

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



FUNKCIONALNI INTEGRALI V FIZIKI

SEMINAR

AVTOR: LENART ZADNIK

MENTOR: prof. dr. RUDOLF PODGORNIK

GROSUPLJE, 2013

*Menda za ovinkom tam in tod
še čaka skrivna pot,
in če nikoli prej drugam,
nekoč se že podam,
tja Soncu na vzhodno plat,
od Mesca na zapad.*

J. R. R. Tolkien, Gospodar prstanov, Kraljeva vrnitev
(prevod Branka Gradišnika)

Povzetek

Namen tega seminarja je predstavitev osnov formulacij integrala po poteh v nekaterih vejah fizike, ter bazična primerjava pristopov k fiziki s pomočjo funkcionalnega integrala. Predvsem želi seznaniti bralce oziroma poslušalce z obstojem pristopa k fizikalnim problemom, ki ponuja drugačen pogled na fiziko, ter omogoča drugačen način razumevanja osnovnih načel danih problemov ali splošneje tem. Ker je iz osnovnega kurza kvantne mehanike slušateljem že nekoliko poznan Feynmanov pristop h kvantni mehaniki, ki temelji na uvedbi integrala po poti, bo to predstavljalo podlago, na kateri se bo ta seminar začel. Feynmanov pristop bo orisan v začetku, nato pa bo seminar prešel na postopno uvedbo Wienerjevega integrala v problemu Brownovega gibanja, ter nato na opis makromolekul z integrali po poti. Za konec se to delo loteva še funkcionalnega integrala v statistični fiziki.

Ključne besede: integral po poti, funkcionalni integral, Wienerjev integral, Feynmanov integral, Brownovo gibanje, particijska funkcija, gostotna matrika, makromolekule.

VSEBINA

1. UVOD, FEYNMANOV PRISTOP H KVANTNI MEHANIKI.....	5
2. WIENERJEV INTEGRAL IN BROWNOVO GIBANJE	7
2.1 PROSTO BROWNOVO GIBANJE.....	7
2.2 BROWNOVO GIBANJE Z MOŽNOSTJO ANIHILACIJE.....	9
2.3 DODATEK K PROPAGATORJU WIENERJEVEGA INTEGRALA	10
3. MAKROMOLEKULE	11
3.1 MAKROMOLEKULE V PRAZNEM PROSTORU	11
3.2 PROSTOR S PRAŠNIMI DELCI	13
4. STATISTIČNA FIZIKA IN INTEGRAL PO POTEH.....	14
4.1 PARTICIJSKA FUNKCIJA IN GOSTOTNA MATRIKA.....	14
4.2 GOSTOTNA MATRIKA KOT PROPAGATOR	15
4.3 INTEGRAL PO VSEH POTEH	17
5. ZAKLJUČEK.....	18
6. VIRI IN LITERATURA.....	19

1. UVOD, FEYNMANOV PRISTOP H KVANTNI MEHANIKI

V svoji doktorski disertaciji, je leta 1942 Richard Phillips Feynman opisal princip klasične akcije v kvantni mehaniki in uvedel nov pristop do te, takrat še polno razvijajoče se veje fizike. Pri ustreznem predmetu smo spoznali temelje tega pristopa. Gre za integral po poti.

Ker bo to predstavljalo osnovo tega seminarja, kar takoj ponovimo idejo, ki se skriva v tej formulaciji kvantne mehanike.

En način uvedbe valovne funkcije v kvantno mehaniko, temelji na interferenčnem poskusu, za katerega je Clinton Davisson leta 1937 prejel Nobelovo nagrado za fiziko. Ker na zaslonu za dvema režama, skozi kateri letijo elektroni opazimo interferenčni vzorec, uporabimo za uvedbo valovne funkcije kar analogijo iz interference svetlobe z dveh rež. Podobno kot tam električne poljske jakosti, tu sestavimo skupno valovno funkcijo iz prispevkov iz posameznih rež. Modul superpozicije kvadriramo in pojavijo se interferenčni členi, ki pojasnijo poskus. Kvadrat modula superpozicije krajevno odvisnih valovnih funkcij, predstavlja verjetnostno gostoto za nahajanje delca.

Sedaj si mislimo, da nam valovna funkcija $\Phi(\tilde{x}(t))$ nosi informacijo o verjetnosti (ali verjetnostni gostoti) za pot $\tilde{x}(t)$ med točkama a in b . Φ si lahko predstavljamo kot rešitev Schrödingerjeve enačbe. (enote naj nas ne motijo)¹. Superpozicija definirana kot:

$$K(b, a) = \sum_{po \tilde{x}(t)} \Phi(\tilde{x}(t)) , \quad (1.1)$$

nam v kvadratu modula nosi informacijo o verjetnosti za prehod iz točke a v b , ne glede na pot, med tema dvema točkama. Torej

$$P(a \rightarrow b) \propto |K(b, a)|^2 \quad (1.2)$$

Z besedami: zanima nas le verjetnost, da smo po koncu potovanja (ki ni določeno) v točki b , če smo začeli v a . Iz primera prostega delca smo nato vpeljali takole obliko funkcije $\Phi(\tilde{x}(t))$:

$$\Phi(\tilde{x}(t)) = C e^{\frac{i}{\hbar} S(\tilde{x}(t))} \quad (1.3)$$

$S(\tilde{x}(t))$ je tu akcija (prostega) delca na dani poti. Definicijo smo analgono posplošili. V limiti, ko so se možne poti zvezno prelivale ena v drugo, smo dobili kernel (jedro/propagator) Feynmanovega popotnega integrala

$$K(b, a) = \int_{(a, t_a)}^{(b, t_b)} e^{i \frac{S[b, a]}{\hbar}} \mathcal{D}x(t) , \quad (1.4)$$

v katerem se je skrival diskretiziran recept, ki ga na hitro opišimo. Zanima nas verjetnost, da smo v prostor - času v točki (b, t_b) , če smo začeli v (a, t_a) . Časovni interval razdelimo na rezine debeline ε .

$$t_b - t_a = N\varepsilon , \quad \varepsilon = t_{i+1} - t_i , \quad t_0 = t_a , \quad t_N = t_b , \quad x(t_i) = x_i$$

¹ Ravni val npr. nima enakih enot kot kaka druga oblika valovne funkcije.

Za vsak možen nabor točk x_i , torej za vsako zaporedje $\{x_i\}$, evaluiram prispevke $\exp(\frac{i}{\hbar} S(\{x_i\}))$, ter jih nato seštejem po vseh možnih naborih $\{x_i\}$.

