

Л е к ц и я 1. Термодинамика..

Коротко перечислим основные положения термодинамики.

Термодинамика - наука *феноменологическая*. Она опирается на *аксиомы*, которые выражают обобщение экспериментально наблюдаемых свойств *макроскопических систем* - тел, сред, состоящих из очень большого числа N частиц (или волн) и находящихся в состоянии термодинамического (механического, химического) равновесия или в неравновесном состоянии, близком к равновесному.

А. Термодинамические величины.

В первую очередь термодинамика использует важнейшие понятия механики , такие как замкнутая система и аддитивные интегралы движения.

Замкнутая система - это макроскопическое тело, которое находится в стационарных внешних условиях и не взаимодействует с другими телами. Замкнутая система состоит из большого числа *подсистем* - макроскопических тел, взаимодействие между которыми достаточно мало, чтобы можно было не учитывать взаимного влияния на внутренние свойства подсистем, но достаточно большое, чтобы могла произойти релаксация всей замкнутой системы к полному равновесию. В простейшем случае подсистемы различаются только положением в пространстве и числом частиц, но могут находиться в разных агрегатных состояниях (например, жидкость и пар) или проникать друг в друга (как электроны и кристаллическая решетка из ионов в металле). *Аддитивные интегралы движения* - сохраняющиеся во времени величины, которые для замкнутой системы равны сумме их значений для подсистем. Для газа и жидкости в замкнутом сосуде - это энергия E , объем V и число частиц N . Энергия основного состояния, т.е. минимальная энергия тела принимается равной нулю. Аддитивные интегралы движения и любые функции от них называются *термодинамическими величинами*. Термодинамическая величина, которая характеризует локальные свойства среды, называется *интенсивной* величиной. В частности, при механическом равновесии одинаковое значение во всех подсистемах имеет интенсивная величина - *давление*:

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (1.1)$$

При химическом равновесии во всех подсистемах одинаковое значение имеет *химический потенциал* :

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}. \quad (1.2)$$

В. Температура.

Аксиома 0. Существует интенсивная термодинамическая величина, температура $T = T(E, V, N)$, которая характеризует степень нагретости тела и обладает следующими свойствами:

1) В основном состоянии температура равна нулю:

$$T|_{E=0} = 0. \quad (1.3)$$

2) Температура монотонно растет с увеличением энергии тела:

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \quad (1.4)$$

3) При термодинамическом равновесии все подсистемы одинаково нагреты, т.е. имеют одинаковую температуру:

$$T_1 = T_2 = \dots \quad (1.5)$$

Аддитивная **положительная** величина

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (1.6)$$

равная количеству энергии, необходимому для нагревания тела на один *градус*, называется теплоемкостью при постоянном объеме.

Вид монотонной зависимости температуры от энергии зависит от вещества и выбора температурной шкалы. Мы будем использовать энергетическую шкалу, в которой температура разреженного одноатомного газа вычисляется по формуле

$$T = \frac{pV}{N} = \frac{2E}{3N}. \quad (1.7)$$

Эта шкала отличается от шкалы градусов Кельвина T^0 множителем, который называется константой Больцмана

$$T = k_B T^0, k_B = 1.3810^{-16} \frac{erg}{grad}. \quad (1.8)$$

С. Термодинамическое равновесие.

Аксиома 1. Состояние термодинамического равновесия замкнутой системы полностью характеризуется полным набором термодинамических величин.

В частности, термодинамическое состояние газа или жидкости полностью описывается одним из наборов (E, V, N) , (T, V, N) или (T, p, N) . Если система состоит из подсистем, находящихся в разных агрегатных состояниях и имеющих сложный состав, то во всех подсистемах все интенсивные термодинамические величины имеют одинаковое значение. Например, при фазовом равновесии жидкого раствора с его паром одинаковое значение в жидкости и паре имеют не только температура и давление, но и химические потенциалы каждой из компонент раствора.

В рамках термодинамики любое неравновесное состояние замкнутой системы рассматривается как совокупность равновесных состояний подсистем, равновесие между которыми нарушено (Например, разные части тела могут иметь разные температуры и давления).

Д.Энтропия.

Многие важные результаты в различных областях физики наиболее красиво формулируются, если найден соответствующий *вариационный принцип*. В термодинамике - это принцип максимальности энтропии.

Энтропией тела, находящегося в термодинамическом равновесии, называется аддитивная термодинамическая величина, равная

$$S(E) = \int_0^E \frac{dE}{T(E)}. \quad (1.9)$$

Из этого определения следуют три важных свойства энтропии:

$$\begin{aligned} 1) S|_{E=0} = S|_{T=0} = 0. \\ 2) \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0. \\ 3) \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Неравновесной энтропией замкнутой системы, образованной из двух равновесных подсистем, называется сумма

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2). \quad (1.11)$$

Найдем максимальное значение этой суммы при условии постоянства полной энергии $E = E_1 + E_2$:

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{d(E - E_1)}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad (1.12)$$

$$\frac{d^2 S}{dE^2} = -\left(\frac{1}{T^2 C_V}\right)_1 - \left(\frac{1}{T^2 C_V}\right)_2 < 0 \quad (1.13)$$

Отсюда следует, что энтропия максимальна, когда обе подсистемы имеют одинаковую температуру.

Аналогичным образом, варьируя энтропию системы по объему и числу частиц одной из подсистем при условии постоянства полного объема и полного числа частиц, находим, что энтропия максимальна, когда равны друг другу давления и химические потенциалы подсистем.

Таким образом, три условия термодинамического равновесия - условия постоянства температуры, давления и химического потенциала - являются следствием одного условия максимальности энтропии в равновесном состоянии.

Е. Второй закон термодинамики.

Второй закон термодинамики гласит:

Аксиома 2. Энтропия неравновесной замкнутой системы с течением времени монотонно растет и принимает максимальное значение при наступлении термодинамического равновесия.

Процессы, при которых растет энтропия, называются *необратимыми процессами*. Процессы, происходящие практически при постоянной энтропии, называются *обратимыми или адиабатическими процессами*.

Закон возрастания энтропии задает направление релаксационного процесса. Рассмотрим необратимый процесс установления теплового равновесия в замкнутой системе, состоящей из двух подсистем, имеющих постоянные объемы и числа частиц, но энергия которых может перетекать от одной подсистемы к другой при условии сохранения полной энергии.

$$\frac{dE_1}{dt} = -\frac{dE_2}{dt} \quad (1.14)$$

Возьмем производную по времени от суммарной энтропии (1.11):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \dot{E}_1 + \frac{dS_2}{dE_2} \dot{E}_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dot{E}_1 \geq 0, \quad (1.15)$$

Кроме того

$$\frac{dE_1}{dt} = C_{V1} \frac{dT_1}{dt} = -C_{V2} \frac{dT_2}{dt}. \quad (1.16)$$

Таким образом, общеизвестный факт, что при тепловом контакте холодное тело нагревается, а горячее охлаждается, есть следствие второго закона термодинамики.

Если одна из подсистем много меньше другой ($N_1 \ll N_2, C_{V1} \ll C_{V2}$), то

$$\frac{dT_2}{dt} = -\frac{C_{V1}}{C_{V2}} \frac{dT_1}{dt}, \quad \left| \frac{dT_2}{dt} \right| \ll \left| \frac{dT_1}{dt} \right|$$

и температура большой подсистемы практически не меняется. Поэтому большую подсистему по отношению к малой называют *термостатом*.

Г. Термодинамические тождества.

Равновесная энтропия тела есть аддитивная функция энергии, объема и числа частиц:

$$S = S(E, V, N). \quad (1.17)$$

Можно, наоборот, энергию рассматривать как функцию энтропии и остальных аддитивных интегралов движения:

$$E = E(S, V, N). \quad (1.18)$$

В соответствии с *Аксиомой 1* набор (S, V, N) является одним из эквивалентных наборов термодинамических величин, полностью описывающих равновесное состояние тела.

Напишем дифференциал энергии

$$dE = \frac{\partial E}{\partial S}dS + \frac{\partial E}{\partial V}dV + \frac{\partial E}{\partial N}dN. \quad (1.19)$$

Используя физический смысл производных (1.1), (1.2), (1.10), этот дифференциал можно переписать в стандартной форме

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.20)$$

Это - основное термодинамическое тождество. Оно связывает малые изменения аддитивных термодинамических величин при переходе от одного равновесного состояния тела к другому.

Переходя к другим полным наборам термодинамических параметров, получаем другие термодинамические тождества

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (1.21)$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (1.22)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu, \quad (1.23)$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (1.24)$$

Энергия $E = E(S, V, N)$ и функции

$$F(T, V, N) = E - TS, \quad (1.25)$$

$$\Phi(T, p, N) = F + pV = \mu(T, p)N, \quad (1.26)$$

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N = -p(T, \mu)V, \quad (1.27)$$

называются *термодинамическими потенциалами*. Последние равенства в (1.26), (1.27) являются непосредственным следствием аддитивности термодинамических потенциалов. Из них следует, что химический потенциал есть термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице, а давление - термодинамический потенциал, отнесенный к единице объема, причем

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp, \quad dp = -\frac{S}{V}dT - \frac{N}{V}d\mu, \quad (1.28)$$

Любой из термодинамических потенциалов полностью описывает все термодинамические свойства тела. Например, производные от *свободной энергии* F определяют температурные зависимости давления, химического потенциала и теплоемкости:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{TN}, \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV}, C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{VN} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{VN}. \quad (1.29)$$

Из термодинамических тождеств следуют также важные соотношения типа

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{TN} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{VN} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}. \quad (1.30)$$

Г. Принцип минимальности термодинамических потенциалов.

Рассмотрим необратимый процесс установления термодинамического равновесия в замкнутой системе, состоящей из малой подсистемы - *тела 1* и *термостата 2*. Пусть, в отличие от **п.Д**, в начальный момент времени тело находится в состоянии частичного внутреннего равновесия, таком что некоторый параметр тела, например магнитный момент, M отличен от своего термодинамически равновесного значения $M_{term} = M(E_1, V_1, N_1)$. Будем считать, что в ходе процесса релаксации у тела может меняться не только M , но и E_1, V_1, N_1 , при условии сохранения полных энергии, объема и числа частиц E_{tot}, V_{tot} и N_{tot} . Производная по времени от суммарной энтропии такой системы

$$\dot{S}_{tot} = \dot{S}_1(E_1, V_1, N_1, M) + \dot{S}_2(E_{tot} - E_1, V_{tot} - V_1, N_{tot} - N_1) \quad (1.31)$$

равна (см. (1.24))

$$\dot{S}_{tot} = \dot{S}_1 - \frac{1}{T_2} \dot{E}_1 - \frac{p_2}{T_2} \dot{V}_1 + \frac{\mu_2}{T_2} \dot{N}_1. \quad (1.32)$$

В течение необратимого процесса температура, давление и химический потенциал термостата практически не меняются и, фактически, играют роль внешних условий для малой подсистемы. В дальнейшем параметры термостата будем писать без индекса 2.

Поскольку при необратимом процессе полная энтропия замкнутой системы может только расти $\dot{S}_{tot} \geq 0$, то из (1.32) получаем неравенство:

$$-T \dot{S}_1 + \dot{E}_1 + p \dot{V}_1 - \mu \dot{N}_1 \leq 0. \quad (1.33)$$

Рассмотрим частные случаи. Пусть тело имеет фиксированные объем и число частиц, и благодаря тепловому контакту его температура равна температуре термостата: $T_1 = T$. Это - *изотермический процесс*, при котором согласно (1.33) происходит монотонное понижение свободной энергии тела

$$\dot{F}_1 = \frac{d(E_1 - TS_1)}{dt} \leq 0. \quad T_1 = T = const, V_1 = const, N_1 = const. \quad (1.34)$$

При *изобарическом процессе*, в течение которого постоянен не объем, а давление, монотонно уменьшается так называемая свободная энергия Гиббса:

$$\dot{\Phi}_1 = \frac{d(E_1 - TS_1 + pV_1)}{dt} \leq 0. \quad T_1 = T = const, p_1 = p = const, N_1 = const. \quad (1.35)$$

Наконец, если на границе тела с термостатом происходит обмен частицами, монотонно убывает Ω - потенциал:

$$\dot{\Omega}_1 = \frac{d(E_1 - TS_1 - \mu N_1)}{dt} \leq 0. \quad T_1 = T = const, V_1 = const, \mu_1 = \mu = const. \quad (1.36)$$

Таким образом, необратимые процессы сопровождаются уменьшением одного из термодинамических потенциалов.

Из формулы (1.32) следует еще одно важное соотношение. Проинтегрируем (1.32) в обратном направлении по времени от $t = +\infty$ до $t = -\infty$. Это дает уменьшение энтропии замкнутой системы при переходе тела из равновесного состояния в неравновесное (при постоянных значениях температуры, давления и химического потенциала термостата):

$$\Delta S_{tot} = -\frac{R_{min}}{T}. \quad (1.37)$$

Величина

$$R_{min} = \Delta E_1 + p\Delta V_1 - T\Delta S_1 - \mu\Delta N_1 \quad (1.38)$$

называется минимальной работой.

Н.Термодинамика фазовых переходов.

Существуют различные агрегатные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное. При повышении температуры ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. При изменении температуры или давления в твердом теле происходят переходы из одной кристаллической структуры в другую. При определенных условиях наблюдаются переходы металл-диэлектрик, возникает сверхпроводимость. Все это - различные фазы вещества. *Равновесие фаз* имеет место, когда температуры, давления и химические потенциалы обеих фаз совпадают:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (1.39)$$

Эти экспериментальные факты можно вывести из принципа максимальности энтропии. Для температуры это было уже доказано (см. (1.12)). Докажем равенство химических потенциалов обеих фаз из условия максимальности суммарной энтропии $S = S_1 + S_2$ при постоянном числе частиц $N = N_1 + N_2$:

$$\frac{dS}{dN_1} = \frac{dS_1}{dN_1} + \frac{dS_2}{dN_2} \frac{d(N - N_1)}{dN_1} = \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0, \quad (1.40)$$

Отсюда, поскольку $T_1 = T_2$, то и $\mu_1 = \mu_2$.

Химические потенциалы разных фаз по разному зависят от температуры и давления. Вид этих зависимостей устанавливает статистическая физика, в рамках термодинамики эти зависимости следует предполагать известными. Условие фазового равновесия

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (1.41)$$

неявным образом задает вид кривой фазового равновесия $p = p(T)$. Эту зависимость удобно представить в форме, которая возникает в результате дифференцирования уравнения (1.41) по температуре:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}. \quad (1.42)$$

Из термодинамического тождества

$$d\mu = -sdT + vdp, \quad s = S/N, v = V/N \quad (1.43)$$

следует, что

$$s = -\frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad v = \frac{\partial \mu}{\partial p} \quad (1.44)$$

В результате получаем формулу Клайперона-Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{Tv_{12}}, \quad q = T(s_1 - s_2), v_{12} = v_1 - v_2, \quad (1.45)$$

которая выражает наклон кривой фазового равновесия $p(T)$ через отношение теплоты перехода q к разности объемов v_{12} , приходящихся на одну молекулу вещества.

Рассмотрим для определенности парообразование. Давление, при котором пар и жидкость находятся во взаимном термодинамическом равновесии, называется давлением насыщенных паров. Пусть *фаза 1* есть пар, а *фаза 2* - жидкость, причем $s_2 \ll s_1$, и $v_2 \ll v_1 = T/p$. Тогда приближенно имеем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1}{v_1} = \frac{ps_1}{T}. \quad (1.46)$$

Энтропия, приходящаяся на одну молекулу пара есть большая безразмерная величина, которая слабо (логарифмически) зависит от температуры и давления. Пренебрегая этой зависимостью, получаем

$$p = AT^{s_1} \quad (1.47)$$

Мы видим, что с ростом температуры давление насыщенных паров быстро растет.

Фазовые переходы, в которых скачком меняются первые производные химического потенциала (s, v), называются фазовыми переходами первого рода. При фазовых переходах второго рода скачком меняются вторые производные - теплоемкость и сжимаемость. Здесь мы их рассматривать не будем.

Процесс фазового перехода первого рода является медленным - квазистационарным - процессом. Он происходит путем образования внутри одной фазы компактных

зародышей другой фазы. При этом тепловое и механическое равновесие выполняется, но химические потенциалы зародыша и среды не равны друг другу. Вычислим энергию образования зародыша $\varepsilon(R)$, которую определим как разность энергий системы со сферическим зародышем радиуса R и без него с одинаковыми значениями полной энтропии, объема и числа частиц.

$$\varepsilon(R) = \{E_1(S_1, V_1, N_1) + E_2(S - S_1, V - V_1, N - N_1) + 4\pi\sigma R^2\} - E_2(S, V, N). \quad (1.48)$$

В фигурных скобках выписана энергия гетерофазного состояния системы, которая равна сумме энергий каждой фазы и энергии поверхностного натяжения $4\pi\sigma R^2$. Радиус сферического зародыша связан с числом частиц в нем соотношением

$$R = aN_1^{1/3}, \quad (1.49)$$

где $a = (3v_1/4\pi)^{1/3}$, v_1 - объем, приходящийся на одну частицу зародыша.

Энтропия S_1 , объем V_1 и число частиц N_1 зародыша малы по сравнению с энтропией, объемом и числом частиц среды, так что разность энергий среды в (1.48) можно заменить с учетом (1.20) на сумму приращений

$$E_2(S - S_1, V - V_1, N - N_1) - E_2(S, V, N) = -T_2S_1 + p_2V_1 - \mu_2N_1$$

и получить

$$\varepsilon(R) = \{E_1(S_1, V_1, N_1) - T_2S_1 + p_2V_1 - \mu_2N_1 + 4\pi\sigma R^2\} \quad (1.50)$$

Из определения термодинамического потенциала Гиббса (1.26) энергию вещества зародыша можно представить в форме

$$E = TS - pV + \mu N \quad (1.51)$$

Это дает

$$\varepsilon(R) = (\mu_1 - \mu_2)N_1 + (T_1 - T_2)S_1 - (p_1 - p_2)V_1 + 4\pi\sigma R^2. \quad (1.52)$$

Предполагая тепловое равновесие, имеем $T_1 = T_2 = T$. Механическое равновесие сферического зародыша выполняется, если давление в нем увеличено на давление поверхностного натяжения:

$$p_1 = p + \frac{2\sigma}{R}, p_2 = p, \mu_1(p_1) = \mu_1(p) + \frac{2\sigma}{R}v_1 \quad (1.53)$$

Выражение (1.52) принимает вид

$$\varepsilon(R) = (\mu_1(p) - \mu_2(p))N_1 + 4\pi\sigma a^2 N_1^{2/3}. \quad (1.54)$$

Существенно, первый член справа растет с увеличением N_1 быстрее, чем последний. Если химический потенциал зародыша (при давлении равном давлению среды) меньше

химического потенциала среды, то энергия достаточно большого зародыша отрицательна. Тогда, согласно принципу минимальности термодинамических потенциалов, состояние системы должно релаксировать в сторону увеличения зародыша до тех пор, пока существенная часть вещества не перейдет в новую фазу и химические потенциалы обеих фаз сравняются. Для маленького зародыша основную роль играет энергия поверхностного натяжения и система релаксирует в состояние без зародыша. Производная от (1.54) по числу частиц в зародыше равна

$$\frac{d\varepsilon}{dN_1} = (\mu_1(p) - \mu_2(p)) + \frac{8}{3}\pi\sigma a^2 N_1^{-1/3}. \quad (1.55)$$

Мы видим, что смена направлений процесса релаксации происходит в критической точке

$$N_c = \left[\frac{8}{3}\pi \frac{\sigma a^2}{\mu_2(p) - \mu_1(p)} \right]^3 \quad (1.56)$$

Таким образом, система с зародышем критического размера N_c находится в состоянии абсолютно неустойчивого равновесия. Между состоянием среды без зародышей и состояниями с закритическими зародышами имеется энергетический барьер. Поэтому состояние без зародышей является метастабильным и переходит в стабильное, только благодаря гетерогенным флуктуациям. Кинетика роста зародыша будет рассматриваться позже в отдельной лекции.

10.07.02

Лекция 2. Основные положения статистической физики

Термодинамика устанавливает соотношения между термодинамическими величинами, но не дает способа их вычисления. Эту задачу решает статистическая физика, которая объединяет методы микроскопической физики - квантовой механики и теории поля с методами теории вероятности и статистической физики для построения описания равновесных состояний макроскопических систем. (К сожалению, в физической литературе слово "состояние" используется сразу в трех смыслах - это и состояние одной частицы, и механическое собственное состояние макроскопического гамильтониана, и статистическое среднее состояние макроскопической системы. Но поднимать вопрос о ясности физической терминологии считается неприличным и с этим приходится смириться.)

1. Средние значения.

Макроскопические системы, среды - это тела из большого числа частиц или поля с большим числом степеней свободы. Состояние среды известно всегда весьма приближенно. Поэтому при описании этого состояния важное значение имеют средние значения физических величин. Среднее значение физической величины A , можно определить двумя способами.

Первый способ - у одной системы многократно в моменты времени t_i повторяется измерение этой величины $A(t_1), A(t_2), \dots, A(t_n)$, и производится усреднение по результатам измерений. Такое среднее $\langle A \rangle_t$ называется *средним по времени*

Второй способ заключается в том, что берется множество (ансамбль) одинаковых систем, находящихся в одинаковых внешних условиях и одинаково приготовленных, и производится усреднение по результатам однократного измерения величины A у каждой системы:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n}(A_1 + A_2 + \dots + A_n). \quad (2.1)$$

Такое среднее, которое мы будем обозначать \bar{A} или $\langle A \rangle$, называется *средним по ансамблю*. Имеет место "*эргодическая гипотеза*", согласно которой оба способа усреднения дают одинаковый результат для всех величин у всех макроскопических систем, находящихся в равновесных состояниях. Для неравновесных систем, состояние которых эволюционирует во времени, сохраняет смысл только второй способ усреднения. Поэтому в настоящих лекциях под усреднением будет всегда подразумеваться усреднение по ансамблю.

Разность $\Delta A = A - \langle A \rangle$ называется *флуктуацией* величины A . Величина $\sigma_A = \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}$ есть средняя квадратичная флуктуация или *дисперсия* величины A . Среднее значения произведения флуктуаций $\langle \Delta A \Delta B \rangle$ - есть *корреляция* величин A и B .

Заметим, что в замкнутой системе энергия и другие интегралы движения J во времени не флуктуируют, и для них $\langle (\Delta J)^2 \rangle_t = 0$. Так что для дисперсий интегралов движения эргодическая гипотеза несправедлива.

2. Статистическая независимость и закон больших чисел.

Две физические величины *статистически независимы*, некоррелированы, если

$$\langle \Delta A \Delta B \rangle = 0. \quad (2.2)$$

Два тела статистически независимы, если все физические величины, относящиеся к одному телу не коррелированы со всеми физическими величинами второго тела.

Теперь можно дать более полное определение "макроскопической системы". Макроскопическая система - это такое тело, которое можно рассматривать как совокупность большого числа M ($M \gg 1$) статистически независимых подсистем. Чтобы подсистема была статистически независимой от соседней подсистемы, необходимо, вообще говоря, чтобы взаимодействие между частицами подсистемы было много сильнее, чем пограничное взаимодействие между частицами данной подсистемы и частицами соседней подсистемы. Это, как правило, имеет место, когда число частиц в подсистеме N_1 достаточно велико ($N_1 \gg 1$). В идеальном газе, частицы которого не взаимодействуют друг с другом, уже одна частица может рассматриваться как независимая подсистема. Так что идеальный газ из ста частиц вполне можно называть макроскопическим телом. Но мы этого делать не будем, и будем считать, что велико не только число частиц в системе, но и $\log N \gg 1$.

Мысленно разобьем макроскопическое однородное тело (газ, жидкость, кристалл) на большое число M одинаковых статистически независимых подсистем. Средние

значения энергий одинаковых подсистем $\langle E_i \rangle$ равны друг другу. Поэтому средняя энергия всей системы есть

$$\langle E_{tot} \rangle = \left\langle \sum_i^M E_i \right\rangle = M \langle E_1 \rangle. \quad (2.3)$$

Вычислим дисперсию энергии системы:

$$\sigma_{tot}^2 = \langle \Delta E_{tot}^2 \rangle = \left\langle \sum_i \Delta E_i \sum_j \Delta E_j \right\rangle = \sum_i \langle (\Delta E_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \Delta E_i \Delta E_j \rangle. \quad (2.4)$$

Поскольку дисперсии у всех подсистем - одинаковые, а корреляции флуктуаций независимых подсистем равны нулю, то

$$\sigma_{tot}^2 = M \sigma_1^2. \quad (2.5)$$

Отсюда находим, что относительная флуктуация энергии системы, равная

$$\frac{\sigma_{tot}}{\bar{E}_{tot}} = \frac{\sigma_1}{\bar{E}_1 \sqrt{M}}, \quad (2.6)$$

очень мала, если $M \gg 1$. Очевидно, что этот результат, который в математической статистике называется *законом больших чисел*, справедлив для любой физической величины.

Большинство результатов статистической физики формулируются в термодинамическом пределе. *Термодинамический предел* - это предел $E, V, N, M \rightarrow \infty$ при сохранении плотности энергии E/V и плотности частиц N/V . В этом пределе физические величины не флуктуируют. Конкретные расчеты удобнее проводить при большом, но конечном значении объема системы. А переход к термодинамическому пределу производится в конечных формулах.

Из закона больших чисел следует, что

1) однократное измерение любой физической величины, характеризующей макроскопическую систему, дает результат, близкий к среднему значению этой величины. Это позволяет доверять описанию экспериментального исследования, опубликованного в одной-двух работах, и не ждать многократного повторения эксперимента.

2) чтобы *предсказать* результат измерения любой физической величины макроскопической системы достаточно вычислить ее среднее значение.

3. Число состояний, плотность числа состояний.

Равновесное состояние макроскопической системы полностью описывается термодинамическими величинами - аддитивными интегралами движения и функциями от них. Рассмотрим однородную замкнутую систему, в которой объем и число частиц заданы, а остальные интегралы движения, такие как импульс, момент импульса, магнитный и электрический

моменты, равны нулю. Тогда все термодинамические величины зависят только от энергии E , и задача статистической физики сводится к установлению явного вида этой зависимости, т.е. к определению температуры $T(E)$, давления $p(E)$ и химического потенциала $\mu(E)$ как функций от энергии.

В квантовой механике состояния замкнутой системы описываются уравнением Шредингера

$$H\Psi_\alpha = E_\alpha\Psi_\alpha. \quad (2.7)$$

Здесь H - гамильтониан системы. Вид волновой функции Ψ_α и энергия E_α однозначно задаются "точкой" (фактически, набором квантовых чисел) α .

Как мы увидим ниже, при вычислении термодинамических величин возникают суммы вида

$$\sum_{\alpha} f(E_\alpha). \quad (2.8)$$

Чтобы вычислить это выражение следует сначала найти степень вырождения уровня E , т.е. число всех состояний, принадлежащих этому уровню $\Delta\Gamma(E)$, а затем взять сумму по уровням энергии. Это легко сделать, только если спектр энергии имеет эквидистантную структуру. В общем случае эту программу можно выполнить, введя понятие о плотности состояний. Из определения дельта-функции следует формула

$$f(E_\alpha) = \int dE f(E) \delta(E - E_\alpha). \quad (2.9)$$

Подставим это выражение в (2.8) и поменяем порядок интегрирования:

$$\sum_{\alpha} f(E_\alpha) = \int dE f(E) \frac{d\Gamma}{dE}, \quad (2.10)$$

где введено обозначение

$$\frac{d\Gamma}{dE} \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_\alpha). \quad (2.11)$$

Это - определение *плотности состояний системы*. Плотность состояний системы численно равна производной от величины

$$\Gamma(E) = \sum_{\alpha} \theta(E - E_\alpha), \quad (2.12)$$

которая есть полное *число состояний* в интервале от минимального значения, которое всегда можно принять равным нулю, до E :

Напомним, что функция Хевисайда равна $\theta(x) = 1$ при $x > 0$ и $\theta(x) = 0$ при $x < 0$, причем

$$\frac{d\theta(x)}{dx} = \delta(x) \quad (2.13)$$

Упомянутое выше число состояний с энергией E связано с плотностью состояний очевидным соотношением:

$$\Delta\Gamma(E) = \frac{d\Gamma}{dE}\Delta E, \quad (2.14)$$

где ΔE есть расстояние между уровнями системы.

4. Статистическая энтропия.

В статистической физике энтропия определяется как логарифм числа состояний

$$\sigma(E) = \ln \Gamma(E) \quad (2.15)$$

Обратно, число состояний равно

$$\Gamma(E) = e^{\sigma(E)}. \quad (2.16)$$

Для макроскопической системы эта величина практически совпадает с логарифмом числа состояний с энергией E (2.14):

$$\sigma^*(E) = \ln \Delta\Gamma \quad (2.17)$$

Действительно, из формулы (2.16) находим

$$\ln \Delta\Gamma = \ln \left(\frac{d\Gamma}{dE} \Delta E \right) = \ln \left(e^{\sigma(E)} \frac{d\sigma}{dE} \Delta E \right) = \sigma(E) + \ln \left(\frac{d\sigma}{dE} \Delta E \right) \quad (2.18)$$

Под знаком логарифма стоит макроскопическая величина. Этот логарифм относится к макроскопической величине $\sigma(E)$ как $\ln N$ к N . Поэтому, опустив в (2.18) логарифм, мы допустим исчезающе малую ошибку. В результате получаем равенство

$$\ln \Delta\Gamma = \ln \Gamma \quad (2.19)$$

При вычислении энтропии конкретных макроскопических тел с одинаковой точностью можно использовать любую из формул (2.15) или (2.17). Формула (2.19) есть один из многочисленных примеров, когда две разные макроскопически большие величины имеют одинаковые логарифмы. В подобных случаях говорят о равенстве величин в логарифмическом приближении. Имея ввиду непривычность этого равенства, приведем другой вывод, который, возможно сделает его более понятным.

Число состояний $\Gamma(E)$ тождественно равно интегралу

$$\Gamma(E) = \int_0^E dE' \frac{d\Gamma}{dE'}$$

Используя определение (2.17), перепишем его в виде

$$\Gamma(E) = \int_0^E dE' e^{\sigma^*} \frac{1}{\Delta E}$$

Подинтегральное выражение максимально на верхней границе интегрирования. Разлагая показатель экспоненты по отклонению от верхнего предела, легко находим

$$\Gamma(E) = \frac{1}{\Delta E \frac{d\sigma^*}{dE}} e^{\sigma^*(E)} \quad (2.20)$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\sigma(E) = \ln \Gamma(E) = \sigma^*(E) - \ln \left(\Delta E \frac{d\sigma^*}{dE} \right) \quad (2.21)$$

Как и в (2.18), последним логарифмом можно пренебречь и, следовательно, $\sigma^* = \sigma$.

Статистическая энтропия систем с большим числом степеней свободы монотонно растет с ростом энергии. Это означает, что она обладает свойствами

$$(a) \quad \sigma|_{E=0} = \min, \quad (2.22)$$

$$(b) \quad \beta = \frac{d\sigma}{dE} > 0, \quad (2.23)$$

Менее тривиальное свойство статистической энтропии выражается неравенством

$$(c) \quad \frac{d^2\sigma}{d^2E} < 0. \quad (2.24)$$

Отрицательность второй производной $\sigma(E)$ по энергии необходима для сходимости последующих интегралов по энергии. Существуют механические системы, у которых это свойство не выполняется, но для таких систем отсутствует состояние устойчивого термодинамического равновесия, и они распадаются. Например, для космического тела - черной дыры $\sigma \sim E^2$, и вторая производная от статистической энтропии положительна. Это находится в соответствии с особенностью эволюции черных дыр: большие дыры неограниченно растут, а малые испаряются за конечное время. Таким же свойством обладают зародыши новой фазы - например, пузырьки пара в кипящей воде.

Кроме того, статистическая энтропия есть **аддитивная величина**.

Докажем последнее утверждение. Пусть система составлена из двух независимых подсистем A и B , и ее состояния в точке $\alpha = (a, b)$ имеет энергию $E_\alpha = E_a + E_b$. Число состояний (2.12) такой системы равно

$$\Gamma_{AB}(E) = \sum_a \sum_b \theta(E - E_a - E_b). \quad (2.25)$$

Здесь сумма по b образует число состояний подсистемы B с энергией $(E - E_a)$. Получаем

$$\Gamma_{AB}(E) = \sum_a \Gamma_b(E - E_a). \quad (2.26)$$

Принимая во внимание предыдущие формулы , перепишем эту сумму в виде

$$\Gamma_{AB}(E) = \int dE_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} e^{\sigma_b(E-E_a)} = \int dE_a \left(e^{\sigma_a(E_a)} \frac{d\sigma_a}{dE_a} \right) e^{\sigma_b(E-E_a)} = \int dE_a \beta_a e^f \quad (2.27)$$

$$f(E_a) = \sigma_a(E_a) + \sigma_b(E - E_a) \quad (2.28)$$

Величина $f(E_a)$ макроскопически велика и резко зависит от энергии E_a . Это позволяет взять интеграл методом перевала. Функция f имеет острый максимум в точке $E_a = E^m$, в которой

$$\left. \frac{df}{dE_a} \right|_{E^m} = \beta_a - \beta_b = 0 \quad (2.29)$$

Разложим функцию f около ее максимума

$$f = f^m + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dx^2} x^2, \quad x = E_a - E^m. \quad (2.30)$$

Вторая производная $f'' = \left(\frac{d^2 \sigma}{d^2 E} \right)_a + \left(\frac{d^2 \sigma}{d^2 E} \right)_b$ отрицательна в силу (2.24). Подставим разложение (2.30) в (2.27) и вынесем предэкспоненциальный множитель в точке (2.29):

$$\Gamma(E) = \beta_a e^{f^m} \int dx e^{-\frac{1}{2} |f''| x^2}. \quad (2.31)$$

Последний интеграл равен $\sqrt{2\pi / |f''|}$. В результате получаем

$$\sigma_{AB}(E) = \ln \Gamma_{AB}(E) = \sigma_a(E_a^m) + \sigma_b(E_b^m) + \ln \left(\beta \sqrt{\frac{2\pi}{|f''|}} \right). \quad (2.32)$$

Опять пренебрегаем логарифмом . Тогда логарифм числа состояний составной макроскопической системы принимает явно аддитивную форму

$$(d) \quad \sigma_{AB}(E) = \sigma_a(E_a^m) + \sigma_b(E_b^m). \quad (2.33)$$

Таким образом, квантовомеханическая величина $\sigma(E)$, которая называется *статистической энтропией Больцмана*, обладает всеми свойствами термодинамической энтропии: она минимальна в основном состоянии системы (a), монотонно растет с ростом энергии (b), ее вторая производная по энергии отрицательна (c) и, наконец, это - аддитивная величина (d). Более того, статистическая энтропия составной системы $\sigma_{AB}(E)$ обладает свойством экстремальности - она равна максимальному значению суммы статистических энтропий подсистем, причем полная энергия системы разделяется по подсистемам так, что производные от статистических энтропий подсистем по энергии равны друг другу (см.(2.29)). По этой причине величина β^{-1} , обратная производной от статистической энтропии по энергии, называется *статистической температурой* τ :

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\tau} \quad (2.34)$$

5. Три примера. Найдем число состояний Γ (или $\Delta\Gamma$) и статистическую энтропию σ для нескольких простейших макроскопических систем.

1) Систему N спинов $S = \frac{1}{2}$, находящихся в магнитном поле B , будем описывать гамильтонианом

$$H = -2\mu B \sum_{i=1}^N \left(s_i^z - \frac{1}{2} \right). \quad (2.35)$$

Энергия одного спина в магнитном поле, равная $-2\mu B s^z$ ($s^z = \pm \frac{1}{2}$), сдвинута на константу, чтобы минимальная энергия была равна нулю. Если $(N - M)$ спинов находятся в основном состоянии ($s^z = 1/2$), а M спинов - в возбужденном ($s^z = -1/2$), то система имеет энергию $E = M\Delta E$, где $\Delta E = 2\mu B$. Такая энергия может быть получена числом способов, равным

$$\Delta\Gamma_M = \frac{N!}{M!(N-M)!}. \quad (2.36)$$

При больших значениях аргумента по формуле Стирлинга факториал приближенно равен

$$N! \approx (N/e)^N, \quad (2.37)$$

и выражение (2.36) принимает вид

$$\Delta\Gamma = \left(\frac{N}{e} \right)^N \left(\frac{e}{M} \right)^M \left(\frac{e}{N-M} \right)^{N-M} = \frac{N^N}{M^M (N-M)^{N-M}}. \quad (2.38)$$

Логарифм этой величины можно представить в форме

$$\sigma^* = \ln \Delta\Gamma = -N(n \ln(n) + (1-n) \ln(1-n)) \quad (2.39)$$

Величина

$$n = \frac{M}{N} = \frac{E}{(N\Delta E)} \quad (2.40)$$

имеет смысл концентрации возбужденных спинов.

Кроме самой статистической энтропии важными характеристиками системы являются ее производные по энергии. Для рассмотренного примера они равны:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Delta E} \ln \left(\frac{1-n}{n} \right), \quad (2.41)$$

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{1}{N(\Delta E)^2 n(1-n)}. \quad (2.42)$$

Обратим внимание, что с ростом среднего числа возбужденных спинов n от нуля до половины температура τ растет от нуля до бесконечности, а при дальнейшем

возрастании числа n (в интервале $1/2 < n < 1$) "температура" τ отрицательна. Состояние с отрицательной температурой возможно только для систем с конечным числом всех состояний системы. В данном случае это число равно 2^N .

2) Теперь рассмотрим число состояний с заданной энергией в системе N одинаковых осцилляторов. За вычетом энергии нулевых колебаний энергия системы равна

$$E = \Delta E \sum_{i=1}^N n_i, \quad \Delta E = \hbar\omega. \quad (2.43)$$

где n_i - номер возбуждения i -того осциллятора. Это значение энергии может быть получено числом способов, которое следует из комбинаторики

$$\frac{(N + M - 1)!}{(N - 1)!M!} \approx \frac{(N + M)^{N+M}}{N^N M^M}. \quad (2.44)$$

Логарифм этого числа (который, как мы уже знаем, есть статистическая энтропия системы) равен

$$\sigma = \ln \Delta \Gamma = N(-n \ln(n) + (1 + n) \ln(1 + n)), \quad n = \frac{M}{N}. \quad (2.45)$$

И здесь $n = M/N = E/(N\Delta E)$ - среднее число возбуждений, приходящихся на один осциллятор. Производные статистической энтропии (2.45) равны

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Delta E} \ln \left(\frac{1 + n}{n} \right), \quad (2.46)$$

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{1}{N(\Delta E)^2 n(1 + n)}. \quad (2.47)$$

Число состояний системы осцилляторов бесконечно, и состояния с отрицательной температурой отсутствуют.

