Математическая физика, анализ, геометрия
2001, т. 8, № 1, с. 82–89

Асимптотика статистических характеристик ангармонического осциллятора

Л.А. Сахнович

Courant Institute of Mathematical Science
251 Mercer Str., NY 10012-D1185 New York, USA
E-mail:LSakhnovich@aol.com

Статья поступила в редакцию 19 октября 2000 года
Представлена Л.А. Пастуром

Пусть $F(T)$, $\overline{E}(T)$ и $S(T)$ — соответственно свободная энергия, средняя энергия и энтропия равновесной системы. При определенных условиях находится асимптотика этих величин при $T \to \infty$ и $T \to 0$. Проводится сравнение полученных результатов в квантовом и классическом случаях.

1. Введение

Ангармоническому осциллятору соответствует уравнение

$$-h^2 y'' + \left[\frac{x^2}{4} + v(x)\right] y = \lambda y. \tag{1}$$

Обычно $v(x)$ выбирают в виде [1]:

$$v(x) = \alpha x^3 + \beta x^4.$$

Формальное применение теории возмущений позволяет за счёт малости α и β оценивать спектр $\lambda_n(h)$ задачи (1). Однако эти оценки теряют смысл при больших n. В частности, этим методом нельзя оценить поведение $F(T)$, $\overline{E}(T)$ и $S(T)$ при $T \to \infty$. В статье [2] найдено несколько членов асимптотического разложения $\lambda_n(h)$ при $n \to \infty$. При этом предполагалось, что

$$v(x) = \alpha\,|x| + \beta + r(x), \tag{2}$$

где при некотором $\delta > 0$ выполняется неравенство:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 + |x|^{2+\delta}\right) |r(x)|\, dx < \infty. \tag{3}$$

Потенциалы вида (2), (3) встречаются в ряде задач [3, 4].

2. Квантовая теория

Напомним формулы квантовой теории равновесных систем [5] для свободной энергии

$$F_q(T, h) = -T \ln \Phi_q(T, h), \tag{4}$$

средней энергии

$$\overline{E}_q(T, h) = \left\{ \sum_n \lambda_n(h) e^{-\lambda_n(h)/T} \right\} \Big/ \Phi_q(T, h) \tag{5}$$

и энтропии

$$S_q(T, h) = E_q(T, h)/T + \ln \Phi_q(T, h), \tag{6}$$

где статистическая сумма $\Phi_q(T, h)$ определяется при помощи формулы

$$\Phi_q(T, h) = \sum_n \exp\left(-\lambda_n\left(h\right)/T\right). \tag{7}$$

Теорема 1. *Для уравнения ангармонического осциллятора (1) с потенциалом вида (2), (3) при $T \to \infty$ справедливы следующие асимптотические формулы:*

$$\Phi_q(T, h) = \frac{1}{h}\left(T - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{T}\right) + O(1), \tag{8}$$

$$F_q(T, h) = -T \ln T + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{T} + O(1), \tag{9}$$

$$\overline{E}_q(T, h) = T + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{T} + O(1), \tag{10}$$

$$S_q(T, h) = \ln T + 1 - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi T}} + O\left(\frac{1}{T}\right). \tag{11}$$

Доказательство. Совершая замену $x = \sqrt{h}\,\xi$, преобразуем уравнение (1) к виду

$$-y''(\xi) + \left[\frac{\xi^2}{4} + \frac{\alpha}{\sqrt{h}}|\xi| + \frac{r(\sqrt{h}\,\xi)}{h}\right] y = \frac{\lambda}{h}\, y. \tag{12}$$

К уравнению (12) применимы результаты статьи [2], согласно которым

$$\lambda_n(h) = hn + \frac{4\alpha\sqrt{h}}{\pi}\sqrt{n} + O(1), \qquad n \to \infty, \tag{13}$$

и верна формула (8). Полагая $\lambda_n^0(h) = hn + \dfrac{4\alpha}{\pi}\sqrt{hn}$, оценим разность

$$\begin{aligned}\sum_n \lambda_n e^{-\lambda_n/T} - \sum_n \lambda_n^0 e^{-\lambda_n^0/T} \quad &= \quad \sum_n \left(\lambda_n - \lambda_n^0\right) e^{-\lambda_n/T} \\ &+ \sum_n \lambda_n^0 e^{-\lambda_n^0/T}\left(e^{(\lambda_n^0-\lambda_n)/T} - 1\right).\end{aligned} \tag{14}$$