V limiti naraščanja moči delitve časovnega intervala, dobim naslednji recept:

$$K(b, a) = K(b|a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{S[b,a]}{\hbar}} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{dx_j}{A}. \quad (1.5)$$

Predstavljam si lahko kako točke $x(t_i) = x_i$ na najrazličnejše načine vozim od $-\infty$ do ∞ tako, da prečešem vse območje koordinate x , oziroma vse možne poti med točkama. Normirna konstanta A , ki je nima smisla tu navajati, poskrbi za konvergenco, dobimo pa jo nerigorozno kot stranski produkt izpeljave Schrödingerjeve enačbe iz te formulacije.

Preden nadaljujemo, omenimo prehod v klasično limito. Slednja vsebuje za kvantni nivo ogromne vrednosti skalarnih količin (mas itd.). Zato je akcija, deljena z zelo majhno vrednostjo Planckove konstante, neka ogromna količina. Realni ali imaginarni del integranda v integralu po poti zato močno oscilira, če se pot le malo spreminja. Če pa vzamem nabor sosednjih poti, za katere je akcija v prvem redu konstantna, tu integrand ne oscilira tako močno, ali pa sploh ne. Te poti dajo zato največji prispevek k verjetnosti za prehod iz a v b medtem, ko se ostali prispevki z oscilirajočim integrandom med seboj pokrajšajo. Sistem v klasični limiti torej sledi poti, za katero je akcija ekstremna. To pa poznamo kot princip najmanjše akcije v klasični fiziki.

Vrnimo se na integral. Brez ukvarjanja z formalnostmi, lahko sodeč po sestavi integrala v (1.5) hitro zapišemo pravilo N dogodkov:

$$K(b, a) = \int \dots \int K(b = a_N | a_{N-1}) \dots K(a_1 | a = a_0) da_1 \dots da_{N-1}. \quad (1.6)$$

Verjetnostne amplitude za prehod med sosednjimi dogodki, se med seboj množijo v skladu z (1.6). Verjetnost, da sem na koncu v b , če sem začel v a , je produkt propagatorjev $K(a_{i+1} | a_i)$ med infinitezimalno oddaljenima točkama na poti, seštet po vseh možnih poteh med a in b , torej po vseh zaporedjih točk a_i .

To pravilo velja tudi za dva dogodka:

$$K(x_2, t_2 | x_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x_2, t_2 | x_3, t_3) K(x_3, t_3 | x_1, t_1) dx_3, \quad (1.7)$$

$$t_1 < t_3 < t_2.$$

Če izpustimo informacijo o začetni točki, torej če nas zanima le informacija o verjetnosti, da pridemo v končno točko, dobimo:

$$\psi(x_2, t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x_2, t_2 | x_3, t_3) \psi(x_3, t_3) dx_3. \quad (1.8)$$

V obratni smeri imamo poseben primer valovne funkcije, za katerega je odločilna tudi informacija o začetni točki. To je kernel K . Gre za poseben primer valovne funkcije, ki tudi reši Schrödingerjevo enačbo.

$$H(2)K(2|1) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} K(2|1) \quad (1.9)$$

Po (1.4) smo omenili diskretiziran recept, ki se skriva za integralom po vseh poteh. Ta recept sledi iz (1.5), če integral akcije diskretno predstavimo kot vsoto, ali iz (1.6), če vzamem dovolj Kernelov med infinitezimalno oddaljenimi točkami (v prostoru in času). Recept se v osnovni obliki, priročni za numerično računanje glasi:

$$K(b, a) = \int \dots \int \Phi(x(t)) dx_1 \dots dx_{N-1} , \quad (1.10)$$

kjer je $\Phi(x(t)) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \prod_1^{N-1} \frac{1}{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar} L\left(\frac{x_{i+1}+x_i}{2}, \frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon}, \frac{t_{i+1}+t_i}{2}\right)\varepsilon\right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \prod_1^{N-1} K(x_{i+1}|x_i)$, verjetnostna amplituda za celotno pot (L je Lagrangeova funkcija).

Preden se posvetimo naslednji temi omenimo še, da iz ohranitve verjetnostne gostote sledi zvezni ortogonalnostni pogoj za kernel, pri čemer je zvezni indeks kar prostorska koordinata začetne točke:

$$\int K^*(2|x'_1, t_1)K(2|x_1, t_1)dx_2 = \delta(x_1 - x'_1) \quad (1.11)$$

Ob množenju (1.11) z $K(x_1, t_1|3)$ in integraciji po x_1 , kjer je $t_3 < t_1 < t_2$, dobimo še

$$K(1|3) = \int K^*(2|1)K(2|3)dx_3 \quad (1.12)$$

Od tod vidimo, da $K^*(2|1)$ nekako razveljavi tisto propagacijo, ki jo je izvedel $K(2|1)$.

Omenimo še obstoj kernela za p - reprezentacijo, ki je sicer veliko enostavnejši in uporabnejši, kot v x - reprezentaciji, vendar za to nadaljno obravnavo ni pomemben.

2. WIENERJEV INTEGRAL IN BROWNOVO GIBANJE

2.1 PROSTO BROWNOVO GIBANJE

Brownovo gibanje je preprosto povedano naključno gibanje delcev, pod vplivom medsebojnih trkov². Obravnavajmo 1D primer. Naj bo $c(x,t)$ koncentracija oziroma številska gostota po dolžnski enoti. Za eksperimentalno dejstvo privzamimo,

$$j(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x}(x, t) , \quad (2.1.1)$$

Ker velja kontinuitetna enačba $\frac{\partial j}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t}$, od tod hitro pridemo do difuzijske enačbe,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} . \quad (2.1.2)$$

Poznamo Greenovo funkcijo za to enačbo, ki ima kot ponavadi vlogo propagatorja in sicer v tem primeru, propagatorja Brownovega gibanja.

$$G(x, t|x_0, t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t_0)}} \exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t-t_0)}\right\} \quad (2.1.3)$$

$$c(i+1) = \int G(i+1|i)c(i)dx_i \quad (2.1.4)$$

Iz (2.1.4) sledi zveza:

$$c(x, t) = \int \dots \int G(N+1|N) \dots G(1|0)c(x_0, t_0) dx_0 dx_1 \dots dx_N , \quad (2.1.5)$$

² Mörters, P., Yuval, P. *Brownian motion*. Cambridge University Press, Cambridge, 2010. Str. 1

kjer je $G(i+1|i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} \exp\left\{-\frac{(x_{i+1}-x_i)^2}{4D\varepsilon}\right\}$ propagator med infinitezimalno oddaljenima točkama, če (2.1.5) limitiramo. Iz (2.1.5) pa vidimo, da mora veljati, za propagator po celotni poti:

$$G(N+1|0) = \int \dots \int G(N+1|N) \dots G(1|0) dx_1 \dots dx_N. \quad (2.1.6)$$

Dobili smo analogijo izraza (1.6) v kvantni mehaniki. Da lahko to komentiramo, moramo natančno vedeti, kaj sploh pomeni $G(x,t|x_0,t_0)$.