3) Последний пример - вычисление числа состояний для идеального газа с числом частиц N и объемом V . Поступательное движение частиц всегда квазиклассично. В классической механике состояние системы характеризуется точкой в $6N$ - мерном фазовом пространстве

$$\alpha = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \quad (2.48)$$

Число точек в элементе 6-мерного фазового объема $dr^3 dp^3$ согласно правилу Бора-Зоммерфельда равно отношению этого объема к $(2\pi\hbar)^3$. Обобщение этого правила на случай N одинаковых частиц дает дифференциал числа состояний

$$d\Gamma_\alpha = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.49)$$

Произведение дифференциалов поделено на $N!$ для того, чтобы все конфигурации, положения частиц в $6N$ -мерном фазовом пространстве, отличающиеся друг от друга лишь перестановками тождественных частиц, учитывались только один раз. С помощью (2.49) произвольная сумма по состояниям может быть представлена в форме интеграла

$$\sum_{\alpha} F_{\alpha} = \int d\Gamma_{\alpha} F_{\alpha}. \quad (2.50)$$

Полное число состояний - число точек в $6N$ -мерном пространстве с энергией

$$E_{\alpha} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (2.51)$$

в интервале между 0 и E выражается интегралом (см.(2.12)):

$$\Gamma(E) = \int d\Gamma_{\alpha} \theta(E - E_{\alpha}) = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right). \quad (2.52)$$

Интегрирование по пространственным координатам каждой частицы дает объем V , и с учетом формулы Стильтьеса получаем

$$\Gamma(E) = \left(\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3} \right)^N J_{3N}(E), \quad (2.53)$$

$$J_{3N}(E) = \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \theta \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right). \quad (2.54)$$

Введем обозначение $E = P^2/2m$, сократим в аргументе θ -функции множитель $1/2m$, и перепишем интеграл (2.54) в форме объема $3N$ -мерного шара радиуса P :

$$J_{3N}(E) = V_{3N}(P) = \int d^{3N} p \theta \left(P^2 - \sum_{i=1}^N p_i^2 \right). \quad (2.55)$$

Объем многомерного шара равен

$$V_n(R) = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n \approx \left(\frac{2e\pi R^2}{n} \right)^{\frac{n}{2}}. \quad (2.56)$$

Используя эту формулу, находим логарифм числа состояний (2.53), т. е. статистическую энтропию идеального газа:

$$\sigma(E) = \ln \Gamma(E) = N \ln \left[\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{4\pi emE}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Производная от статистической энтропии по энергии определяет обратную статистическую температуру идеального газа (см. (2.34)):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d\sigma}{dE} = \frac{3N}{2E}, \quad \tau = \frac{2E}{3N}. \quad (2.57)$$

Но с другой стороны в лекции по термодинамике формулой для энергии идеального газа

$$E = \frac{3}{2}NT \quad (2.58)$$

определена шкала термодинамической температуры T . Отсюда следует, что $\tau = T$, т.е. статистическая температура есть обычная температура, а статистическая энтропия, связанная с температурой формулой (2.34), есть термодинамическая энтропия макроскопического тела.

Вторая производная статистической энтропии равна

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{3N}{2E^2}. \quad (2.59)$$

Таким образом, во всех рассмотренных примерах вторая производная статистической энтропии по энергии, как и должно быть, отрицательна и по порядку величины равна отношению $-N/E^2$. Для квантовых систем (см. (2.42), (2.47)), находящихся в слабо возбужденных состояниях, эта оценка несколько меняется:

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} \sim -1/E, \quad n \ll 1. \quad (2.60)$$

Конец лекции.

Лекция 3. О статсумме, распределениях...

6. Статистическая сумма.

На предыдущей лекции было доказано, что энтропия макроскопической системы равна логарифму от числа состояний. Зная энтропию σ как функцию энергии, можно найти температуру и другие термодинамические величины. Однако вычислить число состояний

$$\Gamma = \sum_{\alpha} \theta(E - E_{\alpha}), \quad (3.1)$$

или плотность состояний системы

$$\frac{d\Gamma}{dE} = \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) \quad (3.2)$$

сложно из-за наличия в них θ - или δ -функций, которые накладывают жесткие ограничения на суммарную энергию системы. Более удобной для вычислений величиной является, так называемая статистическая сумма

$$Z(\beta) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}, \quad \beta > 0. \quad (3.3)$$

Статистическая сумма равна образу Лапласа от плотности состояний

$$\int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{dE} = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) = Z(\beta). \quad (3.4)$$

Поскольку

$$\Gamma = e^{\sigma}, \quad \frac{d\Gamma}{dE} = \frac{d}{dE} e^{\sigma} = e^{\sigma} \frac{d\sigma}{dE}, \quad (3.5)$$

то статистическую сумму можно представить в форме интеграла

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} dE e^{\sigma - \beta E} \frac{d\sigma}{dE}, \quad (3.6)$$

Интеграл такого типа мы уже брали на предыдущей лекции. Разложим показатель экспоненты $f = \sigma - \beta E$ в ряд около точки E_m и ограничимся квадратичным приближением:

$$f(E) = f_m + f'_m x + \frac{1}{2} f''_m x^2, \quad x = E - E_m. \quad (3.7)$$

Точка E_m определяет максимум функции, если

$$f' = \frac{d\sigma}{dE} - \beta = 0, \quad (3.8)$$

$$f'' = \frac{d^2\sigma}{dE^2} < 0. \quad (3.9)$$

Неравенство (3.9) выражает одно из основных свойств статистической энтропии σ . Оно выполняется во всех трех примерах, рассмотренных на предыдущей лекции. В общем случае это условие является необходимым признаком возможности установления термодинамического равновесия в системе.

Итак, если выбрать в качестве E_m положение максимума функции (3.7), то с учетом знака f'' имеем

$$f(E) = f_m - \frac{1}{2} |f''| x^2, \quad (3.10)$$

и интеграл (3.6) принимает вид

$$Z(\beta) = e^{f_m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d\sigma}{dE} e^{-\frac{1}{2} |f''| x^2}, \quad (3.11)$$

Как показано в конце предыдущей лекции, $|f''| \sim N/E^2$ или $1/E$, и подинтегральная экспонента имеет резкий максимум в точке E_m с шириной

$$\Delta E = (\sigma'')^{-\frac{1}{2}} \ll E. \quad (3.12)$$

Поэтому нижний предел интегрирования в (3.11) заменен на $-\infty$. По этой же причине предэкспоненциальный множитель можно вынести (с учетом (3.8)) из под знака интеграла и привести интеграл к форме Гаусса:

$$Z(\beta) = \beta e^{f_m} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}|f''|x^2}. \quad (3.13)$$

После интегрирования получаем

$$Z(\beta) = \beta e^{f_m} \sqrt{\frac{2\pi}{|f''|}}. \quad (3.14)$$

Логарифмируя, находим

$$\ln Z(\beta) = \sigma(E_m) - \beta E_m + \ln \left[\beta \sqrt{\frac{2\pi}{|f''|}} \right]. \quad (3.15)$$

Для макроскопических систем два первых аддитивных члена справа велики по сравнению с последним логарифмом, и им можно пренебречь. Таким образом, логарифм статистической суммы в макроскопическом пределе равен

$$\ln Z(\beta) = \sigma(E_m) - \beta E_m. \quad (3.16)$$

Для системы, составленной из двух независимых подсистем A и B , энергия которой в точке $\alpha = (a, b)$ равна $E_\alpha = E_a + E_b$, статистическая сумма распадается на множители:

$$Z_{A,B}(\beta) = \sum_{a,b} e^{-\beta(E_a + E_b)} = Z_A(\beta) Z_B(\beta). \quad (3.17)$$

Отсюда непосредственно следует аддитивность логарифма статистической суммы

$$\ln Z_{A,B}(\beta) = \ln Z_A(\beta) + \ln Z_B(\beta). \quad (3.18)$$

Поэтому формулу (3.16) можно читать в обе стороны: Если принять во внимание доказанную на предыдущей лекции аддитивность σ (аддитивность энергии не обсуждается), формула (3.16) демонстрирует аддитивность $\ln Z$. Но если опираться на доказанную в (3.18) аддитивность $\ln Z$, то (3.16) переносит это свойство на статистическую энтропию.

Кроме того, из (3.8) получаем

$$\left. \frac{d\sigma}{dE} \right|_{AB} = \left. \frac{d\sigma}{dE} \right|_A = \left. \frac{d\sigma}{dE} \right|_B = \beta. \quad (3.19)$$

Последняя цепочка равенств означает, что производные от статистических энтропий по энергии для подсистем и полной энтропии одинаковы и равны β . Это доказывает,

что аргумент статистической суммы (3.3) β имеет смысл обратной термодинамической температуры:

$$T = \frac{1}{\beta}. \quad (3.20)$$

а статистическая энтропия есть термодинамическая энтропия

$$\sigma(E_m) = S(E_m), \quad (3.21)$$

причем $E_m = E(T)$ есть энергия тела при температуре T .

Умножим обе стороны равенства (3.16) на T :

$$T \ln Z(\beta) = T\sigma(E_m) - E_m, \quad (3.22)$$

С учетом термодинамического смысла величин, входящих в это уравнение, перепишем его в виде

$$T \ln Z \left(\frac{1}{T} \right) = TS - E, \quad (3.23)$$

Эта формула доказывает, что термодинамический потенциал - свободная энергия $F = E - TS$ - равен

$$F = -T \ln Z \left(\frac{1}{T} \right), \quad (3.24)$$

Это главная формула статистической физики. Она дает единый алгоритм вычисления всех термодинамических величин:

1) Вначале следует задать гамильтониан системы и решить квантовомеханическую задачу - найти вид спектра энергии E_α .

2) Зная энергетический спектр, следует вычислить статистическую сумму (3.3).

3) После этого по формуле (3.24) определяем свободную энергию, производные от которой задают все остальные термодинамические величины.

7. Функция распределения.

Выше при установлении связи между "механическими" величинами - σ, τ, Z и термодинамическими - S, T, F из математической статистики был использован только закон больших чисел. Для более глубокого понимания статистической физики следует использовать основные понятия теории вероятностей и математической статистики - вероятность события и функцию распределения.

Функция распределения w_α есть функция точки α и равна в этой точке вероятности того, что тело находится в механическом состоянии, характеризуемом набором квантовых чисел α . Если физическая величина A в точке α принимает значение A_α , то ее среднее значение равно

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} A_{\alpha}. \quad (3.25)$$

Полагая в этом выражении $A = 1$, находим, что функция распределения нормируется соотношением

$$\sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1. \quad (3.26)$$

Если физическая величина описывается эрмитовым оператором \hat{A} , который в представлении α имеет недиагональные элементы, то вместо (3.25) следует писать выражение более общего вида

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta} A_{\beta\alpha} = Sp(\hat{\rho}\hat{A}). \quad (3.27)$$

Эрмитов оператор $\hat{\rho}$, след которого равен единице

$$Sp\hat{\rho} = 1, \quad (3.28)$$

называется *матрицей плотности* или статистическим оператором.

Матрица плотности и ее диагональная часть - функция распределения - дают полное описание *статистического состояния* тела, так как они определяют средние значения всех физических величин, которые зависят от этого состояния.

Таким образом, если механическое состояние есть точка в фазовом пространстве, или полный набор квантовых чисел, или волновая функция, то статистическое состояние - это совокупность, множество механических состояний, размытых по некоторой области фазового или гильбертового пространства.

Пусть система находится в заданном механическом состоянии α_0 . Тогда

$$\rho_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} w_{\alpha}, \quad w_{\alpha} = \delta_{\alpha\alpha_0}. \quad (3.29)$$

Такое статистическое состояние полностью определяется соответствующей волновой функцией Ψ_{α_0} и называется чистым или когерентным состоянием.

Эволюция матрицы плотности замкнутой системы во времени описывается уравнением Лиувилля. Напомним, как оно выводится в курсе квантовой механики. В представлении Гайзенберга волновые функции и матрица плотности замкнутой системы от времени не зависят, и зависимость от времени переносится на операторы:

$$\hat{A}(t) = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{A} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}. \quad (3.30)$$

При этом зависимость от времени величины $\langle A \rangle$ задается уравнением

$$\langle A \rangle = Sp(\hat{\rho}\hat{A}(t)) = Sp\left(\hat{\rho}e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}\hat{A}e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}\right). \quad (3.31)$$

Под знаком шпура можно произвести циклическую перестановку, не меняя величины следа от произведения матриц. Поэтому формула (3.31) может быть представлена в видоизмененной форме

$$\langle A \rangle = Sp(e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}\hat{\rho}e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}\hat{A}) = Sp(\hat{\rho}(t)\hat{A}). \quad (3.32)$$

Последнее выражение есть запись среднего значения величины A в представлении Шредингера, в котором оператор \hat{A} от времени не зависит, а зависимость от времени перенесена на матрицу плотности:

$$\rho(t) = e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{\rho} e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}}. \quad (3.33)$$

Дифференцирование этого выражения по времени приводит к уравнению Лиувилля:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (3.34)$$

Здесь $[f, g] \equiv fg - gf$. В классическом пределе правая часть уравнения Лиувилля принимает вид скобок Пуассона, но мы классическую форму уравнения Лиувилля использовать не будем.

Из уравнения Лиувилля следует, что матрица плотности стационарного равновесного состояния коммутирует с гамильтонианом:

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0. \quad (3.35)$$

Это есть квантовомеханическая формулировка того, что равновесная матрица плотности является *интегралом движения*.

Два оператора, которые коммутируют друг с другом, имеют общую систему собственных функций $\{\Psi_\alpha\}$. Поэтому равновесная матрица плотности в представлении собственных функций гамильтониана диагональна и сводится к функции распределения - набору диагональных элементов.

Вероятности независимых событий перемножаются. Это означает, что вероятность обнаружения системы, состоящей из p независимых подсистем в состоянии $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$ равна произведению

$$w_\alpha = w_{\alpha_1} w_{\alpha_2} \dots w_{\alpha_p}. \quad (3.36)$$

Логарифмируя, получаем свойство *аддитивности* логарифма равновесной функции распределения:

$$\ln w_\alpha = \ln w_{\alpha_1} + \ln w_{\alpha_2} + \dots + \ln w_{\alpha_p}. \quad (3.37)$$

Объединяя (3.35) и (3.37), приходим к очень важному результату - логарифм равновесной функции распределения есть *аддитивный интеграл движения*. У механической системы существует не более 7 независимых аддитивных интегралов движения: энергия, три компоненты импульса и три компоненты момента импульса. Мы будем рассматривать только такие тела, которые неподвижны и не вращаются. Тогда остается один единственный аддитивный интеграл движения - энергия, а все другие аддитивные сохраняющиеся величины должны быть линейными функциями энергии. Отсюда следует, что

$$\ln w_\alpha = A + BE_\alpha, \quad (3.38)$$

а сама равновесная функция распределения должна иметь вид

$$w_\alpha = e^{(A+BE_\alpha)}. \quad (3.39)$$

Подставим это выражение в (3.26):

$$\sum_\alpha e^{(A+BE_\alpha)} = 1. \quad (3.40)$$

Чтобы эта сумма сходилась при больших энергиях, необходимо, чтобы коэффициент B был отрицательным. Положим $B = -\beta, \beta > 0$ и вынесем e^A за знак суммы:

$$e^A \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = 1. \quad (3.41)$$

Из этой формулы находим связь константы A с логарифмом от статистической суммы (3.3):

$$A = -\ln Z(\beta). \quad (3.42)$$

Выше было доказано, что аргумент статистической суммы β имеет смысл обратной термодинамической температуры (см. (3.20)), а логарифм статистической суммы непосредственно связан со свободной энергией (см. (3.24)). Это дает возможность переписать равновесную функцию распределения (3.39) в окончательной форме

$$w_\alpha = e^{\frac{F-E_\alpha}{T}}. \quad (3.43)$$

Выражение (3.43) называется статистическим распределением Гиббса или каноническим распределением. Главное свойство распределения Гиббса - все механические состояния α с одинаковой энергией равновероятны. В представлении общего вида, в котором гамильтониан имеет недиагональные матричные элементы, распределение Гиббса превращается в матрицу плотности

$$\hat{\rho} = e^{\frac{F-\hat{H}}{T}}. \quad (3.44)$$

В качестве примера непосредственного применения распределения Гиббса вычислим среднее значение энергии системы и ее дисперсию:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_\alpha w_\alpha E_\alpha = \\ &= \frac{\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} E_\alpha}{\sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d \ln Z}{d\beta} = -T^2 \frac{d}{dT} \frac{F}{T} = F + TS. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Заметим, что это вычисление дает новое и более простое доказательство формулы (3.24). Далее

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} E_{\alpha}^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2}, \quad (3.46)$$

Разность предыдущих выражений образует дисперсию:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E^2 \rangle &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \\ &= \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right)^2 = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right) = \\ &= -\frac{d}{d\beta} \langle E \rangle = T^2 \frac{dE}{dT} = T^2 C_V. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Среднее значение любой функции $A(E)$ от энергии системы в равновесном состоянии вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\alpha} w(E_{\alpha}) A(E_{\alpha}) = \\ &= \int dE \frac{d\Gamma}{dE} w(E) A(E) = \int dE f(E) A(E), \end{aligned} \quad (3.48)$$

где функция

$$f(E) = \frac{d\Gamma}{dE} w(E) \quad (3.49)$$

имеет смысл вероятности обнаружить при измерении равновесной системы данное значение энергии. Другими словами, это есть распределение по энергии (а формула Гиббса - это распределение по α -состояниям). Распределение по энергии равно произведению монотонно растущей плотности по энергии и монотонно убывающего распределения Гиббса. Легко заметить, что это произведение с точностью до постоянного множителя совпадает с ядром статистической суммы (3.6) и имеет острый максимум в точке E^m . Функция в окрестности максимума описывается распределением Гаусса:

$$f(E) \sim e^{-\frac{1}{2} |\sigma''| (E - E_m)^2}. \quad (3.50)$$

с очень узкой шириной ΔE , для которой мы можем теперь дать точную термодинамическую оценку:

$$\Delta E^2 = \frac{1}{|\sigma''|}, \quad |\sigma''| = \left| \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right| = \frac{1}{T^2 C_V}, \quad \Delta E = T \sqrt{C_V}. \quad (3.51)$$

Не случайно, что эта ширина распределения по энергии равна дисперсии энергии системы (3.47).

Подставим (3.50) в последний интеграл (3.48):

$$\langle A \rangle = A(E_m). \quad (3.52)$$

Отсюда, в частности, имеем

$$\langle E \rangle = E_m. \quad (3.53)$$

При вычислении (3.52) важен не конкретный вид распределения (3.43), а только - чрезвычайная узость функции (3.50). Можно доказать следующую теорему Каца:

Для вычисления средних значений физических величин в термодинамическом пределе ($E, V, N \rightarrow \infty$, но $E/V = \text{const}$, $N/V = \text{const}$) в качестве равновесной функции распределения можно использовать любую положительную функцию, нормированную на единицу и спадающую при больших энергиях быстрее, чем $\frac{d\Gamma}{dE}$.

Поэтому в качестве равновесной функции распределения замкнутой системы часто выбирают микроканоническое распределение

$$w(E_\alpha) = \text{const} \delta(E - E_\alpha), \quad (3.54)$$

или функцию

$$w(E_\alpha) = \text{const} \theta(E - E_\alpha), \quad (3.55)$$

или даже чистое состояние

$$w_\alpha = \delta_{\alpha, \alpha_0}, \quad (3.56)$$

но при этом теряется основное преимущество распределения Гиббса - отсутствие жестких ограничений на величину энергии системы.

9. Неравновесная энтропия.

Выше были даны две формулировки энтропии равновесного состояния. Термодинамическое определение

$$S(E) = \int_0^E \frac{dE}{T(E)} \quad (3.57)$$

и статистическое определение Больцмана

$$S(E) = \ln \Gamma(E) = \ln \Delta \Gamma. \quad (3.58)$$

Еще одно выражение для равновесной энтропии возникает в результате усреднения распределения Гиббса (3.43):

$$\langle \ln w \rangle = \frac{F - \langle E \rangle}{T} = -S. \quad (3.59)$$

Следовательно, энтропия равновесного состояния равна

$$S = - \langle \ln w \rangle = \sum_{\alpha} w_{\alpha} \ln w_{\alpha}, \quad (3.60)$$

или в операторном виде

$$S = -Sp(\rho \ln \rho). \quad (3.61)$$

Энтропия, определяемая как средний логарифм распределения (со знаком минус), называется энтропией Гиббса. Именно это выражение принимается в статистической физике в качестве обобщения на неравновесные системы, которое описывается функцией распределения или матрицей плотности общего вида.

Применим формулу (3.60) для вычисления неравновесной энтропии ферми- и бозе-газов.

В представлении чисел заполнения функция распределения газа имеет вид произведения одночастичных вероятностей $w(n_p)$ того, что импульс p имеют n_p частиц:

$$w_\alpha = w(n_{p_1}) w(n_{p_2}) w(n_{p_3}) \dots \quad (3.62)$$

Энтропия (3.60) этого распределения равна

$$\begin{aligned} S = - \sum_{\alpha} w_{\alpha} \ln w_{\alpha} = \\ - \sum_{n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} \sum_{n_{p_3}} \dots \{w(n_{p_1}) w(n_{p_2}) w(n_{p_3}) \dots\} \\ \{\ln w(n_{p_1}) + \ln w(n_{p_2}) + \ln w(n_{p_3}) + \dots\}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Суммирование последовательно по $n_{p_1}, n_{p_2}, n_{p_3}, \dots$ с учетом нормировки $\sum_{n_p} w(n_p) = 1$ дает:

$$S = - \left\{ \sum_{n_{p_1}} w(n_{p_1}) \ln w(n_{p_1}) + \sum_{n_{p_2}} w(n_{p_2}) \ln w(n_{p_2}) + \sum_{n_{p_3}} w(n_{p_3}) \ln w(n_{p_3}) + \dots \right\}. \quad (3.64)$$

У ферми-газа на каждом одночастичном состоянии p не может находиться больше одной частицы. Поэтому каждая сумма по числам заполнения

$$- \sum_{n_p} w(n_p) \ln w(n_p). \quad (3.65)$$

имеет два члена

$$\sum_{n_p} w(n_p) \ln w(n_p) = w(0_p) \ln w(0_p) + w(1_p) \ln w(1_p). \quad (3.66)$$

Вероятность отсутствия частицы с импульсом p - $w(0_p)$ и вероятность обнаружить одну частицу с импульсом p - $w(1_p)$ можно выразить через среднее число заполнения:

$$\bar{n}_p = \sum_{n_p} w(n_p) n_p = w(1_p), \quad w(0_p) = 1 - w(1_p). \quad (3.67)$$

Сумма (3.65) принимает вид

$$-[(1 - \bar{n}_p) \ln(1 - \bar{n}_p) + \bar{n}_p \ln \bar{n}_p]. \quad (3.68)$$

В результате мы получаем выражение для неравновесной энтропии ферми газа

$$S = - \sum_p [(1 - \bar{n}_p) \ln(1 - \bar{n}_p) + \bar{n}_p \ln \bar{n}_p]. \quad (3.69)$$

В бозе-газе ситуация сложнее - числа заполнения уровня p принимают любое значение от нуля до бесконечности, и, в принципе, возможно любое распределение по числам заполнения. Чтобы выразить сумму (3.65) через один параметр - среднее число частиц на этом уровне, примем, что эта сумма имеет максимальное значение при заданном $\bar{n}(p)$. Этому требованию удовлетворяет вероятность

$$w(n) = (1 - q)q^n, \quad q = \frac{\bar{n}}{1 + \bar{n}}. \quad (3.70)$$

Вычисляя с помощью этого выражения сумму (3.65) и суммируя по импульсам, получаем неравновесную энтропию бозе-газа:

$$S = \sum_p [(1 + \bar{n}_p) \ln(1 + \bar{n}_p) - \bar{n}_p \ln \bar{n}_p]. \quad (3.71)$$

Если газ имеет высокую температуру, то частицы распределены по числу уровней, которое много больше числа частиц. Тогда $\bar{n}(p) \ll 1$, различие между ферми- и бозе- газами становится несущественным, и формулы (3.69), (3.71) приводят к одинаковому выражению - энтропии неравновесного больцмановского газа

$$S = - \sum_p \bar{n}_p \ln \frac{\bar{n}_p}{e}. \quad (3.72)$$

Выражение (3.60) можно записать в форме Больцмана, если обобщить понятие числа состояний на неравновесный случай. Ограничимся неравновесными статистическими состояниями, каждое из которых равномерно распределено по механическим состояниям (точкам), имеющим энергию в интервале $(E, E + \Delta E)$ и расположено в ограниченной области M фазового (гильбертова) пространства, которая содержит $\Delta\Gamma$ точек. Такое статистическое состояние описывается распределением $w_\alpha = w_m$ для точек, в которых система находится с одинаковой вероятностью, и $w_\alpha = 0$ в остальных точках. Из условия нормировки находим

$$\sum_\alpha w_\alpha = w_m \Delta\Gamma = 1, \quad w_m = \frac{1}{\Delta\Gamma}. \quad (3.73)$$

Подставляя это распределение в (3.60), получаем неравновесную энтропию в форме Больцмана

$$S = - \langle \ln w \rangle = - \sum_{\alpha \in M} w_m \ln w_m = \ln \Delta \Gamma, \quad (3.74)$$

26.07.2002

Лекция 4. О законе возрастания энтропии...

10. Закон возрастания энтропии.

Термодинамика постулирует, что неравновесная замкнутая система с течением времени релаксирует в состояние термодинамического равновесия, причем энтропия системы монотонно растет и достигает максимального значения в состоянии термодинамического равновесия. В статистической физике закон возрастания энтропии необходимо вывести из законов квантовой механики и математической статистики.

В статистической физике эволюция замкнутой системы описывается уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (4.1)$$

Используя это уравнение, найдем зависимость от времени энтропии Гиббса (3.61):

$$-\frac{\partial \langle \ln \hat{\rho} \rangle}{\partial t} = -Sp \left[\ln \hat{\rho} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right]. \quad (4.2)$$

Чтобы найти это выражение умножим (4.1) на $-\ln \hat{\rho}$ и возьмем след от обеих частей равенства

$$-\frac{\partial \langle \ln \hat{\rho} \rangle}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} Sp \{ [\hat{H}, \hat{\rho}] \ln \hat{\rho} \} = -\frac{i}{\hbar} Sp \{ \hat{H} [\hat{\rho}, \ln \hat{\rho}] \} = 0. \quad (4.3)$$

Итак, из уравнения Лиувилля следует, что энтропия замкнутой системы (4.1) сохраняется. Такой результат обусловлен тем, что оно описывает эволюцию матрицы плотности в предположении, что элемент статистической неопределенности достаточно ввести один раз - при формировании начального распределения, а дальнейшее движение системы идет по законам квантовой механики (см.(3.30)):

$$\rho_{ab}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - E_b)t} \rho_{ab}(0). \quad (4.4)$$

По сути дела, чтобы сравнить начальное и конечное состояния системы и их энтропии, следует конечное состояние измерить. При измерении вносятся дополнительные статистические операции - во первых необходимо усреднить по степени точности измерительной аппаратуры, во вторых следует учесть длительность эксперимента τ и, наконец, ошибку, вносимую неточностью определения момента времени, в который начиналось измерение τ' . Усреднение по приборным ошибкам мы рассматривать не будем, чтобы не заниматься проблемой конкретного измерения (хотя по этому

предмету есть своя интересная наука). Усредним матрицу плотности (4.4) по времени измерения с помощью функции Гаусса

$$\langle \rho_{ab}(t) \rangle_{\tau} = \int dt' G(t', \tau) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a - E_b)(t+t')} \rho_{ab}(0) = \rho_{ab}(t) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\tau(E_a - E_b)}{\hbar} \right)^2}. \quad (4.5)$$

Поскольку энергия системы - аддитивная величина, а масштаб "неопределенности энергии", вносимой конечным временем измерения τ очень мал, то после измерения ширина распределения матрицы плотности по энергии становится практически равной нулю и матрица плотности превращается в диагональную матрицу в представлении собственных функций гамильтониана системы. Фактически, измерение является излишним, поскольку ту же роль играет усреднение по точности часов. Точность любых часов ограниченная. Чем больше промежуток времени между начальным моментом времени $t = 0$ и моментом времени измерения t , тем больше неточность фиксации этого момента:

$$\tau' = \xi t. \quad (4.6)$$

Здесь ξ - численный параметр. Подставляя в (4.4) вместо величины τ величину τ' , получаем, что неточность часов приводит к монотонному и очень быстрому превращению неравновесной матрицы плотности в матрицу, диагональную по энергии.

Но процесс эволюции системы на этом не останавливается. При реальном описании механических состояний тела используются не представление собственных функций полного гамильтониана замкнутой системы, а представление собственных функций модельного гамильтониана. Например, в газе - это функции, с фиксированными импульсами частиц $\alpha = (p_1, p_2, p_3, \dots)$ В результате взаимодействия между частицами эти функции превращаются в их сложную суперпозицию и начальное распределение w_{α} постепенно размывается по все большему числу $\Delta\Gamma$ состояний с заданной энергией. Эволюция заканчивается, система приходит в равновесное статистическое состояние, когда система равномерно заполняет все точки фазового (гильбертового) пространства с фиксированной энергией, и логарифм числа состояний $\ln(\Delta\Gamma)$ - энтропия становится максимальной. Физически это проявляется как закон возрастания энтропии.

Проведенное выше обсуждение не доказывает возрастание энтропии, а лишь указывает направление, в котором это доказательство следует искать. На следующих лекциях при изучении кинетических явлений в некоторых простейших физических системах будет приведено количественное доказательство закона возрастания энтропии. Здесь же ограничимся демонстрацией того, что одночастичные равновесные распределения Ферми и Бозе, а также распределение Гиббса непосредственно следуют из требования максимальной энтропии в состоянии термодинамического равновесия. Для Ферми-или Бозе-газов следует искать условный экстремум выражений (3.69) или (3.71) при постоянных значениях полной энергии и полного числа частиц. Составим функционал Лагранжа:

$$L = + \sum_p [(\eta + n_p) \ln(1 + \eta n_p) - n_p \ln n_p] - \beta \sum_p n_p E_p - \gamma \sum_p n_p, \quad \eta = \pm 1. \quad (4.7)$$

Приравняем нулю производную от функционала по числу частиц с импульсом p :

$$\frac{\partial L}{\partial n_p} = \ln(1 + \eta n_p) - \ln n_p - \beta E_p - \gamma = 0. \quad (4.8)$$

Отсюда получаем при $\eta = 1$ - распределение Бозе, и при $\eta = -1$ - распределение Ферми:

$$n_p = \frac{1}{e^{\beta E_p - \gamma} - \eta}. \quad (4.9)$$

Теперь найдем экстремум энтропии Гиббса (3.61) при условии постоянства энергии системы и нормировки. Исходим из функционала

$$L = -Sp(\rho \ln \rho) - \beta Sp(\rho H) - \gamma Sp\rho. \quad (4.10)$$

Составляем вариацию

$$\delta L = -Sp\{\delta\rho(\ln \rho + 1 + \beta H + \gamma)\}. \quad (4.11)$$

Из равенства вариации нулю получаем выражение

$$\rho = e^{-(1+\gamma+\beta H)}, \quad (4.12)$$

которое с точностью до обозначений совпадает с каноническим распределением Гиббса (3.43).

11. Теорема Нернста. Согласно термодинамическому определению (3.57) энтропия основного состояния, энергия которого равна нулю (и $T=0$), тождественно равна нулю. Из статистического определения (3.58) минимальное значение энтропии определяется числом состояний $\Gamma(0)$ с минимальной энергией $E=0$. У большинства тел основное состояние является невырожденным - $\Gamma(0) = 1$, и

$$S(0) = \ln \Gamma(0) = 0. \quad (4.13)$$

Это равенство составляет содержание теоремы Нернста. Однако, в системе N невзаимодействующих спинов S энергия каждого спина в отсутствии магнитной энергии $(2S + 1)$ кратно вырождена по направлениям спина. Энтропия этой системы не зависит ни от температуры, ни от давления и равна

$$S(0) = \ln \Gamma(0) = N \ln(2S + 1). \quad (4.14)$$

Обычно система невзаимодействующих спинов есть подсистема веществ с парамагнитными примесями. Энтропия парамагнетика равно сумме энтропий подсистем - спиновой, фононной и электронной. Энтропия фононной подсистемы пропорциональна T^3 , а электронной (в металлах) - T . Таким образом, полная энтропия парамагнетика при низких температурах равна

$$S(T) = \ln \Gamma(0) = N \ln(2S + 1) + AT^3 + BT. \quad (4.15)$$

Отсюда находим теплоемкость

$$C(T) = T \frac{\partial S}{\partial T} = 3AT^3 + BT. \quad (4.16)$$

В системах, которые имеют "щель" Δ в спектре элементарных возбуждений, энтропия и теплоемкость обращаются в нуль при $T \rightarrow 0$ по экспоненциальному закону

$$S(T) \sim C(T) \sim e^{-\frac{\Delta}{T}}. \quad (4.17)$$

Обращение теплоемкости в нуль при $T \rightarrow 0$ - важнейшее следствие теоремы Нернста. На этом мы заканчиваем изложение основных положений термодинамики и статистической физики и приступаем к описанию кинетических явлений. Но предварительно следует изложить "метод вторичного квантования", который на физтеховских курсах по квантовой механике обычно не изучается, а в кинетике без него трудно обойтись. 20.01.99

ЛЕКЦИЯ 5. ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ.

В этой лекции будет коротко изложен полезный математический метод - "вторичное квантование", которое позволяет компактно формулировать свойства многочастичных квантовомеханических систем. Суть этого метода заключается в описании систем многих частиц в представлении чисел заполнения. В курсе квантовой механики этот метод формулируется для задачи об одномерном осцилляторе.

Рассмотрим квантовомеханическую задачу определения собственных колебаний кристалла, которая сводится к проблеме диагонализации гамильтониана:

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(r_i - r_j). \quad (5.1)$$

Здесь первая сумма есть сумма кинетических энергий атомов, которые колеблются около узлов кристаллической решетки

$$R_j^\alpha = a_1^\alpha n_1 + a_2^\alpha n_2 + a_3^\alpha n_3. \quad (5.2)$$

Три вектора $a_1^\alpha, a_2^\alpha, a_3^\alpha$ - это три периода решетки. Примем, что число номеров узлов $j = (n_1, n_2, n_3)$ в каждом из трех направлений равно N_1 , а полное число расположенных в узлах атомов кристалла равно $N_0 = N_1^3$. Вторая сумма в (5.1) есть сумма потенциалов парных взаимодействий атомов. Гамильтониан (5.1) имеет

классический вид, но, фактически, является квантовомеханическим оператором, поскольку координата и импульс квантовой частицы удовлетворяют коммутационному соотношению (принципу неопределенности Гейзенберга):

$$[r^\alpha, p^\beta] = r^\alpha p^\beta - p^\beta r^\alpha = i\hbar\delta^{\alpha\beta}. \quad (5.3)$$

Отклонения (смещения) атомов от положений равновесия

$$u_j^\alpha = r_j^\alpha - R_j^\alpha \quad (5.4)$$

малы по сравнению с межатомными расстояниями, и потенциалы можно представить в форме разложения по этим смещениям:

$$\begin{aligned} U(r_i - r_j) &= U(R_i - R_j + u_i - u_j) = \\ &U(R_i - R_j) + U^\alpha(R_i - R_j)(u_i^\alpha - u_j^\alpha) + \frac{1}{2}U^{\alpha\beta}(R_i - R_j)(u_i^\alpha - u_j^\alpha)(u_i^\beta - u_j^\beta) + \dots \end{aligned} \quad (5.5)$$

Кубические и более высокие члены разложения будем опускать. Подставим это выражение в (5.1). Сумма нулевых членов разложения дает потенциальную энергию кристалла, когда все атомы находятся в узлах решетки - U_0 . Нас интересуют возбуждения кристалла и постоянную величину U_0 будем опускать. Совокупность линейных по смещениям членов равна нулю

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} [U^\alpha(R_i - R_j)(u_i^\alpha - u_j^\alpha)] = 0, \quad (5.6)$$

т.к. в равновесии равна нулю суммарная сила окружающих атомов

$$\sum_j U^\alpha(R_i - R_j) = 0 \quad (5.7)$$

Определяющую роль в гамильтониане кристалла играют квадратичные по смещениям члены:

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} U^{\alpha\beta}(R_i - R_j) (u_i^\alpha - u_j^\alpha) (u_i^\beta - u_j^\beta). \quad (5.8)$$

Это - гамильтониан кристалла в гармоническом приближении. Он задает энергию кристалла как функцию $6N$ переменных смещений атомов u_j^α и их импульсов $p_j^\alpha = M \frac{d}{dt} u_j^\alpha$. Совокупность смещений можно рассматривать как 3-х компонентную вектор-функцию, заданную в дискретных точках пространства R_j и для всех моментов времени t . С этой точки зрения гамильтониан кристалла есть функционал от дискретного поля смещений, аналогично тому как энергия электромагнитного поля есть функционал от 4-мерного потенциала, заданного во всех точках пространства и времени. Поэтому задача определения собственных колебаний кристалла (и их квантования) полностью эквивалентна задаче определения собственных колебаний электромагнитного поля.

