КИ. Для квантового статистического осциллятора приближенная формула (2.57) становится точной, поскольку

$$V(q) = \frac{m\omega^2}{2} q^2, \quad V''(q) = m\omega^2, \quad V^{(n)} = 0, \quad n \geqslant 3.$$

Решение уравнения (2.53) в этом случае приводит к результату :

$$q_{cl}(\tau) = \frac{q_1}{sh(\hbar\omega\beta)}\left[(1 - e^{-\hbar\omega\beta})e^{\omega\tau} + (e^{\hbar\omega\beta} - 1)e^{-\omega\tau}\right], \tag{2.59}$$

что даёт для классического действия

$$S_{cl}[q_{cl}(\tau)] = m\omega \cdot th\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right) \cdot q_1^2. \tag{2.60}$$

Вычислим внутренний КИ в (2.57):

$$\mathcal{F}(\beta\hbar; \omega) \equiv \int\limits_{y(0)=y(\beta\hbar)=0} Dy(\tau) \cdot \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar}\left(\dot{y}^2 + \omega^2 y^2\right) d\tau\right\}. \tag{2.61}$$

В силу граничных условий, для траектории $y(\tau)$ имеем разложение в ряд Фурье по синусам:

$$y(\tau) = \sqrt{\frac{2}{\beta\hbar}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \sin\left(\frac{\pi n}{\beta\hbar}\tau\right), \tag{2.62}$$

откуда

$$\int\limits_0^{\beta\hbar} \dot{y}^2 d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n^2 a_n^2, \quad \int\limits_0^{\beta\hbar} y^2 d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2,$$

$$Dy(\tau) = J(\beta) \prod_{n=1}^{\infty} da_n,$$

где $J(\beta)$ – якобиан преобразования (2.62), явный вид которого нам в дальнейшем не понадобится. Подставляя полученные выражения в (2.62) и вводя $\omega_n = \pi n/\beta\hbar$, получим

$$\mathcal{F}(\beta\hbar;\omega) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} ... \int\limits_{-\infty}^{+\infty} J(\beta) \prod_n da_n \cdot \exp\left\{-\frac{m}{2\hbar}\sum_n (\omega_n^2 + \omega^2) a_n^2\right\} =$$

$$= J(\beta) \prod_{n=1}^{\infty} \left[\frac{m}{2\pi\hbar}(\omega_n^2 + \omega^2)\right]^{-1/2} = B(\beta) \prod_{n=1}^{\infty} \left[1 + \left(\frac{\hbar\omega\beta}{\pi n}\right)^2\right]^{-1/2} =$$

$$= B(\beta) \left(\frac{\hbar\omega\beta}{sh(\hbar\omega\beta)}\right),^{1/2} \tag{2.63}$$

где мы воспользовались формулой

$$\prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\right) = \frac{sh(\pi\alpha)}{\pi\alpha}.$$

Подставляя (2.60) и (2.63) в (2.57), получим

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \left(\frac{\hbar\omega\beta}{sh(\hbar\omega\beta)}\right)^{1/2} \cdot B(\beta) \cdot \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} th\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right) q^2\right\}, \tag{2.64}$$

причём стоящая под интегралом величина есть матрица плотности при совпадающих аргументах $\rho(q_1, q_1; \beta)$. Учитывая, что

$$\rho(q_1, q_1; \beta)|_{\omega\to 0} = \rho^{(free)}(q_1, q_1; \beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}},$$

находим отсюда коэффициентную функцию:

$$B(\beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}. \tag{2.65}$$

Подставляя (2.65) в (2.64), получим окончательное выражение для статсуммы осциллятора:

$$\mathcal{Z} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar sh(\hbar\omega\beta)}\right)^{1/2} \cdot \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} th\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right) q_1^2\right\} =$$

$$= \frac{1}{2 \cdot sh(\hbar\omega\beta/2)}.$$

Как и следовало ожидать, оно в точности равно выражению (2.42), полученному непосредственно из уравнения эволюции матрицы плотности.