Po definiciji Greenove funkcije, mora veljati $LG(x,t|x_0,t_0) = \delta(x-x_0)\delta(t-t_0)$, kjer je L linearni operator, na primer premetana difuzijska enačba. Množim to definicijo z $c(x_0,t_0)$, ter integriram po x_0 . Če ne omejim območja časa, dobim³ $c(x,t)\delta(t-t_0) = Lc(x,t)$, kar mi za $t > 0$ da difuzijsko enačbo, $Lc(x,t) = 0$.

Na ta način sem prišel do enakosti:

$$Lc(x,t) = L \int G(x,t|x_0,t_0)c(x_0,t_0)dx_0, \quad \text{za vsak } t. \quad (2.1.7)$$

Za celo časovno območje c in G nista v kernelu operatorja L . V kernelu pa sta v skladu z osnovno difuzijsko enačbo za $t > 0$. Torej iz(2.1.7) sledi:

$$c(x,t) = \int G(x,t|s,t_0)c(s,t_0)ds, \quad (2.1.8)$$

kjer sem preimenoval x_0 v s . Če vzamem $c(s,t_0) = \delta(s-x_0)$, dobim iz (2.8) $c(x,t) = G(x,t|x_0,t_0)$, od koder pa sledi: $G(x,t_0|x_0,t_0) = \delta(x-x_0)$. Torej je $G(x,t|0)$ koncentracija ob času t , ki ustreza neskončni začetni koncentraciji v točki, oziroma enemu delcu v točki. Če imamo le en delec, si lahko koncentracijo oziroma številsko gostoto predstavljamo kot verjetnostno gostoto. Potem je $G(1|0)dx_1$ verjetnost, da je delec ob t_1 v x_1 , če je bil na začetku v x_0 . Produkt $G(2|1)dx_2G(1|0)dx_1$, je verjetnost, da je delec v točki 2 v prostor - času, če je bil/je v točki 1 in v točki 0 v prostor - času. Ko tak postopek nadaljujemo, ugotovimo, da je

$$G(N+1|N) \dots G(2|1)G(1|0)dx_1 \dots dx_N dx_{N+1}$$

verjetnost, da je po poti iz točk $\{(1), \dots, (N)\}$, prišel iz točke 0 v točko $N+1$ v prostor - času. S tem smo upoštevali le eno pot. Verjetnost, da je delec končal v $N+1$, če je začel v 0, pa je vsota po vseh alternativah, torej integral po vseh vmesnih točkah, x_1, \dots, x_N .

$$G(N+1|0)dx_{N+1} = \left[\int \dots \int G(N+1|N) \dots G(2|1)G(1|0)dx_1 \dots dx_N \right] dx_{N+1}$$

Od tod pa za verjetnostno gostoto, da smo končali v točki $N+1$, ob pogoju, da smo začeli v točki 0, dobimo propagator (2.1.6).

Vstavimo v (2.1.6) $G(i+1|i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} \exp\left\{-\frac{(x_{i+1}-x_i)^2}{4D\varepsilon}\right\}$, da pridemo do diskretiziran recept.

³ V primeru izvorov imamo namesto kontinuitetne enačbe, enačbo $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + Qc$, kjer je Q verjetnost za nastanek delca na časovno enoto. Prirastek koncentracije ob t , je tu potem odvisen od gostote ob tem istem času t . Še vedno velja, da tok teče v smer najhitrejšega padanja koncentracije. Tako dobimo enačbo $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + Qc$. Torej velja $Lc(x,t) = Q(x,t)c(x,t)$. Če ob začetnem času z gotovostjo nastane delec (verjetnost ena), je verjetnost na časovno enoto kar Diracova delta. Od tod enačba, ki ji pripada ta opomba.

$$G(x, t|x_0, t_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \dots \int \exp\left\{-\frac{1}{4D} \sum_{i=0}^N \left[\frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon}\right]^2 \varepsilon\right\} \frac{1}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} \prod_{j=1}^N \frac{dx_j}{\sqrt{4\pi D\varepsilon}} \quad (2.1.9)$$

Delajmo se, da je $x(\tau)$ parametrizacija ene poti med začetno in končno točko. Potem lahko elegantno zapišemo recept (2.1.9) v obliki integrala po vseh poteh,

$$G(x, t|x_0, t_0) = \int_{(x_0, t_0)}^{(x, t)} \exp\left\{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t \left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 d\tau\right\} \mathfrak{D}x(\tau) \quad (2.1.10)$$

To je zapis Wienerjevega integrala po poti. V njem se pravzaprav skriva diskretiziran recept, podan z enačbo (2.1.9). Ta diskretni recept, je v podobni obliki izumil italjanski matematik Vito Volterra ob koncu 19. stoletja, ko je raziskoval teorijo funkcionalnih integralov.

V eksponentu integranda lahko do neke mere prepoznamo analogijo z akcijo prostega delca, ki nastopa v Feynmanovem integralu. Pravzaprav nismo še omenili, da gre tudi tu zaenkrat za prosto Brownovo gibanje. Nismo namreč upoštevali nobenih interakcij itd. Opazna razlika med do sedaj obravnavanimi integraloma je seveda imaginarnost oz. realnost eksponenta, ki je bržkone posledica imaginarnosti oziroma realnosti ustrezne propagacijske enačbe. Slednja je pravzaprav tako v kvantni mehaniki (Schrödingerjeva enačba), kot tudi v teoriji Brownovega gibanja difuzijska enačba⁴.

Preidimo od zveznega zapisa (2.1.10) nazaj v diskretni. Označimo $\sqrt{D\varepsilon}$ karakteristično dolžino Brownovega gibanja (slednja nastopa v eksponentu). Odvod parametrizirane trajektorije delca, lahko zapišem v diskretni obliki kot:

$$\frac{dx}{d\tau} \rightarrow \frac{x_{i+1} - x_i}{\varepsilon} \rightarrow \frac{(D\varepsilon)^{1/2}}{\varepsilon} = \sqrt{\frac{D}{\varepsilon}} \rightarrow \infty$$

Pot delca pri Brownovem gibanju je v resnici vse prej kot zvezna. Gre za tako imenovano fraktalno naravo Brownovega gibanja. Zvezni zapis diskretiziranega Volterrovega recepta je tako nekoliko zavajajoč.