Такой вид преобразований явным образом обеспечивает действительность (эрмитовость) левых частей этих равенств. Строго говоря вместо знака комплексного сопряжения (*) следует писать знак эрмитового сопряжения (+). Я этого не делаю, чтобы подчеркнуть близость формул, описывающих классический и квантовый кристалл. По этой же причине я не пишу "галочки" над операторами. Обратное преобразование дает

$$b_{ks} = \frac{1}{2} \left(\frac{u_{ks}}{Q_{ks}} + i \frac{p_{-ks}}{P_{ks}} \right), \quad b_{ks}^* = \frac{1}{2} \left(\frac{u_{-ks}}{Q_{ks}} - i \frac{p_{ks}}{P_{ks}} \right) \quad (5.9)$$

Для полного определения колебаний необходимо задать граничные условия на поверхности кристалла. Если специально не интересоваться поверхностными колебаниями, то на смещения можно наложить условия периодичности

$$u_{n_1, n_2, n_3}^\alpha = u_{n_1+N_1, n_2, n_3}^\alpha = u_{n_1, n_2+N_2, n_3}^\alpha = u_{n_1, n_2, n_3+N_3}^\alpha. \quad (5.10)$$

В результате гамильтониан (5.8) становится явным образом пространственно однородным, т.к. его вид не меняется при переносе начала координат из одного узла в любой другой. Все пространственно однородные формы диагонализуются в импульсном представлении. Переход к импульсному представлению осуществляется преобразованием Фурье, т.е. разложением смещений и импульсов атомов по плоским волнам:

$$u_j^\alpha = u^\alpha(R_j) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_k u_k^\alpha e^{ikR_j}, \quad u_k^\alpha = (u_{-k}^\alpha)^* = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_R u^\alpha(R) e^{-ikR}, \quad (5.11)$$

$$p_j^\alpha = p^\alpha(R_j) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_k p_k^\alpha e^{-ikR_j}, \quad p_k^\alpha = (p_{-k}^\alpha)^* = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_R p^\alpha(R) e^{ikR}. \quad (5.12)$$

Здесь и далее из соображений удобства преобразования Фурье смещений и импульсов отличаются знаком в экспоненте. Сопряженность компонент с противоположными волновыми векторами следует из действительности (эрмитовости) смещений и импульсов. Для краткости у радиуса R_j будем опускать номер узла. Подставим разложения Фурье в (5.8) и поменяем порядок суммирования:

$$H = \sum_k \frac{p_k^\alpha p_{-k}^\alpha}{2M} + \frac{1}{2} \sum_k u_k^\alpha u_{-k}^\beta U_k^{\alpha\beta}, \quad (5.13)$$

Здесь использовано соотношение

$$\sum_R e^{i(k_1+k_2)R} = N_0 \delta_{k_1, -k_2} \quad (5.14)$$

и введено обозначение

$$U_k^{\alpha\beta} = \sum_R \frac{1}{2} U^{\alpha\beta}(R) (e^{ikR} - 1)(e^{-ikR} - 1) = \sum_R U^{\alpha\beta}(R) (1 - \cos kR). \quad (5.15)$$

Итак, гамильтониан распался на сумму по волновым векторам, но потенциальная энергия по-прежнему недиагональна по тензорным индексам. Выражение $U^{\alpha\beta}(R)$ есть вторая производная от потенциала парного взаимодействия и поэтому оно действительно и симметрично по верхним индексам. Соответственно действителен и симметричен тензор (5.15). Это означает, что потенциальную энергию можно диагонализировать путем разложения смещений по собственным векторам поляризации колебаний e_{ks}^α :

$$u_k^\alpha = \sum_s u_{ks} e_{ks}^\alpha, \quad U_k^{\alpha\beta} e_{ks}^\beta = \frac{1}{M} (\omega_{ks})^2 e_{ks}^\alpha, \quad e_{ks}^\alpha e_{ks'}^\alpha = \delta_{ss'}, \quad s = 1, 2, 3 \quad (5.16)$$

Такое же преобразование применяем к импульсам:

$$p_k^\alpha = \sum_s p_{ks} e_{ks}^\alpha, \quad (5.17)$$

В результате гамильтониан (5.13) принимает вид

$$H = \sum_{ks} \left[\frac{p_{ks} p_{-ks}}{2M} + \frac{M}{2} (\omega_{ks})^2 u_{ks} u_{-ks} \right], \quad (5.18)$$

Каждый член суммы напоминает гамильтониан независимого одномерного осциллятора с собственной частотой ω_{ks} , но для окончательной диагонализации гамильтониана следует избавиться от произведений с противоположными волновыми векторами. С учетом того, что компоненты смещений и импульсов с противоположными k не являются независимыми величинами, а эрмитово сопряжены по отношению друг к другу, выполним еще одно преобразование:

$$u_{ks} = Q_{ks} (b_{ks} + b_{-ks}^*), \quad Q_{ks} = Q_{-ks}, \quad p_{ks} = i P_{ks} (b_{ks}^* - b_{-ks}), \quad P_{ks} = P_{-ks}. \quad (5.19)$$

Такой вид преобразований явным образом обеспечивает действительность (эрмитовость) левых частей этих равенств. Строго говоря вместо знака комплексного сопряжения (*) следует писать знак эрмитового сопряжения (+). Я этого не делаю, чтобы подчеркнуть близость формул, описывающих классический и квантовый кристалл. По этой же причине я не пишу "галочки" над операторами. Обратное преобразование дает

$$b_{ks} = \frac{1}{2} \left(\frac{u_{ks}}{Q_{ks}} + i \frac{p_{-ks}}{P_{ks}} \right), \quad b_{ks}^* = \frac{1}{2} \left(\frac{u_{-ks}}{Q_{ks}} - i \frac{p_{ks}}{P_{ks}} \right) \quad (5.20)$$

Перейдем в (5.18) к новым переменным:

$$H = \sum_{ks} \left[\frac{1}{2M} P_{ks}^2 (b_{ks}^* - b_{-ks})(b_{ks} - b_{-ks}^*) + \frac{M}{2} (\omega_{ks})^2 Q_{ks}^2 (b_{ks} + b_{-ks}^*)(b_{ks}^* + b_{-ks}) \right] = \quad (5.21)$$

$$\sum_{ks} \left[\frac{1}{2M} P_{ks}^2 (b_{ks}^* b_{ks} - b_{-ks} b_{ks} - b_{ks}^* b_{-ks}^* + b_{-ks} b_{-ks}^*) + \frac{M}{2} (\omega_{ks})^2 Q_{ks}^2 (b_{ks} b_{ks}^* + b_{-ks}^* b_{ks}^* + b_{ks} b_{-ks} + b_{-ks}^* b_{-ks}) \right].$$

Чтобы члены с противоположными волновыми векторами сократились следует положить

$$\frac{1}{2M} P_{ks}^2 = \frac{M}{2} (\omega_{ks})^2 Q_{ks}^2 \quad (5.22)$$

В результате получаем диагональный гамильтониан

$$H = \sum_{ks} \frac{1}{M} P_{ks}^2 (b_{ks}^* b_{ks} + b_{-ks} b_{-ks}^*), \quad (5.23)$$

выраженный через амплитуды b_{ks} и коэффициент P_{ks} , величину которого выберем ниже из физических соображений. До сих пор мы не учитывали квантовую природу движения атомов кристалла. Для смещений и импульсов атомов кристалла соотношение (5.3) с учетом того, что величины, относящиеся к разным атомам, коммутативны, принимает вид

$$[u_i^\alpha, p_j^\beta] = i\hbar \delta^{\alpha\beta} \delta_{ij}, \quad (5.24)$$

которое почти не изменяется при переходе в пространство волновых векторов

$$[u_k^\alpha, p_{k'}^\beta] = i\hbar \delta^{\alpha\beta} \delta_{kk'}. \quad (5.25)$$

Из (5.16), (5.17) находим аналогичное соотношение

$$[u_{ks}, p_{k's'}] = i\hbar \delta^{ss'} \delta_{kk'}. \quad (5.26)$$

Наконец, для величин (5.20) коммутационные соотношения имеют вид

$$[b_{ks}, b_{k's'}] = 0, \quad [b_{ks}, b_{k's'}^*] = \frac{\hbar}{2Q_{ks}P_{ks}} \delta^{ss'} \delta_{kk'}. \quad (5.27)$$

Воспользуемся свободой выбора коэффициента P_{ks} и примем

$$\frac{\hbar}{2Q_{ks}P_{ks}} = 1 \quad (5.28)$$

Эта формула вместе с (5.22) дает

$$Q_{ks} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{ks}}}, \quad P_{ks} = \sqrt{\frac{1}{2}\hbar M\omega_{ks}}. \quad (5.29)$$

Теперь вид гамильтониана (5.23) становится однозначным:

$$H = \sum_k \frac{1}{2} \hbar \omega_{ks} (b_{ks}^* b_{ks} + b_{-ks} b_{-ks}^*), \quad (5.30)$$

Поскольку выражение (5.28) приводит второе коммутационное соотношение (5.27) к виду

$$[b_{ks}, b_{k's'}^*] = \delta^{ss'} \delta_{kk'}, \quad (5.31)$$

гамильтониан упругого кристалла можно переписать в окончательной форме

$$H = \sum_{ks} \hbar \omega_{ks} \left(b_{ks}^* b_{ks} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.32)$$

Каждый член этой суммы есть энергия собственного колебания с волновым вектором k и одной из трех мод s с различными поляризациями, одна из которых называется продольной звуковой модой, а две других поперечными звуковыми модами. Постоянная часть этого гамильтониана

$$E_0 = \sum_{ks} \frac{1}{2} \hbar \omega_{ks} \quad (5.33)$$

называется энергией нулевых колебаний кристалла. Операторы возбуждений b_{ks}, b_{ks}^* обладают простыми свойствами и имеют прозрачный физический смысл. Пусть

$$H' = H - E_0 = \sum_k \hbar \omega_{ks} b_{ks}^* b_{ks} \quad (5.34)$$

и $|n\rangle$ - одна из собственных функций этого гамильтониана:

$$H' = E_n |n\rangle. \quad (5.35)$$

Вычислим энергию состояния $\psi = b_{ks} |n\rangle$:

$$(H' - E_n)\psi = \sum_k' \hbar \omega_{k's'} b_{k's'}^* b_{k's'} b_{ks} |n\rangle - b_{ks} \sum_k' \hbar \omega_{k's'} b_{k's'}^* b_{k's'} |n\rangle \quad (5.36)$$

Члены с $k \neq k'$ сокращаются, и остается

$$(H' - E_n)\psi = \hbar \omega_{ks} [b_{ks}^* b_{ks} b_{ks} - b_{ks} b_{ks}^* b_{ks}] |n\rangle = \hbar \omega_{ks} [b_{ks}^* b_{ks} - b_{ks} b_{ks}^*] b_{ks} |n\rangle \quad (5.37)$$

Теперь воспользуемся соотношением коммутации (5.31):

$$(H' - E_n)\psi = -\hbar\omega_{ks}\psi, \quad H'\psi = (E_n - \hbar\omega_{ks})\psi. \quad (5.38)$$

Итак, действие оператора b_{ks} на некоторое собственное состояние кристалла создает новое собственное состояние с энергией, уменьшенной на энергию одного кванта колебаний $\hbar\omega_{ks}$. Повторив эти вычисления с оператором b_{ks}^* , находим, что он, напротив, увеличивает энергию системы на такую же величину. Следовательно, оператор b_{ks} есть оператор уничтожения, а b_{ks}^* - оператор рождения одного кванта колебаний. Это - *фонон*, с волновым вектором k , поляризацией s и частотой ω_{ks} . Фонон есть бозе-частица, поскольку в одном состоянии с заданными ks может находиться любое (целое) число таких частиц. Пусть $|0\rangle$ есть волновая функция основного состояния кристалла в обозначениях Дирака. Тогда волновая функция

$$|n\rangle = \sqrt{\frac{1}{n!}}(b_{ks}^*)^n |0\rangle, \quad \langle n | n \rangle = 1. \quad (5.39)$$

нормирована на единицу и описывает возбужденное состояние кристалла с "числом заполнения" (числом тождественных фононов) колебания с волновым вектором k и поляризацией s , равным n и энергией $\hbar\omega_{ks}n$. Многими способами можно найти матричные элементы

$$\langle n-1 | b_{ks} | n \rangle = \langle n | b_{ks}^* | n-1 \rangle = \sqrt{n}, \quad (5.40)$$

и доказать формулу

$$b_{ks}^* b_{ks} | n \rangle = n | n \rangle, \quad (5.41)$$

которая означает, что выражение $\hat{n} = b_{ks}^* b_{ks}$ имеет смысл оператора числа частиц. Формулы (5.38 - 5.41) относятся к состояниям кристалла, в которых возбуждена одна волна. Состояние с большим числом колебаний с различными длинами волн и поляризациями описывается в представлении чисел заполнения волновой функцией

$$|n_{ks}, n_{k's'} \dots\rangle = \sqrt{\frac{1}{n!}}(b_{ks}^*)^n |0\rangle \sqrt{\frac{1}{n_{k's'}!}}(b_{k's'}^*)^{n_{k's'}} \dots |0\rangle. \quad (5.42)$$

Таким образом колебания квантового гармонического кристалла образуют бозе-газ фононов, который в представлении чисел заполнения описывается гамильтонианом (5.32), и вектор смещения связан с операторами поглощения и рождения фононов формулой (см.(5.11), (5.16), (5.19), (5.29)):

$$u^\alpha(R) = \sum_k \sqrt{\frac{\hbar}{2N_0 M \omega_{ks}}} e^{ikR} e_{ks}^\alpha (b_{ks} + b_{-ks}^*).$$

Преобразование поля смещений к виду, в котором оно выражается через операторы уничтожения и рождения фотонов, называется вторичным квантованием колебаний решетки. 27.07.02

28/01/98 ЛЕКЦИЯ 5В. ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ.

2. Теперь рассмотрим вторичное квантование поля ферми-частиц. Электроны в металле в первом приближении рассматривают как идеальный ферми-газ. Квантовомеханические волновые функции газа из N ферми-частиц можно описывать в форме разложения

$$\Psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \Psi_{\alpha} \quad (6.1)$$

по системе детерминантов Слетера

$$\Psi_{\alpha,N} = \frac{1}{N!} \begin{pmatrix} \psi_{p_1}(x_1) & \psi_{p_1}(x_2) & \dots \\ \psi_{p_2}(x_1) & \psi_{p_2}(x_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Здесь $\alpha = (p_1, p_2, \dots)$, $x_i = (\mathbf{r}_i, \xi_i)$ - координата и спиновая переменная i -того электрона. Одноэлектронные волновые функции $\psi_p(x)$ принадлежат любой полной системе ортонормированных функций, характеризуемых квантовым числом p . Это может быть набор плоских волн. Тогда $p_j = (\mathbf{p}_j, \sigma_j)$ - импульс и проекция спина электрона. Далее мы будем опускать для краткости спиновые переменные во всех случаях, в которых обменное и магнитное взаимодействия электронов не играют роли. Детерминанты Слетера образуют полную ортонормированную систему функций

$$\int d^3N \Psi_{\alpha}^+ \Psi_{\alpha'} = \delta_{\alpha,\alpha'}. \quad (6.2)$$

Оказывается, удобнее вместо громоздких детерминантов Слетера использовать функции или векторы состояния

$$| \alpha \rangle = | n_{p_1}, n_{p_2}, \dots \rangle, \quad (6.3)$$

где n_{p_j} - число электронов в одночастичном состоянии p_j , равное нулю или единице. Это - исходное положение представления чисел заполнения, или вторичного квантования ферми-частиц. По определению функции состояния ортонормированы:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha,\beta}. \quad (6.4)$$

В представлении чисел заполнения все операторы физических величин записываются с помощью элементарных операторов поглощения a_p и рождения a_p^+ частицы в состоянии p :

$$a_p | 1_p \rangle = z_p | 0_p \rangle, a_p^+ | 0_p \rangle = z_p | 1_p \rangle, z_p = \pm 1. \quad (6.5)$$

(Здесь у функции состояния (6.3) указано только число частиц (0 или 1) в состоянии p) Операторы a_p и a_p^+ эрмитово сопряжены по отношению друг к другу и полностью определяются своими, отличными от нуля, матричными элементами:

$$\langle 0_p | a_p | 1_p \rangle = \langle 1_p | a_p^+ | 0_p \rangle = z_p. \quad (6.6)$$

Коэффициент $z_p = \pm 1$ можно однозначно связать с квантовым числом p . Но его знать нет необходимости, поскольку в любую физическую величину этот коэффициент входит квадратичным образом ($(z_p)^2 = 1$). И в дальнейшем мы будем его опускать. Из принципа Паули (в одном состоянии не может находиться больше, чем одна частица) следует, что

$$a_p^+ | 1_p \rangle = (a_p^+)^2 | 0 \rangle = 0 \quad (6.7)$$

Наконец, применяя формулы (6.6), легко получить

$$[a_p a_p^+ + a_p^+ a_p] | 0_p \rangle = | 0_p \rangle, \quad [a_p a_p^+ + a_p^+ a_p] | 1_p \rangle = | 1_p \rangle. \quad (6.8)$$

Эти свойства можно переписать в операторном виде:

$$a_p^2 = 0, \quad (a_p^+)^2 = 0, \quad \{a_p, a_p^+\} = a_p a_p^+ + a_p^+ a_p = 1. \quad (6.9)$$

Последняя формула называется соотношением антикоммутации. Оператор

$$\hat{n}_p = a_p^+ a_p \quad (6.10)$$

называется оператором числа частиц в состоянии p , так как:

$$a_p^+ a_p | n_p \rangle = n_p | n_p \rangle. \quad (6.11)$$

Свойства (6.9) не должны зависеть от конкретного выбора представления и должны иметь одинаковый вид для любой полной системы ортонормированных функций. Пусть

$$A_m = \sum_p A_{mp} a_p, \quad \sum_p A_{mp} A_{mp}^* = 1 \quad (6.12)$$

Поскольку уничтожение двух электронов с состоянием m невозможно, то

$$A_m^2 = \sum_{pq} A_{mp} A_{mq} a_p a_q = 0 \quad (6.13)$$

Поменяем под знаком суммы обозначения импульсов и возьмем полусумму:

$$A_m^2 = \frac{1}{2} \sum_{pq} A_{mp} A_{mq} [a_p a_q + a_q a_p] = 0. \quad (6.14)$$

Это равенство не может зависеть от выбора матрицы A . Поэтому

$$\{a_p, a_q\} = 0, \{a_p^+, a_q^+\} = 0. \quad (6.15)$$

Третье соотношение для A, A^+ дает

$$\{A_m, A_m^+\} = \sum_{pq} A_{mp} A_{mq}^* \{a_p a_q^+\} = 1. \quad (6.16)$$

Это равенство выполняется для любой унитарной матрицы A , если

$$\{a_p a_q^+\} = \delta_{pq}. \quad (6.17)$$

Таким образом, операторы рождения и уничтожения электрона при любом полном наборе квантовых чисел удовлетворяют соотношениям антикоммутации (6.15), (6.21).

Потребуем, чтобы оператор

$$\phi(r) = \sum_p \psi_p(r) a_p \quad (6.18)$$

имел смысл оператора уничтожения частицы в координатной точке \mathbf{r} . Он имеет вид разложения обычной волновой функции одного электрона по плоским волнам

$$\psi_p(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ipr} \chi_\sigma(\xi). \quad (6.19)$$

Здесь явно выписана спиновая часть волновой функции электрона

$$\chi_\sigma(\xi) = \delta_{\sigma, \xi}, \quad \sigma, \xi = \pm 1. \quad (6.20)$$

Отсюда - происхождение термина *вторичное квантование*. "Первичное квантование", т.е. замена физических величин на операторы, приводит к переходу от классической физики к квантовой. "Вторичное квантование" - замена волновой функции на оператор поглощения - только эффективный математический метод, позволяющий в компактном виде записывать формулы квантовой механики систем из большого числа одинаковых частиц. Из правил антикоммутации (6.15), (6.21) следуют соотношения

$$\{\phi(r), \phi(r')\} = 0, \quad \{\phi(r)^+, \phi(r')^+\} = 0, \quad \{\phi(r), \phi(r')^+\} = \frac{1}{V} \sum_p e^{ip(r-r')} = \delta(r - r'). \quad (6.21)$$

В справедливости последнего равенства можно убедиться, проинтегрировав по объему.

Покажем, что представления "первого" и "второго" квантований эквивалентны. Рассмотрим случай двух электронов с импульсами p и q . Такое состояние можно создать, если подействовать на состояние без электронов - "вакуум" $|0\rangle$ - двумя операторами рождения электронов:

$$|1_p, 1_q\rangle = a_p^+ a_q^+ |0\rangle. \quad (6.22)$$

Рассмотрим выражение

$$\begin{aligned} & \langle 0 | \phi(r_1) \phi(r_2) | 1_p, 1_q \rangle = \\ & \sum_{p_1, p_2} \psi_{p_1}(r_1) \psi_{p_2}(r_2) \langle 0 | a_{p_1} a_{p_2} a_p^+ a_q^+ | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Используя соотношения (6.15), (6.17) и нормировку "вакуума" ($\langle 0 | 0 \rangle = 1$), находим

$$\langle 0 | a_{p_1} a_{p_2} a_p^+ a_q^+ | 0 \rangle = \delta_{p_1, q} \delta_{p_2, p} - \delta_{p_1, p} \delta_{p_2, q}. \quad (6.24)$$

В результате выражение (6.23) принимает вид детерминанта Слетера

$$\begin{pmatrix} \psi_q(r_1) & \psi_q(r_2) \\ \psi_p(r_1) & \psi_p(r_2) \end{pmatrix}$$

В общем случае N электронов эквивалентность представлений Ψ_α и $|\alpha\rangle$ устанавливается тождеством, которое доказывается в курсах квантовой механики:

$$\Psi_{\alpha, N} |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \phi(r_N) \dots \phi(r_1) |\alpha, N\rangle. \quad (6.25)$$

Обратим внимание на то, что в этом выражении справа благодаря N -кратному действию операторов уничтожения на состояние из N частиц создается состояние, не содержащее ни одной частицы - вакуумное состояние. Оно и стоит в (6.25) слева, умноженное на c - число - функцию Слетера. Во вторичном квантовании "норма" операторной волновой функции (6.18)

$$\hat{N} = \int d^3r \phi^+(r) \phi(r) = \sum_p \hat{n}_p \quad (6.26)$$

есть сумма числа частиц по всем одночастичным состояниям и, следовательно, имеет смысл оператора полного числа электронов.

Оператор кинетической энергии системы электронов во вторичном квантовании имеет вид среднего значения кинетической энергии одного электрона, в котором волновая функция электрона заменена на оператор (6.18):

$$\hat{T} = \int (d^3r \phi^+(\mathbf{r}) \frac{1}{2m} [-i\nabla]^2 \phi(\mathbf{r})). \quad (6.27)$$

Однако, после интегрирования по координатам это выражение принимает ясную физическую форму суммы кинетических энергий электронов по всем импульсам

$$\hat{T} = \sum_p \frac{p^2}{2m} \hat{n}_p \quad (6.28)$$

В общем случае оператор вторичного квантования $\hat{A}^{(2)}$ любой аддитивной физической величины $A^{(1)}(r_1, \dots, r_N)$ должен иметь такой вид, который приводит к матричным элементам, равным значениям матричных элементов, вычисленным с использованием детерминантов Слетера

$$\langle \beta, N | \hat{A}^{(2)} | \alpha, N \rangle = \int d^{3N} r \Psi_{\beta}^+ A^{(1)}(r_1, \dots, r_N) \Psi_{\alpha}. \quad (6.29)$$

Это равенство выполняется тождественно, если оператор вторичного квантования выражается формулой

$$\hat{A}^{(2)} = \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_N) A^{(1)}(r_1, \dots, r_N) \phi(r_N) \dots \phi(r_1). \quad (6.30)$$

В этом легко убедиться, если подставить (6.30) в (6.29) и применить соотношение (6.25).

Применим (6.30), чтобы записать гамильтониан системы электронов во внешнем поле U

$$H^{(1)} = \sum_{n=1}^N h_n, \quad h_n = \frac{\hat{p}_n^2}{2m} + U(r_n). \quad (6.31)$$

в представлении вторичного квантования :

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2)} &= \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_N) \\ &\quad \sum_{n=1}^N h_n \phi(r_N) \dots \phi(r_1). \end{aligned} \quad (6.32)$$

Все члены суммы по n равны друг другу, и после замены под знаком интегралов нумерации координат получаем:

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{1}{(N-1)!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_{N-1}) \phi^+(r_N) \phi(r_N) \phi(r_{N-1}) \dots h_1 \phi(r_1). \quad (6.33)$$

Нам необходимо знать действие этого гамильтониана на подпространство состояний системы из частиц N :

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2)} | \alpha, N \rangle &= \frac{1}{(N-1)!} \int d^{3(N-1)} r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_{N-1}) \\ &\quad \left\{ \int d^3 r_N \phi^+(r_N) \phi(r_N) \right\} \\ &\quad \phi(r_{N-1}) \dots h_1 \phi(r_1) | \alpha, N \rangle. \end{aligned} \quad (6.34)$$

Здесь на нижней строке выделено состояние, которое построено действием $(N-1)$ операторов уничтожения на состояние из N частиц, т.е. состояние из одной частицы. А на предыдущей строке в фигурных скобках стоит оператор числа частиц (см.(6.26)), который по отношению к любому состоянию из одной частицы равен единице. Вычеркнув в интеграле (6.34) оператор числа частиц, получаем

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(2)} | \alpha, N > = \frac{1}{(N-1)!} \int d^3(N-2)r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_{N-2}) \\ \{ \int d^3r_{N-1} \phi^+(r_{N-1}) \phi(r_{N-1}) \} \\ \phi(r_{N-2}) \dots h_1 \phi(r_1) | \alpha, N > . \end{aligned} \quad (6.35)$$

В этом выражении оператор числа частиц (в фигурных скобках) действует уже на состояние из двух частиц и равен 2. Следующая пара операторов рождения и поглощения опять образует оператор числа частиц и равен 3. Повторяя эту операцию $(N-1)$ раз, мы приходим к интегралу по координатам одной частицы

$$\hat{H}^{(2)} | \alpha, N > = \int d^3r \phi^+(r_1) h_1 \phi(r_1) | \alpha, N > . \quad (6.36)$$

Опустив в этом равенстве вектор состояния $| \alpha, N >$, получаем оператор энергии системы электронов в координатном представлении. Применив разложение (6.18), находим энергию электронов в импульсном представлении

$$\hat{H}^{(2)} = \sum_p \frac{p^2}{2m} \hat{n}_p + \sum_{pq} a_p^+ U_{pq} a_q, \quad (6.37)$$

Последняя сумма - оператор потенциальной энергии электронов. Каждый член этой суммы описывает процесс рассеяния элетрона на внешнем потенциале, который во вторичном квантовании выглядит как последовательность исчезновения электрона с импульсом q и рождения электрона с импульсом p . Амплитуда этого перехода определяется матричным элементом

$$U_{pq} = \int d^3r \psi_p^*(r) U(r) \psi_q(r). \quad (6.38)$$

Аналогичным образом можно найти вид во вторичном квантовании части гамильтониана системы, обусловленной парным взаимодействием частиц друг с другом:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{m,n} V(r_m - r_n) \quad (6.39)$$

Подставляя эту сумму в (6.30), получим интеграл вида (6.33), в котором вместо энергии частицы стоит энергия взаимодействия двух частиц

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2(N-2)!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_{N-1}) \{ \phi^+(r_N) \phi(r_N) \} \phi(r_{N-1}) \dots V(r_1 - r_2) \phi(r_2) \phi(r_1). \quad (6.40)$$

Повторив процедуру исключения оператора числа частиц $(N-2)$ раз, как в (6.33)-(6.36), находим, что во вторичном квантовании гамильтониан взаимодействия частиц имеет форму диагонального матричного элемента от энергии взаимодействия двух частиц, но с волновыми функциями имеющими операторную природу

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2} \int d^3 r \phi^+(r_1) \dots \phi^+(r_2) V(r_1 - r_2) \phi(r_2) \phi(r_1). \quad (6.41)$$

В импульсном представлении гамильтониан взаимодействия равен

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum a_{p_1}^+ a_{p_2}^+ (p_1, p_2 | V | p_3, p_4) a_{p_3} a_{p_4}. \quad (6.42)$$

Каждый член этой суммы описывает рассеяние двух электронов друг на друге $(p_3, p_4 \rightarrow p_1, p_2)$ с амплитудой рассеяния

$$(p_1, p_2 | V | p_3, p_4) = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{p_1}^*(r_1) \psi_{p_2}^*(r_2) V(r_1 - r_2) \psi_{p_3}(r_2) \psi_{p_4}(r_1). \quad (6.43)$$

Подставляя в эту амплитуду явный вид одночастичных волновых функций (6.19) и учитывая, что кроме интегрирования по координатам r_1, r_2 следует суммировать по спиновым переменным ξ_1, ξ_2 , получаем

$$(p_1, p_2 | V | p_3, p_4) = \frac{1}{V^2} \delta_{\sigma_1, \sigma_4} \delta_{\sigma_2, \sigma_3} \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{-i(p_1 - p_4)r_1} e^{-i(p_2 - p_3)r_2} V(r_1 - r_2). \quad (6.44)$$

Обратим внимание, что потенциал взаимодействия электронов не зависит от спиновых переменных, а зависит только от расстояния между электронами. Поэтому при столкновении спин каждого электрона не меняется: электрон, переходящий из состояния p_4 в p_1 , сохраняет спин σ_1 , а второй электрон сохраняет спин σ_2 .

В дальнейшем, чтобы не путать обозначения для потенциала взаимодействия и объема, которые обозначены одной буквой, положим объем системы равным единице ($V = 1$).

Перейдем к новым переменным $r = r_1 - r_2, r_2$. Интеграл по r_2 приводит к закону сохранения суммарного импульса сталкивающихся частиц

$$\int d^3r_2 e^{-i(p_1+p_2-p_3-p_4)r_2} = \delta_{p_1+p_2, p_3+p_4} \quad (6.45)$$

а интеграл по r имеет смысл матричного элемента от потенциала взаимодействия :

$$V_q = \int d^3r e^{-iqr} V(r), \quad q = p_1 - p_4. \quad (6.46)$$

Таким образом, гамильтониан взаимодействия электронов в представлении чисел заполнения имеет вид

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{p_1, p_2, p_3, p_4, \sigma_1, \sigma_2} \delta_{p_1+p_2, p_3+p_4} a_{p_1 \sigma_1}^+ a_{p_2 \sigma_2}^+ V_{q=p_1-p_4} a_{p_3 \sigma_2} a_{p_4 \sigma_1}. \quad (6.47)$$

Интеграл V_q для экранированного кулоновского взаимодействия электронов

$$V(r) = \frac{e^2}{r} e^{-\kappa r} \quad (6.48)$$

равен

$$V_q = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa^2}. \quad (6.49)$$

В модели короткодействующего потенциала имеем

$$V(r) = -\lambda \delta(r), \quad V_q = -\lambda. \quad (6.50)$$

Теперь рассмотрим модель, которая демонстрирует возникновение таких свойств твердых тел, как ферромагнетизм и антиферромагнетизм. В отличие от металла в диэлектрике электроны не распространяются свободно по кристаллу, а находятся в связанных состояниях внутри атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки R . Для простоты будем предполагать, что каждый атом имеет только один электрон на незаполненной s -оболочке. В этой модели в гамильтониане взаимодействия (6.42) квантовое число имеет смысл координаты атома R , с которым связан электрон и проекции спина σ . Гамильтониан (6.42) принимает вид:

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum a_{R_1, \sigma_1}^+ a_{R_2, \sigma_2}^+ (R_1, R_2 | V | R_3, R_4) a_{R_3, \sigma_2} a_{R_4, \sigma_1}. \quad (6.51)$$

Здесь учтено, что матричный элемент взаимодействия диагонален по спиновым переменным. Пока гамильтониан (6.51) отличается от (6.42) лишь формой записи: в (6.42) принято импульсное представление, а в (6.51) - узельное. Чтобы последний гамильтониан отражал основные черты модели, в нем следует опустить те члены, которые не сохраняют число частиц на каждом узле кристаллической решетки. Следует оставить члены, в которых $R_1 = R_4, R_2 = R_3$ или $R_1 = R_3, R_2 = R_4$. В результате получаем

$$\hat{V}^{(2)} = \hat{V}_Q^{(2)} + \hat{V}_S^{(2)}, \quad (6.52)$$

$$\hat{V}_Q^{(2)} = \frac{1}{2} \sum a_{R_1, \sigma_1}^+ a_{R_1, \sigma_1} a_{R_2, \sigma_2}^+ a_{R_2, \sigma_2} (R_1, R_2 | V | R_2, R_1), \quad (6.53)$$

$$\hat{V}_S^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{R_1 \neq R_2} a_{R_1, \sigma_1}^+ a_{R_2, \sigma_2}^+ (R_1, R_2 | V | R_1, R_2) a_{R_1, \sigma_2} a_{R_2, \sigma_1}. \quad (6.54)$$

Гамильтониан распался на две части. Первая $\hat{V}_Q^{(2)}$ содержит произведение числа частиц в узле R_1

$$n(R_1) = \sum_{\sigma_1} a_{R_1, \sigma_1}^+ a_{R_1, \sigma_1} \quad (6.55)$$

и числа частиц в узле R_2 . Поскольку в каждом узле находится ровно один электрон, то

$$\hat{V}_Q^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{R_1, R_2} V(R_1 - R_2). \quad (6.56)$$

Это - классическая энергия кулоновского взаимодействия электронов. Она в точности равна энергии взаимодействия ионов, с которыми связаны электроны. А энергия взаимодействия электронов с ионами - в два раза больше и имеет противоположный знак (притяжение). Поэтому полная кулоновская энергия этой электронейтральной системы равна нулю.

Вторая часть гамильтониана (6.52) не имеет классических аналогов и может быть переписана в виде

$$\hat{V}_S^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{R_1 \neq R_2} \left[\sum_{\sigma_1, \sigma_2} a_{R_1, \sigma_1}^+ a_{R_1, \sigma_2} a_{R_1, \sigma_2}^+ a_{R_2, \sigma_1} \right] J(R_1 - R_2). \quad (6.57)$$

Изменение знака произошло из-за перестановки ферми-операторов. Величина J называется обменным интегралом

$$J(R_1 - R_2) = (R_1, R_2 | V | R_1, R_2) \quad (6.58)$$

Это название связано с тем, что каждый член суммы (6.57) описывает процесс, в ходе которого электроны остаются в узлах R_1, R_2 , но обмениваются спинами: $\sigma_1 \leftrightarrow \sigma_2$. Возможна и иная трактовка этого процесса: происходит двойной прыжок, при котором электроны обмениваются местами, сохраняя свои спины.

Гамильтониан (6.57) можно выразить как взаимодействие спинов. Для операторов в любом узле имеют место соотношения:

$$a_{\uparrow}^+ a_{\uparrow} = \frac{1}{2} + S^z, \quad (6.59)$$

$$a_{\downarrow}^+ a_{\downarrow} = \frac{1}{2} - S^z, \quad (6.60)$$

$$a_{\uparrow}^+ a_{\downarrow} = S^+, \quad (6.61)$$

$$a_{\downarrow}^+ a_{\uparrow} = S^-. \quad (6.62)$$

Используя эти соотношения, перепишем квадратную скобку в (6.57) в форме

$$[\dots] = 2S_{R_1}^z S_{R_2}^z + \frac{1}{2} + S_{R_1}^+ S_{R_2}^- + S_{R_1}^- S_{R_2}^+ = 2\mathbf{S}_{R_1} \mathbf{S}_{R_2} + \frac{1}{2}. \quad (6.63)$$

Таким образом, мы нашли, что взаимодействие локализованных на узлах решетки электронов сводится к гамильтониану изотропного обменного взаимодействия решетки спинов $S = \frac{1}{2}$:

$$\hat{V}_S^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{R_1 \neq R_2} J(R_1 - R_2) \left[2\mathbf{S}_{R_1} \mathbf{S}_{R_2} + \frac{1}{2} \right]. \quad (6.64)$$

Этот гамильтониан называется гамильтонианом Гейзенберга.

Конец лекции. 22.03.97

22.11.00

БГ. Лекция. Идеальный бозе-газ.

1. Напомню основную схему вычислений термодинамических величин в рамках статистической физики. Логарифм распределения Гиббса w_{α} замкнутой системы при заданном объеме V системы есть линейная функция единственного аддитивного интеграла движения, энергии E_{α} :

$$\ln w_{\alpha} = \beta(F - E_{\alpha}) \quad (7.1)$$

Если рассматривать ансамбль замкнутых систем с фиксированным объемом, но с неопределенным числом частиц, то это число частиц в любой конкретной системе ансамбля от времени не зависит. Поэтому логарифм распределения Гиббса такого ансамбля следует представить в виде линейной функции двух аддитивных интегралов движения - энергии E_{α} и числа N_{α} частиц

$$\ln w_{\alpha} = \beta(\Omega - E_{\alpha} + \mu N_{\alpha}) \quad (7.2)$$

с тремя параметрами: объемом системы V , обратной температурой $\beta = 1/T$ и новым параметром μ , который называется химическим потенциалом. Аддитивная величина

Ω является функцией этих параметров и определяется условием нормировки распределения Гиббса

$$\sum_{\alpha} w_{\alpha} = e^{\beta\Omega} Z = 1, \quad (7.3)$$

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} \quad (7.4)$$

Таким образом, новый термодинамический потенциал

$$\Omega(V, T, \mu) = -T \ln Z \quad (7.5)$$

выражается через логарифм новой статистической суммы (7.4), в которой проводится суммирование по всем состояниям $\{\alpha\}$ системы со всеми возможными значениями энергии и числа частиц.

Свяжем параметры распределения Гиббса (7.2) с энтропией и средними значениями числа частиц и энергии системы.

$$S = - \sum_{\alpha} w_{\alpha} \ln w_{\alpha} = - \sum_{\alpha} w_{\alpha} \beta (\Omega - E_{\alpha} + \mu N_{\alpha}) = -\beta (\Omega - E + \mu N) \quad (7.6)$$

$$N = \sum_{\alpha} w_{\alpha} N_{\alpha} = \frac{\sum_{\alpha} e^{-\beta(E_{\alpha} - \mu N_{\alpha})} N_{\alpha}}{Z} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\beta} \quad (7.7)$$

$$E - \mu N = \sum_{\alpha} w_{\alpha} (E_{\alpha} - \mu N_{\alpha}) = - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{\mu} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\mu} = \left(\frac{\partial (\beta \Omega)}{\partial \beta} \right)_{\mu} = \Omega - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu} \quad (7.8)$$

Из соотношений (7.6), (7.8) следует, что

$$\Omega = E - \mu N - TS \quad (7.9)$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu} = -S \quad (7.10)$$

Используя термодинамическое определение потенциала Гиббса

$$\Phi = E - TS + pV = \mu N \quad (7.11)$$

получаем

$$\Omega = -pV \quad (7.12)$$

Совокупность формул (7.6)-(7.12) доказывает, что параметры β, μ, Ω распределения Гиббса с переменным числом частиц (7.2) имеют смысл стандартных термодинамических величин.

Заметим, что сопоставляя выражения (7.2), (7.6), логарифм распределения Гиббса (со знаком минус) естественно назвать энтропией состояния, но такое понятие обычно не используется.

2. Применим общие формулы предыдущего параграфа к случаю идеального бозе-газа. Идеальный бозе-газ - это система невзаимодействующих друг с другом тождественных частиц. В представлении чисел заполнения каждое состояние α системы описывается набором чисел заполнения $\{n_p\}$ одночастичных состояний с энергиями $\{\varepsilon_p\}$.

Число частиц и энергия этого состояния равны

$$N_\alpha = \sum_p n_p, \quad E_\alpha = \sum_p n_p \varepsilon_p \quad (7.13)$$

Число частиц в каждом одночастичном состоянии n_p может принимать любое значение от 0 до ∞ .