В силу (8) и (13), из соотношения (14) следует, что при некотром M верно неравенство

$$\left|\sum_n \lambda_n e^{-\lambda_n/T} - \sum_n \lambda_n^0 e^{-\lambda_n^0/T}\right| \le M\left[T + \left(\sum_n \lambda_n^0 e^{-\lambda_n^0/T}\right)\Big/ T\right]. \tag{15}$$

Так как $\lambda_n^0 \exp[-\lambda_n^0/T] \le T$, то, используя монотонность функции $Ax + B\sqrt{x}$ при $\sqrt{x} \ge -B/2A$, можем записать соотношение

$$\sum_n \lambda_n^0 e^{-\lambda_n^0/T} = \int_0^\infty \left(Ax + B\sqrt{x}\right)\, e^{-\left(Ax+B\sqrt{x}\right)/T} dx + O(T), \tag{16}$$

где

$$A = h, \qquad B = \frac{4\alpha\sqrt{h}}{\pi}. \tag{17}$$

Полагая $s = Ax + B\sqrt{x}$, имеем

$$\begin{aligned}\sum_n \lambda_n^0\, e^{-\lambda_n^0/T} \quad &= \quad \int_0^\infty e^{-s/T}\, s\,\frac{1}{A}\, ds - \frac{B}{A}\int_0^\infty e^{-s/T}\frac{s}{\sqrt{B^2+4As}}\, ds + O(T) \\ &= \quad \frac{1}{A}T^2 - \frac{B}{4A^{3/2}}\sqrt{\pi}\, T^{3/2} + O(T).\end{aligned} \tag{18}$$

Сопоставляя формулы (15) и (18), получаем

$$\sum_n \lambda_n e^{-\lambda_n/T} = \frac{1}{A}T^2 - \frac{B}{4A^{3/2}}\sqrt{\pi}\, T^{3/2} + O(T). \tag{19}$$

Из формул (8) и (19) непосредственно следует формула (10), а из (4) и (8) — (9). Формула (11) следует из соотношений (6), (8) и (10).
Теорема доказана. ■

Найденные асимптотические формулы (8)–(11) представляют, как нам кажется, самостоятельный интерес. Но мы, приступая к их выводу, имели в виду проверку следующих гипотез, высказанных в нашей статье [6].

Гипотеза 1. Для равновесных систем справедливо неравенство

$$\overline{E}_q(T,h) > \overline{E}_c(T),$$

где $\overline{E}_c$ — средняя энергия той же системы в классической теории.

Гипотеза 2. Средняя энергия $\overline{E}_q(T,h)$ равновесной системы в квантовой теории монотонно возрастает по переменной h.

Гипотеза 3. Энтропия $S_q(T,h)$ равновесной системы монотонно убывает по переменной h.

Заметим, что первые два члена асимптотического разложения (10) и первые три члена асимптотического разложения (11) не зависят от h, что согласуется с гипотезами 2 и 3.

3. Классическая теория

Мы не можем получить асимптотическое разложение $\overline{E}_c(T)$ путём предельного перехода в формуле (10) при $h \to 0$, так как оценка (10) выведена при фиксированном h. Поэтому проведём независимое исследование поведения $\overline{E}_c(T)$ при $T \to \infty$. В классическом случае верны формулы [5]:

$$E_c(T) = \int\int E(p,q)\exp\left[-E(p,q)/T\right]\,dp\,dq \Big/ \Phi_c(T), \tag{20}$$

где

$$\Phi_c(T) = \int\int \exp\left[-E(p,q)/T\right]\,dp\,dq. \tag{21}$$

Потенциалу (2) в классическом случае соответствует

$$E(p,q) = p^2 + \frac{q^2}{4} + \alpha|q| + \beta + r(q). \tag{22}$$

Теорема 2. *Пусть при некотором M выполняется неравенство*

$$|r(q)| \le M. \tag{23}$$

Тогда при $T \to \infty$ справедливы асимптотические разложения

$$\Phi_c(T) = 2\pi\left(T - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{T}\right) + O(1), \tag{24}$$

$$\overline{E}_c(T) = T + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{T} + O(1). \tag{25}$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Введём функции

$$\overline{E}_c^0(p,q) = p^2 + \frac{q^2}{4} + \alpha|q|, \tag{26}$$

$$\Phi_c^0(T) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/T}dp \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)/T}dq. \tag{27}$$