2.2 BROWNOVO GIBANJE Z MOŽNOSTJO ANIHILACIJE

Iz opombe 3, k razdelku nad enačbo (2.1.7), si izposodimo enačbo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + Qc, \quad (2.2.1)$$

v kateri pa verjetnost za nastanek delca na časovno enoto, nadomestimo z verjetnostjo za anihilacijo, na časovno enoto tako, da imamo po novem:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} - Ac. \quad (2.2.2)$$

Še vedno velja kontinuitetna enačba, zato lahko kar na hitro zapišem novo propagacijsko enačbo,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - Ac. \quad (2.2.3)$$

Imejmo sedaj en delec, ki lahko kvečjemu izgine (noben nov delec ne nastane). Potem imam namesto kontinuitetne enačbe (2.2.2) enačbo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -Ac, \quad (2.2.4)$$

katere rešitev, v obliki razmerja koncentracij na koncu in na začetku, izrazim kot verjetnost za preživetje delca na dani poti:

$$P[x(\tau)] = \exp\left\{-\int_{t_0}^t A d\tau\right\} \quad (2.2.5)$$

⁴ Vemo, da se da Schrödingerjevo enačbo pridelati iz difuzijske, ob upoštevanju določenih značilnosti valovne funkcije. (predavanja prof. Ramšaka)

Za vsak košček poti, moram verjetnost, da pride iz točke i v točko $i + 1$, množiti še z verjetnostjo, da ta košček poti delec preživi. Tako dobim za propagator po dani poti:

$$G(N + 1|N)\{G(N|N - 1)P(x_N)\} \dots \{G(2|1)P(x_2)\}\{G(1|0)P(x_1)\}dx_1 \dots dx_N \quad (2.2.6)$$

Na koncu poti nas nič več ne zanima ali je delec preživel, zato zadnji infinitezimalni propagator ni več množen z verjetnostjo za preživetje.

Zato podobno kot pri prostem Brownovem gibanju izrazim splošni propagator v primeru možne anihilacije kot:

$$G_A(x, t|x_0, t_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \dots \int \exp\left\{-\frac{1}{4D} \sum_{i=0}^N \left[\frac{x_{i+1} - x_i}{\varepsilon}\right]^2 \varepsilon - \sum_{i=1}^N A(x_i, \tau_i)\right\} \frac{1}{\sqrt{4\pi D \varepsilon}} \prod_{j=1}^N \frac{dx_j}{\sqrt{4\pi D \varepsilon}} \quad (2.2.7)$$

Od tod pa v analogiji z (2.1.10) zvezen zapis

$$G(x, t|x_0, t_0) = \int_{(x_0, t_0)}^{(x, t)} \exp\left\{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t \left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 d\tau - \int_{t_0}^t A(x, \tau) d\tau\right\} \mathfrak{D}x(\tau) \quad (2.2.8)$$

Če eksponent integranda ponovno primerjamo z Feynmanovim integralom, ugotovimo, da ima anihilacijska verjetnost na časovno enoto nekako vlogo potenciala. Analitične metode za izvajanje integracije po poti, ki so dostikrat odvisne od tega v kakšni obliki lahko izrazimo potencial, so zato pri Wienerjevem integralu iste kot pri Feynmanovem, če le sta potencial in anihilacijska verjetnost iste oblike.

2.3 DODATEK K PROPAGATORJU WIENERJEVEGA INTEGRALA

Med propagatorjema za prosto gibanje in gibanje z možnostjo anihilacije obstaja povezava. Po definiciji Greenove funkcije imamo namreč:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} + A(x, t)\right] G_A(x, t|x_0, t_0) = \delta(x - x_0)\delta(t - t_0) = \left[\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] G(x, t|x_0, t_0) \quad (2.3.1)$$

TRDITEV: Naj bo $G_A(x, t|x_0, t_0)$ propagator Brownovega gibanja ob možnosti anihilacije, $G(x, t|x_0, t_0)$ pa v primeru prostega Brownovega gibanja. Potem velja zveza:

$$G_A(x, t|x_0, t_0) = G(x, t|x_0, t_0) - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx' dt' G(x, t|x', t') A(x', t') G_A(x', t'|x_0, t_0) \quad (2.3.2)$$

DOKAZ: (\Leftarrow) Na vsako stran (2.3.2) delujem z operatorjem $\left[\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]$. Na desni ga lahko nesem pod integral, pri čemer dobim dve delta funkciji. ko integral evaluiram, ostane zveza

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} + A(x, t)\right] G_A(x, t|x_0, t_0) = \left[\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] G(x, t|x_0, t_0) ,$$

ki pa jo že poznamo (2.3.1). Dokaz v drugo smer (\Rightarrow), je daljši in malo bolj zapleten. Ker pa ni bistven za ta seminar, ga tu ne bomo navajali. Poteka tako, da iz diskretnega zapisa za G_A izluščimo iteracijsko vrsto, ki je v resnici ravno iteracijska rešitev za integralsko enačbo (2.3.2).

Propagator ob možnosti anihilacije dobimo očitno tako, da od propagatorja na prosti poti, po vseh točkah med začetno in končno odštejemo propagatorje, ki do dane vmesne točke upoštevajo možnost anihilacije, od te točke dalje pa ne več.

3. MAKROMOLEKULE

3.1 MAKROMOLEKULE V PRAZNEM PROSTORU

V procesu polimerizacije se atomski skupki monomeri povežejo z močnimi kemičnimi vezmi v dolge verige, makromolekule. Zaradi močnih vezi so rezdalje med stiki monomerov približno konstantne. Osnova za študij makromolekul je problem naključnega sprehajalca.

N - členkasta molekula je predstavljena z naključnim sprehodom v N korakih dolžine l . To je seveda hkrati tudi dolžina monomera.

V prvem približku zanemarimo interakcijo monomerov med seboj in obravnavamo prosti naključni sprehod. Označimo z $P(\mathbf{r}; N)$ verjetnostno gostoto, da se po N korakih znajdemo v točki \mathbf{r} , če smo začeli v izhodišču. Oglejmo si prvi korak.