Из (7.4), (7.5) имеем

$$\Omega(V, T, \mu) = -T \ln \left\{ \sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} \right\} = -T \ln \left\{ \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta \sum_p n_p (\varepsilon_p - \mu)} \right\} \quad (7.14)$$

$$= -T \ln \left\{ \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\beta n_3 (\varepsilon_3 - \mu)} \dots \right\} \quad (7.15)$$

$$= \sum_p \Omega_p \quad (7.16)$$

Здесь мы ввели специальное обозначение для термодинамического потенциала подсистемы частиц в состоянии p :

$$\Omega_p = -T \ln Z_p, \quad Z_p = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\varepsilon_p - \mu)} \quad (7.17)$$

В частности

$$Z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n (\varepsilon_0 - \mu)} \quad (7.18)$$

Чтобы эта сумма имела смысл, необходимо

$$e^{\beta(\mu - \varepsilon_0)} < 1, \quad \mu < \varepsilon_0 \quad (7.19)$$

Это означает, что химический потенциал должен быть меньше минимальной энергии одночастичного состояния. Далее мы будем рассматривать только нерелятивистские

частицы со спектром $\varepsilon_p = p^2/2m$. Поэтому $\varepsilon_0 = 0$, и мы будем говорить, что химический потенциал идеального бозе-газа всегда отрицателен

$$\mu < 0 \quad (7.20)$$

При этом условии геометрические прогрессии в (7.17), (7.18) сходятся и дают

$$Z_p = \frac{1}{[1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}]}, \quad \Omega_p = T \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}] \quad (7.21)$$

Из формулы (7.7) находим среднее число частиц в состоянии p

$$\langle n_p \rangle = N_p = - \left(\frac{\partial \Omega_p}{\partial \mu} \right) \quad (7.22)$$

$$N_p = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1} \quad (7.23)$$

Это - функция распределения идеального бозе-газа, распределение Бозе-Эйнштейна.

Полное число частиц

$$N = \sum_p N_p = \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1} \quad (7.24)$$

не зависит от температуры и, тем самым неявным образом задает зависимость химического потенциала от температуры. Найдем эту зависимость. По правилу Бора-Зоммерфельда для любой функции от энергии сумма по импульсам эквивалентна интегралу

$$I = \sum_p f(\varepsilon_p) = \int \frac{L^3 d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f(\varepsilon_p) = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon f(\varepsilon) \quad (7.25)$$

где $\nu = \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}$. Применяя это соотношение и делая замену переменных $z = p^2/2mT$, приводим число частиц (7.24) к виду

$$N = T^{3/2} \nu V \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z e^{-\beta\mu} - 1} \quad (7.26)$$

Отсюда

$$\int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{N}{T^{3/2} \nu V} \quad (7.27)$$

Чтобы при росте температуры интеграл падал как $T^{-3/2}$, необходимо падение подынтегрального выражения, т.е. фактор $e^{\beta\mu}$ должен расти. Поэтому при достаточно высоких температурах единиц в подынтегральном выражении можно пренебречь и получить выражение

$$N = \Gamma(3/2)T^{3/2}\nu V e^{\beta\mu} \quad (7.28)$$

из которого следует понижение химического потенциала по закону

$$e^{\beta\mu} \sim T^{3/2}, \quad \mu \sim -\frac{3}{2}T \ln \frac{1}{T} \quad (7.29)$$

При таких температурах в знаменателе распределения (7.23) можно пренебречь единицей и перевести распределение Бозе в распределение Максвелла-Больцмана

$$N_p = e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}, \quad (7.30)$$

когда все заполнение всех уровней мало.

С понижением температуры при заданной плотности газа правая часть уравнения (7.27) растет, химический потенциал на плоскости (T, μ) приближается снизу к оси абсцисс, и обращается в нуль при температуре

$$T_c = \left(\frac{N}{\nu V J_{3/2}} \right)^{2/3} \quad (7.31)$$

$$J_{3/2} = \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} \simeq 2,3 \quad (7.32)$$

При $T < T_c$ химический потенциал принимает минимально возможное значение, т.е. $\mu = 0$. Равенство (7.26) теряет смысл. В этой области число частиц на нижнем уровне N_0 очень велико, и при вычислении суммы (7.24) следует это число выделить и заменить сумму на интеграл (7.25) только для возбужденных состояний

$$N = \sum_p N_p = N_0 + T^{3/2}\nu V \int_0^\infty dz \frac{z^{1/2}}{e^z - 1} \quad (7.33)$$

Отсюда с учетом определения (7.31) находим температурную зависимость числа N_0 :

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (7.34)$$

Это замечательное явление накопления макроскопического числа частиц на нижнем уровне называется "конденсацией Бозе-Эйнштейна".

БГЗ. Рассмотрим термодинамические свойства бозе-газа при низких температурах. Термодинамический потенциал идеального бозе-газа согласно (7.21), (7.25) равен

$$\Omega = T \sum_p \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}] = T\nu V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln [1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] \quad (7.35)$$

После интегрирования по частям получаем

$$\Omega = -\frac{2}{3}\nu V \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (7.36)$$

Сравним это выражение с энергией бозе-газа

$$E = \sum_p N_p \varepsilon_p = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (7.37)$$

Отсюда

$$\Omega = -\frac{2}{3}E \quad (7.38)$$

Поскольку $\Omega = -pV$, то давление идеального газа p пропорционально плотности его энергии

$$p = \frac{2}{3}E/V \quad (7.39)$$

Если записать энергию, как функцию температуры, то уравнение (7.39) задает зависимость давления от температуры, т.е. уравнение состояния газа. При высоких температурах, когда распределение Бозе-Эйнштейна переходит в распределение Больцмана, получаем

$$E = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon e^{\beta(\mu - \varepsilon)} = T^{5/2} \nu V e^{\beta\mu} \int_0^\infty z^{5/2-1} dz e^{-z} = T^{5/2} \nu V e^{\beta\mu} \Gamma(5/2) \quad (7.40)$$

Поделим эту энергию на число частиц (7.28):

$$\frac{E}{N} = \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} T = \frac{3}{2} T \quad (7.41)$$

Отсюда воспроизводится школьный закон Клайперона-Ломоносова

$$p = -\frac{\Omega}{V} = NT/V \quad (7.42)$$

и теплоемкость бoльцмановского газа

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N \quad (7.43)$$

Когда имеет место бoзе-конденсация и химический потенциал равен нулю, энергия газа равна

$$E = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \nu V T^{5/2} J_{5/2}, \quad J_{5/2} = \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} \simeq 1.8 \quad (7.44)$$

(Вклад в энергию дают только возбужденные частицы) Отсюда находим при $T \leq T_c$ давление

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{3}\nu T^{5/2} J_{5/2} \quad (7.45)$$

и теплоемкость бoзе-газа

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2}\nu V T^{3/2} J_{5/2} \quad (7.46)$$

В качестве последнего вопроса получим матрицу плотности идеального бoзе-газа в представлении вторичного квантования. Для идеального газа операторная форма матрицы плотности есть стрельба из пушек по воробьям. Но для сравнения с теорией неидеального бoзе газа, это полезно. В представлении чисел заполнения матрица плотности Гиббса подсистема частиц в состоянии p имеет вид

$$\hat{\rho}_p = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)\hat{n}_p} = \frac{1}{Z_p} \sum_n |n\rangle e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)n} \langle n|, \quad Sp \hat{\rho}_p = 1 \quad (7.47)$$

Отсюда непосредственно получаются формулы (7.17) и (7.23):

$$Z_p = Sp e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)\hat{n}_p} = \sum_{n=0}^\infty e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)n} \quad (7.48)$$

$$\langle \hat{n}_p \rangle = Sp [e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)\hat{n}_p} \hat{n}_p] = \frac{1}{Z_p} \sum_{n=0}^\infty [n e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)n}] \quad (7.49)$$

В заключение рассмотрим несколько задач.

Задача1. Найдем уравнение состояние бoзе-газа при переходе через точку бoзе-конденсации в переменных (p, T) , (p, V) и (V, T) .

Изохора (p, T) . температуры при фиксированном объеме от закона (7.45) при $T > T_c$ постепенно превращается в (7.42).

Изотерма (p, V) . Зависимость давления от объема при фиксированной температуре, характерная для бoльцмановского газа ($p \sim V^{-1}$) с уменьшением объема приближенно сохраняется вплоть до критического объема (см. (7.31))

$$V_c = \frac{N}{\nu J_{3/2} T^{3/2}} \quad (7.50)$$

Согласно (7.45) при дальнейшем уменьшении объема давление не меняется (увеличение плотности частиц компенсируется выпадением частиц в Бозе-конденсат).

Изобара (V, T) . При постоянном давлении с понижением температуры газ сжимается вплоть до объема (7.50). А затем скачком, как при обычном фазовом переходе первого рода, происходит сжатие до нулевого объема, поскольку ниже критической температуры идеальный бозе-газ имеет бесконечную сжимаемость

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \infty \quad (7.51)$$

Задача 2. Поскольку подсистема частиц в состоянии p является замкнутой системой, к ней можно, как мы уже говорили, применить все понятия статистической физики замкнутых систем. Найдем, например, среднее число частиц и его флуктуацию в этом состоянии равны:

$$\langle n_p \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n(\varepsilon_p - \mu)}}{Z_p} = -\frac{T}{Z_p} \frac{\partial Z_p}{\partial \mu} = N_p = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1} \quad (7.52)$$

$$\langle n_p^2 \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-\beta n(\varepsilon_p - \mu)}}{Z_p} = \frac{T^2}{Z_p} \frac{\partial^2 Z_p}{\partial \mu^2} \quad (7.53)$$

$$\langle (\delta n_p)^2 \rangle = \langle n_p^2 \rangle - \langle n_p \rangle^2 = \frac{T^2}{Z_p} \frac{\partial^2 Z_p}{\partial \mu^2} - \left(\frac{T}{Z_p} \frac{\partial Z_p}{\partial \mu} \right)^2 = T^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Z_p} \frac{\partial Z_p}{\partial \mu} \right) = -T \frac{\partial \langle n_p \rangle}{\partial \mu} = N_p (1 + N_p) \quad (7.54)$$

$$\frac{\langle (\delta n_p)^2 \rangle}{\langle n_p \rangle^2} = \frac{1 + N_p}{N_p} = e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} \quad (7.55)$$

Относительная флуктуация чисел заполнения Бозе-частиц больше единицы. Удивляться этому не стоит, поскольку свойство уменьшения относительной дисперсии с ростом числа частиц как $1/N$ (закон больших чисел) относится только к системам, составленным из большого числа независимых подсистем.

Задача 3. **Приложение:** Обратим внимание на качественное отличие когерентного состояния от состояния частиц с нулевым импульсом в идеальном газе с фиксированным химическим потенциалом, которое описывается не волновой функцией, а диагональной

матрицей плотности (см. конец предыдущей лекции (7.47))

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n |\mu|} |n\rangle \langle n| \quad (7.56)$$

В этом состоянии, как было вычислено в задаче 2 предыдущей лекции, имеем

$$\langle n_0 \rangle = N_0 = \frac{1}{e^{\beta |\mu|} - 1}, \quad \langle (\delta n_0)^2 \rangle = N_0 (1 + N_0), \quad \frac{\langle (\delta n_0)^2 \rangle}{\langle n_0 \rangle^2} = \frac{1 + N_0}{N_0} = e^{\beta |\mu|}$$

Различие обусловлено тем, что в состоянии идеального газа с исчезающе малым химическим потенциалом вероятность обнаружить заданное число частиц в конденсате очень слабо зависит от числа частиц. Наоборот в макроскопическом ($N_0 \rightarrow \infty$) когерентном состоянии относительная флуктуация числа частиц в конденсате, так же как и относительная флуктуация полного числа частиц, стремятся к нулю. Число частиц на нижнем уровне при понижении температуры растет:

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta \mu} - 1} \quad (7.57)$$

и, формально, обращается при $\mu = 0$ в бесконечность. Чтобы снять это противоречие, в области температур порядка и меньше T_c правую часть уравнения (7.33) следует вычислять более аккуратно. Учтем, что в этой области химический потенциал хотя и очень мал, но не равен нулю:

$$N = \sum_p N_p = N_0 + T^{3/2} \nu V \int_0^{\infty} dz \frac{z^{1/2}}{e^z e^{-\beta \mu} - 1} \quad (7.58)$$

Из интеграла выделим часть, отвечающую нулевому химическому потенциалу (см. (7.32)):

$$N = N_0 + T^{3/2} \nu V J_{3/2} + T^{3/2} \nu V \int_0^{\infty} z^{1/2} dz \left[\frac{1}{e^z e^{-\beta \mu} - 1} - \frac{1}{e^z - 1} \right] \quad (7.59)$$

Основной вклад в последний интеграл при $|\beta \mu| \ll 1$ дает область $z \ll 1$. В этой области он равен

$$T^{3/2} \nu V \int_0^1 z^{1/2} dz \left[\frac{1}{z + |\beta \mu|} - \frac{1}{z} \right] = -T^{3/2} \nu V |\beta \mu|^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{z^{1/2} dz}{(z + 1)} = -\pi T^{3/2} \nu V |\beta \mu|^{1/2} \quad (7.60)$$

Подставляя этот результат в (7.59), получаем

$$N = N_0 + T^{3/2} \nu V J_{3/2} - \pi T^{3/2} \nu V |\beta \mu|^{1/2} \quad (7.61)$$

Используя определение (7.31) и полагая, в соответствии с (7.57), $N_0 \simeq |\beta\mu|^{-1}$, перепишем эту формулу в виде

$$N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] = \frac{1}{|\beta\mu|} - 1.4N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} |\beta\mu|^{1/2} \quad (7.62)$$

Отсюда получаем

$$|\beta\mu| \simeq \frac{1}{N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]}, \quad T \ll T_c \quad (7.63)$$

$$|\beta\mu| \simeq \frac{1}{N^{2/3}}, \quad T = T_c \quad (7.64)$$

$$|\beta\mu| \simeq \frac{1}{2} \left(1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right), \quad (7.65)$$

Таким образом, в области ниже критической температуры химический потенциал при конечном числе частиц отличен от нуля, но в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) равен нулю. В этом пределе в (7.61) последним членом при $T \leq T_c$ следует пренебречь, и мы получаем формулу (7.34).

При $T > T_c$, на малом, но конечном расстоянии от критической температуры, химический потенциал в термодинамическом пределе отличен от нуля и согласно (7.65) равен

$$\mu = -\frac{1}{2}T_c \left(1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right) \quad (7.66)$$

Задача 4. Найдем теплоту фазового перехода Бозе-конденсации. В окрестности T_c давление равно

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2E}{3V} = \frac{2}{3}\nu \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (7.67)$$

$$= \frac{2}{3}\nu T^{5/2} \int_0^\infty z^{3/2} dz \frac{1}{e^{ze^{\beta\mu}} - 1} = \frac{2}{3}T^{5/2}\nu \left\{ J_{5/2} + \int_0^\infty z^{3/2} dz \left[\frac{1}{e^{ze^{\beta\mu}} - 1} - \frac{1}{e^z - 1} \right] \right\} \quad (7.68)$$

$$= \frac{2}{3}T^{5/2}\nu \left\{ J_{5/2} - (e^{\beta\mu} - 1) \int_0^\infty z^{3/2} dz \frac{e^z}{(e^{ze^{\beta\mu}} - 1)(e^z - 1)} \right\} \quad (7.69)$$

В отличие от (7.59) здесь последний интеграл на нижнем пределе при $|\beta\mu| \rightarrow 0$ не расходится. Поэтому под знаком интеграла химическим потенциалом можно пренебречь

и в линейном приближении по $|\beta\mu|$ получить

$$p = \frac{2}{3} T^{5/2} \nu \{ J_{5/2} - |\beta\mu| J_p \} \quad (7.70)$$

$$J_p = \int_0^\infty z^{3/2} dz \frac{e^z}{(e^z - 1)^2} \simeq 3.47 \quad (7.71)$$

Отсюда находим химический потенциал, как функцию температуры и давления

$$\mu = \frac{3}{2} \frac{p}{T^{3/2} \nu J_p} - \frac{J_{5/2}}{J_p} T \quad (7.72)$$

Воспользуемся термодинамическим тождеством

$$d\mu = -s dT + \frac{V}{N} dp \quad (7.73)$$

Из этой формулы, прежде всего, можно найти критический объем (7.50). Кроме того, получаем энтропию, отнесенную к одной частице

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{3}{2} \right)^2 \frac{p}{T^{5/2} \nu J_p} + \frac{J_{5/2}}{J_p} = \frac{3}{2} \frac{1}{J_p} \{ J_{5/2} - |\beta\mu| J_p \} + \frac{J_{5/2}}{J_p} = \quad (7.74)$$

$$\frac{5}{2} \frac{1}{J_p} J_{5/2} - \frac{3}{2} |\beta\mu| \quad (7.75)$$

Поскольку ниже критической температуры $\mu = 0$, то ниже T_c энтропия равна нулю, и искомая теплота фазового перехода равна

$$q = \frac{5}{2} \frac{1}{J_p} J_{5/2} T_c \simeq 1.3 T_c \quad (7.76)$$

Лекция. Неидеальный бозе-газ при нулевой температуре.

1. В идеальном бозе-газе при низкой температуре имеет место замечательное явление накопления макроскопического числа частиц на нижнем уровне - конденсация Бозе-Эйнштейна. Это свойство существует и в неидеальном бозе-газе с парным взаимодействием частиц. Более того, оно сохраняется в конденсированной среде из бозе-частиц, т.е. в бозе-жидкости. Такой жидкостью является низкотемпературный гелий. (Все другие плотные вещества при температуре, близкой к нулю, находятся в твердом состоянии.) Но взаимодействие атомов в жидкости велико, и теория жидкости является чрезвычайно сложной. Поэтому мы ограничимся построением теории разреженного слабо неидеального бозе-газа. До последнего времени такая теория имела чисто модельный смысл как простая демонстрация происхождения основных свойств жидкого гелия. Но в 1995 г. сумели получить методом лазерного охлаждения небольшие порции ($\sim 10^6$ атомов)

газообразного рубидия в магнитных ловушках с рекордно низкой температурой порядка $10^{-9} K$. Атом щелочного металла $^{37}Rb^{85}$ имеет нечетное число электронов (37) и нечетное число нуклонов (85) и является бозе-частицей. Было экспериментально показано, что в газе рубидия действительно имеется бозе-конденсация. А наличие в нем незатухающих колебаний указывает на наличие второго удивительного свойства бозе-систем - на сверхтекучесть.

Итак, рассмотрим неидеальный бозе-газ. Для простоты ограничимся температурой, близкой к нулю, когда тепловых возбуждений очень мало. В классической механике гамильтониан взаимодействия частиц имеет вид

$$H_{int} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \rho(\vec{r}_1) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2), \quad (8.1)$$

где $\rho(\vec{r}_1)$ - плотность числа частиц. Следует считать, что потенциал взаимодействия двух частиц V имеет характер отталкивания

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \geq 0. \quad (8.2)$$

В случае притяжения частиц газ неустойчив относительно перехода в жидкую фазу.

В квантовой механике в представлении чисел заполнения плотность числа частиц следует заменить на оператор $\rho(\vec{r}_1) = \hat{\psi}^+(\vec{r}_1)\hat{\psi}(\vec{r}_1)$ и расположить операторные волновые функции в "нормальном порядке" - справа две частицы исчезают и слева - возникают:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \hat{\psi}^+(\vec{r}_1) \hat{\psi}(\vec{r}_1) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \hat{\psi}^+(\vec{r}_2) \hat{\psi}(\vec{r}_2) \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \hat{\psi}^+(\vec{r}_1) \hat{\psi}^+(\vec{r}_2) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \hat{\psi}(\vec{r}_2) \hat{\psi}(\vec{r}_1). \end{aligned} \quad (8.3)$$

Волновые функции в разных точках коммутируют друг с другом:

$$[\hat{\psi}(\vec{r}_1), \hat{\psi}^+(\vec{r}_2)] = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (8.4)$$

и полный гамильтониан системы можно получить, добавив к (8.3) гамильтониан кинетической энергии

$$\hat{H} = \int d^3r \hat{\psi}^+(\vec{r}) \frac{\hat{p}^2}{2m} \hat{\psi}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \hat{\psi}^+(\vec{r}_1) \hat{\psi}^+(\vec{r}_2) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \hat{\psi}(\vec{r}_2) \hat{\psi}(\vec{r}_1). \quad (8.5)$$

Выпишем также оператор полного числа частиц

$$\hat{N} = \int d^3r \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}). \quad (8.6)$$

Согласно общим законам квантовой механики операторы бозе-поля в представлении Гейзенберга имеют вид

$$\hat{\Psi}(t, \vec{r}) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{\psi}(\vec{r}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}, \quad (8.7)$$

$$\hat{\Psi}^+(t, \vec{r}) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{\psi}^+(\vec{r}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}. \quad (8.8)$$

Гамильтониан системы в представлении Гейзенберга имеет вид (8.5), но с заменой $\hat{\psi}$ на $\hat{\Psi}$.

Дифференцируя выражение (8.7), получаем стандартное выражение для производной любого оператора по времени

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(t, \vec{r}) = [\hat{\Psi}(t, \vec{r}), \hat{H}]. \quad (8.9)$$

Производим коммутацию оператора поля с гамильтонианом, с учетом того, что

$$[\hat{\Psi}(t, \vec{r}_1), \hat{\Psi}^+(t, \vec{r}_2) \hat{\Psi}(t, \vec{r}_2)] = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \hat{\Psi}(t, \vec{r}_2) \quad (8.10)$$

и приходим к нелинейному интегро-дифференциальному "уравнению Шредингера"

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(t, \vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \hat{\Psi}(t, \vec{r}) + \int d^3r_1 \hat{\Psi}^+(t, \vec{r}_1) U(\vec{r} - \vec{r}_1) \hat{\Psi}(t, \vec{r}_1) \hat{\Psi}(t, \vec{r}). \quad (8.11)$$

При низких температурах существуют только низкоэнергетические длинноволновые возбуждения. Поэтому короткодействующий парный потенциал можно заменить на локальный

$$U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = U_0 \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (8.12)$$

Параметр U_0 имеет размерность энергия*объем и может быть записан в виде

$$U_0 = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}. \quad (8.13)$$

Величина a называется длиной рассеяния. В результате "уравнение Шредингера" принимает локальную форму

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(t, \vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \hat{\Psi}(t, \vec{r}) + U_0 \hat{\Psi}^+(t, \vec{r}) \hat{\Psi}(t, \vec{r}) \hat{\Psi}(t, \vec{r}). \quad (8.14)$$

Разложим функцию бозе-поля $\hat{\Psi}$ по плоским волнам $V^{-1/2} e^{ikr}$ (V - объем системы):

$$\hat{\Psi} = \sum_k \hat{a}_k(t) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr}. \quad (8.15)$$

Здесь и в дальнейшем для краткости опускаем стрелки над векторами. Как и в случае газа фононов, операторы поглощения и рождения бозе-частиц с волновым вектором (импульсом) удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] = \delta_{k,k'}, \quad [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = [\hat{a}_k^+, \hat{a}_{k'}^+] = 0. \quad (8.16)$$

и оператор $\hat{N}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ имеет смысл оператора числа частиц в этом состоянии.

В идеальном бозе-газе при нулевой температуре все частицы находятся в конденсате, т.е. имеют нулевой импульс. В неидеальном газе большинство частиц N_0 остаются в конденсате, но из-за отталкивания небольшая доля частиц имеют ненулевые импульсы даже при нулевой температуре. Ниже соответствующее число надконденсатных частиц N_k будет вычислено.

2. Частицы, принадлежащие конденсату, находятся в так называемом когерентном состоянии. Когерентным состоянием называется собственное состояние оператора поглощения

$$\hat{a}_0 |A\rangle = A |A\rangle. \quad (8.17)$$

Это состояние есть суперпозиция состояний с разным числом n частиц с нулевым импульсом вида

$$|A\rangle = e^{-\frac{1}{2}|A|^2} \sum_n \frac{A^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle, \quad \langle A | A \rangle = 1. \quad (8.18)$$

Среднее число частиц в этом состоянии и соответствующая дисперсия равны

$$N_0 = \langle A | \hat{a}_0^+ \hat{a}_0 | A \rangle = e^{-|A|^2} \sum_n \frac{|A|^{2n}}{n!} n = |A|^2, \quad (8.19)$$

$$(\delta n_0)^2 = \langle A | (\hat{a}_0^+ \hat{a}_0 - N_0)^2 | A \rangle = \langle A | (\hat{a}_0^+ \hat{a}_0)^2 | A \rangle - N_0^2 = \quad (8.20)$$

$$e^{-|A|^2} \sum_n \frac{|A|^{2n}}{n!} n^2 - |A|^4 = |A|^2, \quad (8.21)$$

$$\frac{\langle (\delta n_0)^2 \rangle}{\langle n_0 \rangle^2} = \frac{1}{N_0}. \quad (8.22)$$

Обратим внимание на качественное отличие когерентного состояния от состояния частиц с нулевым импульсом в идеальном газе с фиксированным химическим потенциалом, которое описывается не волновой функцией, а диагональной матрицей плотности (см. конец предыдущей лекции (7.47))

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta n \mu} |n\rangle \langle n|. \quad (8.23)$$

В этом состоянии, как было вычислено в задаче 2 предыдущей лекции, имеем

$$\langle n_0 \rangle = N_0 = \frac{1}{e^{\beta|\mu|} - 1}, \quad \langle (\delta n_0)^2 \rangle = N_0 (1 + N_0), \quad \frac{\langle (\delta n_0)^2 \rangle}{\langle n_0 \rangle^2} = \frac{1 + N_0}{N_0} = e^{\beta|\mu|}.$$

Различие обусловлено тем, что в состоянии идеального газа с исчезающе малым химическим потенциалом вероятность обнаружить заданное число частиц в конденсате очень слабо зависит от числа частиц. Наоборот в макроскопическом ($N_0 \rightarrow \infty$) когерентном состоянии относительная флуктуация числа частиц в конденсате, так же как и относительная флуктуация полного числа частиц, стремятся к нулю.

Таким образом, число частиц (и корень из него) в когерентном состоянии конденсата неидеального бозе-газа практически не флуктуируют. Поэтому из операторной функции (8.15) целесообразно выделить волновую функцию конденсата

$$\hat{\Psi} = \Psi_0 + \hat{\Psi}_1, \quad \hat{\Psi}_1 = \sum_{k \neq 0} \hat{a}_k(t) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} \quad (8.24)$$

и рассматривать Ψ_0 как классическое поле, аналогичное потенциалу классического электрического поля. Подставим эту формулу в (8.14) и пренебрежем операторной частью поля, описывающей надконденсатные частицы

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_0(t, \vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi_0(t, \vec{r}) + U_0 \Psi_0^+(t, \vec{r}) \Psi_0(t, \vec{r}) \Psi_0(t, \vec{r}). \quad (8.25)$$

Хотя это уравнение нелинейно, но его коэффициенты постоянны, и оно имеет простое однородное решение

$$\begin{aligned} \Psi_0(t, \vec{r}) &= \Psi_c \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_0 t \right], \\ \varepsilon_0 &= U_0 \Psi_c^2, \quad \Psi_c^* = \Psi_c. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Волновая функция Ψ_c имеет постоянную фазу (равную нулю) и, следовательно, описывает неподвижный конденсат. Переходя в движущуюся систему координат, можно получить состояние неидеального бозе-газа с отличным от нуля потоком конденсатных частиц. Как мы увидим ниже, при определенных условиях такое состояние устойчиво. Это будет означать, что неидеальный бозе-газ является сверхтекучим.

Число конденсатных частиц и энергия конденсата (см. (8.5)) связаны с амплитудой конденсата Ψ_c формулами

$$N_0 = \int d^3r \Psi_0^+(t, \vec{r}) \Psi_0(t, \vec{r}) = \Psi_c^2 V, \quad (8.27)$$

$$E_0 = \frac{1}{2} U_0 \int d^3r \Psi_0^+(t, \vec{r}) \Psi_0^+(t, \vec{r}) \Psi_0(t, \vec{r}) \Psi_0(t, \vec{r}) = \frac{1}{2} U_0 \Psi_c^4 V = \frac{U_0 N_0^2}{2V}. \quad (8.28)$$

Дифференцируя энергию по числу частиц, находим химический потенциал

$$\mu = \frac{\partial E_0}{\partial N_0} = \frac{U_0 N_0}{V} = U_0 \Psi_c^2. \quad (8.29)$$

Согласно (8.26) волновая функция конденсата $\Psi_0(t)$ имеет фазу, зависящую от времени ($\varphi = -\mu t/\hbar$). Это неудобно, т.к. множитель $e^{-i\mu t/\hbar}$ усложняет последующие формулы, но не дает вклада в физические величины. От этого множителя легко избавиться, перейдя с самого начала в (8.14) от оператора $\hat{\Psi}(t, \vec{r})$ к оператору $\tilde{\Psi}(t, \vec{r}) = e^{i\mu t/\hbar} \hat{\Psi}(t, \vec{r})$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(t, \vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \tilde{\Psi}(t, \vec{r}) + U_0 \tilde{\Psi}^+(t, \vec{r}) \tilde{\Psi}(t, \vec{r}) \tilde{\Psi}(t, \vec{r}) - \mu \tilde{\Psi}(t, \vec{r}). \quad (8.30)$$

Стационарным решением этого уравнения является действительная амплитуда конденсата Ψ_c .

3. Теперь найдем элементарные возбуждения неидеального бозе-газа. Будем считать, что система находится в состоянии, близком к основному и $\tilde{\Psi}(t, \vec{r})$ слабо отличается от Ψ_c :

$$\tilde{\Psi}(t, \vec{r}) = \Psi_c + \hat{\Psi}_1(t, \vec{r}), \quad \left| \hat{\Psi}_1(t, \vec{r}) \right| \ll \Psi_c. \quad (8.31)$$

Подставим это выражение в (8.30), и удержим линейные по $\hat{\Psi}_1$ члены:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}_1(t, \vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \hat{\Psi}_1(t, \vec{r}) + 2U_0 \Psi_c^2 \hat{\Psi}_1(t, \vec{r}) + U_0 \Psi_c^2 \hat{\Psi}_1^+(t, \vec{r}) - \mu \hat{\Psi}_1(t, \vec{r}). \quad (8.32)$$

с учетом (8.29) приводим это уравнение к компактному виду

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}_1 = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \mu \right) \hat{\Psi}_1 + \mu \hat{\Psi}_1^+. \quad (8.33)$$

Для каждого члена разложения (8.24) имеем

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{a}_k(t) = \left[\frac{(\hbar k)^2}{2m} + 2\mu \right] \hat{a}_k(t) + \mu \hat{a}_{-k}^+(t). \quad (8.34)$$

В этом уравнении перемешаны бозе-операторы $\hat{a}_k(t)$ и $\hat{a}_{-k}^+(t)$. Диагонализуем это уравнение с помощью преобразования Боголюбова

$$\hat{a}_k(t) = \left[u_k \hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k \hat{b}_{-k}^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar} \right] \quad (8.35)$$

и его эрмитово сопряженного выражения (с заменой знака импульса)

$$\hat{a}_{-k}^+(t) = \left[u_k \hat{b}_{-k}^+ e^{+i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k \hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} \right]. \quad (8.36)$$

Здесь введены операторы поглощения \hat{b}_k и рождения \hat{b}_k^+ новых квазичастиц, которые удовлетворяют таким же правилам коммутации, что и исходные операторы "голых частиц" (8.16)

$$[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^+] = \delta_{k,k'}, \quad [\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}] = [\hat{b}_k^+, \hat{b}_{k'}^+] = 0. \quad (8.37)$$

Коэффициенты преобразования u_k, v_k предполагаются действительными, четными функциями вектора k . Нас не будет интересовать проблема однозначности. Требуется найти хотя бы одно преобразование, диагонализующее уравнение Шредингера и соответствующий гамильтониан. Такие преобразования называются каноническими, и их, как известно из квантовой механики, бесконечно много.

Смысл формулы (8.35) состоит в том, что скачок бозе-частицы, например благодаря поглощению фотона, из состояния с импульсом k в высоко возбужденное состояние ("на бесконечность") эквивалентен с вероятностью u_k^2 поглощению конденсатом одного кванта элементарного возбуждения и с вероятностью v_k^2 - рождению из конденсата кванта с противоположным импульсом.

Подставив (8.35), (8.36) в (8.34), получаем

$$\varepsilon_k \left[u_k \hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} + v_k \hat{b}_{-k}^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar} \right] = \left[\frac{(\hbar k)^2}{2m} + \mu \right] \left[u_k \hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k \hat{b}_{-k}^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar} \right] \quad (8.38)$$

$$+ \mu \left[u_k \hat{b}_{-k}^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k \hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} \right]. \quad (8.39)$$

Это уравнение выполняется тождественно, если приравнять по-отдельности коэффициенты при \hat{b}_k и \hat{b}_{-k}^+ :

$$(\varepsilon_k - \xi_k) u_k + \mu v_k = 0, \quad (8.40)$$

$$\mu u_k - (\varepsilon_k + \xi_k) v_k = 0, \quad (8.41)$$

где $\xi_k = \frac{(\hbar k)^2}{2m} + \mu$. Отсюда легко находим

$$\varepsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 - \mu^2} = \sqrt{\frac{(\hbar k)^2}{m} \mu + \left(\frac{(\hbar k)^2}{2m} \right)^2}. \quad (8.42)$$

Подставив преобразования Боголюбова в первый коммутатор (8.16), устанавливаем нормировку

$$u_k^2 - v_k^2 = 1. \quad (8.43)$$

и находим коэффициенты преобразования

$$u_k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\xi_k}{\varepsilon_k} + 1 \right)}, \quad v_k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\xi_k}{\varepsilon_k} - 1 \right)}, \quad (8.44)$$

$$u_k^2 + v_k^2 = \frac{\xi_k}{\varepsilon_k}, \quad 2u_k v_k = \frac{\mu}{\varepsilon_k}. \quad (8.45)$$

Фактически, это коэффициенты поворота в пространстве с гиперболической метрикой (8.43).

Чтобы наглядно выявить свойства возбужденных состояний бозе-газа, выразим гамильтониан системы (04) в квадратичном приближении по операторам \hat{a}_k .

$$\hat{H} = E_0 + \sum_k \left[\frac{(\hbar k)^2}{2m} \hat{a}_k^+ (t) \hat{a}_k (t) + \mu \hat{a}_k^+ (t) \hat{a}_k (t) + \frac{1}{2} \mu \hat{a}_k (t) \hat{a}_{-k} (t) + \frac{1}{2} \mu \hat{a}_{-k}^+ (t) \hat{a}_k^+ (t) \right]. \quad (8.46)$$

Это выражение после подстановки (8.35), (8.36) принимает диагональную форму

$$\hat{H} = E_0 + \frac{1}{2} \sum_k (\varepsilon_k - \xi_k) + \sum_k \varepsilon_k \hat{b}_k^+ \hat{b}_k. \quad (8.47)$$

Наиболее важным для нас является последний член, описывающий суммарную энергию возбуждений. Поскольку оператор $\hat{b}_k^+ \hat{b}_k$ есть оператор числа квазичастиц, то величина ε_k (8.42) имеет смысл энергии элементарного возбуждения с импульсом $\hbar k$. При больших импульсах ε_k совпадает с энергией свободной частицы

$$\varepsilon_k \simeq \frac{(\hbar k)^2}{2m}, \quad \varepsilon_k \gg \mu, \quad (8.48)$$

а длинноволновая часть спектра имеет форму звукового спектра, т.е. линейно зависит от импульса.

$$\varepsilon_k = c \hbar k, \quad c = \sqrt{\frac{\mu}{m}} = \sqrt{\frac{U_0 N_0}{mV}}, \quad \varepsilon_k \ll \mu. \quad (8.49)$$

Энергия конденсата E_0 была вычислена выше (8.28). Второй член в (8.47) определяет вклад надконденсатных частиц в величину энергии основного состояния. По порядку величины $E_2 \simeq \mu \Gamma$, где Γ - число состояний свободных частиц с импульсами меньше $\sqrt{2m\mu}$ (при бóльших импульсах разность $(\varepsilon_k - \xi_k)$ быстро стремится к нулю). Поскольку это число равно $\Gamma \simeq V (2m\mu)^{3/2} / \hbar^3$, то $E_2 \simeq \mu V (2m\mu)^{3/2} / \hbar^3$. Газ можно считать слабо неидеальным, пока эта часть энергии мала по сравнению с E_0 .

$$\frac{E_2}{E_0} \simeq \frac{\mu V^2 (2m\mu)^{3/2}}{\hbar^3 U_0 N_0^2} \simeq \frac{N^{1/2}}{V^{1/2}} a^{3/2} \ll 1. \quad (8.50)$$

Отсюда находим оценку максимальной плотности

$$\max \frac{N}{V} \simeq \frac{1}{a^3}, \quad (8.51)$$

выше которой излагаемая теория неприменима. Получили естественный результат: газ можно считать разреженным, если среднее расстояние между частицами велико по сравнению с длиной рассеяния.

Найдем среднее число частиц с ненулевым импульсом при нулевой температуре, когда система находится в основном состоянии.

$$N_k = \langle \hat{a}_k^+ (t) \hat{a}_k (t) \rangle \quad (8.52)$$

$$= \langle [u_k \hat{b}_k^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k \hat{b}_{-k} e^{-i\varepsilon_k t/\hbar}] [u_k \hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k \hat{b}_{-k}^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar}] \rangle \quad (8.53)$$

$$= u_k^2 \langle \hat{b}_k^+ \hat{b}_k \rangle + v_k^2 \langle \hat{b}_{-k} \hat{b}_{-k}^+ \rangle - u_k v_k e^{2i\varepsilon_k t/\hbar} \langle \hat{b}_k^+ \hat{b}_{-k}^+ \rangle - v_k u_k e^{-2i\varepsilon_k t/\hbar} \langle \hat{b}_{-k} \hat{b}_k \rangle. \quad (8.54)$$

Под знаком последнего среднего стоит произведение двух операторов уничтожения квазичастиц, среднее от которого по любому состоянию равно нулю. По аналогичной причине равен нулю и предпоследний член. Оператор $\hat{b}_k^+ \hat{b}_k$ имеет смысл числа квазичастиц в состоянии с импульсом k . Но при нулевой температуре квазичастицы отсутствуют, и первый член в (8.54) тоже равен нулю. Наконец, второй член дает

$$N_k = v_k^2 \langle 1 + \hat{b}_{-k}^+ \hat{b}_{-k} \rangle = v_k^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\xi_k}{\varepsilon_k} - 1 \right). \quad (8.55)$$

При $\varepsilon_k \ll \mu$ это число весьма велико, но при $\varepsilon_k \gg \mu$ быстро падает. Полное число надконденсатных частиц по порядку величины равно, очевидно, Γ . Отношение этого числа к полному числу частиц равно (8.50)

$$\frac{\Gamma}{N} \simeq \left(\frac{Na^3}{V} \right)^{1/2}. \quad (8.56)$$

Скорость гидродинамического звука определяется формулой

$$c^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho}, \quad (8.57)$$

где p - давление, а $\rho = mN/V$ - плотность газа. Давление при нулевой температуре определяется производной от энергии газа по объему и в первом приближении равно

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{U_0 N_0^2}{2V^2} = \frac{U_0 \rho^2}{2m^2}. \quad (8.58)$$

Дифференцируя это выражение по плотности, получаем

$$c = \sqrt{\frac{U_0 \rho}{m^2}}. \quad (8.59)$$

Это выражение совпадает со скоростью распространения длинноволновых возмущений газа (8.49). Следовательно, эти возмущения играют роль звуковых квантов - фононов.

