

И. ХАЛАТНИКОВ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 8 X 1952)

В недавно опубликованной работе ⁽¹⁾ Р. Фейнман предложил оригинальный прием, позволяющий производить вычисления с экспоненциальными выражениями, содержащими некоммутирующие операторы. Существо предложенного метода состоит в следующем.

Пусть имеется экспоненциальное выражение вида

$$e^{A+B}, \quad (1)$$

где A и B — некоммутирующие операторы (естественно, что выражение (1) не равно $e^A \cdot e^B$ или $e^B \cdot e^A$). Согласно (1) заменяем операторы A и B (1), соответственно, интегралами

$$\int_0^1 A_s ds \quad \text{и} \quad \int_0^1 B_s ds. \quad (2)$$

Порядковый индекс s у операторов A и B определяет относительный порядок этих операторов. Произведение $A_s B_{s'}$ равно $A \cdot B$ или $B \cdot A$ в зависимости от того, $s > s'$ или $s' > s$. После указанной замены выражение (1) приобретает вид

$$e^{\int_0^1 A_s ds + \int_0^1 B_{s'} ds'}. \quad (3)$$

С полученным таким выражением можно обращаться по правилам обычной алгебры, считая интегралы в экспоненте за числа (выражение (3) можно разлагать в ряд по каждому из слагаемых в (3) и т. д.). Этот метод мы применяем к вычислению статистической суммы для системы, характеризуемой гамильтонианом

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}); \quad (4)$$

здесь $\mathbf{p} = i\hbar\nabla$ — оператор импульса; m — масса; $U(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия — функция координаты \mathbf{r} .

Нахождение статистической суммы Z сводится, как известно, к вычислению большого $\text{Sp} e^{-\beta H}$

$$Z = \text{Sp} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (5)$$

(T — температура). Величина указанного $\text{Sp} e^{-\beta H}$ не зависит от выбора полной системы ортонормированных функций. Произведем вычисления при помощи плоских волн. Тогда статистическая сумма принимает вид

$$Z = \iiint e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}/\hbar} \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6)$$

Воспользуемся далее теоремой смещения (2); имеем

$$Z = \iiint e^{-\beta H(\mathbf{p}+\mathbf{q}, \mathbf{r})} \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (7)$$

Функция $H(\mathbf{p} + \mathbf{q}, \mathbf{r}) = \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{q})^2}{2m} + U(\mathbf{r})$, согласно (4), содержит некоммутирующие слагаемые U , \mathbf{p} и \mathbf{p}^2 . Следуя (1), введем порядковый индекс у всех некоммутирующих величин и перепишем (7) в форме

$$Z = \iiint \exp \left[-\beta \left(\frac{\int_0^1 \mathbf{p}_s^2 ds + 2\mathbf{q} \int_0^1 \mathbf{p} ds + \mathbf{q}^2}{2m} + \int_0^1 U_s ds \right) \right] \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (8)$$

После того как выражение для Z переписано в такой форме, имеется возможность произвести интегрирование по фазовому объему \mathbf{q} . В результате такого интегрирования получаем

$$Z = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \int d\mathbf{r} \exp \left[-\beta \left(\frac{\int_0^1 \mathbf{p}_s^2 ds - \left(\int_0^1 \mathbf{p}_s ds\right)^2}{2m} + \int_0^1 U_s ds \right) \right]. \quad (9)$$

Полученный результат является символической записью окончательного выражения для статистической суммы Z . Символический характер этого выражения проявляется в том, что в нем не раскрыт в явной форме результат действия операторов дифференцирования \mathbf{p}^2 и \mathbf{p} на функцию U . Необходимо произвести так называемое «распутывание» операторов (1), т. е. раскрытие в явном виде результата действия операторов друг на друга. Указанное распутывание для (9) не удастся произвести в общем виде, однако оно легко производится для каждого из членов в разложении Z по степеням \hbar .