Da se znajdemo v točki \mathbf{r} , ki je od izhodišča oddaljena več ali manj kot l , je verjetnostna gostota ničelna. Obratno pa je neskončna, če je točka od izhodišča oddaljena ravno za l . Naj bo $\frac{A}{l^2}$ element prostorskega kota v smeri \mathbf{r} . Verjetnost, da korak napravimo v pravi smeri je tako enaka:

$$\frac{A}{l^2} = \frac{A}{4\pi l^2}$$

Torej pišimo:

$$P(\mathbf{r}; 1) = \frac{A}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{r}| - l)$$

Ob upoštevanju normalizacije dobimo za konstanto A vrednost 1. Verjetnost za prehod v točko \mathbf{r} je tako

$$P(\mathbf{r}; 1) = \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{r}| - l) \quad (3.1.1)$$

Verjetnost, da smo v N - tem koraku pri N , je enaka $P(\mathbf{r}'; N)d^3\mathbf{r}'$, da pa v naslednjem koraku pridemo v točko \mathbf{r} , je potrebno to verjetnost množiti z verjetnostjo $\frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| - l)d^3\mathbf{r}$, da v enem koraku prečkamo razdaljo med točkama. Če se zanimamo le za verjetnost, da smo v $(N+1)$ - tem koraku v točki \mathbf{r} , če smo začeli v izhodišču, ne glede na to kje smo bili v N - tem koraku, moramo zadevo še integrirati po vseh točkah \mathbf{r}' . Za verjetnost dobimo

$$P(\mathbf{r}; N + 1)d^3\mathbf{r} = \int_{(r')} P(\mathbf{r}'; N)d^3\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - l)d^3\mathbf{r} , \quad (3.1.2)$$

za verjetnostno gostoto pa:

$$P(\mathbf{r}; N + 1) = \int_{(r')} P(\mathbf{r}'; N)d^3\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - l) \quad (3.1.3)$$

Sedaj si najprej oglejmo zanimivost. Fourierova transformacija verjetnostne gostote (3.1.1) je enaka:

$$\hat{P}(\mathbf{k}; 1) = \frac{\sin kl}{kl} \quad (3.1.4)$$

Podobno, pa se izkaže, da je

$$\hat{P}(\mathbf{k}; N) = \left[\frac{\sin kl}{kl} \right]^N \quad (3.1.5)$$

Tega ne bomo izpeljali, lahko pa si mislimo analogijo z pravilom za Fourierovo transformacijo konvolucije N funkcij. Iz (3.1.3) je namreč razvidno, da je gre za neke vrste konvolucije delta funkcij⁵.

V realni situaciji so dolžine monomerov izjemno majhne, njihovo število pa veliko, zato napravimo razvoj za $N \gg 1$ in $kl \ll 1$.

$$\hat{P}(\mathbf{k}; 1) = 1 - \frac{1}{6}(kl)^2 + \dots \quad (3.1.6)$$

Višji členi bodo v realni situaciji zanemarljivi. Razvoj (3.1.5) velja tudi za eksponentno funkcijo, če pravilno izberemo eksponent. Tako velja:

$$\hat{P}(\mathbf{k}; 1) \cong \exp\left\{-\frac{1}{6}(kl)^2\right\}, \quad \hat{P}(\mathbf{k}; N) \cong \exp\left\{-\frac{1}{6}N(kl)^2\right\} \quad (3.1.7)$$

Inverzna transformacija da

$$P(\mathbf{r}; N) = \left[\frac{3}{2\pi N l^2} \right]^{3/2} \exp\left\{-\frac{3r^2}{2N l^2}\right\} \quad (3.1.8)$$

Verjetnostna porazdelitev za nahajanje konca makromolekule glede na izhodišče je torej Gaussova. Če bi se verjetnostna gostota propagirala v skladu z difuzijsko enačbo, bi bila v osnovi Gaussova. Tako je na primer Gaussov valovni paket ena izmed osnovnih rešitev Schrödingerjeve enačbe v praznem prostoru. Poskusimo poiskati to difuzijsko enačbo.

Za velik N in majhen l, je verjetnostna gostota $P(\mathbf{r}; N)$ kar gladka funkcija. Razvijemo jo lahko po \mathbf{r} , $P(\mathbf{r}; N + 1)$ pa razvijemo po N. Ta dva razvoja nato nesemo v (3.1.3). Po dolgotrajnejši integraciji na desni strani enačbe (3.1.3), kjer odpadejo integrali mešanih členov v drugem redu Taylorjevega razvoja, dobimo enakost:

$$P(\mathbf{r}; N) + \frac{\partial P}{\partial N} 1 + \dots = P(\mathbf{r}; N) + \sum_{i=j} \frac{\partial^2 P}{\partial x_i \partial x_j} \frac{l^2}{6} + \dots = P(\mathbf{r}; N) + \frac{l^2}{6} \nabla^2 P + \dots \quad (3.1.9)$$

Ker členi višjega reda odpadejo, od tod sledi difuzijska enačba,

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{l^2}{6} \nabla^2 P, \quad (3.1.10)$$

z difuzijsko konstanto $\frac{l^2}{6}$, ter zaporedno številko verižnega člena N kot nadomestkom za čas.

Posplošimo najprej enačbo za propagator (2.1.10) difuzijske enačbe na 3 dimenzionalni prostor.

$$G(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, t_0) = \int_{(\mathbf{r}_0, t_0)}^{(\mathbf{r}, t)} \exp\left\{-\frac{1}{4D} \int_{t_0}^t \left(\frac{d\mathbf{r}}{d\tau}\right)^2 d\tau\right\} \mathfrak{D}\mathbf{r}(\tau) \quad (3.1.11)$$

⁵ Wiegand, F. W. *Introduction to path - integral methods in physics and polymer science*. World Scientific, Singapore, 1986. Str. 37

Propagator tu nosi informacijo o začetni točki. Ampak spomnimo se, da tudi verjetnostna gostota za nahajanje N - tega monomera, nosi informacijo o začetku makromolekule: ta je v izhodišču, kjer smo začeli svoj naključni sprehod. Ta analogija in dejstvo, da se P propagira v skladu z (3.1.10), nam omogoča, da kar neformalno zapišemo:

$$P(\mathbf{r}; N) = P(\mathbf{r}; N | \mathbf{0}; 0) = \int_{(\mathbf{0},0)}^{(\mathbf{r},N)} \exp\left\{-\frac{3}{2l^2} \int_0^N \left(\frac{d\mathbf{r}(v)}{dv}\right)^2 dv\right\} \mathcal{D}\mathbf{r}(v) \quad (3.1.12)$$

Tu je $\mathbf{r}(v)$ parametrizacija makromolekule, v pa čas te parametrizacije, torej zvezen indeks člena makromolekule.