Тяжелая частица, движущаяся сквозь неподвижный бозе-газ, в принципе, может генерировать фононы и терять свою энергию. Процесс генерации фонона должен удовлетворять законам сохранения энергии и импульса

$$\frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}MV_1^2 + \varepsilon_k, \quad (8.60)$$

$$M\vec{V} = M\vec{V}_1 + \hbar\vec{k}. \quad (8.61)$$

Подставим \vec{V}_1 из нижнего уравнения в верхнее и раскроем скобки

$$\frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2}M \left(\vec{V} - \frac{\hbar\vec{k}}{M} \right)^2 + \varepsilon_k, \quad (8.62)$$

$$\varepsilon_k = \hbar\vec{k}\vec{V} - \frac{\hbar^2}{2M}k^2. \quad (8.63)$$

Излучение фонона возможно, только если

$$\varepsilon_k \leq \hbar\vec{k}\vec{V} = \hbar kV \cos \theta, \quad (8.64)$$

где θ - угол между направлением излучения фонона и скоростью. Отсюда получаем критерий Ландау возможности генерации

$$V > \frac{\varepsilon_k}{\hbar k}. \quad (8.65)$$

Если спектр квадратичный, как в идеальном газе, то при достаточно малом k это неравенство выполняется, и частица тормозится, испуская длинноволновые возбуждения. Если же длинноволновая часть спектра имеет форму звукового спектра, то

$$\min \frac{\varepsilon_k}{\hbar k} = c, \quad (8.66)$$

и частица, имеющая скорость меньше скорости звука, не может испустить фонон и, следовательно, движется без трения. Перейдем в систему координат, в которой частица покоится, а газ движется со скоростью $-\vec{V}$. В этом случае частица играет роль примеси, которую газ обтекает без трения, если скорость газового потока меньше скорости звука. Это означает, что медленный поток бозе-газа является сверхтекучим.

4. Нелинейное уравнение Шредингера (8.25) для волновой функции бозе-конденсата, кроме однородного стационарного решения (8.26), вообще говоря, имеет неоднородные нестационарные решения, отвечающие эволюции конденсата без потери когерентности. В частности, малые отклонения конденсата от основного состояния (8.26) описываются линеаризованным уравнением вида (8.32), но вместо операторной волновой функции следует писать классическую функцию $\Psi_1(t, \vec{r})$. При выводе спектра возбуждений

(8.42) из (8.32) мы не использовали коммутационные свойства оператора $\hat{\Psi}_1(t, \vec{r})$. Поэтому решение линеаризованного уравнения Шредингера для $\Psi_1(t, \vec{r})$ снова приведет к спектру (8.42), но теперь он будет описывать не энергию квантовых квазичастиц, а спектр колебаний классического поля. Поэтому многие свойства возбуждений бозе-газа можно понять, не переходя к вторичному квантованию. В частности, интенсивность генерации возбуждений движущейся тяжелой частицей можно вычислить, исходя из квантомеханической вероятности излучения фононов, или, по аналогии с черенковским излучением, опираясь на описание излучения в рамках классического уравнения поля для волновой функции конденсата. Имея это ввиду, выведем уравнения непрерывности плотности числа частиц и плотности энергии.

Будем исходить из нелинейного уравнения Шредингера (8.30), в котором поле будем считать классическим и опустим тильду над волновой функцией поля

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi + U_0 \Psi^* \Psi \Psi + (V(r) - \mu) \Psi. \quad (8.67)$$

Чтобы полученные ниже формулы можно было применять к газу в магнитных ловушках, здесь введен член с внешним потенциалом $V(r)$. Правая часть этого уравнения есть вариационная производная по комплексно сопряженному полю Ψ^* (при фиксированном виде Ψ) от гамильтониана

$$H = \int d^3r E, \quad E = \text{Re} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \Psi)^* (\nabla \Psi) + \frac{1}{2} U_0 |\Psi|^4 + (V(\vec{r}) - \mu) |\Psi|^2 \right\}. \quad (8.68)$$

Согласно "Теории поля" плотность энергии поля E определена с точностью до полной производной, и в этом смысле первый член в (8.68) эквивалентен плотности кинетической энергии $\Psi^* \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi$.

В определении плотности (8.68) явно подчеркнута действительность величины E , чтобы при дифференцировании по времени можно было функцию Ψ^* считать постоянной, но ответ умножить на 2:

$$\dot{E} = 2\text{Re} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \Psi)^* \nabla + U_0 \Psi^* |\Psi|^2 + \Psi^* (V(r) - \mu) \right] \dot{\Psi} \right\}. \quad (8.69)$$

Из первого члена справа выделим дивергенцию

$$\dot{E} - 2\text{Re} \nabla \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla \Psi)^* \dot{\Psi} \right] = 2\text{Re} \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 \Psi)^* + U_0 \Psi^* |\Psi|^2 + \Psi^* (V(r) - \mu) \right] \dot{\Psi} \right\}. \quad (8.70)$$

Сравним выражение в квадратных скобках справа с правой частью уравнения Шредингера для Ψ^* , которое получается комплексным сопряжением уравнения (8.67):

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi^* + U_0 |\Psi|^2 \Psi^* + (V(r) - \mu) \Psi^*. \quad (8.71)$$

Выражения тождественно совпадают. Поэтому правая часть (8.70) равна

$$2Re\{(-i\hbar\dot{\Psi}^*)\dot{\Psi}\}. \quad (8.72)$$

Под знаком Re стоит чисто мнимая величина, и правая часть (8.70) тождественно исчезает. В результате возникает уравнение непрерывности энергии

$$\dot{E} + \nabla Q = 0 \quad (8.73)$$

с плотностью потока энергии, равной

$$Q = -Re\left\{\frac{\hbar^2}{m}(\nabla\Psi)^*\dot{\Psi}\right\} = Re\left\{\left(-i\frac{\hbar}{m}\nabla\Psi\right)^*(i\hbar\dot{\Psi})\right\}. \quad (8.74)$$

Запишем уравнение Шредингера (8.67) в стандартной форме

$$i\hbar\dot{\Psi} = H_{loc}\Psi, \quad (8.75)$$

где введен локальный нелинейный гамильтониан

$$H_{loc} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U_0|\Psi|^2 + (V(r) - \mu). \quad (8.76)$$

Тогда величина Q принимает почти классический вид произведения скорости на плотность энергии

$$Q = Re\left\{\left(\frac{\hat{p}}{m}\Psi\right)^*(H_{loc}\Psi)\right\}. \quad (8.77)$$

Для полноты выведем уравнение непрерывности плотности конденсата $n = \Psi^*\Psi$

$$\dot{n} = 2Re(\Psi^*\dot{\Psi}) = 2Re\left\{\Psi^*\frac{1}{i\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U_0\Psi^*\Psi\Psi + (V(r) - \mu)\Psi\right]\right\}. \quad (8.78)$$

Опять справа под знаком Re последние члены являются мнимыми величинами, а из первого члена легко выделить дивергенцию

$$\dot{n} + \nabla Re\left\{\Psi^*\left(\frac{1}{i}\frac{\hbar}{m}\nabla\Psi\right)\right\} = 2Re\left\{\frac{1}{i\hbar}(\nabla\Psi)^*\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla\Psi)\right\}. \quad (8.79)$$

Справа снова ноль, и мы приходим к выражению, по виду совпадающему с потоком вероятности одной частицы

$$j = Re\left\{\Psi^*\left(\frac{\hat{p}}{m}\Psi\right)\right\}, \quad (8.80)$$

но здесь Ψ - волновая функция конденсата. Формулы (8.77) и (8.80) справедливы и для операторных полей.

Наконец, для справок приведем соответствующие выражения в импульсном представлении для числа надконденсатных частиц, их энергии и соответствующие потоки

$$N = \sum_k n_k, \quad E = \sum_k n_k \varepsilon_k, \quad (8.81)$$

$$j = \sum_k n_k \frac{\hbar k}{m}, \quad Q = \sum_k n_k \varepsilon_k \frac{\hbar k}{m}. \quad (8.82)$$

Лекция. Кинетика роста зародышей

1. Термодинамика зародыша.

Исследуем кинетику роста зародышей стабильной фазы в метастабильной (пересыщенной) среде. Для простоты будем предполагать, что зародыши имеют сферическую форму. В качестве примера, будем рассматривать капли в переохлажденном паре и пузырьки в перегретой жидкости. Такие же уравнения будут описывать переходы жидкость - твердое тело и другие фазовые переходы первого рода. Пусть давление среды $p = p_s + \delta p$, близко к давлению насыщенных паров p_s ($|\delta p| \ll p_{sat}$). В этих условиях основную роль играют зародыши с большим числом молекул в каждом, процесс зародышеобразования является достаточно медленным, и его можно считать изотермическим. Поэтому зависимость физических величин от температуры явно выписывать не будем.

Прежде всего убедимся, что зародыш в метастабильной фазе не может быть стабильным образованием.

На поверхности зародыша происходит процесс обмена молекулами со средой, причем процесс перехода молекул из одной фазы в другую происходит преимущественно в сторону более стабильной фазы с меньшим химическим потенциалом. Действительно, процесс зародышеобразования происходит при фиксированных значениях температуры и давления метастабильной среды. При постоянных T и p в ходе приближения к термодинамическому равновесию уменьшается термодинамический потенциал Гиббса $\Phi_{tot} = \Phi_1(N_1) + \Phi(N)$. (На этой лекции индексом "1" отмечаются величины, описывающие состояние зародыша. Физические величины без индекса относятся к среде.) Отсюда

$$\frac{\partial \Phi_{tot}}{\partial t} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \dot{N}_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial N} \dot{N} = (\mu_1 - \mu) \dot{N}_1 < 0 \quad (9.1)$$

Здесь учтено, что суммарное число молекул в зародыше и среде сохраняется ($N_1 + N = const$). Последнее неравенство показывает, что зародыш растет, когда $\mu_1 < \mu$.

Итак, для определения направления процесса сравним химические потенциалы зародыша и среды

$$\delta\mu(R) = \mu_1 \left(p + \frac{2\sigma}{R} \right) - \mu(p) \quad (9.2)$$

Зародыш, находящийся в механическом равновесии со средой, согласно закону Лапласа имеет давление $p_1 = p + \frac{2\sigma}{R}$. Будем считать, что зародыш достаточно велик и давление поверхностного натяжения $\frac{2\sigma}{R}$ мало. Тогда, с учетом термодинамического тождества $d\mu = \frac{1}{n}dp$ (n - плотность числа молекул), находим

$$\delta\mu(R) = \delta\mu(\infty) + \frac{2\sigma}{Rn_1}, \quad \delta\mu(\infty) = \mu_1(p) - \mu(p) \quad (9.3)$$

Проинтегрируем это равенство по числу молекул в зародыше от нуля до $\frac{4}{3}\pi R^3 n_1$:

$$\Phi(R) = \delta\mu(\infty) \frac{4}{3}\pi R^3 n_1 + 4\pi R^2 \sigma \quad (9.4)$$

Это выражение называется энергией зародыша и является суммой объемной энергии и энергии поверхностного натяжения. Хотя правильнее его называть термодинамическим потенциалом Гиббса, поскольку оно получено при постоянных T и p . При малых R в (9.4) главную роль играет энергия поверхностного натяжения, и энергия зародыша растет. При больших R основную роль играет объемный член. Нас интересует случай, когда среда метастабильна, и в пределе плоской границы фаз $\delta\mu(\infty) < 0$. Поэтому энергия больших зародышей быстро падает. Это указывает на неограниченный рост зародыша стабильной фазы. Существенно, что при некотором промежуточном значении размера зародыша разность химических потенциалов (9.3) обращается в нуль, а его энергия (9.4) максимальна. Соответствующий размер

$$R_c = \frac{2\sigma}{|\delta\mu(\infty)| n_1} = \frac{2\sigma n}{(n_1 - n)\delta p} \quad (9.5)$$

называется критическим размером. Последнее выражение справа показывает, что в системе жидкость-пар увеличение давления по сравнению с давлением насыщенных паров ($\delta p > 0$) приводит к образованию зародышей плотной фазы (капель в паре), а уменьшение давления реализует образование пузырьков пара в жидкости.

Очевидно, что критический размер есть точка неустойчивого равновесия. Из формулы (9.3) следует, что химический потенциал больших зародышей ($R_c < R$) меньше потенциала среды, они преимущественно поглощают молекулы и растут. А маленькие зародыши ($R < R_c$) из-за большого давления поверхностного натяжения имеют больший химический потенциал, они преимущественно испаряют молекулы и уменьшаются.

2. Уравнение Фоккера-Планка в пространстве размеров зародышей.

Кинетику роста зародышей будем описывать по аналогии с кинетической теорией газов, как эволюцию функции распределения $f(M, t)$ зародышей с числом $M = \frac{4}{3}\pi R^3/n_1$ молекул в зародыше. К изменению числа зародышей заданного размера приводит поток (на числовой оси $M = 1 \div \infty$) $J(M)$ с переходом $M \rightarrow M + 1$.

$$\frac{\partial f(M)}{\partial t} = -J(M) + J(M - 1). \quad (9.6)$$

Зародыш с вероятностью в единицу времени $P(M)$ поглощает молекулу из среды ($M \rightarrow M+1$) и с вероятностью $Q(M)$ молекулу испускает ($M+1 \rightarrow M$). Имеем

$$J(M) = P(M)f(M) - Q(M)f(M+1). \quad (9.7)$$

Будем считать, что все величины являются плавными функциями числа M , и можно провести разложение

$$J(M-1) = J(M) - \frac{\partial J}{\partial M}, \quad f(M+1) = f(M) + \frac{\partial f}{\partial M} \quad (9.8)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial M} = 0, \quad J = \dot{M}f - Q \frac{\partial f}{\partial M}, \quad \dot{M} \equiv (P - Q). \quad (9.9)$$

Получили уравнение Фоккера-Планка - уравнение непрерывности в пространстве числа M . Величина \dot{M} имеет смысл скорости роста, а Q - коэффициента диффузии в этом пространстве. Далее следует определить вид этих коэффициентов.

3. Зародыши в чистом веществе

Рассмотрим чистое (однокомпонентное) вещество. Рост зародыша определяется удельными потоками молекул к зародышу $j(p)$ и из зародыша $j_1(p + \frac{2\sigma}{R})$. При давлении насыщенных паров p_s , эти потоки равны друг другу, когда равновесная межфазная граница есть плоскость.

$$R \rightarrow \infty, \quad j(p_s) = j_1(p_s), \quad (9.10)$$

При малом отклонении от фазового равновесия, потоки от и к зародышу равны для зародыша критического размера (9.5)

$$j_1\left(p_s + \delta p + \frac{2\sigma}{R_c}\right) = j(p_s + \delta p), \quad (9.11)$$

$$\frac{\partial j_1}{\partial p}\left(\delta p + \frac{2\sigma}{R_c}\right) = \frac{\partial j}{\partial p}\delta p \quad (9.12)$$

Отсюда находим важное соотношение

$$n \frac{\partial j}{\partial p} = n_1 \frac{\partial j_1}{\partial p} \quad (9.13)$$

Величины P и Q пропорциональны поверхности зародыша и равны

$$P = 4\pi R^2 j(p), \quad Q = 4\pi R^2 j_1\left(p + \frac{2\sigma}{R}\right), \quad (9.14)$$

Отсюда и (9.12) находим выражение для скорости роста зародыша

$$\dot{M} = P - Q = 4\pi R^2 \left[j(p) - j_1\left(p + \frac{2\sigma}{R}\right) \right] \quad (9.15)$$

$$= 4\pi R^2 \left[\frac{\partial j}{\partial p} \delta p - \frac{\partial j_1}{\partial p} \left(\delta p + \frac{2\sigma}{R} \right) \right] = 4\pi R^2 \frac{\partial j_1}{\partial p} \left(\frac{2\sigma}{R_c} - \frac{2\sigma}{R} \right) \quad (9.16)$$

Итак, в чистой среде имеем

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{\partial j_1}{\partial p} \frac{2\sigma}{R_c} \left(1 - \frac{R_c}{R}\right), \quad \frac{2\sigma}{R_c} = \left(\frac{n_1}{n} - 1\right)\delta p \quad (9.17)$$

$$Q \simeq 4\pi R^2 j_1(p_s) = 4\pi R^2 j(p_s) \quad (9.18)$$

Еще раз подчеркнем, что при $\delta p > 0$ ($\delta p < 0$) нестабильна фаза с меньшей (большей) плотностью. Для фаз пар - жидкость ($n_g \ll n_L$), если $\delta p = p - p_{sat} > 0$, то пар конденсируется в капли, если $\delta p < 0$, то в жидкости образуются пузырьки.

Рассмотрим рост капли в паре. Пар - почти идеальный газ. Поэтому

$$n = \frac{p}{T}, \quad j = c_g \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial j}{\partial p} = \frac{c_g}{T}, \quad \frac{\partial j_1}{\partial p} = \frac{c_g n}{T n_1}, \quad \frac{2\sigma}{R_c} = \frac{n_1}{n} \delta p \gg \delta p. \quad (9.19)$$

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{c_g}{T} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R}\right) \quad (9.20)$$

Здесь c_g - тепловая скорость молекул пара, умноженная на коэффициент прилипания к жидкости.

Рост пузырька в жидкости имеет аналогичный вид

$$n_1 = \frac{p}{T}, \quad j_1 = c_g \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial j_1}{\partial p} = \frac{c_g}{T}, \quad \frac{2\sigma}{R_c} = -\delta p, \quad (9.21)$$

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{c_g}{T} |\delta p| \left(1 - \frac{R_c}{R}\right) \quad (9.22)$$

В обоих случаях имеем

$$Q \simeq 4\pi R^2 c_g n_g \quad (9.23)$$

Большие капли и пузырьки при одинаковой степени пересыщения $\Delta = |\delta p|/p$ растут с одинаковой скоростью, но при одинаковой Δ критический размер капли много меньше критического размера пузырька.

4. Зародыши в растворе.

По иному происходит зародышеобразование в пересыщенном слабом растворе. Рассмотрим случаи, когда зародыши на сто процентов состоят из растворимого вещества (капля воды во влажном воздухе, газовый пузырек в шампанском, пора в твердом теле, облученном нейтронами). В этой ситуации скорость роста \dot{M} зародыша выражается через плотность потока $j(R)$ молекул в окрестности зародыша, который имеет диффузионный характер и обусловлен градиентом плотности растворимого вещества

$$\dot{M} = -4\pi R^2 j(R), \quad j(R) = -D \nabla n(R). \quad (9.24)$$

Величина D есть коэффициент диффузии растворимого вещества в слабом растворе. Движение молекул растворимого вещества описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = D \Delta n(r, t). \quad (9.25)$$

Как и в случае чистого вещества, при слабой степени пересыщения ($\Delta = |\delta p|/p \ll 1$, $\delta p = p - p_s$), основную роль играют большие зародыши, которые в слабом растворе при малой концентрации растворимого вещества изменяют свой размер очень медленно. Так что в окрестности каждого зародыша образуется квазистационарное облако молекул растворимого вещества, для которого

$$\Delta n(r) = 0 \quad (9.26)$$

Это уравнение следует решить с граничным условием на бесконечности, задаваемым средней плотностью n растворимого вещества, и граничным условием на поверхности зародыша $n(R)$, которое учитывает тот факт, что в приповерхностном слое быстро устанавливается фазовое равновесие между веществом зародыша и растворенным веществом:

$$p_1 = p(R) + \frac{2\sigma}{R}, \quad \mu_1(p_1) = \mu(p(R)), \quad (9.27)$$

где p_1 - давление в зародыше, $p(R)$ - парциальное давление растворенного вещества в растворе на поверхности зародыша. По аналогии со случаем однокомпонентного вещества, вычислим отклонение этого давления $\delta p(R) = p(R) - p_s$ от равновесного давления p_s . (При давлении p_s вещество сорта "1" находится в равновесии со своим слабым раствором при наличии плоской границы между ними.)

$$\mu_1(p(R) + \frac{2\sigma}{R}) = \mu(p(R)), \quad \mu_1(p_s) = \mu_2(p_s) \quad (9.28)$$

$$(\delta p(R) + \frac{2\sigma}{R})/n_1 = \delta p_R/n, \quad \delta p(R) = \frac{2\sigma n}{R(n_1 - n)}. \quad (9.29)$$

Таким образом уравнения Лапласа (9.26) следует решать с граничными условиями

$$n(\infty) = n, \quad n(R) = n(p(R)) = n_s + \frac{\partial n}{\partial p} \delta p(R). \quad (9.30)$$

Решение имеет вид

$$n(r) = n + \frac{R}{r} (n(R) - n), \quad j(R) = D \frac{1}{R} (n(R) - n), \quad (9.31)$$

В результате скорость роста зародыша в растворе равна

$$\dot{M} = 4\pi R D (n - n(R)) = 4\pi R D \left(n - n_s - \frac{\partial n}{\partial p} \delta p(R) \right) = 4\pi R D \frac{\partial n}{\partial p} (\delta p - \delta p(R)) \quad (9.32)$$

Большие зародыши должны расти. Поэтому $\delta n = n - n_s = \frac{\partial n}{\partial p} \delta p > 0$. Приведем выражение (9.32) к виду, аналогичному (9.20)

$$\dot{M} = 4\pi R D \frac{\partial n}{\partial p} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R} \right) \quad (9.33)$$

Как и должно быть, критический размер зародыша R_c , при котором скорость роста зародыша меняет знак имеет тот же вид (9.5), что и в чистом веществе $4\pi R^2 \frac{c_a}{T} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R}\right)$

$$R_c = \frac{2\sigma n}{(n_1 - n)\delta p} \quad (9.34)$$

Коэффициент диффузии Q в пространстве размеров зародыша определяется локальными свойствами поверхности зародыша и для раствора сохраняется выражение (9.23).

Для капли во влажном воздухе имеем $n_1 \gg n = p/T$, $D = c_g \lambda$ (λ -длина свободного пробега молекулы растворенного вещества в растворе) и скорость роста зародыша в растворе отличается от (9.5) на фактор λ/R .

$$\dot{M} = 4\pi R \frac{c_g \lambda}{T} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R}\right), \quad \frac{2\sigma}{R_c} = \frac{T n_1}{n} \delta n. \quad (9.35)$$

Если в случае пузырьков в пересыщенном растворе попрежнему выполняется неравенство $n_1 \gg n$, то формула (9.35) сохраняет свой вид. Но если плотность растворенного газа больше плотности газа в пузырьке ($n \gg n_1$), как это происходит из-за внезапного понижения давления при откупоривании бутылки шампанского, то квадратная скобка в (9.33) положительна при всех размерах пузырька, и нет критического размера, ниже которого пузырьки схлопываются. Именно поэтому кипение шампанского происходит быстро, а для возникновения капель дождя требуется ионизация в грозовых тучах или пыль.

Главное отличие законов роста зародышей в чистом веществе (9.33) и растворе (9.35) - разные зависимости скорости роста от размера зародыша:

$$\dot{M} = A \delta p M^{x/3} [1 - (M_c/M)^{1/3}], \quad Q = B M^{2/3}, \quad M_c \sim \delta p^{-3} \quad (9.36)$$

Здесь $x=2$ - для чистого вещества и $x=1$ - для раствора.

5. Задача Зельдовича

В заключение, рассмотрим стационарное решение уравнения Фоккера-Планка при постоянном пересыщении (задача Зельдовича).

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial M} J = 0, \quad J = (\dot{M} f - Q \frac{\partial f}{\partial M}) \quad (9.37)$$

Формально равновесное распределение $f^{(0)}(M)$ с нулевым потоком имеет вид

$$(\dot{M} f^{(0)} - Q \frac{\partial f^{(0)}}{\partial M}) = 0, \quad f^{(0)}(M) = \text{const} \exp L, \quad (9.38)$$

$$L = \int_0^M \frac{\dot{M} dM}{Q} \sim \delta p \int_0^M M^{(x-2)/3} [1 - (M_c/M)^{1/3}] dM = \left[\frac{3M^{(x+1)/3}}{(x+1)} - \frac{3M_c^{1/3} M^{x/3}}{x} \right] \delta p \quad (9.39)$$

Функция $f^{(0)}(M)$ имеет минимум при критическом размере зародыша и расходится при $\rightarrow \infty$. Другое стационарное решение - распределение с постоянным потоком

$$\rightarrow (\dot{M}f - Q \frac{\partial f}{\partial M}) = J, \quad f = \varphi f^{(0)}, \quad -Q f^{(0)} \frac{\partial \varphi}{\partial M} = J \quad (9.40)$$

$$\varphi = J \int_M^\infty \frac{dM}{Q f^{(0)}}, \quad J^{-1} = \int_0^\infty \frac{dM}{Q f^{(0)}} = [\frac{1}{Q f^{(0)}}]_{M_c} \sqrt{\frac{2\pi}{L''}} \quad (9.41)$$

$$J \sim f_{\tilde{n}}^{(0)} \sim \exp L_c, \quad L_c \sim -\frac{3M_c^{(x+1)/3}}{(x+1)x} \delta p \sim -1/\delta p^x \quad (9.42)$$

Интегрируя уравнение непрерывности (9.37), находим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_M^\infty f dM \right) - J(M) = 0 \quad (9.43)$$

Таким образом, поток $J(M)$ есть количество зародышей размера, бóльшего M , образующихся в единицу времени. При увеличении степени пересыщения δp поток (9.42) экспоненциально быстро растет, причем в чистом веществе ($x = 1$) эта зависимость более резкая.

6. Гетерогенные флуктуации.

Так как $M_c \sim \delta p^{-3}$, то в недосыщенном веществе функция (9.38) монотонно убывает с ростом M и играет роль распределения гетерогенных флуктуаций, причем величину (9.39) можно в соответствии с теорией термодинамических флуктуаций Эйнштейна связать с энергией образования зародыша

$$E_M/T = -L = \frac{A}{B} \left[-\frac{3M^{(x+2)/3}}{(x+2)M_c^{1/3}} + \frac{3M^{(x+1)/3}}{(x+1)} \right] \quad (9.44)$$

В чистой среде ($x = 2$) эта энергия равна сумме объемной энергии, обусловленной разностью химических потенциалов, и энергии поверхностного натяжения (9.4).

$$E_M = M\delta\mu + 4\pi R^2\sigma \quad (9.45)$$

Однако в случае раствора ($x = 1$) первый член в (9.44) пропорционален R^2 , а второй линеен по R . Такой результат связан с неприменимостью термодинамической теории флуктуаций к распределению зародышей в растворе. Термодинамика рассматривает только такие флуктуации, которые образованы равновесными подсистемами, неравновесными относительно друг-друга. В растворе каждый зародыш окружен областью с диффузионным потоком растворенных частиц. Поэтому следует либо отказаться от применения формулы Эйнштейна к данному случаю, либо утверждать, что энергия зародыша в растворе растет медленнее его объема.

Lecture МОДЕЛЬ ЖЕЛЕ 7.2.99

Опишем коллективные возбуждения в металлах в простейшей модели, в которой металл рассматривается как холодная плазма, представляющая из себя квазинейтральную смесь двух противоположно заряженных жидкостей - электронов и ионов. Это - модель "желе". Для этой модели следует вычислить диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(k, \omega)$, полюса которой определяют спектр собственных колебаний плазмы.

Внесем в плазму (или около нее) небольшой внешний (сторонний) заряд с плотностью заряда $\rho_{cm}(r, t)$. Этот заряд создаёт внутри плазмы электрическое поле E . Это поле в свою очередь индуцирует возмущение плотности электронов $\delta\rho_e(r, t)$ и $\delta\rho_i(r, t)$ ионов. Величина этого поля задается уравнениями Максвелла:

$$\operatorname{div} E = 4\pi(\rho_{cm} + \delta\rho_e + \delta\rho_i), \quad \operatorname{rot} E = 0. \quad (10.1)$$

Полезно сопоставить эти микроскопические уравнения с макроскопическими уравнениями Максвелла:

$$\operatorname{div} D = 4\pi\rho_{cm}, \quad \operatorname{rot} D = 0, \quad D = \varepsilon E. \quad (10.2)$$

Мы будем предполагать движение зарядов нерелятивистским и пренебрегать индуцированным магнитным полем в правой части второго уравнения ($-\frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t}$). В этом приближении электрическое поле является потенциальным ($E = -\operatorname{grad}\varphi$). Электрический потенциал, согласно (10.1), (10.2) удовлетворяет уравнениям

$$-\nabla^2\varphi(r, t) = 4\pi(\rho_{cm}(r, t) + \delta\rho_e(r, t) + \delta\rho_i(r, t)), \quad -\nabla(\varepsilon\nabla\varphi(r, t)) = 4\pi\rho_{cm}(r, t) \quad (10.3)$$

Разложим все величины в этих уравнениях по плоским волнам:

$$\varphi(r, t) = \int \frac{d^3k d\omega}{(2\pi)^4} \varphi(k, \omega) e^{i(kr - \omega t)}, \quad \varphi(k, \omega) = \int d^3r dt \varphi(r, t) e^{-i(kr - \omega t)}. \quad (10.4)$$

и получим

$$k^2\varphi(k, \omega) = 4\pi(\rho_{cm}(k, \omega) + \delta\rho_e(k, \omega) + \delta\rho_i(k, \omega)), \quad k^2\varepsilon(k, \omega)\varphi(k, \omega) = 4\pi\rho_{cm}(k, \omega). \quad (10.5)$$

Если внешнее возмущение задано в виде бегущей волны

$$(\rho_{cm}(r, t) = \rho_{cm}(k, \omega) \exp i(kr - \omega t)) \quad (10.6)$$

то уравнения (10.5) описывают "линейный отклик" на это возмущение. Чтобы диэлектрическая проницаемость, которую мы должны вычислить, была (в соответствии с общими законами электродинамики) аналитической функцией комплексной частоты в верхней полуплоскости, следует предполагать, бесконечно медленное ("адиабатическое") включение внешнего возмущения. Следуя Боголюбову, для этого к частоте добавляют бесконечно малую мнимую часть $\delta > 0$, благодаря которой возмущение $\exp(-i(\omega + i\delta)t)$ исчезает при $t \rightarrow -\infty$. Другой способ получения правильного аналитического поведения

$\varepsilon(k, \omega)$, - вместо преобразования Фурье по времени использовать в (10.4) преобразование Лапласа, в котором включение внешнего возмущения происходит в момент времени $t = 0$:

$$\varphi(t) = \int_{-\infty+i\delta}^{\infty+i\delta} \frac{d\omega}{2\pi} \varphi(k, \omega) e^{-i\omega t}, \quad \varphi(\omega) = \int_0^{\infty} dt \varphi(r, t) e^{i\omega t}$$

Ниже эту мнимую добавку мы будем опускать и вспоминать о ней только тогда, когда она становится важной.

Индукцированные полем перераспределение внутренних зарядов принято записывать в форме

$$\delta\rho_e(k, \omega) = \Pi_e(k, \omega)\varphi(k, \omega), \quad \delta\rho_i(k, \omega) = \Pi_i(k, \omega)\varphi(k, \omega). \quad (10.7)$$

Коэффициенты $\Pi_e(k, \omega)$, $\Pi_i(k, \omega)$ называются поляризационными операторами. Подставляя эти выражения в уравнения (10.4), получаем

$$\varphi(k, \omega) = \frac{4\pi\rho_{cm}(k, \omega)}{\varepsilon(k, \omega)k^2}. \quad (10.8)$$

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{4\pi}{k^2} \Pi_e(k, \omega) + \Pi_i(k, \omega) \quad (10.9)$$

Таким образом, дисперсия (зависимость от k и ω) диэлектрической проницаемости металла $\varepsilon(k, \omega)$ определяется видом поляризационных операторов.

Коэффициенты $\Pi_e(k, \omega)$, $\Pi_i(k, \omega)$ вычисляются по разному в зависимости от отношения времени релаксации τ_e, τ_i к периоду вынужденных колебаний $1/\omega$. Будем рассматривать случай низких температур

$$T \ll \omega_D \quad (10.10)$$

где ω_D - дебаевская частота. (Напоминаем, что в теоретической физике часто постоянную Планка явно не выписывают. Это означает, что энергия и импульс делятся на \hbar и измеряются в единицах $\text{сек}^{-1}, \text{см}^{-1}$.)

Обратное время релаксации ионов определяется затуханием фононов. При низких температурах оно определяется процессами переброса (см. соответствующую лекцию) и по порядку величины равно

$$\frac{1}{\tau_i} \approx \omega_D e^{-\omega_D/T} \quad (10.11)$$

Электроны релаксируют гораздо быстрее.

Отсюда следует, что релаксацией ионов всегда можно пренебречь ($\omega\tau_i \gg 1$), в то время как для электронов следует рассматривать разные случаи.

Амплитуда вынужденных колебаний ионов предполагается достаточно малой. Так что отклонение от равновесия мало, и движение иона можно описывать уравнением Ньютона

$$M \frac{dv_i}{dt} = -e_i \nabla \varphi \quad (10.12)$$

Используем это уравнение для для вычисления скорости изменения плотности плотности ионного тока $j = e_i v_i n_i$. Здесь n_i - плотность ионов. (для определенности будем считать, что $e_i = -e_e, n_i = n_e$)

$$\frac{\partial j}{\partial t} = -\frac{e_i^2 n_i}{M} \nabla \varphi \quad (10.13)$$

Возьмем теперь производную по времени от уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla j = 0, \quad \ddot{\rho} = \frac{e_i^2 n_i}{M} \nabla^2 \varphi \quad (10.14)$$

Отсюда, произведя преобразование Фурье, находим

$$\delta \rho_i(k, \omega) = \frac{e_i^2 n_i k^2}{M \omega^2} \varphi, \quad \Pi_i = \frac{e_i^2 n_i k^2}{M \omega^2}. \quad (10.15)$$

Если частота достаточно велика ($\omega \tau_e \gg 1$), то и для электронной подсистемы имеем аналогичный результат:

$$\delta \rho_e(k, \omega) = \frac{e_e^2 n_e k^2}{m \omega^2} \varphi, \quad \Pi_e = \frac{e_e^2 n_e k^2}{m \omega^2}. \quad (10.16)$$

В этом случае диэлектрическая проницаемость металла (10.9) имеет тот же вид, что и для разреженной высокотемпературной плазмы:

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{1}{(\omega + i\delta)^2} (\Omega_e^2 + \Omega_i^2), \quad \Omega_e^2 = \frac{4\pi e_e^2 n_e}{m}, \quad \Omega_i^2 = \frac{4\pi e_i^2 n_i}{M} \quad (10.17)$$

Здесь к частоте добавлена бесконечно малая положительная добавка к частоте, происхождение которой разъяснялось в начале лекции. Диэлектрическая проницаемость (10.17) явным образом аналитична в верхней полуплоскости ω .

Из уравнения (10.8) следует, что сколь угодно малое внешнее возмущение приводит к бесконечно большому отклику, когда

$$\varepsilon(k, \omega) = 0 \quad (10.18)$$

. Это есть условие резонанса. Резонансные колебания плазмы с частотой

$$\omega = \sqrt{\Omega_e^2 + \Omega_i^2} \cong \Omega_e \quad (10.19)$$

называются плазменными колебаниями. В рассматриваемом приближении они не зависят от волнового вектора.

При низких частотах $\omega \tau_e \ll 1$ электронную компоненту следует описывать в рамках гидродинамического подхода. В гидродинамике каждый элемент жидкости

находится в локальном термодинамическом равновесии и его параметры изменяются вместе с внешними условиями, в данном случае - вместе с полем $\varphi(r, t)$. Это означает, что распределение электронов в точке (r, t) описывается распределением Ферми при наличии внешнего поля:

$$n_e(r, t) = 2 \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p + e_e \varphi - \mu)} + 1} = n_e(\mu - e_e \varphi) = n_e(\mu) - e_e \varphi \frac{\partial n_e(\mu)}{\partial \mu}. \quad (10.20)$$

Это дает

$$\delta \rho_e(r, t) = e_e \delta n_e = -e_e^2 \varphi \frac{\partial n_e(\mu)}{\partial \mu}, \quad \Pi_e = -e_e^2 \frac{\partial n_e(\mu)}{\partial \mu}. \quad (10.21)$$

Мы рассматриваем электронную компоненту в металле как идеальный ферми-газ, для которого

$$n_e(\mu) = \frac{8\pi}{3} (2m\mu)^{3/2}, \quad \frac{\partial n_e(\mu)}{\partial \mu} = \frac{3n_e(\mu)}{2\mu} \quad (10.22)$$

Теперь формула (10.9) принимает вид

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{\Omega_i^2}{(\omega + i\delta)^2} + \frac{\kappa^2}{k^2} \quad (10.23)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{6\pi e_e^2 n_e}{\varepsilon_F} \quad (10.24)$$

Заметим, что в горячей плазме, в которой электроны описываются распределением Максвелла-Больцмана, имеет место аналогичная формула, в которой вместо энергии Ферми стоит температура:

$$n_e(\mu) = 2 \sum_p e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}, \quad \kappa^2 = \frac{4\pi e_e^2 n_e}{T}. \quad (10.25)$$

Диэлектрическая проницаемость (10.23) обращается в нуль при частоте

$$\omega = \omega_k, \quad \omega_k^2 = \frac{\Omega_i^2 k^2}{k^2 + \kappa^2} \quad (10.26)$$

Этот спектр существенно зависит от волнового вектора k . В пределе длинных волн собственная частота холодной плазмы ω_k от k зависит линейно:

$$\omega_k = ck, \quad c = \frac{\Omega_i}{\kappa} = \sqrt{\frac{m}{3M}} v_F \quad (10.27)$$

Таким образом, в модели "желе" металл обладает продольными звуковыми колебаниями, которые пропорциональны скорости электронов на поверхности Ферми $v_F = p_F/m$,

причем коэффициент пропорциональности зависит от отношения массы электрона к массе иона. Поскольку $v_F \simeq 10^8 \text{ cm/s}$, $m/3M \simeq 10^{-4}$, мы получаем разумную оценку скорости звука в металлах - $c \simeq 10^6 \text{ cm/s}$. При $k \gg \kappa$ собственная частота равна плазменной частоте ионов Ω_i , которая в $\sqrt{m/M}$ раз меньше, чем (10.19). В этой модели нет собственных колебаний с поперечной поляризацией, как и должно быть в любой жидкости.