2.4 Квазиклассическое приближение квантовой статистической механики. Вычисление первой квантовой поправки

Классический предел получается из формулы Фейнмана-Каца (2.51) при условии, что характерная величина $\beta\hbar$ очень мала (что означает что температура T велика, скажем комнатная). При этом в $\rho(q_1, q_1; \beta)$ доминирующий вклад вносят траектории, находящиеся в малой окрестности точки q_1, поскольку мало то "время"$\beta\hbar$, за которое система должна вернуться назад, в точку q_1.

Таким образом, грубое приближение даёт просто

$$q(\tau) \simeq q_1,$$

что, в свою очередь, означает

$$V(q(\tau)) \simeq V(q_1).$$

Тогда

$$\rho(q_1, q_1; \beta) \approx e^{-\beta V(q_1)} \int\limits_{q(0)=q(\beta\hbar)=q_1} Dq(\tau) \exp\left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int\limits_0^{\beta\hbar} \dot{q}^2(\tau) d\tau \right\} \approx$$
$$\approx \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \cdot e^{-\beta V(q_1)},$$

откуда

$$\mathcal{Z} \approx \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 e^{-\beta V(q_1)}. \tag{2.66}$$

Таким образом, выбранное нами грубое приближение есть классическое приближение, поскольку (2.66) представляет статсумму классического распределения одномерной частицы во внешнем поле $V(q)$ (распределение Больцмана).

Оценим условие, при котором справедливо классическое приближение. Допустим, что за характерное "время"$\beta\hbar$ потенциал $V(q)$, вследствие малости $\beta\hbar$, на траектории от q_1 до q_2 практически не меняется. Тогда для (2.51) получим

$$\rho(q_1, q_1; \beta) \approx e^{-\beta V(q_1)} \int\limits_{q(0)=q_1, q(\beta\hbar)=q_2} Dq(\tau) \exp\left\{ -\frac{m}{2\hbar} \int\limits_0^{\hbar\beta} \dot{y}^2(\tau) d\tau \right\} \approx$$
$$\approx \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \cdot e^{-\beta V(q_1)} \cdot e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta}(q_2-q_1)^2}, \tag{2.67}$$

откуда следует, что вклад в КИ от траекторий, различающихся на $\Delta q > (\hbar^2/mkT)^{1/2}$, экспоненциально мал. Таким образом, характерные расстояния, на которых траектории дают доминирующий вклад в матрицу плотности, есть

$$\Delta q \sim \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}. \tag{2.68}$$

Тогда из (2.67) следует критерий классического приближения. Оно справедливо в том случае, если на характерных расстояниях (2.68) потенциал $V(q)$ практически не меняется. При комнатных температурах это действительно так, поскольку, например, для атома гелия из (2.68) получим $\Delta q_{He} \sim 0,1\mathring{A}$, для электронного газа – $\Delta q_e \sim 1\mathring{A}$.

Будем вычислять статсумму (2.52) в квазиклассическом приближении (иными словами, вычислим поправку $O(\hbar)$ к классическому выражению (2.66)). Особенно удобен для этого метод, предложенный Фейнманом. Он состоит в разложении в окрестности "средней точки"траектории $\overline{q}$, определяемой следующим образом:

$$\overline{q} \equiv \frac{1}{\beta\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar} q(\tau)d\tau, \tag{2.69}$$
$$q(0) = q(\beta\hbar) = q_1.$$

Вычисление статсуммы будем производить в следующем порядке:

1) фиксируем произвольное значение $\overline{q}$;

2) при заданных условиях на концах траектории $q(0) = q(\beta\hbar) = q_1$ суммируем лишь по тем траекториям, для которых "средняя точка"равна $\overline{q}$;

3) перебираем всевозможные q_1 и суммируем по ним;

4) в получившемся выражении перебираем всевозможные $\overline{q}$ и суммируем по ним.