Verjetnostna porazdelitev za pozicijo N - tega monomera v makromolekuli, je torej enaka integralu neke funkcije, po vseh možnih parametrizacijah dela makromolekule do N - tega člena. Integral po vseh poteh je tu integral po vseh možnih konfiguracijah makromolekule v prostoru. Tako kot je v Feynmanovi formulaciji verjetnost za pozicijo delca pogojena z prispevki amplitud z vseh možnih preteklih trajektorij delca, je pri makromolekulah verjetnost za pozicijo nekega monomera pogojena z prispevki nekih amplitud, z vseh možnih konfiguracij dela molekule od prvega, pa do opazovanega monomera. Še enkrat omenimo, da je tu prvi monomer postavljen v izhodišče.

V vlogi hitrosti delca tu nastopa nekakšna hitrost spremembe orientacije monomera, ko potujemo vzdolž makromolekule. Torej lahko nekako potegnemo približno analogijo,

$$\frac{1}{\sqrt{D}} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \tau} \rightarrow \frac{1}{l} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \quad (3.1.13)$$

V resnici monomeri niso infinitezimalno majhni in difuzijska enačba je sicer dober, ampak vseeno le približek. Tako kot pri Wienerjevem integralu za Brownovo gibanje, se tudi tu za (3.1.12) skriva diskretiziran recept Vita Volterre.

3.2 PROSTOR S PRAŠNIMI DELCI

Prašni delci omejujejo dovoljen prostor za nahajanje posameznega monomera. Označimo z $F(\mathbf{r})$ delež prostora, ki ga omejujejo prašni delci in s tem preprečujejo konicam monomerov zapolnitev danega mesta v prostoru. Prašni del prostora torej v rekurzivni formuli (3.1.3) upoštevamo takole:

$$P(\mathbf{r}; N + 1) = (1 - F(\mathbf{r})) \int_{(\mathbf{r}')} P(\mathbf{r}'; N) d^3\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - l) \quad (3.2.1)$$

Difuzijsko enačbo izpeljemo po istem postopku kot poprej, z ustreznimi razvoji v Taylorjevo vrsto. Če ohranimo najnižje člene, dobimo enačbo

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{l^2}{6} (1 - F) \nabla^2 P - FP \quad (3.2.2)$$

Prašni delci zavzemajo zelo majhen del prostora. Prav tako so tudi monomeri majhni. Zato je produkt $l^2 F$ veliko manjši kot l^2 in ga lahko zanemarimo.

Enačba, ki poganja verjetnostno gostoto vzdolž časa - dolžine molekule, je torej

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{l^2}{6} \nabla^2 P - FP, \quad (3.2.3)$$

od koder po analogiji z (2.2.3) in (2.2.8) sledi:

$$P(\mathbf{r}; N) = \int_{(0,0)}^{(r,N)} \exp\left\{-\frac{3}{2l^2} \int_0^N \left(\frac{d\mathbf{r}(v)}{dv}\right)^2 dv - \int_0^N F(\mathbf{r}(v)) dv\right\} \mathcal{D}\mathbf{r}(v) \quad (3.2.4)$$

Očitno ima delež zasedenega prostora vlogo nekakšnega potenciala.

Če imamo v delu prostora steno, tam postavimo $F = 1$. Za območje stene je torej robni pogoj $P = 0$. Interval časovnega parametra v je zelo velik, $N \gg 1$. Pri Brownovem gibanju smo imeli končni časovni interval. Tam bi bila situacija analogna primeru $F = 1$ torej $A \rightarrow \infty$. V obeh primerih dobimo namreč na ta način ogromen negativen eksponent. Toda pogoj $A \rightarrow \infty$ ne predstavlja stene. Pri Brownovem gibanju je pogoj, ki predstavlja steno $\nabla c \parallel \text{stena}$, saj tok ne more teči v zid. Izkaže se, da ta pogoj nima analogije v primeru makromolekul⁶.

4. STATISTIČNA FIZIKA IN INTEGRAL PO POTEH

4.1 PARTICIJSKA FUNKCIJA IN GOSTOTNA MATRIKA

Boltzmanovo verjetnostno porazdelitev po mikrostanjih sistema, katerega energija je skupaj z energijo rezervoarja v katerem je sistem konstantna, lahko zapišemo kot

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i \beta}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.1.1)$$

Predfaktor $\frac{1}{Z}$, služi normalizaciji. Ker pa je enako veljavna tudi normalizacija

$$P_i = e^{-\beta(E_i - F)}, \quad (4.1.2)$$

kjer je F Helmholtzeva prosta energija, od tod sledi:

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_i \text{deg}(i) e^{-E_i \beta}, \quad (4.1.3)$$

pri čemer Z ustreza fazni vsoti in jo imenujemo kanonična particijska funkcija. V zadnji enačbi, smo umetno dodali še faktor degeneracije, ki pa ga zaradi enostavnosti ne bomo več omenjali. Kot že vemo, se da iz particijske funkcije izpeljati vse pomembne termodinamske količine, ki opisujejo sistem.

Preden se posvetimo zadnji temi seminarja, na kratko omenimo še povprečje observable v i -tem mikrostanju sistema,

$$|\Phi_i\rangle = |1i_1\rangle \dots |1i_N\rangle. \quad (4.1.4)$$

Naj bo B observabla. Potem je njeno povprečje v i -tem mikrostanju (4.1.4)

$$B_i = \int \dots \int \Phi_i^* B \Phi_i d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N, \quad (4.1.5)$$

njeno statistično povprečje pa je:

⁶ Wiegand, F. W. *Introduction to path - integral methods in physics and polymer science*. World Scientific, Singapore, 1986. Str. 41

$$\langle B \rangle = \sum_i P_i B_i = \sum_i \frac{1}{Z} e^{-E_i \beta} B_i . \quad (4.1.6)$$

Sedaj vzemimo en sam delec, katerega konfiguracijski prostor naj bo os x . Sistem naj bo v stanju $\Phi_i(x)$, kjer je $|\Phi_i(x)|^2$ verjetnostna gostota za položaj x . Ker je lahko načeloma sistem tudi v kakem drugem stanju, bo celotna verjetnostna gostota za položaj x enaka kar

$$\mathcal{P}(x) = \sum_i P_i |\Phi_i(x)|^2 = \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \Phi_i^*(x) \Phi_i(x) . \quad (4.1.7)$$