Интересно посмотреть, как в модели "желе" выглядит поле

$$\varphi(r, t) = \int \frac{d^3 k d\omega}{(2\pi)^4} e^{i(kr - \omega t)} \frac{4\pi \rho_{cm}(k, \omega)}{\varepsilon(k, \omega) k^2}, \quad (10.28)$$

создаваемое движущимся зарядом. Пусть сторонний заряд движется со скоростью V по направлению оси z :

$$\rho_{cm}(r, t) = e\delta(z - Vt), \quad \rho_{cm}(k, \omega) = 2\pi e\delta(\omega - Vk_z). \quad (10.29)$$

Интегрирование по частоте дает

$$\varphi(r, t) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{4\pi e}{\varepsilon(k, \vec{V}\vec{k}) k^2}, \quad \vec{R} = \vec{r} - \vec{V}t. \quad (10.30)$$

Подставим в интеграл диэлектрическую проницаемость (10.23):

$$\varphi(r, t) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{4\pi e}{\left(k^2 + \kappa^2 - \frac{\Omega_i^2}{(\vec{n}\vec{V})^2}\right)}, \quad \vec{n} = \frac{\vec{k}}{k}. \quad (10.31)$$

Пусть заряд, создающий поле движется достаточно быстро ($V \gg \Omega_i/\kappa = c$), и ионы не успевают подстраиваться к движению заряда. Тогда последним членом в знаменателе можно пренебречь:

$$\varphi(r, t) \cong \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{4\pi e}{(k^2 + \kappa^2)} = \frac{e}{R} e^{-\kappa R}. \quad (10.32)$$

Это - экранированное кулоновское поле с радиусом экранирования Дебая $R_D = 1/\kappa$. Оно обычно выводится в модели, в которой экранирование заряда создается электронным газом, движущимся на фоне неподвижной ионной подложки ($\Omega_i = 0$).

В случае медленного движения заряда ($V \ll c$) можно пренебречь экранированием:

$$\varphi(r, t) = Re \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{R}} \frac{4\pi e}{\left(k^2 - \frac{\Omega_i^2}{(\vec{n}\vec{V})^2}\right)}, \quad \vec{n} = \frac{\vec{k}}{k}. \quad (10.33)$$

Поле $\varphi(r, t)$ действительно, и интеграл по волновым векторам не меняется при комплексном сопряжении. Поэтому удобно ввести знак Re , чтобы при вычислении интеграла не следить за его мнимой частью. Перейдем к сферическим координатам $\vec{n}\vec{V} = V \cos \theta$, $\vec{k}\vec{R} = kR (\sin \theta \cos \varphi + \cos \theta)$ и проинтегрируем по азимутальному углу φ :

$$\varphi(r, t) = Re \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \int_{-1}^1 \frac{d \cos \theta}{2} e^{ikR \cos \theta} \frac{4\pi e J_0(kR \cos \theta)}{\left(k^2 - \frac{\Omega_i^2}{(V \cos \theta)^2}\right)}, J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{iz \cos \varphi}.$$

Заменой направлений переменных интегрирования приведем интеграл к виду

$$\varphi(r, t) = \frac{2e}{\pi} Re \int_{-\infty}^\infty k^2 dk \int_0^1 d \cos \theta e^{ikR \cos \theta} \frac{J_0(kR \cos \theta)}{\left(k^2 - \frac{\Omega_i^2}{(V \cos \theta)^2}\right)}$$

Проинтегрируем по k , замыкая контур по верхней полуокружности

$$\varphi(r, t) = \frac{2e}{\pi} Re \left[\pi i \int_0^1 d \cos \theta e^{ikR \cos \theta} k J_0(kR \cos \theta) \right], k = \frac{\Omega_i}{V \cos \theta}$$

Подставляя сюда значение волнового вектора в полюсе, получаем

$$\varphi(r, t) = \frac{2e}{\pi} k J_0\left(\frac{R\Omega_i}{V}\right) Re \left[\pi i e^{i\frac{R\Omega_i}{V}} \right] \int_0^1 d \cos \theta \frac{\Omega_i}{V \cos \theta}$$

Последний интеграл расходится, что отвечает нефизическому вкладу очень больших волновых векторов. Как и в теории сверхпроводимости введем обрезание волновых векторов сверху на k_0 .

$$\varphi(r, t) = -2ek \frac{\Omega_i}{V} J_0\left(\frac{R\Omega_i}{V}\right) \sin\left(\frac{R\Omega_i}{V}\right) \ln\left(\frac{\Omega_i}{Vk_0}\right)$$

Энергия взаимодействия движущегося вдоль оси Z заряда e с зарядом той же величины в точке r равно $U = e\varphi(r, t)$. Если заряды находятся близко друг от друга ($z = \frac{R\Omega_i}{V} \ll 1$), то функция Бесселя нулевого порядка близка к единице и потенциальная энергия отрицательна. Для оценки потенциальной энергии на больших расстояниях ($z = \frac{R\Omega_i}{V} \gg 1$) заменим функцию Бесселя на её асимптотику, и у произведения двух осциллирующих функций отбросим быстро осциллирующую часть:

$$J_0(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right), J_0(z) \sin(z) = \sqrt{\frac{1}{2\pi z}} \sin \frac{\pi}{4}$$

Мы видим, что на больших расстояниях энергия тоже отрицательна

$$U(r, t) = -2e^2 k \frac{\Omega_i}{V} \ln \left(\frac{\Omega_i}{V k_0} \right) \sqrt{\frac{V}{2\pi R \Omega_i}} \sin \frac{\pi}{4}$$

Таким образом, два медленно движущиеся одинаковые заряда в холодной плазме притягиваются друг к другу. Это можно увидеть и в представлении из формул (10.8), (10.23). Формально результат (*) можно получить и из плазменной диэлектрической проницаемости (10.17), но она справедлива только при больших частотах, в то время как главный вклад в притяжение вносят малые частоты.

Рассмотренную задачу хотелось бы использовать для объяснения природы образования куперовских пар в сверхпроводниках. Однако куперовская пара образуется двумя летящими навстречу друг-другу электронами на поверхности Ферми. А в рассмотренной модели притягиваются заряды со скоростями, меньшими скорости звука.

n1Bolcman16.09.01 ЛЕКЦИЯ: Кинетическое уравнение Больцмана.

В широкозонных металлах электроны можно рассматривать как слабонеидеальный ферми-газ. В равновесном состоянии электроны описываются распределением Ферми. Поступательное движение электронов всегда квазиклассично. Поэтому неравновесное состояние электронного газа можно характеризовать неравновесной функцией распределения электронов $f(t, \vec{r}, \vec{p})$, которая есть среднее число заполнения одночастичного состояния в элементе фазового пространства

$$dN = f(t, \vec{r}, \vec{p}) \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (11.1)$$

В силу принципа Паули функция распределения меняется в интервале

$$0 \leq f \leq 1 \quad (11.2)$$

(Двукратное вырождение по электронному спину явно выписывать не будем) Согласно классической механике функция распределения газа удовлетворяет уравнению непрерывности в фазовом пространстве

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\dot{r}_\alpha f) + \frac{\partial}{\partial p_\alpha} (\dot{p}_\alpha f) = 0, \quad (11.3)$$

где \dot{r}_α есть скорость электрона p_α/m , а \dot{p}_α равна силе Лоренца $(eE_\alpha + \frac{e}{c}[\vec{v}, \vec{B}]_\alpha)$. Уравнение (11.3) можно переписать как уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r}_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} f + \dot{p}_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} f = 0 \quad (11.4)$$

поскольку

$$\left(\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \dot{r}_\alpha \right)_p = \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{p_\alpha}{m} = 0, \quad \left(\frac{\partial}{\partial p_\alpha} \dot{p}_\alpha \right)_r = \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(eE_\alpha + \frac{e}{c} e_{\alpha\beta\gamma} \frac{p_\beta}{m} B_\gamma \right) = 0. \quad (11.5)$$

Столкновения электронов друг с другом, с примесями или с фононами приводят к скачкообразному изменению числа электронов в заданной точке фазового пространства и нарушению уравнения непрерывности (11.3). В правой части (11.3) следует написать изменение числа электронов в единицу времени за счет столкновений:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\dot{r}_\alpha f) + \frac{\partial}{\partial p_\alpha}(\dot{p}_\alpha f) = Stf, \quad (11.6)$$

Столкновения электронов друг с другом в металлах играют малую роль и их мы учитывать не будем. В этой лекции рассмотрим столкновения с примесями. Пусть вероятность (в единицу времени) столкновения электрона с примесями с перескоком электрона в точку \vec{p}' равна $W_{p \rightarrow p'}$. Чтобы этот процесс произошел, необходимо, чтобы в состоянии \vec{p} находился электрон, а состояние \vec{p}' было свободным. Поэтому суммарная вероятность ухода электрона из точки \vec{p} равна

$$(Stf)_{out} = \sum_{p'} W_{p \rightarrow p'} f_p (1 - f_{p'}) \quad (11.7)$$

Следует помнить, что рассеяние электрона на неподвижных примесях является упругим процессом. Этот факт явно описывает формула ("золотое правило Ферми"):

$$W_{p \rightarrow p'} = c \frac{2\pi}{\hbar} |V_{pp'}|^2 \delta(\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}) \quad (11.8)$$

Здесь c - концентрация примесей, $V_{pp'}$ -

амплитуда рассеяния, ε_p - энергия электрона. т.е Одновременно происходит обратный процесс с приходом электронов из всех точек \vec{p}' в данную точку \vec{p} . Этому процессу отвечает вероятность

$$(Stf)_{in} = \sum_{p'} W_{p' \rightarrow p} f_{p'} (1 - f_p) \quad (11.9)$$

Объединяя оба процесса получаем полное изменение в единицу времени числа электронов:

$$Stf = - (Stf)_{out} + (Stf)_{in} \quad (11.10)$$

Подставляя выражения (11.7), (11.9) в (11.6) и учитывая тот факт, что вероятность столкновений (11.8) удовлетворяет принципу детального равновесия

$$W_{p \rightarrow p'} = W_{p' \rightarrow p}, \quad (11.11)$$

, приходим к интегродифференциальному уравнению - кинетическому уравнению Больцмана для случая рассеяния электронов на примесях.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\dot{r}_\alpha f) + \frac{\partial}{\partial p_\alpha}(\dot{p}_\alpha f) = - \sum_{p'} W_{p \rightarrow p'} [f(1 - f') - f'(1 - f)] \quad (11.12)$$

Правая часть этого уравнения называется интегралом столкновений. Здесь и далее для краткости вместо $f_p, f_{p'}$ пишем f, f' .

Обсудим общие свойства кинетического уравнения.

1) Равновесное распределение Ферми f_0 обращает в нуль одновременно как левую, так и правую части этого уравнения.

2) Кинетическое уравнение удовлетворяет закону сохранения числа электронов. Чтобы это доказать, обе части уравнения (11.12) проинтегрируем по импульсам

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_p f \right) + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\sum_p \dot{r}_\alpha f \right) + \sum_p \frac{\partial}{\partial p_\alpha} (\dot{p}_\alpha f) = - \sum_{p'} W_{p \rightarrow p'} [f(1-f') - f'(1-f)] \quad (11.13)$$

Сумма от полной производной по импульсу исчезает, поскольку она сводится по теореме Гаусса к интегралу по поверхности бесконечно большой сферы, на которой $f = 0$.

$$\sum_p \frac{\partial}{\partial p_\alpha} (\dot{p}_\alpha f) = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\partial}{\partial p_\alpha} (\dot{p}_\alpha f) = \oint \frac{d^2 p}{(2\pi\hbar)^3} (\dot{p}_\alpha f) = 0$$

Замена переменных $p \rightarrow p'$ показывает, что интеграл справа в (11.13) тождественно равен нулю. В результате получаем уравнение непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \frac{\partial}{\partial r_\alpha} j_\alpha = 0 \quad (11.14)$$

где $n = \sum_p f$ есть плотность числа электронов, а $j_\alpha = \sum_p \dot{r}_\alpha f$ - плотность потока электронов. А уравнение непрерывности, как мы знаем, есть локальная форма закона сохранения числа частиц.

3) Теперь докажем так называемую Н-теорему Больцмана. Полная энтропия неравновесного Ферми газа равна

$$S = - \int d^3 r \sum_p [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] \quad (11.15)$$

Для ясности интегрирование по объему выписано явно. Изменение полной энтропии в единицу времени равно

$$\dot{S} = - \int d^3 r \sum_p \frac{\partial f}{\partial t} \ln \left(\frac{f}{1-f} \right) \quad (11.16)$$

Производную по времени выразим через остальные члены кинетического уравнения

(11.13)

$$\begin{aligned}\dot{S} &= \int d^3r \sum_p \ln \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial f}{\partial r_\alpha} + \int d^3r \sum_p \ln \left(\frac{f}{1-f} \right) \dot{p}_\alpha \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} \\ &+ \int d^3r \sum_{pp'} W_{p \rightarrow p'} [f(1-f') - f'(1-f)] \ln \left(\frac{f}{1-f} \right)\end{aligned}$$

Интегрируя по частям, убеждаемся, что оба выражения от левой стороны кинетического уравнения не дает вклада в изменение энтропии. В частности,

$$\begin{aligned}\int d^3r \ln \left(\frac{f}{1-f} \right) \frac{\partial}{\partial r_\alpha} f &= \int d^3r \ln f \frac{\partial}{\partial r_\alpha} f + \int d^3r \ln(1-f) \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (1-f) \\ &= - \int d^3r \frac{\partial f}{\partial r_\alpha} - \int d^3r \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (1-f) = 0\end{aligned}$$

Последние интегралы по теореме Гаусса сводятся к интегралам по поверхностям вне металла, где электронов нет.

К отличному от нуля результату могут привести только члены, обусловленные столкновениями:

$$\dot{S} = \int d^3r \sum_{pp'} W_{p \rightarrow p'} [f(1-f') - f'(1-f)] \ln \left(\frac{f}{1-f} \right) \quad (11.17)$$

Замена переменных $p \rightarrow p'$ величину интеграла по импульсам не меняет:

$$\dot{S} = \int d^3r \sum_{pp'} W_{p \rightarrow p'} [f'(1-f) - f(1-f')] \ln \left(\frac{f'}{1-f'} \right) \quad (11.18)$$

Возьмем полусумму (11.17) и (11.18).

$$\dot{S} = \frac{1}{2} \int d^3r \sum_{pp'} W_{p \rightarrow p'} [f(1-f') - f'(1-f)] \left[\ln \left(\frac{f}{1-f} \right) - \ln \left(\frac{f'}{1-f'} \right) \right]$$

Это выражение приводится к виду

$$\dot{S} = \frac{1}{2} \int d^3r \sum_{pp'} W_{p \rightarrow p'} f'(1-f) (x-1) \ln x, \quad (11.19)$$

где принято обозначение

$$x = \frac{f(1-f')}{(1-f)f'} \quad (11.20)$$

Согласно принципу Паули (11.2) эта переменная - неотрицательная величина, и функция

$$y = (x - 1) \ln x$$

тоже неотрицательна. Значит, подинтегральное выражение в (11.19) неотрицательно. Это доказывает Н-теорему Больцмана

$$\dot{S} \geq 0 \quad (11.21)$$

Энтропия перестает расти, когда функция распределения перестает зависеть от направления импульса, и в силу упругости столкновений с примесью величина (11.20) равна единице. Для описания релаксации распределения электронов к форме распределения Ферми необходимо учесть неупругие столкновения электронов с фононами.

В термодинамике и статистической физике закон возрастания энтропии принимается как постулат. В кинетической теории этот закон является следствием уравнения Больцмана. Любая теория опирается на постулаты. При формулировке уравнения Больцмана (11.13) в качестве постулата принята гипотеза о случайном характере расположения примесей. Без доказательства вероятность столкновений записана как произведение вероятности рассеяния на одной примеси на концентрацию примесей. Именно этот момент приводит к необратимости уравнения Больцмана и росту энтропии. Если расположить примеси в форме регулярной решетки, то движение электронов станет обратимым. Именно поэтому остаточное сопротивление упорядоченных сплавов равно нулю. В одной из последующих лекций будет приведен квантовомеханический вывод уравнения Больцмана, в ходе которого процедура усреднения по расположению примесей будет проведена в явном виде.

n12tauapproximation, 17.09.01

Уравнение Больцмана с интегралом столкновений, подробно описывающим эволюцию распределения электронов через вероятность столкновений, необходимо использовать при количественных расчетах. Для полуквантитативных демонстрационных целей достаточно использовать уравнение Больцмана с упрощенной алгебраической формой интеграла столкновений. Это - так называемое тау-приближение. В этом приближении уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\dot{r}_\alpha f) + \frac{\partial}{\partial p_\alpha}(\dot{p}_\alpha f) = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (12.1)$$

Здесь $f_0(p)$ - распределение Ферми. Коэффициент имеет смысл среднего времени свободного пробега электрона и одновременно - времени релаксации электронного газа. Действительно, если функция распределения однородна ($\frac{\partial f}{\partial r_\alpha} = 0$), но имеет неравновесную зависимость от импульса, то в отсутствии внешнего поля ($\dot{p}_\alpha = 0$) эволюция распределения описывается простейшим уравнением релаксации

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (12.2)$$

Пусть в начальный момент времени $f = f_{in}(p)$. Тогда

$$(f(t, p) - f_0(p)) = (f_{in}(p) - f_0(p))e^{-t/\tau}$$

и распределение электронов за время порядка τ становится равновесным.

1) Рассмотрим в этом приближении задачу электропроводности. В постоянном однородном электрическом поле функция распределения стационарна и не зависит координаты. В этом случае уравнение (12.1) принимает вид

$$eE_\alpha \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (12.3)$$

В металлах электрическое поле не может быть большим. В противном случае поле сильно разгоняет электроны, создается большой электрический ток, выделяется много омического тепла, и металл плавится. Решение уравнения (12.3) в слабом электрическом поле мало отличается от равновесного, и его можно искать в форме разложения по слабому отклонению от равновесного распределения

$$f = f_0 + f_1$$

Поэтому в левой части уравнения (12.3) можно заменить f на f_0 :

$$eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (12.4)$$

Отсюда имеем

$$f = f_0 - \tau e E_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} \quad (12.5)$$

Это решение можно рассматривать как два первых члена разложения по степеням $\tau e E_\alpha$ сдвинутой функции Ферми

$$f = f_0(p_\alpha - \tau e E_\alpha) \quad (12.6)$$

Это выражение имеет наглядный физический смысл: В электрическом поле импульс электрона линейно растет и за время свободного пробега изменяется на величину $\tau e E_\alpha$, а затем электрон отдает это приращение примеси. Чтобы найти создаваемый электрическим полем плотность тока, необходимо вычислить интеграл

$$j = \sum_p e v_\alpha f(p) \quad (12.7)$$

Подставим сюда решение (12.5)

$$j_\alpha = - \sum_p e v_\alpha \tau e E_\beta \frac{\partial f_0}{\partial p_\beta} \quad (12.8)$$

Интегрируя по частям, находим

$$j_\alpha = \tau e^2 E_\beta \sum_p \frac{\partial v_\alpha}{\partial p_\beta} f_0 \quad (12.9)$$

так как $\frac{\partial v_\alpha}{\partial p_\beta} = (1/m) \delta_{\alpha\beta}$, то интеграл с точностью до множителя равен плотности электронов n , и мы получаем

$$j_\alpha = \frac{\tau e^2 n}{m} E_\alpha$$

Коэффициент пропорциональности между плотностью тока и напряженностью электрического поля есть коэффициент электропроводности

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \tau \quad (12.10)$$

Это - формула Друде.

2) Если электрическое поле меняется с частотой ω , то с такой же частотой совершает колебания функция распределения. Поэтому первый член (12.1) отличен от нуля и в левой части уравнения (12.4) добавляется еще один член

$$-i\omega f_1 + eE_\alpha e^{-i\omega t} \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau} f_1 \quad (12.11)$$

Если переписать это уравнение в форме

$$eE_\alpha e^{-i\omega t} \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\left(\frac{1}{\tau} - i\omega\right) f_1, \quad (12.12)$$

то становится очевидным, что величину (12.10) следует заменить на

$$\sigma = \frac{ne^2}{m(\frac{1}{\tau} - i\omega)} = \left(\frac{ne^2}{m}\tau\right) \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (12.13)$$

Таким образом, частотная дисперсия электропроводности характеризуется безразмерным параметром $\omega\tau$.

С увеличением частоты поля проводимость падает и появляется сдвиг фаз между полем и током.

3) Пусть теперь к металлу приложено постоянное электрическое поле и, перпендикулярное к нему постоянное магнитное поле. В этом случае на электроны действует сила Лоренца $\left(\dot{p}_\alpha = eE_\alpha + \frac{e}{c}[\vec{v}, \vec{B}]_\alpha\right)$ и уравнение (12.1) принимает вид

$$(eE_\alpha + \frac{e}{c}[\vec{v}, \vec{B}]_\alpha) \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (12.14)$$

Умножим обе части этого уравнения на ev_β и просуммируем по импульсу:

$$\sum_p ev_\beta (eE_\alpha + \frac{e}{c}[\vec{v}, \vec{B}]_\alpha) \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau} j_\beta$$

(равновесное распределение вклада в правую часть этого уравнения не дает). Слева снова интегрируем по частям с учетом того, что магнитную силу дифференцировать по импульсу не нужно.

$$-\sum_p \frac{e}{m} (eE_\beta + \frac{e}{c}[\vec{v}, \vec{B}]_\beta) f = -\frac{1}{\tau} j_\beta$$

Суммирование по импульсу первого члена по импульсу образует плотность электронов, а второго - плотность электрического тока:

$$-\frac{e}{m} (eE_\beta n + \frac{1}{c}[\vec{j}, \vec{B}]_\beta) = -\frac{1}{\tau} j_\beta$$

Это уравнение удобно переписать в форме

$$E_\beta = \frac{1}{\sigma} j_\beta + R[\vec{B}, \vec{j}]_\beta \quad (12.15)$$

Коэффициент

$$R = \frac{1}{nec} \quad (12.16)$$

называется константой Холла. Пусть электрический ток в вытянутом вдоль оси X металлическом параллелипипеде течет вдоль этого направления, а магнитное поле направлено по оси Z. Тогда три компоненты векторного уравнения (12.15) имеют вид

$$E_x = \frac{1}{\sigma} j, \quad (12.17)$$

$$E_y = RBj, \quad (12.18)$$

$$E_z = 0. \quad (12.19)$$

Поперечное Холловское поле E_y возникает из-за закручивания электронных траекторий в направлении, перпендикулярном магнитному полю и току.

4) Теперь вычислим в тау-приближении теплопроводность металла.

Для решения этой задачи рассмотрим стационарное кинетическое уравнение Больцмана с учетом слабой неоднородности, обусловленной неоднородностью температуры $T(\vec{r})$

$$\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\dot{r}_\alpha f_0) + eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau} (f - f_0) \quad (12.20)$$

В левой части уравнения функция распределения заменена на локально равновесное распределение Ферми

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(\vec{r})}{T(\vec{r})}} + 1},$$

в котором температура и химический потенциал являются функциями температуры. Преобразуем первый член

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\dot{r}_\alpha f_0) &= (\vec{v} \nabla) f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial (\varepsilon/T)} (\vec{v} \nabla) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \\ &= -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (\vec{v} \nabla \mu) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T} (\vec{v} \nabla T) \end{aligned}$$

Уравнение (12.20) принимает вид

$$\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{T} (\vec{v} \nabla T) + e \vec{E}' \vec{v} \right) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\tau} (f - f_0) \quad (12.21)$$

где $e \vec{E}' = e \vec{E} - \nabla \mu$ - эффективная электрическая сила.

Для краткости введем обозначения для локального электрического тока и локального потока энергии

$$\vec{J} = e \vec{v}, \quad \vec{Q} = (\varepsilon - \mu) \vec{v}$$

и получим рабочую форму кинетического уравнения:

$$\left(-\left(\vec{Q} \nabla \ln T \right) + \vec{J} \vec{E}' \right) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\tau} f_1 \quad (12.22)$$

Отсюда сразу находим решение

$$f_1 = \tau \left(-\left(\vec{Q} \nabla \ln T \right) + \vec{J} \vec{E}' \right) \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right|,$$

которое используем для расчета плотности потока энергии и плотности электрического тока:

$$\vec{q} = \sum_p \vec{Q} f_1 = -\tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \vec{Q} \left(\vec{Q} \nabla \ln T \right) + \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \vec{Q} \left(\vec{J} \vec{E}' \right) \quad (12.23)$$

$$\vec{j} = \sum_p \vec{J} f_1 = -\tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \vec{J} \left(\vec{Q} \nabla \ln T \right) + \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \vec{J} \left(\vec{J} \vec{E}' \right) \quad (12.24)$$

Последний интеграл дает вычисленный выше коэффициент электропроводности

$$\sigma_{\alpha\beta} = \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| J_\alpha J_\beta = \delta_{\alpha\beta} \sigma, \quad \sigma = \frac{1}{3} e^2 \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| v^2 = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (12.25)$$

Напомним, что усреднение тензора по углам приводит к замене вида

$$J_\alpha J_\beta \rightarrow \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{3} J^2$$

Первый интеграл определяет коэффициент теплопроводности

$$\begin{aligned} q_\alpha &= -\kappa_{\alpha\beta} (\nabla T)_\beta, \quad \kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{T} \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| Q_\alpha Q_\beta = \frac{1}{T} \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| v_\alpha v_\beta (\varepsilon - \mu)^2 = \delta_{\alpha\beta} \kappa, \\ \kappa &= \frac{1}{3T} \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| v^2 (\varepsilon - \mu)^2 = \frac{2}{3Tm} \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \end{aligned} \quad (12.26)$$

Интегралы этого вида вычисляются с помощью разложения в ряд

$$\begin{aligned} \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| F(\varepsilon) &\simeq \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \left(F(\mu) + \frac{1}{2} (\varepsilon - \mu)^2 F''(\mu) \right) \\ &= g(\mu) \left[F(\mu) + \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu) \right], \quad g(\mu) = \frac{3n}{2\mu} \end{aligned}$$

Отсюда получаем коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{2}{3Tm} \tau g(\mu) \frac{\pi^2 T^2}{6} 2\mu = \frac{1}{3} \pi^2 \frac{\tau n T}{m}$$

В тау-приближении отношение этого коэффициента к коэффициенту электропроводности не зависит от сорта металла и линейно растет с температурой

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 T}{3e^2}$$

Это - закон Видемана-Франца. Несмотря на приближенный характер теоретического вывода этого закона, он хорошо выполняется в простых металлах.

Соотношения (12.23), (12.24) содержат перекрестные члены, определяемые интегралом

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} &= \tau \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| Q_\alpha J_\beta = \gamma \delta_{\alpha\beta} \\ \gamma &= \frac{1}{3} \tau e \sum_p \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| (\varepsilon - \mu) v^2 = \frac{1}{3} \tau e g(\mu) \frac{\pi^2 T^2}{3m} = \frac{\pi^2 T^2 n \tau e}{6m\mu} \end{aligned}$$

Таким образом, термодинамика необратимых процессов в металле описывается системой уравнений

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T + \gamma \vec{E}' \quad (12.27)$$

$$\vec{j} = -\frac{\gamma}{T} \nabla T + \sigma \vec{E}' \quad (12.28)$$

Тот факт, что перекрестные процессы определяются одним коэффициентом является отражением общего закона термодинамики необратимых процессов - принципа симметрии Онзагера.

В изолированном металле тока нет. Возникает компенсирующее электрическое поле. Из (12.28) находим

$$\vec{E}' = \frac{\gamma}{T\sigma} \nabla T$$

Это поле называется термоэлектрической силой или термоЭДС. Подставляя это поле в (12.27) находим поток тепла в изолированном теле

$$\vec{q} = -(\kappa - \frac{\gamma^2}{T\sigma}) \nabla T$$

Отношение второго коэффициента к первому мало

$$\frac{\gamma^2}{T\sigma\kappa} = \frac{\pi^2 T^2}{12\mu^2}$$

и его можно не учитывать.

n13,resistivity,17.09.01

ЛЕКЦИЯ: Остаточное сопротивление.

В этой лекции будет показано, что задача вычисления коэффициента электропроводности в рамках кинетического уравнения Больцмана в случае рассеяния электронов на примесях имеет точное решение.

С учетом анализа задачи в тау-приближении запишем кинетическое уравнение с реальным интегралом столкновений (11.12) в форме

$$eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = - \sum_{p'} W_{p \rightarrow p'} [f(1 - f') - f'(1 - f)] \quad (13.1)$$

Нелинейные слагаемые подинтегрального выражения сокращаются, и интеграл столкновений упрощается.

$$eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = - \sum_{p'} W_{p \rightarrow p'} (f_1 - f'_1) \quad (13.2)$$

Будем искать решение этого уравнения в том виде, который оно имело в тау-приближении (12.5):

$$f_1 = -\tau e E_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (13.3)$$

где $v_\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\alpha}$. Но теперь τ - искомый параметр. Подстановка последнего выражения в (13.2) дает

$$eE_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \tau e E_\alpha \sum_{p'} W_{p \rightarrow p'} (v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - v'_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon'}) \quad (13.4)$$

Существенно, что рассеяния электронов на примесях является упругим процессом. Это позволяет производную по энергии вынести из под знака интеграла по p' :

$$eE_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \tau eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \int g(\varepsilon') d\varepsilon' \int \frac{d\Omega}{4\pi} W_{p \rightarrow p'} (v_\alpha - v'_\alpha) \quad (13.5)$$

Здесь $g(\varepsilon) = \frac{2^{1/2} m^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3}$ - плотность состояний. Напомним, что при низких температурах

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$$

Поэтому все импульсы в уравнении (13.5) принадлежат поверхности Ферми, и интеграл в (13.5) сводится к интегралу по углу рассеяния θ ($\vec{p}\vec{p}' = p^2 \cos \theta$). Выделим из вероятности столкновений закон сохранения

$$W_{p \rightarrow p'} = w(\theta) \delta(\varepsilon - \varepsilon')$$

Получаем

$$eE_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \tau eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon_F) \int d\varepsilon' \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) \delta(\varepsilon - \varepsilon') (v_\alpha - v'_\alpha) \quad (13.6)$$

Интегрируя по ε' и опуская $eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$, приходим к простому уравнению

$$v_\alpha = \tau g(\varepsilon_F) \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) (v_\alpha - v'_\alpha) \quad (13.7)$$

Из соображений симметрии следует, что интеграл справа направлен по v_α и, фактически, это скалярное уравнение. Стандартным приемом решения такого уравнения является умножение этого уравнения на v_α и сокращение на $v_\alpha^2 = v_F^2$

$$1 = \tau g(\varepsilon_F) \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) (1 - \cos \theta) \quad (13.8)$$

Таким образом, точное решение уравнения Больцмана показывает, что величина $1/\tau$, введенная в рамках тау-приближения как феноменологический параметр, связана с вероятностью столкновений соотношением

$$\frac{1}{\tau} = g(\varepsilon_F) \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) (1 - \cos \theta) \quad (13.9)$$

Эта величина отличается от суммарной вероятности столкновений электрона с примесями $\sum_{p'} W_{p \rightarrow p'}$ множителем $(1 - \cos \theta)$, который отражает влияние обратных столкновений ("приход").

ЛЕКЦИЯ: Метод моментов.

В случае рассеяния на примесях кинетическое уравнение решается точно, но в общем случае найти точное решение не удастся и необходимо развить метод, который бы позволил найти решение, близкое к точному. Для уравнения Больцмана в большинстве задач нельзя указать малый параметр, необходимый для построения теории возмущений. Единственным альтернативным регулярным методом решения уравнения Больцмана является метод моментов. Этот метод широко используется в квантовой механике и особенно эффективен в кинетической теории. Суть метода заключается в следующем.

Для конкретности будем рассматривать задачу электропроводности, которая описывается уравнением

$$eE_\alpha v_\alpha \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| = \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \hat{\Omega} \chi \quad (14.1)$$

Здесь $\hat{\Omega}$ - интегральный оператор столкновений, вид которого зависит от характера рассеяния, $(f - f_0) \equiv \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| \chi$. В тау-приближении $\hat{\Omega} = \frac{1}{\tau}$ и $\chi = \tau e E_\alpha v_\alpha$. Для всех типов рассеяния этот оператор обладает свойствами 1) самосопряженности

$$\langle \varphi_2 \hat{\Omega} \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_1 \hat{\Omega} \varphi_2 \rangle \quad (14.2)$$

и 2) его недиагональные элементы неотрицательны

$$\langle \varphi \hat{\Omega} \varphi \rangle \geq 0 \quad (14.3)$$

Здесь и ниже в этой лекции введено специальное обозначение для операции усреднения по поверхности Ферми

$$\langle A \rangle \equiv \frac{1}{g_F} \sum_{p'} \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| A, \quad g_F = \sum_{p'} \left| \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right| = \frac{3n}{2\mu}$$

Уравнение (14.1) можно переписать в форме

$$N = \hat{\Omega} \chi, \quad (14.4)$$

где $N = eE_\alpha v_\alpha$. Это уравнение удовлетворяет вариационному принципу, согласно которому

Из всех функций, нормированных условием

$$\langle \varphi N \rangle = \langle \varphi \hat{\Omega} \varphi \rangle \quad (14.5)$$

максимальное значение кинетическому коэффициенту

$$K_\varphi = \langle \varphi N \rangle \quad (14.6)$$

дает точное решение уравнения (14.4).

Чтобы доказать это утверждение, рассмотрим очевидное неравенство

$$\langle (\varphi - \chi) \hat{\Omega} (\varphi - \chi) \rangle \geq 0$$

Раскроем его с учетом самосопряженности (14.2)

$$\langle \varphi \hat{\Omega} \varphi \rangle + \langle \chi \hat{\Omega} \chi \rangle - 2 \langle \varphi \hat{\Omega} \chi \rangle \geq 0$$

Это неравенство с учетом (14.5) и (14.4) принимает вид

$$\langle \varphi N \rangle + \langle \chi N \rangle - 2 \langle \varphi N \rangle \geq 0$$

Отсюда получаем искомое неравенство

$$K_\chi = \langle \chi N \rangle \geq K_\varphi \quad (14.7)$$

Другой способ доказать эту теорему заключается в нахождении условного экстремума величины (14.6) при условии (14.5). Для этого следует искать абсолютный экстремум функционала

$$\Phi = \langle \varphi N \rangle - \lambda (\langle \varphi N \rangle - \langle \varphi \hat{\Omega} \varphi \rangle) \quad (14.8)$$

Имеем

$$\delta \Phi = (1 - \lambda) \langle \delta \varphi N \rangle + 2\lambda \langle \delta \varphi \hat{\Omega} \varphi \rangle = 0$$

и, следовательно,

$$(1 - \lambda) N + 2\lambda \hat{\Omega} \varphi = 0 \quad (14.9)$$

Значение множителя Лагранжа легко найти, усреднив это равенство с весом φ :

$$(1 - \lambda) \langle \varphi N \rangle + 2\lambda \langle \varphi \hat{\Omega} \varphi \rangle = 0$$

Отсюда $\lambda = -1$, и (14.9) эквивалентно (14.4). Что и требовалось доказать.

Применение этого принципа к решению кинетического уравнения называется методом моментов. В рамках этого метода решение кинетического уравнения ищется в форме разложения

$$\varphi = \sum_{m=1}^M A_m \varphi_m \quad (14.10)$$

по нескольким независимым функциям, принадлежащим любой системе ортонормированных функций

$$\langle \varphi_m, \varphi_n \rangle = \delta_{mn}$$

Подставим (14.10) в (14.8)

$$\Phi = (1 - \lambda) \sum_{m=1}^M A_m \langle \varphi_m N \rangle + \lambda \sum_{m,n=1}^M A_m A_n \langle \varphi_m \hat{\Omega} \varphi_n \rangle \quad (14.11)$$

и найдем значения моментов A_m функции, дающие максимальное значение этого функционала. Дифференцируя (14.11) по A_m получаем

$$(1 - \lambda) \langle \varphi_m N \rangle + 2\lambda \sum_{n=1}^M A_n \langle \varphi_m \hat{\Omega} \varphi_n \rangle = 0$$

С учетом (14.5) снова получим $\lambda = -1$, и приходим к системе алгебраических уравнений

$$\sum_{n=1}^M A_n \Omega_{mn} = \langle \varphi_m N \rangle \quad (14.12)$$

Здесь введено обозначение $\Omega_{mn} = \langle \varphi_m \hat{\Omega} \varphi_n \rangle$.

К сожалению, в отличие от теории возмущений в рамках метода моментов невозможно указать оценку отличия вычисленного кинетического коэффициента от его точного значения. Однако, чем больше взять членов разложения (14.10), тем ближе соответствующий кинетический коэффициент подходит снизу к своему точному значению. Обычно для задач теории твердого тела уже двухмоментное приближение оказывается достаточным. А чаще всего из-за сложности расчетов кратных интегралов ограничиваются одномоментным приближением.

Выбор ортонормированной системы $\{\varphi_m\}$ произволен, но практика показывает, что удобнее всего в качестве первой функции выбрать

$$\varphi_1 = N$$

Здесь для упрощения вида последующих формул принято, что неоднородная функция N ортонормирована на единицу. Это можно сделать, поделив исходное уравнение (14.1) на $\sqrt{\langle NN \rangle}$.

В одномоментном приближении система (14.12) вырождается в одно уравнение

$$A_1 = \frac{1}{\Omega_{11}}$$

и кинетический коэффициент (14.6) равен

$$K_\varphi = \langle \varphi N \rangle = \frac{\langle \varphi_1 N \rangle^2}{\langle \varphi_1 \hat{\Omega} \varphi_1 \rangle} = \frac{1}{\Omega_{11}} \quad (14.13)$$

В приближении двух моментов система (14.12) имеет вид

$$\begin{aligned} A_1 \Omega_{11} + A_2 \Omega_{12} &= 1 \\ A_1 \Omega_{12} + A_2 \Omega_{22} &= 0 \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{\Omega_{22}}{\Omega_{11}\Omega_{22} - \Omega_{12}^2} \\ A_2 &= -\frac{\Omega_{12}}{\Omega_{11}\Omega_{22} - \Omega_{12}^2} \end{aligned}$$

В этом приближении кинетический коэффициент (14.6) равен

$$K_\varphi = A_1 \langle \varphi_1 N \rangle = \frac{\Omega_{22}}{\Omega_{11}\Omega_{22} - \Omega_{12}^2} \quad (14.14)$$

В задаче электропроводности этот коэффициент с точностью до численного множителя совпадает с коэффициентом электропроводности, а обратная величина - с удельным сопротивлением:

$$\rho = \Omega_{11} - \Omega_{12}^2/\Omega_{22} \quad (14.15)$$

В металле оператор столкновений складывается из рассеяния на примесях Ω_{im} и на фононах Ω_{ph} . Поэтому формулу (14.15) следует переписать в виде

$$\rho(T) = (\Omega_{im11} + \Omega_{ph11}) - \Omega_{ph12}^2/(\Omega_{im22} + \Omega_{ph22}) \quad (14.16)$$

Здесь учтено, что в случае рассеяния на примесях решение для неравновесной функции распределения в форме левой части кинетического уравнения ($N = eE_\alpha v_\alpha$) является точным. Поэтому $\Omega_{im12} = 0$.