Представим статистическую сумму в виде ряда по степеням \hbar

$$Z = Z_0 + \hbar^2 Z_2 + \hbar^4 Z_4 + \hbar^6 Z_6 + \dots \quad (10)$$

и вычислим две первые квантовые добавки Z_2 и Z_4 . Согласно (9) имеем:

$$Z_2 = -\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{\beta}{2m\hbar^2} \int \left[\int_0^1 \mathbf{p}_s^2 ds - \left(\int_0^1 \mathbf{p}_s ds\right)^2 \right] e^{-\beta \int_0^1 U_s ds} d\mathbf{r}, \quad (11)$$

$$Z_4 = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{\beta}{8m^2\hbar^4} \int \left[\int_0^1 \mathbf{p}_s^2 ds - \left(\int_0^1 \mathbf{p}_s ds\right)^2 \right]^2 e^{-\beta \int_0^1 U_s ds} d\mathbf{r}. \quad (12)$$

Распутывание Z_2 . Произведем распутывание в каждом из слагаемых, содержащихся под интегралом в Z_2 . Для первого из слагаемых имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \int_0^1 p_{is}^2 ds e^{-\beta \int_0^1 U_s ds} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^1 e^{-\beta(1-s)U} p_i^2 e^{-\beta U s} ds = \\ &= \int_0^1 (s\beta U_{ii} - s^2\beta^2 U_i^2) e^{-\beta U} ds = \left(\frac{1}{2} \beta U_{ii} - \frac{1}{2} \beta^2 U_i^2\right) e^{-\beta U}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь и в дальнейшем мы условимся производные от функции U по i -координате обозначать индексом i , например $p_i^2 U = -\hbar^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} = -\hbar^2 U_{ii}$. По дважды встречающимся индексам необходимо суммировать.

Для второго слагаемого имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \int_0^1 p_{s_3} ds_3 \int_0^1 p_{s_2} ds_2 e^{-\beta \int_0^1 U_{s_1} ds_1} &= \frac{2}{\hbar^2} \int_0^1 ds_3 \int_0^{s_3} ds_2 e^{-\beta(1-s_3)U} p_i e^{-\beta(s_3-s_2)U} p_i e^{-\beta s_2 U} = \\ &= \left(\frac{1}{3} \beta U_{ii} - \frac{1}{4} \beta^2 U_i^2 \right) e^{-\beta U}. \end{aligned} \quad (14)$$

Учитывая (13) и (14) для Z_2 , получим

$$Z_2 = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta}{2m} \int dr \left\{ \frac{1}{12} \beta^2 U_i^2 - \frac{1}{6} \beta U_{ii} \right\} e^{-\beta U}. \quad (15)$$

Простым интегрированием по частям можно легко убедиться в справедливости соотношения

$$\int U_{ii} e^{-\beta U} dr = \beta \int U_i^2 e^{-\beta U} dr. \quad (16)$$

При помощи этого соотношения выражение для Z_2 приобретает вид

$$Z_2 = - \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta}{24m} \int (\beta U_i)^2 e^{-\beta U} dr. \quad (17)$$

Распутывание Z_4 . Аналогично предыдущему, произведем распутывание в каждом из слагаемых, содержащихся в интеграле Z_4 . Имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^4} \int_0^1 p_{s_1}^2 ds_1 \int_0^1 p_{ks_2}^2 ds_2 e^{-\beta \int_0^1 U_{s_3} ds_3} &= \frac{2}{\hbar^4} \int_0^1 ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 e^{-\beta(1-s_1)U} p_i^2 e^{-\beta(s_1-s_2)U} p_k^2 e^{-\beta s_2 U} = \\ &= \left\{ \frac{1}{9} (\beta U_i)^2 (\beta U_k)^2 - \frac{1}{3} (\beta U_{ii}) (\beta U_k)^2 - \frac{8}{15} (\beta U_{ik}) (\beta U_i) (\beta U_k) + \right. \\ &+ \left. \frac{5}{6} (\beta U_{ikk}) (\beta U_i) + \frac{1}{4} (\beta U_{ii}) (\beta U_{kk}) + \frac{1}{3} (\beta U_{ik}) (\beta U_{ik}) - \frac{1}{3} \beta U_{iikk} \right\} e^{-\beta U}. \end{aligned} \quad (18)$$