Таким образом, выражение (2.52) для статсуммы перепишем в виде

$$\mathcal{Z} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\overline{q} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int Dq(\tau)\cdot \exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\hbar\beta}\left[\frac{m}{2}\dot{q}^2 + V(q)\right]d\tau\right\} \tag{2.70}$$
$$q(0) = q(\beta\hbar) = q_1, \quad \frac{1}{\beta\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar} q(\tau)d\tau = \overline{q}.$$

Квазиклассическое приближение (2.70) означает достаточно медленное изменение потенциала при отклонении от "средней точки"траектории:

$$\int\limits_0^{\beta\hbar} V(q)d\tau \simeq \beta\hbar V(\overline{q}) + \int\limits_0^{\beta\hbar} V'(\overline{q})(q-\overline{q})d\tau + \frac{1}{2}\int\limits_0^{\beta\hbar} V''(q-\overline{q})^2 d\tau + ... \tag{2.71}$$

В (2.71) мы выписали число членов ряда, достаточное, как увидим ниже, для вычисления поправки $O(\hbar^2)$. Перейдём при этом в КИ (2.70) к новой переменной:

$$y(\tau) \equiv q(\tau) - \overline{q}. \tag{2.72}$$

Учитывая, что

$$Dq(\tau) = Dy(\tau)$$
$$\int\limits_0^{\beta\hbar} (q - \overline{q}) d\tau = \int\limits_0^{\beta\hbar} y(\tau) d\tau = 0,$$

получим, подставляя (2.71) в (2.70), выражение для статсуммы в квазиклассическом приближении:

$$\mathcal{Z} \approx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\overline{q} e^{-\beta V(\overline{q})} \cdot \mathcal{F}(\beta, \overline{q}), \tag{2.73}$$

$$\mathcal{F}(\beta, \overline{q}) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int Dy(\tau) \cdot \exp\left\{ -\frac{1}{\hbar} \int\limits_0^{\beta\hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{y}^2 + \frac{1}{2} V''(0) y^2 \right] d\tau \right\}, \tag{2.74}$$
$$y(0) = y(\beta\hbar) = q_1 - \overline{q},$$

где КИ (2.74) вычисляется при дополнительном условии на траекторию:

$$\int\limits_0^{\beta\hbar} y(\tau) d\tau = 0. \tag{2.75}$$

Таким образом, в квазикласическом приближении первая квантовая поправка содержится в КИ (2.74), который вычисляется при дополнительном условии (2.75). В целом эта ситуация напоминает изопериметрическую задачу вариационного исчисления. Автоматически учесть в мере $Dy(\tau)$ лишь траектории, удовлетворяющие условию (2.75), можно с помощью введения в последнюю δ-функции, то есть замены:

$$Dy(\tau) \to \delta \left(\int\limits_0^{\beta\hbar} y(\tau) d\tau \right) Dy(\tau), \tag{2.76}$$
$$y(0) = y(\beta\hbar) = q_1 - \overline{q}.$$

Этот прием используется особенно часто в квантовой теории, когда рассматриваются квантовые системы с наложенными на них связями. В частности, в квантовой теории калибровочных полей указанным приёмом при интегрировании по калибровочному полю учитывается калибровочное условие (так называемый анзац Фадеева-Попова). При замене (2.76) в КИ (2.75) воспользуемся экспоненциальным представлением δ-функции:

$$\delta\left(\int\limits_0^{\beta\hbar} y(\tau)d\tau\right) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk}{2\pi}\exp\left\{\frac{ik}{\beta\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar} y(\tau)d\tau\right\},$$

где множитель $1/\beta\hbar$ введен для того, чтобы сделать показатель экспоненты безразмерной величиной. Таким образом, получаем окончательное выражение для КИ (2.74):

$$\mathcal{F}(\beta,\overline{q}) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dq_1\int Dy(\tau)\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{q}^2 - \frac{ik}{\beta}y + \frac{1}{2}V''(0)y^2\right]d\tau\right\}. \qquad (2.77)$$

Переходя к новой переменной

$$\xi(\tau) = y - \frac{ik}{\beta V''(0)}, \quad D\xi(\tau) = Dy(\tau), \quad \dot{\xi} = \dot{y} \quad ,$$

получим

$$\mathcal{F}(\overline{q},\beta) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk}{2\pi}e^{-\frac{ik}{2V''(0)\beta}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dx\int D\xi(\tau)\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{\xi}^2 + \frac{1}{2}V''(0)\xi^2\right]d\tau\right\}, \qquad (2.78)$$