Povprečje observable v i -tem stanju bo $B_i = \int \Phi_i^*(x) B \Phi_i(x) dx$ in tako v statističnem smislu

$$\langle B \rangle = \sum_i \frac{1}{Z} e^{-E_i \beta} B_i = \frac{1}{Z} \sum_i \int \Phi_i^*(x) B \Phi_i(x) dx e^{-E_i \beta} . \quad (4.1.8)$$

B je v splošnem operator. Če zamenjam vrstni red mikrostanja in konjugiranega mikrostanja v integrandu v (4.1.8), lahko B nesem ven. B namreč deluje na mikrostanje in ne na njegov konjugiran par. Torej imam

$$\langle B \rangle = \frac{1}{Z} \int [B \sum_i \Phi_i(x) \Phi_i^*(x) e^{-E_i \beta}] dx = \frac{1}{Z} \text{tr}[B \rho(x', x)] , \quad (4.1.9)$$

kjer smo z tr označili sled matrike z zveznima indeksoma x in x' . Iz kvantne mehanike vemo, da lahko povprečje operatorja dobimo kot sled produkta operatorja in gostotne matrike. Zatorej označim z $\rho(x', x)$ gostotno matriko:

$$\rho(x', x) = \sum_i \Phi_i(x') \Phi_i^*(x) e^{-E_i \beta} . \quad (4.1.10)$$

Iz (4.1.10) in (4.1.7) sledi

$$Z = Z \int \mathcal{P}(x) dx = \int Z \mathcal{P}(x) dx = \int \rho(x, x) dx = \text{tr} \rho(x', x) . \quad (4.1.11)$$

Od tod je očitno, da tako definirana gostotna matrika ni normirana, zato moramo v (4.1.9) sled produkta deliti z sledjo same gostotne matrike, torej z particijsko funkcijo.

4.2 GOSTOTNA MATRIKA KOT PROPAGATOR

V prej definiranim mikrostanju je energija točno določena, torej gre za lastno stanje Hamiltoniana. Neko poljubno stanje lahko torej zapišem kot

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_n (t - t_0)\right\} \Phi_n(x) , \quad (4.2.1)$$

pri čemer za stanje na začetku velja:

$$\psi(x, t_0) = \sum_n a_n \Phi_n(x) . \quad (4.2.2)$$

To stanje lahko zapišem tudi s pomočjo Feynmanovega kernela;

$$\psi(x, t) = \int K(x, t | y, t_0) \psi(y, t_0) dy , \quad (4.2.3)$$

kjer zaradi kavzalnosti velja $t > t_0$.

Za koeficient a_n , iz razvoja po lastnih stanjih velja: $a_n = \int dx \Phi_n^*(x)\psi(x, t_0)$. Če to skupaj z (4.2.2) vstavimo v (4.2.1), dobimo naslednjo zvezo:

$$\psi(x, t) = \sum_n \Phi_n(x) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_n(t - t_0)\right\} \int dy \Phi_n^*(y)\psi(y, t_0), \quad (4.2.4)$$

od koder pa po primerjavi z (4.2.3) sledi:

$$K(x, t|y, t_0) = \sum_n \Phi_n(x)\Phi_n^*(y) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_n(t - t_0)\right\}. \quad (4.2.5)$$

Kernel oziroma propagator Feynmanovega popotnega integrala je torej

$$K(x_2, t_2|x_1, t_1) = \sum_n \Phi_n^*(x_1) \Phi_n(x_2) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} E_n(t_2 - t_1)\right\}. \quad (4.2.6)$$

Razvoj po lastnih stanjih je možen le za časovno neodvisen Hamiltonian. Podobno je nesmiselno vpeljati gostotno matriko v skladu z (4.1.10), če je Hamiltonian odvisen od časa, saj tedaj nimamo lastnih stanj. Hkrati pa velja, da je tudi termično ravnovesje dosegljivo le v primeru časovno neodvisnega Hamiltoniana. Izraz (4.1.10) $\rho(x', x) = \sum_n \Phi_n(x')\Phi_n^*(x) e^{-E_n\beta}$, je nadvse podoben izrazu (4.2.6). Analogija vseh teh pogojev nam narekuje, da na gostotno matriko gledamo s stališča kernela.

Izraza (4.1.10) in (4.2.6) se razlikujeta v eksponentu. Če v (4.2.6) napravim nadomestek

$$-\frac{i}{\hbar} E_n(t_2 - t_1) \rightarrow -E_n\beta, \quad t_2 - t_1 \rightarrow -i\hbar\beta, \quad (4.2.7)$$

dobim iz kernela gostotno matriko.

Gostotno matriko lahko torej definiram v obliki kernela k kot:

$$k(x_2, q_2|x_1, q_1) = \sum_n \Phi_n^*(x_1) \Phi_n(x_2) \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} E_n(q_2 - q_1)\right\}, \quad (4.2.8)$$

kjer vzamem $q_2 = \hbar\beta$ in $q_1 = 0$. Imejmo operator H_2 , ki deluje le na koordinate z indeksom 2 po naslednjem predpisu:

$$H_2 k(x_2, q_2|x_1, q_1) = -\hbar \frac{\partial}{\partial q_2} k(x_2, q_2|x_1, q_1). \quad (4.2.9)$$

V takem primeru očitno velja

$$H_2 k(x_2, q_2|x_1, q_1) = E_n k(x_2, q_2|x_1, q_1). \quad (4.2.10)$$

Gostotna matrika $\rho(2,1) = k(2,1)$, očitno zadošča posebni obliki Schrödingerjeve enačbe. Slednja se je za Feynmanov kernel glasila:

$$H_2 K(x_2, t_2|x_1, t_1) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} K(x_2, t_2|x_1, t_1). \quad (1.9)$$

Iz nje pa pridelamo enačbo (4.2.9) ravno z nadomestkom

$$dt_2 \rightarrow -idq_2, \quad (4.2.11)$$

ki sledi iz (4.2.7) po upoštevanju $q_2 = \hbar\beta$ in diferenciranju (4.2.7), pri čemer fiksiramo začetni čas t_1 . Iz vsega navedenega najprej sledi dejstvo, da je gostotna matrika propagator za enačbo (4.2.9), tako kot je jedro Feynmanovega integrala propagator Schrödingerjeve enačbe.