При нулевой температуре остаточное сопротивление определяется рассеянием на примесях и равно

$$\rho(0) = \Omega_{im11}$$

С другой стороны сопротивление идеального кристалла целиком обусловлено взаимодействием электронов с фононами:

$$\rho_{id} = \Omega_{ph11} - \Omega_{ph12}^2/\Omega_{ph22}$$

Согласно правилу Матиссена сопротивление реального металла есть сумма остаточного сопротивления и сопротивления идеального кристалла:

$$\rho_{Matt} = \Omega_{im11} + \Omega_{ph11} - \Omega_{ph12}^2/\Omega_{ph22}$$

Наблюдаемое сопротивление лучше описывается формулой двухмоментного приближения (14.16). Отклонение этой формулы от ρ_{Matt} характеризуется величиной

$$\Delta = \frac{\rho(T) - \rho_{Matt}}{\rho(0)} = \frac{\Omega_{ph12}^2 \Omega_{im22}}{\Omega_{im11} \Omega_{ph22} \Omega_{tot22}}$$

которая обусловлена конкуренцией примесного Ω_{im} и фононного Ω_{ph} столкновений и максимальна когда оба процесса имеют примерно одинаковую частоту. Поскольку Ω_{im} пропорциональна концентрации примесей c , а $\Omega_{ph} \sim T^5$, то максимум Δ наблюдается при

$$c \sim T_c^5$$

Мы видим, что характерная температура слабо зависит от концентрации примесей $T_c \sim c^{1/5}$.

конец 19.09.01

25.12.2002 ЭКСИТОН МОТТА.

Нобелевский лауреат Невилл Мотт был одним из самых замечательных английских физиков двадцатого века. Наиболее известны его исследования в области неупорядоченных сред, но в этой лекции мы обсудим один из первых его результатов в области теории идеальных полупроводников - теорию экситонов большого радиуса.

Напомним, что полупроводник - это вещество, в котором как и металлах, электроны внешних оболочек атомов обобществлены и образуют ферми-жидкость. Но в отличие от металлов, в полупроводниках энергия Ферми расположена посередине между двумя широкими зонами. Все состояния нижней (валентной) зоны заполнены электронами, а в верхней зоне (зоне проводимости) при нулевой температуре нет ни одного электрона. Типичное расстояние между зонами δE имеет порядок величины нескольких электронвольт, и при комнатной температуре ($T \sim 0.0\text{eV}$) только малая доля электронов тепловыми возбуждениями переносится из валентной зоны в зону проводимости, образуя газ электронов. Свободные места в валентной зоне (дырки) ведут себя как частицы с зарядом, противоположным электронному заряду, и образуют газ дырок. Концентрацию этих газов экспериментаторы существенно увеличивают, облучая полупроводник светом, у которого фотоны имеют энергию, превышающую δE .

В полупроводнике оба газа неустойчивы. Во-первых возможна аннигиляция электрона и дырки (т.е. падение электрона из верхней зоны в нижнюю). Но для разреженных газов вероятность этого процесса мала, поскольку мала вероятность электрону и дырке оказаться близко друг от друга. Бóльшую вероятность имеет "химическая реакция" образования связанного состояния частиц противоположных зарядов - электрона и дырки. Это нейтральное связанное состояние двух ферми-частиц аналогично атому водорода и называется экситоном Мотта. Построим количественную теорию экситона.

Гамильтониан системы двух частиц - электрона и дырки только началом отсчета, массами и эффективным зарядом отличается от гамильтониана атома водорода

$$\hat{H} = \delta E + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\hat{p}_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (15.1)$$

Здесь m_e - эффективная масса электрона в зоне проводимости, m_h - эффективная масса дырки в валентной зоне, ϵ - диэлектрическая проницаемость среды, r - расстояние

между электроном и дыркой. В переменных

$$R = \frac{m_e r_e + m_h r_h}{m_e + m_h}, r = r_e - r_h, M = m_e + m_h, m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

гамильтониан экситона принимает вид

$$\hat{H} = \delta E + \frac{\hat{P}^2}{2M} + \left(\frac{\hat{p}^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right). \quad (15.2)$$

Из этого гамильтониана находим спектр экситона

$$E_{Pn} = \delta E + \frac{P^2}{2M} - \frac{Ry}{n^2} \frac{m^*}{m\varepsilon^2}, Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2}. \quad (15.3)$$

Основное значение имеет неподвижный экситон в основном состоянии. Его энергия равна

$$E_{Pn} = \delta E - \varepsilon_{ex}, \quad \varepsilon_{ex} = Ry \frac{m^*}{m\varepsilon^2}. \quad (15.4)$$

По порядку величины δE и ридберг близки друг к другу. Но у типичных полупроводников $m^*/m \simeq 0.1$, а $\varepsilon \simeq 10$. В связи с этим последний член в (15.4) - энергия связи экситона ε_{ex} - на два-три порядка меньше ридберга. Наоборот, радиус экситона

$$R = (\hbar^2/me^2) m\varepsilon/m^* \quad (15.5)$$

- на два порядка больше радиуса атома водорода. Поэтому экситон Мотта имеет большой размер по сравнению с периодом кристаллической решетки. Это оправдывает модель (15.1), в которой кристалл заменен на однородную среду.

В принципе, у избранных полупроводников ширина запрещенной зоны может оказаться меньше энергии экситона. Тогда энергия образования экситона (15.4) отрицательна, и система становится неустойчивой относительно спонтанного рождения электрон-дырочных пар в связанном экситонном состоянии. Образуется своеобразная бозе-жидкость, поскольку рост концентрации экситонов прекращается, когда расстояние между экситонами становится равным их размеру. Это состояние называется экситонным диэлектриком, так как в системе нет свободных носителей заряда. Казалось бы, эта бозе-жидкость должна обладать сверхтекучими свойствами и даже сверхтеплопроводностью. Однако достаточно очень малого количества примесей, чтобы разрушить когерентные связи. Поэтому явление сверхтеплопроводности обнаружить невозможно

5.01.2002 конец лекции

01FermLiquid 22/11/01 **Возбуждения ферми-жидкости.**

1. Тема данной лекции - найти спектры коллективных колебаний ферми-жидкости.

Идеальный ферми-газ есть абстракция, которая позволяет точно вычислить любые термодинамические величины, но встречается редко. Чаще в природе реализуется ферми-жидкость Ландау. Это ферми-система высокой плотности, в которой определяющую

роль играет взаимодействие между частицами. В первую очередь - это электроны проводимости в металлах, которые в предыдущих лекциях из соображений простоты рассматривались как идеальный газ. Во вторую очередь - это жидкий изотоп гелия-три.

Чтобы перейти от ферми-газа к ферми жидкости, удобно использовать понятие квазичастиц, с помощью которого строилась теория сверхтекучести и теория сверхпроводимости. (см. л.№?)

Вспомним, что в идеальном газе электронов в основном состоянии заполнены (пусты) все уровни, импульс которых меньше (больше) импульса p_F на поверхности Ферми. Величина p_F задается плотностью электронов

$$\frac{N}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} \quad (16.1)$$

При этом возбужденные состояния газа электронов можно описывать как разреженный газ квазичастиц двух сортов. Выше поверхности Ферми роль квазичастицы играет электрон, а под поверхностью Ферми - квазичастица - это одночастичное состояние без электрона - дырка. При этом вблизи поверхности Ферми энергия обоих сортов квазичастиц положительна и равна

$$\xi_p = \left| \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \right| \simeq v_F |p - p_F|, \quad v_F = \frac{p_F}{m}, \quad (16.2)$$

Заметим, что электроны и дырки движутся в противоположные стороны

$$v_\alpha = \frac{\partial \xi_p}{\partial p_\alpha} = \frac{p_\alpha}{m} \text{sign}(p - p_F) \quad (16.3)$$

Число квазичастиц характеризует степень возбуждения и растет с ростом температуры. Поэтому, как у фотонов черного излучения и фононов, химический потенциал квазичастиц тождественно равен нулю.

Равновесная функция распределения квазичастиц есть распределение Ферми с нулевым химическим потенциалом

$$f_0(\vec{p}) = \frac{1}{e^{\xi_p/T} + 1} \quad (16.4)$$

В отличие от идеального ферми-газа основное состояние ферми-жидкости Ландау есть совокупность сильно связанных друг с другом электронов, лежащих под поверхностью Ферми. Поскольку число электронов от взаимодействия, не зависит, то радиус поверхности Ферми по-прежнему определяется формулой (16.1). Квазичастицы ферми-жидкости Ландау можно рассматривать как разреженный ферми-газ, свободно распространяющийся

сквозь основное состояние ферми-жидкости. Согласно гипотезе Ландау и в соответствии с экспериментом спектр возбуждений квазичастиц имеет вид (16.2)

$$\xi_p = v_F |p - p_F|, \quad (16.5)$$

но скорость v_F квазичастиц в среде сильно взаимодействующих электронов имеет другую величину

$$v_F = \frac{p_F}{m^*}, \quad (16.6)$$

где m^* - эффективная масса. Равновесная функция распределения квазичастиц в ферми-жидкости имеет тот же вид (16.4), что и в ферми-газе.

Эта функция сосредоточена вблизи поверхности Ферми

$$\frac{\partial f_0(p)}{\partial \xi_p} = -\frac{e^{\xi_p/T}}{T(e^{\xi_p/T} + 1)^2} \simeq -\delta(\xi_p) \quad (16.7)$$

Поэтому сумма по состояниям квазичастиц с весом $|\partial f_0/\partial \xi_p|$ от любой плавной функции $\varphi(p)$ сводится к усреднению по телесному углу

$$\sum \left| \frac{\partial f_0}{\partial \xi_p} \right| \varphi(p) = g_F \langle \varphi(p) \rangle, \quad \langle \varphi(p) \rangle \equiv \int \frac{d\Omega}{4\pi} \varphi(p) \quad (16.8)$$

где g_F - перенормированная плотность состояний:

$$g_F = \sum \left| \frac{\partial f_0}{\partial \xi_p} \right| = \int \frac{2 * d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{\xi_p/T}}{T(e^{\xi_p/T} + 1)^2} = \frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} \quad (16.9)$$

Множитель 2 учитывает вырождение по спину ферми-частиц.

2. Движение разреженного газа квазичастиц описывается уравнением Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r}_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} f + \dot{p}_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} f = S t f. \quad (16.10)$$

Прежде всего заметим, что этим уравнением, строго говоря, не имеет смысла описывать обычные звуковые колебания ферми-жидкости. Звуковые колебания удовлетворяют условию

$$\omega \ll \frac{1}{\tau},$$

где τ - время свободного пробега квазичастиц. В этом пределе за время $t \sim \tau \ll 1/\omega$ устанавливается локальное равновесие, и звук - это волна, определяемая гидродинамическими уравнениями, которые описывают движение локально-равновесной ферми-жидкости, скорость которой равна

$$v_{sound} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}}. \quad (16.11)$$

(P - давление, ρ - плотность жидкости)

В противоположном пределе, при $\omega\tau \gg 1$ существуют слабозатухающие колебания нового типа. Чтобы их найти, исследуем решения вида бегущих волн $\sim e^{ikr-i\omega t}$ уравнения (16.10), пренебрегая его правой частью.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r}_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} f + \dot{p}_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} f = 0. \quad (16.12)$$

При описании транспортных свойств электронов в металлах электроны рассматривались как идеальный газ и сила - скорость изменения импульса \dot{p}_α - определялась исключительно внешним полем. Теперь учтем ферми-жидкостные эффекты методом самосогласованного поля. В рамках этого метода сила \dot{p}_α , с которой на выделенную частицу действует окружающий газ квазичастиц вычисляется как результат суммарного действия окружающих квазичастиц, величина которого зависит от вида искомой функции f . Вид этой зависимости различен для заряженных и нейтральных ферми-частиц.

Для квазичастиц электронной ферми-жидкости скорость изменения импульса определяется электрической силой

$$\dot{p}_\alpha = e(p) E_\alpha \quad (16.13)$$

Здесь $e(p) = \text{sign}(p - p_F)$, принято во внимание, что заряды электрона и дырки имеют противоположные знаки. Электрическое поле найдем из нерелятивистских уравнений Максвелла

$$\text{div} E = 4\pi\rho, \text{rot} E = 0 \quad (16.14)$$

Для выделенной гармоник уравнения Максвелла (16.14) принимают вид

$$i\vec{k}\vec{E} = 4\pi\rho, \vec{k} \times \vec{E} = 0$$

Отсюда электрическое поле равно

$$E_\alpha = -4\pi i \frac{k_\alpha}{k^2} \rho \quad (16.15)$$

Электроны в основном состоянии вместе с ионами образуют электронейтральную систему и вклада в полную плотность заряда не дают. Равновесное распределение квазичастиц электронейтральность не нарушает.

Вклад в плотность заряда вносят неравновесная часть функции распределения квазичастиц $f_1 = f - f_0$:

$$\rho = \sum_p e(p) f = \sum_p e(p) f_1 \quad (16.16)$$

Представим f_1 в форме

$$f_1 = \left| \frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right| \chi \quad (16.17)$$

и используем обозначения (16.8):

$$\rho = g_F e(p) \langle \chi \rangle \quad (16.18)$$

Подставляя (16.15) и (16.18) в (16.13), находим

$$\dot{p}_\alpha = -ik_\alpha \frac{4\pi e^2}{k^2} g_F \langle \chi \rangle \quad (16.19)$$

Теперь рассмотрим случай диэлектрической ферми-жидкости (жидкость He^3). Потенциальную энергию взаимодействия квазичастицы с остальными квазичастицами в самом общем случае можно представить в форме функционала

$$V(rp) = 2 \int \frac{d^3 r' d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} U(rp, r'p') f(r'p') \quad (16.20)$$

Взаимодействие нейтральных квазичастиц является короткодействующим и слабо зависящим от угла рассеяния. Поэтому с хорошей точностью можно принять

$$U(rp, r'p') = U_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Тогда

$$\dot{p}_\alpha = -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} V(rp) = -U_0 \frac{\partial}{\partial r_\alpha} 2 \int \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3} f_1(rp') \quad (16.21)$$

Очевидно, равновесная часть распределения квазичастиц вклада в силуне дает.

Используя обозначение (16.17), получаем для выделенной гармоники выражение

$$\dot{p}_\alpha = -ik_\alpha U_0 g_F \langle \chi \rangle \quad (16.22)$$

Формула (16.19) имеет такой же вид,но для электронов эффективный потенциал равен фурье-компоненте кулоновской энергии

$$U_e(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \quad (16.23)$$

3. Таким образом, согласно (16.22) сила \dot{p}_α пропорциональна неравновесной функции распределения, Поэтому в линейном приближении по f_1 в последнем члене (16.12) в производной по импульсу можно пренебречь неравновесностью, и для выделенной гармоники с частотой ω и волновым вектором \vec{k} из имеем

$$(-i\omega + i\vec{k}\vec{v})f_1(p) + \dot{p}_\alpha \frac{\partial f_0(p)}{\partial p_\alpha} = 0. \quad (16.24)$$

Используя (16.17) и (16.22), получаем

$$(-i\omega + i\vec{k}\vec{v})\chi + i\vec{k}\vec{v}Ug_F \langle \chi \rangle = 0. \quad (16.25)$$

Отсюда находим

$$\chi = U(k)g_F \frac{\vec{k}\vec{v}}{(\omega - \vec{k}\vec{v})} \langle \chi \rangle$$

После усреднения по углам, получаем

$$1 = U(k)g_F \left\langle \frac{\vec{k}\vec{v}}{\omega - \vec{k}\vec{v}} \right\rangle \quad (16.26)$$

Вычислим входящий сюда интеграл, введя обозначение $s = \omega/kv_F$

$$J = \left\langle \frac{\vec{k}\vec{v}}{\omega - \vec{k}\vec{v}} \right\rangle = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{\cos\theta}{s - \cos\theta} = -1 + \frac{1}{2}s \ln \frac{s+1}{s-1}$$

В результате получаем дисперсионное уравнение, неявным образом определяющее зависимость ω от k .

$$-1 + \frac{1}{2}s \ln \frac{s+1}{s-1} = \frac{1}{U(k)g_F} \quad (16.27)$$

В диэлектрической жидкости взаимодействие является короткодействующим, и потенциал U_0 от волнового вектора не зависит:

$$\frac{1}{2}s \ln \frac{s+1}{s-1} = \frac{1}{g_F U_0} + 1 \quad (16.28)$$

Приходим к простой линейной зависимости

$$\omega = (sv_F)k \quad (16.29)$$

По этой причине собственное колебание нейтральной ферми-жидкости Ландау назвал нуль-звуком. Если плотность жидкости невелика, и $g_F U_0 \ll 1$, то скорость распространения нуль-звука близка к v_F :

$$s = 1 + z, \quad \frac{1}{2} \ln \frac{2}{z} = \frac{1}{g_F U_0}$$

$$s = 1 + 2 \exp \left[-\frac{2}{g_F U_0} \right]$$

У электронной жидкости потенциал (16.23) из-за дальнегодействующего характера кулоновского взаимодействия резко зависит от переданного импульса, и длинноволновое, так называемое, плазменное колебание имеет конечную энергию.

Формально, в уравнении

$$-1 + \frac{1}{2}s \ln \frac{s+1}{s-1} = \frac{k^2}{4\pi e^2 g_F} \quad (16.30)$$

предел $k \rightarrow 0$ требует, чтобы левая часть тоже стремилась к нулю и $s \rightarrow \infty$:

$$\frac{1}{s^2} + \frac{3}{5s^4} = \frac{3k^2}{4\pi e^2 g_F} \quad (16.31)$$

В результате находим два первых члена разложения частоты плазменных колебаний по волновому вектору:

$$\omega^2 = \Omega^2 \left(1 + \frac{3(kv_F)^2}{5\Omega^2} \right) \quad (16.32)$$

где введена так называемая плазменная частота Ω :

$$\Omega^2 = \frac{4\pi e^2 g_F v_F^2}{3} = \frac{4\pi e^2 N}{m^* V}$$

4. Чтобы оценить затухание плазменных колебаний, обусловленное столкновением квазичастиц с примесями и фононами, в правую часть кинетического уравнения (16.24) введем интеграл столкновений в τ -приближении

$$\left(-i\omega + i\vec{k}\vec{v} \right) f_1(p) - ik_\alpha \frac{4\pi e^2}{k^2} g_F \langle \chi \rangle \frac{\partial f_0(p)}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau} (f - f_0). \quad (16.33)$$

Это приводит в предыдущих формулах к замене частоты ω на $(\omega + i\frac{1}{\tau})$. Получаем тривиальный результат, что время плазменных колебаний равно τ .

Затухание нуль-звука менее тривиально. Дело в том, что жидкий гелии-три выталкивает примеси и в нем нет подсистемы колебаний решетки. У этой ферми-жидкости существует только один канал релаксации - столкновения квазичастиц. При таких столкновениях сохраняется полное число частиц и полный импульс системы. (Закон сохранения энергии при $T \ll \varepsilon_F$ роли не играет.) Чтобы решения уравнения Больцмана не приводили к нарушению этих законов сохранения, интеграл столкновений должен удовлетворять условиям

$$\sum \varphi S t f = 0, \quad \varphi = 1, \vec{p},$$

Простейшее однопараметрическое выражение, которое этим свойствам удовлетворяет, имеет вид

$$S t f = -\frac{1}{\tau} \left| \frac{\partial f_0}{\partial \xi} \right| \left(\chi - \langle \chi \rangle - \frac{3}{p_F^2} p_\alpha \langle \chi p_\alpha \rangle \right) \quad (16.34)$$

Подставляя (16.34) в правую часть (16.24) получаем

$$\left(-i\omega + i\vec{k}\vec{v} \right) \chi + i\vec{k}\vec{v} U_0 g_F \langle \chi \rangle = -\frac{1}{\tau} \left(\chi - \langle \chi \rangle - \frac{3}{p_F^2} p_\alpha \langle \chi p_\alpha \rangle \right) \quad (16.35)$$

Выберем систему координат, в которой ось Z направлена вдоль волнового вектора, и скалярные произведения имеют вид

$$\vec{k}\vec{v} = kv \cos \theta, \quad \frac{3}{p_F^2} p_\alpha \langle \chi p_\alpha \rangle = 3 \cos \theta \langle \chi \cos \theta \rangle$$

Формальное решение уравнения (16.35) имеет вид

$$\chi = [\langle \chi \rangle (1 - i\tau kv \cos \theta U_0 g_F) + 3 \cos \theta \langle \chi \cos \theta \rangle] D$$

где

$$D = (1 - i\omega\tau + i\tau kv_F \cos \theta)^{-1} \quad (16.36)$$

Чтобы составить дисперсионное уравнение, следует вычислить соответствующие средние

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle &= \langle \chi \rangle (\langle D \rangle - iq \langle D \cos \theta \rangle) + 3 \langle \chi \cos \theta \rangle \langle D \cos \theta \rangle \\ \langle \chi \cos \theta \rangle &= \langle \chi \rangle (\langle D \cos \theta \rangle - iq \langle D \cos^2 \theta \rangle) + \langle \chi \cos \theta \rangle 3 \langle D \cos^2 \theta \rangle \end{aligned}$$

где $q = \tau U_0 g_F kv_F$. Перегруппируем члены этих уравнений

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle (1 - \langle D \rangle + iq \langle D \cos \theta \rangle) &= 3 \langle \chi \cos \theta \rangle \langle D \cos \theta \rangle \\ \langle \chi \cos \theta \rangle (1 - 3 \langle D \cos^2 \theta \rangle) &= \langle \chi \rangle (\langle D \cos \theta \rangle - iq \langle D \cos^2 \theta \rangle) \end{aligned}$$

Вычисляя определитель этой системы, или просто перемножая левые и правые части, находим искомое дисперсионное уравнение

$$(1 - \langle D \rangle + iq \langle D \cos \theta \rangle) \left(\frac{1}{3} - \langle D \cos^2 \theta \rangle \right) = \langle D \cos \theta \rangle (\langle D \cos \theta \rangle - iq \langle D \cos^2 \theta \rangle) \quad (16.37)$$

Входящие сюда интегралы равны

$$\begin{aligned} \langle D \rangle &= \frac{1}{2} \int \frac{d \cos \theta}{1 - i\omega\tau + i\tau kv_F \cos \theta} = \frac{1}{2i\tau kv_F} \ln \frac{1 - i\omega\tau + i\tau kv_F}{1 - i\omega\tau - i\tau kv_F} \\ \langle D \cos \theta \rangle &= \frac{1}{2} \int \frac{\cos \theta d \cos \theta}{1 - i\omega\tau + i\tau kv_F \cos \theta} = \frac{1}{i\tau kv_F} [1 - (1 - i\omega\tau) \langle D \rangle] \\ \langle D \cos^2 \theta \rangle &= -\frac{(1 - i\omega\tau)}{(i\tau kv_F)} \langle D \cos \theta \rangle \end{aligned}$$

Если время свободного пробега достаточно мало, то, $q = \tau U_0 g_F kv_F \ll 1$,

$$\begin{aligned} \langle D \rangle &= \frac{1}{1 - i\omega\tau} + \frac{1}{3} \frac{(i\tau kv_F)^2}{(1 - i\omega\tau)^3} + \frac{1}{5} \frac{(i\tau kv_F)^4}{(1 - i\omega\tau)^5} \\ \langle D \cos \theta \rangle &= -\frac{1}{3} \frac{(i\tau kv_F)}{(1 - i\omega\tau)^2} - \frac{1}{5} \frac{(i\tau kv_F)^3}{(1 - i\omega\tau)^4} \\ \langle D \cos^2 \theta \rangle &= \frac{1}{3} \frac{1}{(1 - i\omega\tau)} + \frac{1}{5} \frac{(i\tau kv_F)^2}{(1 - i\omega\tau)^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[i\omega\tau + (i\omega\tau)^2 + \frac{1}{3} (i\tau kv_F)^2 + iq\frac{1}{3} (i\tau kv_F) \right] \left[i\omega\tau + (i\omega\tau)^2 + \frac{3}{5} (i\tau kv_F)^2 \right] \\
& = \left[\frac{1}{3} \frac{(i\tau kv_F)^2}{(1 - i\omega\tau)^2} \right] \left[\frac{1}{(1 - i\omega\tau)^2} + \frac{U_0 g_F}{(1 - i\omega\tau)} \right] \\
& \omega^2 = \frac{1}{3} (kv_F)^2 \left(1 + U_0 g_F - \frac{4i\tau\omega}{5} - \frac{iq}{\sqrt{3}} \right)
\end{aligned}$$

Это - гидродинамический звук с затуханием.

В пределе большого времени свободного пробега имеем

$$\begin{aligned}
\langle D \rangle &= \frac{1}{2} \int \frac{d \cos \theta}{1 - i\omega\tau + i\tau kv_F \cos \theta} = \frac{1}{2i\tau kv_F} \ln \frac{1 - i\omega\tau + i\tau kv_F}{1 - i\omega\tau - i\tau kv_F} \\
\langle D \cos \theta \rangle &= \frac{1}{2} \int \frac{\cos \theta d \cos \theta}{1 - i\omega\tau + i\tau kv_F \cos \theta} = \frac{1}{i\tau kv_F} [1 - (1 - i\omega\tau) \langle D \rangle] \\
\langle D \cos^2 \theta \rangle &= -\frac{(1 - i\omega\tau)}{(i\tau kv_F)} \langle D \cos \theta \rangle
\end{aligned}$$

Выше мы получили (16.29) $\omega = skv_F$, $s \simeq 1$.

$$\begin{aligned}
\langle D \rangle &= -\frac{1}{2i\tau kv_F} \ln \frac{s + 1 - 1/i\tau kv_F}{s - 1 - 1/i\tau kv_F} \\
&\quad - \frac{1}{2i\tau kv_F} \ln \frac{(s + 1)(1 - 1/i\tau kv_F(s + 1))}{(s - 1)(1 - 1/i\tau kv_F(s - 1))}, \\
|D| &\ll 1
\end{aligned}$$

В линейном приближении по $1/\omega\tau$ правая часть уравнения (16.37) мала по сравнению с единицей слева, и, приравняв левую часть нулю, мы приходим к дисперсионному уравнению для нуль-звука (16.28) с поправкой

$$1 - \langle D \rangle + iq \langle D \cos \theta \rangle = 0$$

$$\frac{s}{2} \ln \frac{s + 1}{s - 1} (1 + 1/i\tau kv_F (s - 1)) = \left(\frac{1}{U_0 g_F} + 1 \right) \left[1 - \frac{i}{\omega\tau} \left(\frac{1}{U_0 g_F} + 1 \right) \right]$$

$$s = 1 + z$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \ln \frac{2}{z} (1 + 1/(i\tau kv_F z)) &= \frac{1}{U_0 g_F} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \frac{1}{U_0 g_F} \right) \\
z &= 2e^{-2/U_0 g_F} (1 - i/(\omega\tau z)) e^{\frac{i}{\omega\tau} \frac{1}{(U_0 g_F)^2}}
\end{aligned}$$

Есть устойчивость, поскольку

$$\frac{1}{z} \gg \frac{1}{(U_0 g_F)^2}$$

Существенно, что при уменьшении $\omega\tau$ затухание очень быстро растет

$$\gamma \sim \frac{1}{\omega\tau} e^{2/U_{0gF}}$$

конец 29.12.2001

22.12.2001

ЛЕКЦИЯ Уравнения Блоха и электронный парамагнитный резонанс.

В середине прошлого века студенты, проходящие практику в Курчатовском институте часто видели на научных семинарах маленького человека с жиденькими волосиками и мелкими чертами лица. Самым любопытным объясняли, что это великий экспериментатор - Завойский, который в 1944г. открыл замечательный эффект - электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Научная элита почему-то его недолюбливала, и он только через двадцать лет стал академиком, а Нобелевскую премию ему не присудили только потому, что никто из Советского союза не счел необходимым подать соответствующую заявку в Нобелевский комитет (сам комитет кандидатов на премию не выдвигает). Эффект ЭПР является одним из самых мощных инструментов исследования строения твердого тела.

1.ЭПР и другие кинетические явления в разреженных спиновых системах описываются уравнениями Блоха.

Рассмотрим немагнитное твердое тело с малой концентрацией парамагнитных примесей. Парамагнитная примесь - это атом с ненулевым магнитным моментом, который имеется у атома с ненулевым полным моментом электронных оболочек. Для простоты рассмотрим случай, когда полный момент атома есть электронный спин $S = 1/2$. Оператор магнитного момента такого атома описывается матрицами Паули

$$\hat{\mu}^\alpha = \mu_B \hat{\sigma}^\alpha$$

где μ_B - магнетон Бора. В магнитном поле, направленном по оси Z , при нулевой температуре магнитные моменты всех примесей направлены по магнитному полю. И намагниченность тела - магнитный момент единицы объема - равен $M^z = N_{im}\mu_B$, где N_{im} - плотность парамагнитных примесей. Но при отличной от нуля температуре из-за тепловых флуктуаций часть магнитных моментов направлена против поля и

$$M^z = N_{im}\mu_B(f_{++} - f_{--}),$$

где f_{++} - вероятность направления момента по полю, а f_{--} - вероятность направления момента против поля. Одновременно, вообще говоря, становятся отличными от нуля и поперечные компоненты намагниченности. Чтобы такую ситуацию описать, следует обобщить понятие распределения вероятностей (f_{++}, f_{--}) , введя двухрядную эрмитову матрицу плотности

$$\hat{f} = \begin{pmatrix} f_{++} & f_{+-} \\ f_{-+} & f_{--} \end{pmatrix}, \quad Sp\hat{f} = f_{++} + f_{--} = 1, \quad f_{-+}^* = f_{+-} \quad (17.1)$$

используя которую поперечные компоненты намагниченности записываются в форме

$$M^x = N_{im}\mu_B Sp(\hat{f}\hat{\sigma}^x) = N_{im}\mu_B (f_{+-} + f_{-+}) = 2N_{im}\mu_B Re f_{+-} \quad (17.2)$$

$$M^y = N_{im}\mu_B Sp(\hat{f}\hat{\sigma}^y) = N_{im}\mu_B (if_{+-} - if_{-+}) = -2N_{im}\mu_B Im f_{+-} \quad (17.3)$$

При описании статистических свойств системы магнитных примесей можно пренебречь их взаимодействием. Тогда, как в идеальном газе, каждый спин представляет из себя квазизамкнутую подсистему, и матрица плотности этой подсистемы удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial f}{\partial t} + i[H, f] = 0 \quad (17.4)$$

Термодинамически равновесная матрица плотности коммутирует с гамильтонианом и имеет вид распределения Гиббса

$$\hat{f}^{(0)} = \frac{\exp(-\beta\hat{H})}{Sp \exp(-\beta\hat{H})}$$

В частности, если система находится в однородном магнитном поле, направленном по оси Z , то

$$\hat{H} = -\mu_B B_0 \hat{\sigma}^z, \quad f_{++}^{(0)} = \frac{\exp(\beta\mu_B B_0)}{\exp(\beta\mu_B B_0) + \exp(-\beta\mu_B B_0)} = \frac{1}{\exp(-2\beta\mu_B B_0) + 1} \quad (17.5)$$

Это - распределение Ферми с нулевым химическим потенциалом.

Для описания кинетики системы магнитных моментов следует учесть необратимое взаимодействие спинов с колебаниями решетки, так называемую спин-решеточную релаксацию. По аналогии с описанием кинетики электронов, это взаимодействие вводится в правую часть уравнения (17.4), которое принимает вид уравнения Больцмана

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + i[H, \hat{f}] = St\hat{f} \quad (17.6)$$

Явный вид интеграла столкновений будет выведен на следующей лекции, а здесь ограничимся общепринятым тау-приближением с двумя временами релаксации для продольной и поперечных компонент матрицы плотности

$$\frac{\partial f_{++}}{\partial t} + i(H_{+-}f_{-+} - f_{+-}H_{-+}) = -\frac{1}{\tau_1} (f_{++} - f_{++}^{(0)}) \quad (17.7)$$

$$\frac{\partial f_{+-}}{\partial t} + i(H_{++} - H_{--})f_{+-} + iH_{+-}(f_{--} - f_{++}) = -\frac{1}{\tau_2} f_{+-} \quad (17.8)$$

В силу нормировки и эрмитовости матрицы плотности уравнения для f_{--} и f_{-+} самостоятельной роли не играют. Эти уравнения называются уравнениями Блоха.

В качестве важнейшего применения уравнений Блоха рассмотрим задачу об электронном парамагнитном резонансе (ЭПР). Пусть большое постоянное магнитное поле направлено по оси Z , а слабое переменное поле - по оси X ($B_1 \ll B_0$):

$$H = -\mu_B B_0 \sigma^z - \mu_B B_1 \sigma^x \cos \omega t,$$

В этой задаче уравнения (17.7), (17.8) имеют вид

$$\frac{\partial f_{++}}{\partial t} - (\omega_1 \cos \omega t) \operatorname{Im} f_{+-} = -\frac{1}{\tau_1} (f_{++} - f_{++}^{(0)}) \quad (17.9)$$

$$\frac{\partial f_{+-}}{\partial t} - i\omega_0 f_{+-} + i \left(\frac{1}{2} \omega_1 \cos \omega t \right) \delta f = -\frac{1}{\tau_2} f_{+-} \quad (17.10)$$

где $\omega_{0,1} = 2\mu_B B_{0,1}$, $\delta f = (f_{++} - f_{--})$. Предполагается, что частота прецессии спина в постоянном магнитном поле достаточно велика

$$\omega_0 \gg \frac{1}{\tau_1}, \frac{1}{\tau_2} \quad (17.11)$$

При $B_1 = 0$ уравнение (17.9) дает релаксацию к равновесию за время τ_1 , а (17.10) описывают прецессию с частотой ω_0 , которая затухает за время τ_2 .

При $B_1 \neq 0$ уравнения (17.9), (17.10) суть однородная система уравнений с осциллирующими коэффициентами. В классической механике подобные уравнения возникают при исследовании явления, которое называется параметрическим резонансом.

Рассмотрим важный случай малого переменного поля

$$B_1 \ll B_0 \quad (17.12)$$

Как мы увидим ниже, в этом случае параметрический резонанс имеет место, когда частота переменного магнитного поля ω близка к частоте прецессии ω_0 . При условии (17.12) числа заполнения f_{++} , f_{--} , как это следует из (17.9), меняются на масштабе τ_1 , а поперечная компонента f_{+-} , согласно (17.10), заметно меняется за время $1/\omega_0$. Поэтому в уравнении (17.10) можно игнорировать зависимость функции δf от времени, и искать решение в виде

$$f_{+-} = a e^{i\omega t} + b e^{-i\omega t} \quad (17.13)$$

Подставим (17.13) в (17.10)

$$\left(\frac{1}{\tau_2} - i\omega_0 + i\omega \right) a e^{i\omega t} + \left(\frac{1}{\tau_2} - i\omega_0 - i\omega \right) b e^{-i\omega t} + i\omega_1 \delta f (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 0$$

и приравняем нулю суммарные коэффициенты при $e^{i\omega t}$ и $e^{-i\omega t}$:

$$a = -\frac{\omega_1 \delta f}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}}, \quad b = \frac{\omega_1 \delta f}{\omega + \omega_0 + i\frac{1}{\tau_2}}$$

При условии (17.11) один из этих коэффициентов велик, когда $\omega \simeq \pm\omega_0$. Для определенности будем считать, что $\omega \simeq \omega_0$, и будем пренебрегать коэффициентом b :

$$f_{+-} = -\frac{\omega_1 \delta f}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}} e^{i\omega t} \quad (17.14)$$

Это решение подставим в (17.9)

$$\frac{\partial f_{++}}{\partial t} + \omega_1^2 \delta f \cos \omega t \operatorname{Im} \left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}} \right] = -\frac{1}{\tau_1} (f_{++} - f_{++}^{(0)}) \quad (17.15)$$

Из вида этого уравнения следует, что при временах, больших по сравнению с τ_1 , устанавливается почти стационарное заполнение верхнего и нижнего уровней с небольшими осцилляциями, амплитуда которых пропорциональна B_1^2 . Стационарное заполнение легко найти, усреднив уравнение (17.15)

по периоду осцилляций. С учетом того, что

$$\left\langle \frac{\partial f_{++}}{\partial t} \right\rangle = 0, \quad \langle e^{i\omega t} \cos \omega t \rangle = \frac{1}{2}$$

получаем

$$\frac{1}{2} \omega_1^2 \delta f \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}} \right] = -\frac{1}{\tau_1} (f_{++} - f_{++}^{(0)}) \quad (17.16)$$

Поскольку $f_{++} = \frac{1}{2}(1 + \delta f)$, $f_{++} - f_{++}^{(0)} = \frac{1}{2}(\delta f - \delta f^{(0)})$, то

$$\delta f - \delta f^{(0)} = -\tau_1 \omega_1^2 \delta f \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}} \right] = -\frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2} \delta f$$

и разность заполнения уровней имеет резонансную зависимость от частоты переменного поля

$$\delta f = \delta f^{(0)} \frac{1}{1 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}} \quad (17.17)$$

В центре резонанса эффект максимален и имеет зависимость от амплитуды переменного поля вида

$$\max \delta f = \delta f^{(0)} \frac{1}{1 + \tau_1 \tau_2 \omega_1^2}$$

С увеличением B_1^2 наступает насыщение и заселенности уровней становятся равными друг другу:

$$\delta f \rightarrow 0,$$

Экспериментально ЭПР характеризуется видом зависимости от ω интенсивности поглощения энергии переменного магнитного поля. Вычислим интенсивность поглощения магнитной энергии как среднее по периоду осцилляций значение производной от энергии магнитного поля. Согласно электродинамике сплошных сред имеем

$$Q = \frac{1}{4\pi} \left\langle H \frac{\partial B}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \left\langle (B - 4\pi M) \frac{\partial B}{\partial t} \right\rangle = - \left\langle M_x \frac{\partial B_x}{\partial t} \right\rangle$$

Подставим сюда (17.2), (17.14)

$$\begin{aligned} Q &= \omega B_1 2\mu_B N_{im} \langle \text{Re} f_{+-} \sin \omega t \rangle = -\omega \omega_1 N_{im} \text{Re} \left[\frac{\omega_1 \delta f}{\omega - \omega_0 - i \frac{1}{\tau_2}} \right] \langle e^{i\omega t} \sin \omega t \rangle \\ &= \frac{1}{2} \omega \omega_1^2 N_{im} \delta f \frac{\frac{1}{\tau_2}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2} \end{aligned}$$

Теперь остается подставить (17.17)

$$Q = \frac{1}{2\tau_2} N_{im} \delta f^{(0)} \frac{\omega \omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \omega_1^2}$$

Итак, поглощение энергии переменного магнитного поля имеет вид узкого резонанса, высота и ширина которого растет с ростом B_1^2 . Насыщение в центре резонанса наступает, когда

$$\omega_1 \gg 1/\sqrt{\tau_1 \tau_2}$$

конец 24.12.01

24.05.02 Теорема Голдстоуна и спиновые волны

Некоторые вещества в основном состоянии обладают так называемым дальним порядком. Этот порядок характеризуется параметром порядка $M_\alpha(\vec{r})$ - n -компонентной физической величиной, коррелятор которой $\langle M_\alpha(\vec{r}), M_\alpha(\vec{r}') \rangle$ остается конечным при неограниченном увеличении расстояния $|\vec{r} - \vec{r}'|$. Например, ферромагнетик характеризуется трехмерным вектором намагниченности \vec{M} , который имеет одинаковую величину и направление во всех точках ферромагнитного тела. У сегнетоэлектриков параметром порядка является вектор электрической поляризации, у сверхпроводников - щель электронного спектра, в основном состоянии неидеального бозе газа роль параметра порядка играет волновая функция когерентного состояния. Мы, для конкретности, будем говорить об изотропном ферромагнетике, для которого $n = 3$. Существенно, что энергия ферромагнетика в отсутствии магнитного поля не зависит от направления намагниченности. Это свойство называется вырождением основного состояния. Направление вектора намагниченности характеризуется двумя углами (полярным и азимутальным).