где $x = q_1 - \overline{q}$. Внутренний КИ в (2.78) есть выражение для матрицы плотности осциллятора при совпадающих аргументах (см. формулу Фейнмана–Каца (2.51)), и для него мы воспользуемся полученным ранее результатом (2.64)–(2.65):

$$\rho(X,X;\beta) \equiv \int D\xi(\tau)\exp\left\{-\frac{1}{\hbar}\int\limits_0^{\beta\hbar}\left[\frac{m}{2}\dot{\xi}^2 + \frac{1}{2}\omega^2\xi^2\right]d\tau\right\} =$$
$$= \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\cdot sh(\hbar\omega\beta)}}\cdot\exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar}th\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)X^2\right\}.$$

Подставляя этот результат в (2.78) и вычисляя обычные гауссовы интегралы по k и x , получим

$$\mathcal{F}(\overline{q},\beta) = \sqrt{\frac{m\omega^2\beta}{2\pi}}\cdot\frac{1}{2sh(\hbar\omega\beta/2)}, \qquad (2.79)$$

$$\omega^2 \equiv V''(\overline{q})/m. \tag{2.80}$$

В квазиклассическом приближении $\hbar\omega\beta \ll 1$. Разлагая (2.79) в ряд по этому малому параметру до $O[(\hbar\omega\beta)^2]$, получим

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(\overline{q},\beta) \approx \sqrt{\frac{m\omega^2\beta}{2\pi}} \cdot \left[\hbar\omega\beta\left(1+\frac{1}{24}(\hbar\omega\beta)^2\right)\right]^{-1} \approx \\ \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}\left(1-\frac{1}{24}(\hbar\omega\beta)^2\right) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \cdot \exp\left\{-\frac{\hbar^2\omega^2\beta^2}{24}\right\}.\end{aligned} \tag{2.81}$$

Подставляя (2.81) в (2.73), получаем выражение для статсуммы с учетом первой квантовой поправки, то есть в квазиклассическом приближении:

$$\mathcal{Z} \simeq \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\overline{q} \exp\left\{-\beta\left[V(\overline{q}) + \frac{\hbar^2\beta}{24m}V''(\overline{q})\right]\right\}. \tag{2.82}$$

2.5 Контрольные задания

1) Вычислить амплитуду "просачивания"частицы через потенциальный барьер $V(x) = V_0 \quad (0 \leqslant x \leqslant a)$ при энергии частицы $E < V_0$.

2) Найти амплитуду перехода частицы с зарядом e, массой m в постоянном однородном магнитном поле B, направленном по оси Z.

3) Найти амплитуду перехода гармонического осциллятора при его возмущении внешней силой $f(t)$. Функция Лагранжа осциллятора при возмущении:

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{m}{2}\omega^2 x^2 + f(t) \cdot x$$

4) Решить уравнение эволюции осциллятора по параметру β (2.39) и получить матрицу плотности (2.40) и статсумму (2.42) осциллятора.

5) Показать, что средняя энергия осциллятора при его термодинамическом равновесии с термостатом в два раза больше его средних кинетической и потенциальной энергий.

Литература

1. Фейнман, Р. Квантовая механика и интегралы по траекториям / Р. Фейнман, А. Хиббс. — М. : ИО НФМИ, 1998. — 380 с.
2. Фейнман, Р. Статистическая механика / Р. Фейнман. — М. : Платон, 2000. — 408 с.
3. Берёзин, Ф. А. Метод вторичного квантования / Ф. А. Берёзин. — М. : Наука, 1986. — 318 с.
4. Ициксон, К. Квантовая теория поля в 2 т. / К. Ициксон, Ж.-Б. Зюбер. — М. : Мир, 1984. — 448 с.
5. Васильев, А. Н. Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике / А. Н. Васильев. — Л. : ЛГУ, 1976. — 295 с.

Учебное издание

Гвоздев Александр Александрович
Сабитов Александр Андреевич

Континуальный интеграл в квантовой механике и квантовой статистической физике

Учебно-методическое пособие

Редактор, корректор Л. Н. Селиванова
Компьютерная верстка А. А. Гвоздев, А. А. Сабитов

Подписано в печать 26.02.2018. Формат $60 \times 84/16$.
Усл. печ. л. 2,3. Уч.-изд. л. 2,0.
Тираж 2 экз.

Оригинал макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
150003 Ярославль, ул. Советская, 14.