В силу (23), при некотором M_1 верно неравенство

$$|\Phi_c(T) - \Phi_c^0(T)| \le \frac{M_1}{T}\,\Phi_c^0(T). \tag{28}$$

Как известно,

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/T}dq = \sqrt{T\pi}\,. \tag{29}$$

Теперь оценим интеграл

$$I(T) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(q^2/4+\alpha|q|\right)/T}dq, \tag{30}$$

предпологая сначала, что $\alpha \ge 0$. Совершая замену $q^2 + \alpha q = s$ $(q > 0)$, получаем

$$I(T) = 2\int\limits_{0}^{\infty} e^{-s/T}\frac{1}{\sqrt{\alpha^2+s}}\,ds.$$

Полагая $v = \alpha^2 + s$, выводим, что

$$\begin{aligned} I(T) &= 2\int\limits_{0}^{\infty} e^{-v/T}\frac{dv}{\sqrt{v}} - \int\limits_{0}^{\alpha^2}\frac{dv}{\sqrt{v}} + O\left(\frac{1}{\sqrt{T}}\right) \\ &= 2\sqrt{\pi}\left(\sqrt{T} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + O\left(\frac{1}{\sqrt{T}}\right)\right). \end{aligned} \tag{31}$$

Из соотношений (27), (29) и (31) имеем

$$\Phi_c^0 = 2\pi\left(T - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\sqrt{T} + O\left(\frac{1}{\sqrt{T}}\right)\right). \tag{32}$$

Из (32), учитывая (28), выводим формулу (24). При $\alpha < 0$ получаем

$$\begin{aligned} I(T) &= 2\left[\int\limits_{0}^{\infty} e^{-s/T}\frac{ds}{\sqrt{\alpha^2+s}} + \int\limits_{0}^{4|\alpha|} e^{-\left(q^2+\alpha q\right)/T}ds\right] \\ &= 2\sqrt{\pi}\left(\sqrt{T} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} + O\left(\frac{1}{\sqrt{T}}\right)\right), \end{aligned}$$

откуда следует, что формула (24) верна при всех α. Рассмотрим теперь интегралы

$$I_1(T) = \int\int E(p,q)\exp\left[-E(p,q)/T\right]\,dp\,dq, \tag{33}$$

$$I_0(T) = \int\int E_0(p,q)\exp\left[-E_0(p,q)/T\right]\,dp\,dq. \tag{34}$$

Рассмотрим разность

$$\begin{aligned}|I_1(T)-I_0(T)| \leq & \int\int |E(p,q)-E_0(p,q)|\; e^{-E(p,q)/T}\,dp\,dq \\ & + \int\int E_0(p,q)\,e^{-E_0(p,q)/T}\left|e^{\frac{E_0(p,q)-E(p,q)}{T}}-1\right|\,dp\,dq.\end{aligned}$$

Тогда, в силу условия (23), при некотором M_1 справедливо неравенство

$$|I_1(T)-I_0(T)| \leq M_1[\Phi_c(T)+I_0(T)/T]. \tag{35}$$

Запишем интеграл $I_0(T)$ в виде

$$\begin{aligned}I_0(T) = & \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/T}p^2\,dp\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)/T}dq \\ & + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/T}dp\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)/T}\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)\,dq.\end{aligned} \tag{36}$$

Оценим интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)/T}\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)\,dq = 2\int_0^{\infty} e^{-s/T}\frac{s}{\sqrt{\alpha^2+s}}\,ds + O(1).$$

После замены $\alpha^2+s=v$ получаем

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)/T}\left(\frac{q^2}{4}+\alpha|q|\right)\,dq &= 2\int_0^{\infty} e^{-v/T}\sqrt{v}dv + O\left(\sqrt{T}\right) \\ &= \sqrt{\pi}\,T^{3/2}+O\left(\sqrt{T}\right).\end{aligned} \tag{37}$$