Далее:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^4} \int_0^1 p_{is}^2 ds \int_0^1 p_{ks} ds \int_0^1 p_{ks} ds e^{-\beta \int_0^1 U_s ds} &= \\ &= \frac{2}{\hbar^4} \int_0^1 ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \int_0^{s_2} ds_3 \left\{ e^{-\beta(1-s_1)U} p_i^2 e^{-\beta(s_1-s_2)U} p_k e^{-\beta(s_2-s_3)U} p_k e^{-\beta s_3 U} + \right. \\ &+ e^{-\beta(1-s_1)U} p_k e^{-\beta(s_1-s_2)U} p_i^2 e^{-\beta(s_2-s_3)U} p_k e^{-\beta s_3 U} + \\ &+ \left. e^{-\beta(1-s_1)U} p_k e^{-\beta(s_1-s_2)U} p_k e^{-\beta(s_2-s_3)U} p_i^2 e^{-\beta s_3 U} \right\} = \\ &= \left\{ \frac{2}{105} (\beta U)^2 (\beta U_k)^2 - \frac{23}{360} (\beta U_i)^2 (\beta U_{kk}) - \frac{1}{10} (\beta U_{ik}) (\beta U_i) (\beta U_k) + \right. \\ &+ \left. \frac{11}{60} (\beta U_i) (\beta U_{kki}) + \frac{1}{15} (\beta U_{ik}) (\beta U_{ik}) + \frac{1}{20} (\beta U_{ii}) (\beta U_{kk}) - \frac{1}{12} (\beta U_{iikk}) \right\} e^{-\beta U}. \end{aligned} \quad (19)$$

Наконец, для последнего слагаемого в Z_4 имеем (P обозначает перестановку всех индексов i и k)

$$\frac{1}{h^4} \left(\int_0^1 p_s ds \right)^4 e^{-\beta \int_0^1 U_s ds} = \frac{P}{h^4} \int_0^1 ds_1 \int_0^{s_1} ds_2 \int_0^{s_2} ds_3 \int_0^{s_3} ds_4 \times$$

$$\times \left\{ e^{-\beta(1-s_1)} U_{p_i} e^{-\beta(s_1-s_2)} U_{p_i} e^{-\beta(s_2-s_3)} U_{p_k} e^{-\beta(s_3-s_4)} U_{p_k} e^{-\beta s_4} \right\} =$$

$$= \left\{ \frac{1}{16} (\beta U_i)^2 (\beta U_k)^2 - \frac{1}{6} (\beta U_{ii}) (\beta U_k)^2 - \frac{1}{3} (\beta U_{ik}) (\beta U_i) (\beta U_k) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} (\beta U_{ikk}) (\beta U_i) + \frac{1}{3} (\beta U_{ii}) (\beta U_{kk}) + \frac{2}{9} (\beta U_{ik}) (\beta U_{ik}) - \frac{1}{5} (\beta U_{iikk}) \right\} e^{-\beta} \cdot (20)$$

Суммируя (20), (18) и (19), окончательно получаем

$$Z_4 = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta^2}{8m^2} \int \left\{ \frac{1}{144} (\beta U_i)^2 (\beta U_k)^2 - \frac{1}{36} (\beta U_i)^2 (\beta U_{kk}) - \right.$$

$$- \frac{1}{30} (\beta U_i) (\beta U_{ik}) (\beta U_k) + \frac{1}{15} (\beta U_i) (\beta U_{kki}) + \frac{1}{36} (\beta U_{ii}) (\beta U_{kk}) +$$

$$\left. + \frac{1}{45} (\beta U_{ik}) (\beta U_{ik}) - \frac{1}{30} \beta U_{iikk} \right\} e^{-\beta U} dr. \quad (21)$$

Полученное выражение можно упростить, воспользовавшись соотношениями, легко получающимися интегрированием по частям:

$$\int (\beta U_i) (\beta U_{kki}) e^{-\beta U} dr = \int \beta U_{iikk} e^{-\beta U} dr;$$

$$\int (\beta U_i)^2 (\beta U_{kk}) e^{-\beta U} dr = \int \left\{ (\beta U_{ii}) (\beta U_{kk}) + \beta U_{iikk} \right\} e^{-\beta U} dr \quad (22)$$

и т. д.

С учетом (22) окончательно имеем

$$Z_4 = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\beta^2}{8m^2} \times$$

$$\times \int \frac{1}{720} \left\{ (\beta U_i)^2 (\beta U_k)^2 + 12 (\beta U_{ii}) (\beta U_{kk}) - 8 (\beta U_i)^2 \beta U_{kk} \right\} e^{-\beta U} dr. \quad (23)$$

Изложенный метод вычисления статистической суммы по своей простоте и эффективности превосходит все применявшиеся ранее^(3,4).

В заключение выражаю глубокую благодарность акад. Л. Д. Ландау и А. А. Абрикосову за участие в обсуждении рассмотренного вопроса.

Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова
Академии наук СССР

Поступило
5 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Феупман, Phys. Rev., 84, 408 (1951). ² Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, 19/8. ³ Е. Wigner, Phys. Rev., 40, 749 (1932). ⁴ J. Kirkwood, ibid., 44, 31 (1933).