4.3 INTEGRAL PO VSEH POTEH

Spomnimo se izraza za propagator infinitezimalnega premika, ki smo ga zapisali takoj po enačbi (1.10):

$$\frac{1}{A} \exp\left(\frac{i}{\hbar} L\left(\frac{x_{i+1} + x_i}{2}, \frac{x_{i+1} - x_i}{\varepsilon}, \frac{t_{i+1} + t_i}{2}\right) \varepsilon\right) = K(x_{i+1}|x_i)$$

Če razpišemo Lagrangeovo funkcijo, in se omejimo na točki 1 in 2, od tod sledi:

$$K(2|1) = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{im}{2\hbar} \frac{(x_2 - x_1)^2}{\varepsilon} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V\left(\frac{x_2 + x_1}{2}\right)\right) \quad (4.3.1)$$

Označimo $q_2 - q_1 = \eta$ in napravimo nadomestek $\varepsilon = -i\eta$, v skladu z (4.2.7). Potem imamo za gostotno matriko:

$$\begin{aligned} \rho(2,1) = k(x_2, \eta|x_1, 0) &= \frac{1}{a} \exp\left(\frac{-m}{2\hbar} \frac{(x_2 - x_1)^2}{\eta} - \frac{\eta}{\hbar} V\left(\frac{x_2 + x_1}{2}\right)\right) = \\ &= \frac{1}{a} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\eta} (x_2 - x_1)^2 + \eta V\left(\frac{x_2 + x_1}{2}\right) \right\}\right). \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

Če to vstavimo v (4.2.9), se vse skupaj izide za majhne η , kar je v redu, saj opazujemo propagator infinitezimalnega premika. Omenimo še to, da smo normalizacijsko konstanto A spremenili v a , saj A vsebuje (tako se izkaže) časovni interval, ki pa ga moramo nadomestiti!

Z uporabo (1.10) lahko propagator končnega premika zapišem kot:

$$k(x_N, N\eta|x_0, 0) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{a} \int \dots \int \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{x_{i+1} - x_i}{\eta}\right)^2 + V\left(\frac{x_{i+1} + x_i}{2}\right)\right) \eta\right\} \prod_{i=1}^{N-1} \frac{dx_i}{a} \quad (4.3.3)$$

To pa je v bolj elegantnem zapisu ob dejstvu, da velja: $N\eta = q_N - q_0 = \hbar\beta - 0$:

$$\rho(N|0) = k(N|0) = \int_{(0)}^{(N)} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} \left[\frac{m}{2} \dot{x}(q)^2 + V(x(q))\right] dq\right\} \mathcal{D}x(q) \quad (4.3.4)$$

Opozoriti velja seveda, da indeksa 1 in 2 v tem podpoglavju nimata enake vloge kot v prejšnjem podpoglavju.

Gostotna matrika je integral po vseh poteh med začetno in končno pozicijo, pri čemer se te poti parametrizira z časom, ki ustreza obratni in imaginarni temperaturi. Integrandi so podobni kot v kvantnomehanskem funkcionalnem integralu, le da akcijo definiramo kot integral po novem parametru namesto časa. Taka formulacija da v skladu z (4.1.11) do konstante natančno enake izraze

za particijsko funkcijo, kot jih dobimo brez uporabe integrala po poteh. Spomnimo pa se, da je particijska funkcija v resnici definirana do konstante natančno.

5. ZAKLJUČEK

Funkcionalni integral oziroma integral po vseh poteh, kot smo ga tu imenovali, je torej pomembno orodje v veliko vejah fizike, ne le v kvantni mehaniki. Kljub kompleksnosti, ki se skriva za elegantnim zapisom in ki povzroča marsikatero težavo pri reševanju sicer enostavnih problemov, predstavlja nov zorni kot, s katerega lahko gledamo na fiziko. Ponuja marsikatero analogijo med sicer na prvi pogled nepovezanimi področji.

V seminarju smo najprej ponovili Feynmanov pristop h kvantni mehaniki. Videli smo, kako na verjetnost za nahajanje delca vplivajo vse njegove možne zgodovine. V tako razmišljanje nas sicer vodijo poskusi kot npr. Bohm – Aharonov, poskus Clinton Davissona itd. Do zaključkov o teh eksperimentih se da priti tudi v okviru standardne formulacije kvantne mehanike. To in pa dejstvo, da je osnovne probleme v standardni formulaciji veliko lažje analitično rešiti, postavlja Feynmanov pristop nekoliko na stran.

V sledečem poglavju smo prešli v področje klasične fizike in si ogledali možen opis Brownovega gibanja s pomočjo integrala po poteh. Videli smo, da podobno kot v kvantni mehaniki, tudi tu na nahajanje delca v neki točki vplivajo vse možne trajektorije, ki vodijo do te točke. Taka analogija med klasično in kvantno mehaniko (spomnimo se, da iz Feynmanove formulacije sledi tudi princip najmanjše akcije), brez funkcionalno – integralne formulacije bržkone ne bi bila vidna. Vlogo potenciala je v posebnem primeru, ko so delci izginjali, prevzela verjetnost za anihilacijo na časovno enoto. Podobnost izrazov, ki nastopajo v teh integralskih enačbah omogoča reševanje po istem ali pa vsaj podobnem principu.

Lotili smo se tudi makromolekul, kjer smo verjetnost za nahajanje konice makromolekule, ki se začne v izhodišču, izrazili z integralom po vseh možnih konfiguracijah te molekule. V primeru prašnega prostora, je delež slednjega predstavljal nekakšen potencial. Tu spet opozorimo na podobnost izrazov in s tem možnost reševanja problemov z podobnimi metodami.

V primeru makromolekul, je bil čas nadomeščen z v limiti zveznim indeksom zaporednega monomera. Podobno smo z nadomestkom za čas vpeljali tudi integral po poti v statistični mehaniki.

Dejstvo, da gostotna matrika predstavlja nekakšen propagator v opisu termodinamskega sistema, nas spomni zaključkov osnovnih kurzov kvantne mehanike in statistične fizike, kjer smo iz gostotne matrike pravzaprav izbezali vse relevantne količine, pomembne za opis sistema.

6. VIRI IN LITERATURA

- Wiegel, F. W. *Introduction to path – integral methods in physics and polymer science*. World Scientific, Singapore, 1986. ISBN 9971 – 978 – 70 – 9
- Feynman, R. P., Hibbs, A. R. *Quantum mechanics and path integrals*. McGraw – Hill, Inc.
- Mörters, P., Yuval, P. *Brownian motion*. Cambridge University Press, Cambridge, 2010. ISBN 0521760186

Uporabljena programska oprema: urejevalnik besedil Word 2010, Microsoft.