Пользуясь известным равенством

$$\int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-p^2/T}dp = \frac{T^{3/2}\sqrt{\pi}}{2}$$

и соотношенями (29), (30), (31), (36) и (37), получаем

$$I_0(T) = 2T^2\pi\left(1 - \frac{\alpha}{\sqrt{T\pi}} + O\left(\frac{1}{T}\right)\right). \tag{38}$$

В силу (24), (35) и (38) верно асимптотическое равенство

$$I(T) = 2T^2\pi\left(1 - \frac{\alpha}{\sqrt{T\pi}} + O\left(\frac{1}{T}\right)\right). \tag{39}$$

Так как

$$\overline{E}_c(T) = I(T)/\Phi_c(T),$$

то из формул (24) и (39) непосредственно следует доказываемое равенство (25). Теорема доказана. ■

Сопоставляя формулы (10) и (25), видим, что первые два члена асимптотических разложений $\overline{E}_q(T)$ и $\overline{E}_c(T)$ совпадают. Это согласуется с гипотезой 1.

В заключение сравним $\overline{E}_q(T,h)$ и $\overline{E}_c(T,h)$ при малых T. Из формулы (5) следует, что

$$\overline{E}_q(T,h) \to \lambda_1(h), \qquad T \to 0. \tag{40}$$

В классическом случае, как известно ([5, § 23]), верно соотношение

$$\overline{E}_c(T) \to \text{наим. зн. } E(p,q), \qquad T \to 0. \tag{41}$$

Пусть $E(T,) = p^2 + V(q)$. В этом случае

$$\text{наим. зн. } E(T,h) = \text{ наим. зн. } V(q).$$

Из свойств спектра уравнения Шредингера

$$-h^2\Delta u + V(q)u = \lambda u \tag{42}$$

следует, что $\lambda_1(h)$ монотонно возрастает по h, и

$$\lambda_1(h) > \text{ наим. зн. } V(q). \tag{43}$$

Из сотношений (40), (41) и (43) следует, что при малых T утверждения гипотез 1 и 2 верны.

По теореме Нернста верно равенство (см. [5, § 23]):

$$\lim S_q(T,h) = 0, \qquad T \to 0,$$

что согласуется с гипотезой 3. В статье [6] приведен ряд примеров, подтверждающих справедливость гипотез 1–3. В данной заметке эти гипотезы были подвергнуты проверке с иных позиций, и эту проверку они выдержали.

Список литературы

[1] *В.А. Фок*, Начала квантовой механики. Наука, Москва (1976).

[2] *Л.А. Сахнович. — Теорет. и мат. физика.* (1981), т. 47, № 1, с. 266–276.

[3] *Р. Фейнман*, Статистическая механика. Мир, Москва (1978).

[4] *Ф. Дайсон, Э. Монтролл, М. Кац, М. Фишер*, Устойчивость и фазовые переходы. Мир, Москва (1973).

[5] *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика. Наука, Москва (1964).

[6] *Л.А. Сахнович*, Сравнение квантового и классического подходов в статистической физике. — *Теорет. и мат. физика* (2000), т. 123, № 3, с. 516–520.

Asymptotics of statistic characteristics of unharmonic oscillator

L.A. Sakhnovich

Let T, $F(T)$, $\overline{E}(T)$ and $S(T)$ denote the temperature, energy, mean energy and entropy of an equilibrium system, respectively. Under some conditions we find the asymptotic behaviour of $F(T)$, $\overline{E}(T)$ and $S(T)$ for the cases where either $T \to \infty$ or $T \to 0$. We compare the obtained results in quantum and classical cases.

Асимптотика статистичних характеристик ангармонічного осцилятора

Л.А. Сахнович

Нехай T, $F(T)$, $\overline{E}(T)$ та $S(T)$ — відповідно температура, вільна енергія, середня енергія та ентропія рівноважної системи. За деяких умов знайдено асимптотичну поведінку $F(T)$, $\overline{E}(T)$ і $S(T)$ при $T \to \infty$ та $T \to 0$. Проведено порівняння одержаних результатів у квантовому й класичному випадках.