Это означает, что степень вырождения $\nu = 2$. Слабовозбужденные состояния ферромагнетика описываются колебаниями намагниченности со спектром $\varepsilon(\vec{q})$. Каждому волновому вектору \vec{q} отвечают три возможных поляризации - три моды - спиновых волн.

Теорема Голдстоуна утверждает, что в веществе, которое характеризуется n -компонентным параметром порядка и имеет степень вырождения ν , по крайней мере ν безщелевых мод колебаний. Значит в ферромагнетике есть по крайней мере две безщелевых моды спиновых волн.

Будем описывать слабовозбужденные состояния функционалом свободной энергии Ландау:

$$F = \int d^3r \left[U(M) + \frac{1}{2}g \sum_j (\nabla M_j)^2 \right] \quad (18.1)$$

Плотность энергии $U(M)$ изотропного ферромагнетика зависит только от M^2 и должна принимать минимальное значение при величине спонтанной намагниченности M_0 . В качестве примера примем

$$U(M) = \frac{1}{2}b(M^2 - M_0^2)^2$$

Последний член в (18.1) простейшим образом описывает тот факт, что переход от однородного состояния к неоднородному приводит к увеличению энергии тела.

Запишем свободную энергию (18.1) в квадратичном приближении по амплитуде отклонения параметра M от равновесного значения

$$\psi = M - M_0:$$

$$F = \int d^3r \left[U(M_0) + 2b(\vec{M}_0 \vec{\psi})^2 + \frac{1}{2}g \sum_j (\nabla \psi_j)^2 \right]. \quad (18.2)$$

Подставим сюда разложение возбуждения по плоским волнам $\psi = \sum_q \psi_q \exp(i\vec{q}\vec{r})$ и проинтегрируем по объему тела V :

$$\delta F = V \sum_q \left[2b \left| (\vec{M}_0 \vec{\psi}(q)) \right|^2 + \frac{1}{2}gq^2 \sum_j |\psi_j(q)|^2 \right]. \quad (18.3)$$

Рассмотрим продольные возбуждения, для которых $(\vec{M}_0 \vec{\psi}(q)) = M_0 \psi(q)$. В этом случае

$$\delta F = V \sum_q \left[2bM_0 + \frac{1}{2}gq^2 \right] |\psi(q)|^2. \quad (18.4)$$

Величина $|\psi(q)|^2$ есть интенсивность возбуждений с волновым вектором q . Поэтому функция

$$\varepsilon_{\parallel} = \left[2bM_0 + \frac{1}{2}gq^2 \right], \quad (18.5)$$

характеризует вклад этих возбуждений в энергию тела. В пределе длинных волн ($q \rightarrow 0$) эта энергия не исчезает. Такая зависимость энергии возбуждений от волнового вектора называется спектром со щелью.

Для двух поляризаций поперечных возбуждений, перпендикулярных к вектору спонтанной поляризации $(\vec{M}_0 \vec{\psi}(q)) = 0$, имеем

$$\delta F = V \sum_{q,j=1,2} \frac{1}{2} g q^2 |\psi(q)|^2. \quad (18.6)$$

Спектр энергии поперечных возбуждений

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{1}{2} g q^2 \quad (18.7)$$

является безщелевым. Таким образом, ферромагнетик имеет одну моду спиновых волн со щелью и две безщелевых моды.

Теперь сформулируем теорему Голдстоуна в общем виде. Пусть имеется многокомпонентное действительное поле $\varphi_j(t, \vec{r})$, $j = 1 \div n$, свободная энергия которого имеет вид

$$F = \int d^3r \left[U(\varphi) + \frac{1}{2} g \sum_j (\nabla \varphi_j)^2 \right], \quad g \geq 0. \quad (18.8)$$

Предполагается, что система обладает некоторой симметрией, т.е. существует хотя бы одно бесконечно малое (непрерывное) преобразование поля, которое не меняет величину потенциальной энергии

$$U(\varphi + \delta\varphi^s) = U(\varphi), \quad s = 1 \div \nu \quad (18.9)$$

$$\delta\varphi_i^s = i\varepsilon I_{ij}^s \varphi_j, \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (18.10)$$

Число ν независимых преобразований (эрмитовых матриц) I_{ik}^s , не меняющих энергию, характеризует **размерность** симметрии потенциальной энергии - размерность вырождения. Пусть поле $\eta_j(t, \vec{r})$ есть одно из основных состояний системы, которое обладает минимальной энергией:

$$U(\eta) = \min U(\eta) \quad (18.11)$$

Основное состояние системы задано неоднозначно. Имеется множество полей с той же энергией, связанных преобразованиями (18.9):

$$\delta\eta_i^s = i\varepsilon I_{ij}^s \eta_j \quad (18.12)$$

Множество этих полей называется ν -кратно вырожденным вакуумом..

Рассмотрим слабое возбуждение основного состояния, представленное в форме разложения по плоским волнам

$$\varphi_i = \eta_i + \psi_i, \quad \psi_i = \sum_q \psi_i(q) \exp(iqr) \quad (18.13)$$

Подставим это разложение в функционал (18.8) и ограничимся квадратичным приближением по возбуждениям

$$\delta F = \int d^3r \left[\frac{1}{2} U_{ij} \psi_i \psi_j + \frac{1}{2} g (\nabla \psi_j)^2 \right] \quad (18.14)$$

$$= V \sum_q \left[\frac{1}{2} U_{ij} \psi_i^*(q) \psi_j(q) + \frac{1}{2} g q^2 \psi_j^*(q) \psi_j(q) \right] \quad (18.15)$$

Матрица

$$U_{ij} = \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \right]_{\psi=\eta} \quad (18.16)$$

есть квадратная $n \times n$ - рядная матрица, которая обладает n собственными векторами

$$U_{ij} e_j^a = \lambda^a e_i^a, \quad (18.17)$$

$$e_i^a e_i^{a'} = \delta^{aa'}, \quad a = 1 \div n \quad (18.18)$$

Разложим поля $\psi_j(q)$ по этим векторам

$$\psi_j(q) = \sum_a \psi^a(q) e_j^a \quad (18.19)$$

и получим

$$\delta F = V \sum_{qa} \left[\frac{1}{2} \lambda^a + \frac{1}{2} g q^2 \right] |\psi^a(q)|^2 \quad (18.20)$$

В результате свободная энергия распалась на независимые члены. Коэффициенты

$$\varepsilon^a(q) = \frac{1}{2} \lambda^a + \frac{1}{2} g q^2 \quad (18.21)$$

имеют смысл энергии одной из n мод возбуждений с заданным волновым вектором \vec{q} . Энергия этих возбуждений при $\vec{q} \rightarrow 0$ должна быть неотрицательной.

$$\lambda^a \geq 0 \quad (18.22)$$

Докажем, что некоторые из мод имеют безщелевой спектр, т.е. $\lambda^a = 0$.

Уравнение симметрии (18.9)

$$U(\varphi + \delta\varphi^s) = U(\varphi), \quad (18.23)$$

можно переписать в форме:

$$\frac{\partial U(\varphi)}{\partial \varphi_j} \delta \varphi_j^s = 0$$

Дифференцируя это соотношение по φ_i , находим

$$\frac{\partial U(\varphi)}{\partial \varphi_i \partial \varphi_j} \delta \varphi_j^s + \frac{\partial U(\varphi)}{\partial \varphi_j} \frac{\delta \varphi_j^s}{\partial \varphi_i} = 0 \quad (18.24)$$

В основном состоянии имеем (18.16) и $\left[\frac{\partial U(\varphi)}{\partial \varphi_j} \right]_{\varphi=\eta} = 0$. Отсюда следует, что для основного состояния уравнение (18.24) содержит только первый член

$$U_{ij} \delta \eta_j^s = 0 \quad (18.25)$$

Подставим сюда (18.12) и сократим на $i\varepsilon$:

$$U_{ij} I_{ij}^s \eta_j = 0 \quad (18.26)$$

Из этого выражения следует, что существуют ν векторов, равных

$$e_i^s = \text{const} * I_{ij}^s \eta_j, \quad s = 1 \div \nu.$$

которые, согласно определению (18.17), являются собственными векторами матрицы U_{ij} с нулевыми собственными значениями.

Таким образом, по крайней мере ν из n линейно независимых возбуждений вида $\psi_j(q) = \psi^s(q) e_j^s$ имеют безцелевой спектр

$$\varepsilon^s(q) = \frac{1}{2} g q^2, \quad s = 1 \div \nu. \quad (18.27)$$

Теорема Голдстоуна доказана.

28-01-2002 KINETIC THEORY OF GASES

Лекция: кинетическая теория газов.

В настоящем курсе мы основное внимание уделяем изучению свойств твердого тела и сверхтекучего бозе-газа, для которых наиболее существенна квантовомеханическая природа материи.

Для сравнения кратко рассмотрим кинетическую теорию классического газа. Для простоты ограничимся случаем одноатомного газа.

Основным понятием классической теории газов является одночастичная функция распределения $f = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Эта функция определяет число атомов в момент времени внутри физически бесконечно малого элемента фазового пространства. Она отличается от числа заполнения состояния $n(\vec{r}, \vec{p}, t)$ только нормировкой

$$dN = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p dV = n(\vec{r}, \vec{p}, t) \frac{d^3p dV}{(2\pi\hbar)^3}$$

Через интегралы от f по импульсному пространству выражаются все основные физические величины, характеризующие макроскопическое состояние газа. В частности, плотность числа частиц, средняя скорость и средняя энергия атома равны

$$n(\vec{r}, t) = m \int d^3p f \quad (19.1)$$

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{n} \int d^3p f \frac{\vec{p}}{m} \quad (19.2)$$

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \frac{1}{n} \int d^3p f E, \quad E = \frac{p^2}{2m} \quad (19.3)$$

Кинетика газов описывается уравнением Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (v \nabla) f = -I_{st} \quad (19.4)$$

Левая часть этого уравнения описывает сохранение функции распределения при прямолинейном движении. Правая часть задает изменение в единицу времени в единице объема числа частиц с импульсом \vec{p} благодаря столкновениям. Пусть вероятность того, что два атома в выделенном единичном объеме в единицу времени благодаря столкновению из состояний pp_1 переходят в состояния $p'p'_1$ равна $W(pp_1 \rightarrow p'p'_1)$. Тогда, умножая эту вероятность на произведение числа атомов в состояниях pp_1 и интегрируя по трем импульсам из четырех, участвующих в столкновении, мы находим полное число атомов, уходящих из состояния p .

$$I_{in} = \int d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 f(p) f(p_1) W(pp_1 \rightarrow p'p'_1)$$

Обратный процесс столкновения из $p'p'_1$ в pp_1 после соответствующего интегрирования дает полное число атомов, приходящих в состояние p .

$$I_{out} = \int d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \leftarrow p'p'_1) f(p') f(p'_1)$$

Таким образом, полное изменение функции распределения благодаря столкновениям равно разности двух интегралов.

$$I_{st} = I_{in} - I_{out}$$

В классической и квантовой механике доказывается принцип детального равновесия, согласно которому вероятности прямых и обратных переходов равны. Поэтому правую часть уравнения Больцмана можно записать в форме

$$-I_{st} = - \int d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) [f(p)f(p_1) - f(p')f(p'_1)]$$

При столкновениях сохраняются число частиц, суммарный импульс и суммарная энергия. Это означает, что вероятность столкновения $W(pp_1 \rightarrow p'p'_1)$ отлична от нуля, только если

$$\varphi(p) + \varphi(p_1) = \varphi(p') + \varphi(p'_1)$$

где $\varphi(p) = 1, \vec{p}$, или $E(p) = \frac{p^2}{2m}$.

Отсюда сразу следует СВОЙСТВО 1. Локально равновесное распределение Максвелла-Больцмана

$$f^{(0)}(p, r, t) = C(r, t) \exp\left(-\frac{E(p)}{T(r, t)}\right), \quad E(p) = \frac{p^2}{2m}$$

обращает I_{st} в нуль. Действительно, подстановка этого распределения в интеграл столкновений дает

$$I_{st}^{(0)} = \int d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) C^2(r, t) \left[e^{-\frac{E(p)}{T(r, t)}} e^{-\frac{E(p_1)}{T(r, t)}} - e^{-\frac{E(p')}{T(r, t)}} e^{-\frac{E(p'_1)}{T(r, t)}} \right] = 0$$

так как $E(p) + E(p_1) = E(p') + E(p'_1)$.

Имеют место следующие интегральные свойства правой части уравнения Больцмана. Рассмотрим интеграл

$$\int d^3p (I_{st} \varphi(p)) = \int d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) [f(p)f(p_1) - f(p')f(p'_1)] \varphi(p)$$

Произведя под знаком интеграла замену переменных $p \longleftrightarrow p_1$, получаем

$$\int d^3p (I_{st} \varphi(p)) = \int d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) [f(p)f(p_1) - f(p')f(p'_1)] \varphi(p_1)$$

Отсюда, беря полусумму этих интегралов, находим

$$\int d^3p (I_{st} \varphi(p)) = \frac{1}{2} \int d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) [f(p)f(p_1) - f(p')f(p'_1)] [\varphi(p) + \varphi(p_1)]$$

Замена переменных меняет последний множитель на $[\varphi(p') + \varphi(p'_1)]$. Снова беря полусумму, приходим к соотношению

$$\int d^3p (I_{st} \varphi(p)) = \frac{1}{4} \int d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) [f(p)f(p_1) - f(p')f(p'_1)] [\varphi(p) + \varphi(p_1) - \varphi(p') - \varphi(p'_1)]$$

Выбирая в качестве функции $\varphi(p)$ один из интегралов движения 1, \vec{p} или $E(p)$, доказываем СВОЙСТВО 2:

$$\begin{aligned} \int d^3p I_{st} &= 0 \\ \int d^3p I_{st} \vec{p} &= 0 \\ \int d^3p I_{st} E(p) &= 0 \end{aligned}$$

Теперь примем $\varphi = \ln f$:

$$\int d^3p (I_{st} \ln f) = \frac{1}{4} \int d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) [f(p)f(p_1) - f(p')f(p'_1)] \cdot [\ln f(p) + \ln f(p_1) - \ln f(p') + \ln f(p'_1)]$$

Преобразуем эту формулу к виду

$$\int d^3p (I_{st} \ln f) = \frac{1}{4} \int d^3p d^3p_1 d^3p' d^3p'_1 W(pp_1 \rightarrow p'p'_1) f(p')f(p'_1) \left[\frac{f(p)f(p_1)}{f(p')f(p'_1)} - 1 \right] \cdot \ln \frac{f(p)f(p_1)}{f(p')f(p'_1)}$$

Обозначая $x = \frac{f(p)f(p_1)}{f(p')f(p'_1)}$ и учитывая, что функция $y = (x - 1) \ln x$ неотрицательна, находим СВОЙСТВО 3

$$\int d^3p (I_{st} \ln f) \geq 0$$

Полная энтропия неравновесного газа равна

$$S = - \int dV d^3p f \ln \frac{f}{e}$$

Найдем скорость ее изменения

$$\frac{\partial}{\partial t} S = - \int dV d^3p \frac{\partial f}{\partial t} \ln f = \int dV d^3p [(v \nabla) f + I_{st}] \ln f$$

Интеграл от первого члена по всему объему равен нулю, поскольку на стенках газа нет:

$$\int dx \ln f \frac{\partial f}{\partial x} = \int dx \frac{\partial}{\partial x} [f \ln f - f] = 0$$

А второй член, как только что доказано, неотрицателен. Отсюда следует Н-теорема Больцмана

$$\frac{\partial}{\partial t} S \geq 0$$

Раньше Н-теорему Больцмана рассматривали как доказательство закона возрастания энтропии. Боголюбов показал, что свойство №3 имеет более ограниченный смысл доказательства непротиворечивости выбора интеграла столкновений в форме Больцмана.

Применение к уравнению Больцмана Свойства 2 приводит к уравнениям гидродинамики.

Умножая (19.4) на любой интеграл движения и интегрируя по импульсам, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3p (\varphi f) + \nabla_\beta \int d^3p (\varphi v_\beta f) = 0 \quad (19.5)$$

Полагая $\varphi = m$, приходим к уравнению непрерывности, выражающему закон сохранения массы газа

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_\beta j_\beta = 0, \quad \rho = mn, \quad j_\beta = \int d^3p m v_\beta f = u_\beta \rho$$

Полагая $\varphi = m v_\alpha$, получаем уравнение Эйлера-Навье-Стокса - уравнение сохранения импульса

$$\frac{\partial}{\partial t} j_\alpha + \nabla_\beta \Pi_{\alpha\beta} = 0, \quad \Pi_{\alpha\beta} = \int d^3p m v_\alpha v_\beta f$$

Из тензора натяжений для локально равновесного распределения движущегося газа $\Pi_{\alpha\beta}$ выделим тензор потока среднего импульса - $u_\alpha u_\beta \rho$:

$$\begin{aligned} \Pi_{\alpha\beta} &= \frac{1}{m} \int d^3p p_\alpha p_\beta C \exp \left[-\frac{(p - mu)^2}{2mT} \right] = \frac{1}{m} \int d^3p (p + mu)_\alpha (p + mu)_\beta C \exp \left[-\frac{p^2}{2mT} \right] \\ &= u_\alpha u_\beta \rho + \frac{1}{m} \int d^3p p p_\alpha p_\beta C \exp \left[-\frac{p^2}{2mT} \right] \end{aligned}$$

Интеграл от произведения импульсов в системе покоя сводится к плотности энергии

$$\frac{1}{m} \int d^3p p p_\alpha p_\beta C \exp \left[-\frac{p^2}{2mT} \right] = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \int d^3p \frac{p^2}{m^2} f = \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \int d^3p \frac{p^2}{2m} f = \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \varepsilon n$$

Поскольку в локально-равновесном состоянии газа $\varepsilon = \frac{3}{2}T$, то $\frac{2}{3}\varepsilon n = P$, где P есть давление. Итак

$$\Pi_{\alpha\beta} = u_\alpha u_\beta \rho + P \delta_{\alpha\beta}$$

Учет слабого отклонения от локального равновесия приводит к тензору вязкости

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\sigma \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\beta} \right)$$

Наконец, полагая в (19.5) $\varphi = E(p) = \frac{p^2}{2m}$, приходим к уравнению сохранения энергии

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{E} + \nabla_\beta Q_\beta = 0, \quad \tilde{E} = \int d^3p E f, \quad Q_\beta = \int d^3p E v_\beta f$$

В системе покоя производную от плотности энергии можно выразить через производную от температуры, а поток энергии (который в системе покоя называется "поток тепла") - через градиент температуры.

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{E} = C_V \frac{\partial T}{\partial t}, \quad Q_\beta = -\kappa \nabla_\beta T,$$

где κ - коэффициент теплопроводности. В результате получим уравнение теплопроводности

$$C_V \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T$$

Таким образом, с микроскопической точки зрения уравнения гидродинамики являются интегральным выражением кинетического уравнения Больцмана. Но уравнения гидродинамики образуют замкнутую систему только при условии локального равновесия. Т.е. уравнения гидродинамики можно использовать для описания движения газа или жидкости, характерное время которого велико по сравнению со временем установления локального равновесия и на масштабах, больших по сравнению с длиной

свободного пробега. Кинетическое уравнение имеет гораздо большую область применимости. Требуется лишь выполнение условия малого изменения функции распределения за время парного соударения и малого изменения на масштабе радиуса взаимодействия атомов (молекул).

конец 22.03.2002

Лекция. Кинетика горячей лазмы. Затухание Ландау.

Коротко приведем результаты теории кинетики разреженной горячей плазмы. Она описывается бесстолкновительным уравнением Больцмана, которое называется уравнением Власова.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \nabla f + \frac{eE}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v} = 0 \quad (20.1)$$

Главная особенность этого уравнения - учет взаимодействия электрона с остальными электронами плазмы и ионами в так называемом самосогласованном приближении, в котором электрическая сила, действующая на электрон создается электрическим полем. Величина этого поля задается квазистатическими уравнениями Максвелла

$$\nabla E = 4\pi[e(n - n^{(0)}) + \rho_{ext}], \nabla \times E = 0$$

Здесь en , $-en^{(0)}$ и ρ_{ext} - плотности заряда электронов, ионов и внешнего источника. Разлагая все величины по плоским волнам, имеем

$$(-i\omega + ikv_z) \tilde{f}(\omega) = -\frac{e\tilde{E}}{m} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}, \quad (20.2)$$

$$ik\tilde{E} = 4\pi e\tilde{n} + 4\pi\tilde{\rho}_{ext} \quad (20.3)$$

Чтобы аккуратно учесть начальное условие, по времени выполнено преобразование Лапласа

$$\tilde{f}(\omega) = \int_0^\infty dt f(t) e^{i\omega t}, \frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow -i\omega \tilde{f}(\omega) - f_{t=0}, \text{Im}\omega > 0$$

Из уравнения Власова получаем $\tilde{f}(\omega)$. Интегрируя по скоростям, находим плотность электронов

$$\tilde{n} = i \frac{e\tilde{E}}{m} \int d^3v \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \frac{1}{(-\omega + kv_z)} \quad (20.4)$$

Эту плотность подставляем в уравнение Максвелла (20.3)

$$ik \left[1 - \frac{4\pi e^2}{mk} \int d^3v \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \frac{1}{(-\omega + kv_z)} \right] \tilde{E} = 4\pi \tilde{\rho}_{ext} \quad (20.5)$$

Макроскопическое уравнение Максвелла в импульсном представлении имеет вид

$$ik\varepsilon \tilde{E} = 4\pi \tilde{\rho}_{ext} \quad (20.6)$$

Сравнивая это уравнение с (20.5), получаем вид диэлектрической проницаемости плазмы, впервые найденный Власовым

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{mk} \int d^3v \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} \frac{1}{(-\omega + kv_z)} \quad (20.7)$$

Ландау обратил внимание на то, что согласно теории преобразования Лапласа функция $\varepsilon(\omega)$ есть аналитическая функция в верхней полуплоскости комплексной частоты ω . Поэтому при вычислении интеграла (20.7) частоту следует заменить на $\omega + i\delta$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{1}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{\partial \varphi}{\partial v_z} \frac{1}{(v_z - c - i\delta)}, \quad (20.8)$$

где

$$c = \frac{\omega}{k}, \quad \varphi = \frac{4\pi e^2}{m} \int d^2v_{\perp} f^{(0)}$$

В интеграле (20.8) воспользуемся известной формулой ТФКП

$$\frac{1}{z - c - i\delta} = P \frac{1}{z - c} + i\pi \delta(z - c)$$

и получим выражения для действительной и мнимой частей проницаемости

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{1}{k^2} P \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{1}{(z - c)}, \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{2\pi}{k^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{z=c} \quad (20.9)$$

В случае термодинамического равновесия, когда $f^{(0)} \sim \exp(-mv^2/2T)$, $\varphi = \frac{4\pi e^2 n}{m} \sqrt{\frac{2\pi T}{m}} \exp(-mv_z^2/2T)$ в пределе длинных волн ($c \rightarrow \infty$) имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= 1 + \frac{1}{k^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{\partial \varphi}{\partial z} \left(1 + \frac{z}{c} + \frac{z^2}{c^2} + \dots \right) = 1 - \frac{4\pi e^2 n}{m} \frac{1}{\omega^2} \left(1 + \frac{5k^2}{\omega^2} \right) \\ \varepsilon''(\omega) &\sim -e^{-\omega^2/2u^2 k^2}, \quad u^2 = T/m. \end{aligned}$$

Из (20.6)

$$ik\tilde{E} = 4\pi\tilde{\rho}_{ext}/\varepsilon(\omega) \quad (20.10)$$

следует, что сколь угодно слабый внешний заряд $\tilde{\rho}_{ext}$ создает бесконечно большое электрическое поле, если колебания заряда находятся в резонансе с плазмой

$$\varepsilon(\omega) = 0$$

Это - собственные колебания плазмы. Из явного вида проницаемости находим

$$\omega = \Omega \left(1 + \frac{5k^2}{2\Omega^2} - i\varepsilon'' \right)$$

Таким образом, в пределе длинных волн плазменная частота равна $\Omega = \frac{4\pi e^2 n}{m}$, и имеет место слабое затухание (затухание Ландау)

$$E \sim \exp \left(-i\Omega \left(1 + \frac{5k^2}{2\Omega^2} - i\varepsilon'' \right) t \right)$$

Если в неподвижную плазму впрыснуть плазменный пучок со скоростью $v_z = a$, то распределение плазмы относительно проекции скорости по z имеет двугорбый вид

$$\varphi = Fe^{-v_z^2/2u^2} + Ge^{-(v_z-a)^2/2w^2}$$

Мнимая часть проницаемости при $\omega \sim ak$ меняет знак. Это приводит к неустойчивости, которая называется пучковой неустойчивостью.

$$\left[\frac{\partial \varphi(v_z)}{\partial v_z} \right]_{v_z=c} = -\frac{c}{u^2} Fe^{-c^2/2u^2} - \frac{c-a}{w^2} Ge^{-(c-a)^2/2w^2}, \quad c = \frac{\omega}{k} \quad (20.11)$$

$$\omega \rightarrow 0, \varepsilon'' \sim \frac{a}{w^2} Ge^{-a^2/2w^2} > 0 \quad (20.12)$$

У горячей плазмы имеется ряд других неустойчивостей, которые затрудняют реализацию идеи термоядерного реактора.

exiton 24/12/2001

ЛЕКЦИЯ Экситоны Френкеля как коллективные возбуждения молекулярных кристаллов.

Яков Френкель, известный ленинградский физик-теоретик первой половины двадцатого века, был полной противоположностью Льву Ландау, который его недолюбливал. В противоположность последнему Френкель мало обращал внимания на обоснованность физических гипотез и предпочитал формулировать свои теории на простых наглядных моделях. В частности, теория Френкеля роста зародышей при фазовых переходах первого рода опиралась на наглядную модель случайного блуждания в пространстве размеров зародышей. Эту теорию мы уже обсуждали на одной из предыдущих лекций.

Экситоны малого радиуса (экситоны Френкеля) - это слабозатухающие возбуждения молекул в молекулярных кристаллах. Пусть диэлектрический молекулярный кристалл облучается светом. Если энергия ω фотона - кванта электромагнитного возбуждения - близка к энергии ε возбуждения электрона в молекуле, то этот фотон может поглотиться и возбудить один из электронов молекулы с основного состояния на возбужденное состояние. Разность энергий $\omega - \varepsilon$ передается "термостату" тепловых фононов.

Газ таких возбуждений в кристалле описывается гамильтонианом

$$\hat{H}_0 = \sum_R \varepsilon \hat{b}_R^+ \hat{b}_R, \quad (21.1)$$

где \hat{b}_R есть оператор исчезновения возбуждения, а $\hat{b}_R^+ \hat{b}_R$ - оператор числа возбуждений в узле R . Он равен единице на молекулах, которые возбуждены, и равен нулю на невозбужденных молекулах. Возбужденное состояние молекулы можно рассматривать как совокупность электрона на незаполненной оболочке и дырки (отсутствие одного электрона) на заполненной оболочке. Другими словами, экситон - это нейтральная пара ферми-частиц, и, следовательно, экситон есть бозе-частица.

Коллективные состояния двух соседних молекул, одна из которых возбуждена, а другая находится в основном состоянии, вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |0_1, 1_2\rangle &= \varepsilon |0_1, 1_2\rangle \\ \hat{H}_0 |1_1, 0_2\rangle &= \varepsilon |1_1, 0_2\rangle \end{aligned}$$

Как известно из квантовой механики, сколь угодно слабое взаимодействие приводит к качественной перестройке вырожденной системы. Собственными состояниями двух узлов становятся суперпозиции

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1_1, 0_2\rangle \pm |1_1, 0_2\rangle)$$

Взаимодействие, создающее такие гибридизированные состояния, в представлении вторичного квантования записывается в виде

$$U \hat{b}_1^+ \hat{b}_2 + U \hat{b}_2^+ \hat{b}_1 \quad (21.2)$$

В первом члене возбуждение исчезает на узле 2 и рождается на узле 1, а второй член переносит возбуждение с узла 1 на узел 2.

Таким образом, гамильтониан коллективных возбуждений в кристалле с учетом резонансного взаимодействия (21.2) имеет вид

$$\hat{H}_0 = \sum_R \varepsilon \hat{b}_R^+ \hat{b}_R + U \sum_{\langle R_1 R_2 \rangle} \hat{b}_{R_1}^+ \hat{b}_{R_2}. \quad (21.3)$$

Во второй сумме суммирование идет по ближайшим соседям ($\vec{R}_1 - \vec{R}_2 = \vec{g}, |\vec{g}| = a$). Это - однородная квадратичная форма. Она диагоналізується переходом к импульсному представлению

$$\hat{b}_R = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_p \hat{b}_p e^{ipR} \quad (21.4)$$

,где N_0 - число узлов в кристалле. Подставляя это разложение по плоским волнам в (21.3), получаем

$$\hat{H}_0 = \sum_p \varepsilon \hat{b}_p^+ \hat{b}_p + \frac{U}{N_0} \sum_{p_1 p_2} \hat{b}_{p_1}^+ \hat{b}_{p_2} \sum_{R_2 g} e^{i(-p_1(R_2+g)+p_2 R_2)} = \sum_p \varepsilon_p \hat{b}_p^+ \hat{b}_p \quad (21.5)$$

Здесь после суммирования по R_2 возникает равенство $p_1 = p_2$, и коэффициент ε_p равен

$$\varepsilon_p = \varepsilon + U \sum_g e^{-ipg} \quad (21.6)$$

Для простой кубической решетки сумма по 6 соседям дает

$$\sum_g e^{-ipg} = 4(\cos ap_x + \cos ap_y + \cos ap_z)$$

Итак, гамильтониан (21.5) описывает газ экситонов. Они свободно движутся по кристаллу, и их спектр энергии имеет вид (21.6), по форме совпадающий со спектром электронов в узких зонах. Но следует помнить, что экситон есть бозе-частица.

17 03 2000n9nucl 07.11.01

Лекция. Кинетика роста зародышей

1. Термодинамика зародыша.

Как показывает теория Ван-дер-Ваальса при фазовых переходах первого рода вещество может находиться в метастабильном состоянии, которое эволюционирует в стабильное состояние путем образования

Исследуем кинетику роста зародышей стабильной фазы в метастабильной (пересыщенной) среде. В качестве примера, будем рассматривать капли в переохлажденном паре и пузырьки в перегретой жидкости. В этих случаях зародыши имеют сферическую форму. Подобным образом можно описывать переходы жидкость - твердое тело и другие фазовые переходы первого рода. Мы будем считать, что отклонение от термодинамического равновесия мало. В этих условиях, как мы увидим ниже, основную роль играют большие зародыши, содержащие большое число молекул. Такие зародыши растут достаточно медленно, и можно считать, что процесс их роста происходит при фиксированных значениях температуры и давления метастабильной среды. На этой лекции индексом "н" отмечаются величины, описывающие состояние зародыша. Физические величины без индекса относятся к среде.

Рассмотрим систему, состоящую из одного зародыша и метастабильной среды при постоянных T и p .

На поверхности зародыша происходит обмен молекулами со средой, причем суммарное число молекул в зародыше и среде сохраняется ($N_n + N = const$). В ходе приближения к термодинамическому равновесию должен уменьшаться термодинамический потенциал Гиббса $\Phi_{tot} = \Phi_n(N_n) + \Phi(N)$. Отсюда

$$\frac{\partial \Phi_{tot}}{\partial t} = \frac{\partial \Phi_n}{\partial N_n} \dot{N}_n + \frac{\partial \Phi}{\partial N} \dot{N} = (\mu_n - \mu) \dot{N}_n < 0 \quad (22.1)$$

Последнее неравенство показывает, что процесс происходит в сторону более стабильной фазы с меньшим химическим потенциалом. В частности, зародыш растет ($\dot{N}_n > 0$), когда $\mu_n < \mu$.

Итак, для определения направления процесса необходимо сравнивать химические потенциалы зародыша и среды. В состоянии термодинамического равновесия

$$\mu_n(p_s) = \mu(p_s) \quad (22.2)$$

Пусть давление среды $p = p_s + \delta p$, близко к давлению насыщенных паров p_s ($|\delta p| \ll p_{sat}$). Отношение $\Delta = |\delta p| / p_{sat}$ называется степенью пересыщения. В нестабильном состоянии с помощью термодинамического тождества $d\mu = \frac{1}{n} dp$ (n - плотность числа молекул), находим

$$\delta\mu = \mu_n(p_s + \delta p) - \mu(p_s + \delta p) = \left(\frac{1}{n_n} - \frac{1}{n} \right) \delta p = \frac{n - n_n}{nn_n} \delta p < 0$$

Подчеркнем, что при $\delta p > 0$ ($\delta p < 0$) нестабильна фаза с меньшей (бóльшей) плотностью. Для фаз пар - жидкость ($n_g \ll n_L$), если $\delta p = p - p_{sat} > 0$, то пар конденсируется в капли, если $\delta p < 0$, то в жидкости образуются пузырьки.

Зародыш, находящийся в механическом равновесии со средой, согласно закону Лапласа имеет давление $p_n = p + \frac{2\sigma}{R}$. Вычислим разность

$$\delta\mu(R) = \mu_n \left(p + \frac{2\sigma}{R} \right) - \mu(p) \quad (22.3)$$

$$= \mu_n \left(p_s + \delta p + \frac{2\sigma}{R} \right) - \mu(p_s + \delta p) \quad (22.4)$$

Будем считать, что зародыш достаточно велик и давление поверхностного натяжения $\frac{2\sigma}{R}$ мало. Тогда, с учетом (22.2)

$$\delta\mu(R) = \left(\frac{1}{n_n} - \frac{1}{n} \right) \delta p + \frac{2\sigma}{Rn_n}, \quad (22.5)$$

Проинтегрируем это равенство по числу молекул в зародыше от нуля до $M = \frac{4}{3}\pi R^3 n_n$:

$$\Phi(R) = \int dM + \frac{2\sigma}{n_n} \int \frac{dM}{R} \quad (22.6)$$

$$= \delta\mu \frac{4}{3}\pi R^3 n_n + 4\pi R^2 \sigma \quad (22.7)$$

Выражение (22.7) называется энергией зародыша и является суммой объемной энергии и энергии поверхностного натяжения $4\pi R^2\sigma$. Хотя правильнее его называть термодинамическим потенциалом Гиббса, поскольку оно получено при постоянных T и p . При малых R в (22.7) главную роль играет энергия поверхностного натяжения, и энергия зародыша растет. При больших R основную роль играет объемный член. Нас интересует случай, когда среда метастабильна, и $\delta\mu < 0$. Поэтому энергия больших зародышей быстро падает. Это указывает на неограниченный рост зародыша стабильной фазы. Существенно, что при некотором промежуточном значении размера зародыша разность химических потенциалов (22.5) обращается в нуль, а энергия зародыша (22.7) максимальна. В этой точке

$$\frac{2\sigma}{R_c} = \frac{(n_n - n)\delta p}{n} \quad (22.8)$$

Соответствующий размер, равный

$$R_c = \frac{2\sigma n}{(n_n - n)\delta p}, \quad (22.9)$$

называется критическим размером.

Очевидно, что критический размер есть точка неустойчивого равновесия. Действительно, из формулы (22.5), переписанной в следует, что химический потенциал бóльших зародышей ($R_c < R$) меньше потенциала среды, они преимущественно поглощают молекулы и растут. А маленькие зародыши ($R < R_c$) из-за большого давления поверхностного натяжения имеют бóльший химический потенциал, они преимущественно испаряют молекулы и уменьшаются.

Прежде всего убедимся, что зародыш в метастабильной фазе не может быть стабильным образованием.

2. Уравнение Фоккера-Планка в пространстве размеров зародышей.

Кинетику роста зародышей будем описывать по аналогии с кинетической теорией газов, как эволюцию числа зародышей (функции распределения) $f(M, t)$ с числом $M = \frac{4}{3}\pi R^3/n_n$ молекул в зародыше. В пространстве размеров (на числовой оси $M = 1 \div \infty$) поток $J(M)$ с переходом $M \rightarrow M+1$ приводит к уменьшению числа зародышей заданного размера, а поток $J(M-1)$ с переходом $M-1 \rightarrow M$ увеличивает число $f(M, t)$:

$$\frac{\partial f(M)}{\partial t} = -J(M) + J(M-1). \quad (22.10)$$

Пусть с вероятностью в единицу времени $P(M)$ зародыш размера M поглощает молекулу из среды ($M \rightarrow M+1$), а зародыш $M+1$ с вероятностью $Q(M)$ молекулу испускает ($M+1 \rightarrow$). Полное число событий в единицу времени получается умножением на соответствующее число зародышей

$$J(M) = P(M)f(M) - Q(M)f(M+1). \quad (22.11)$$

Будем считать, что все величины являются плавными функциями числа M , и можно провести разложение

$$J(M-1) = J(M) - \frac{\partial J}{\partial M}, \quad f(M+1) = f(M) + \frac{\partial f}{\partial M} \quad (22.12)$$

Это превращает разностные уравнения (22.10), (22.11) в дифференциальные

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial M} = 0, \quad J = \dot{M}f - Q \frac{\partial f}{\partial M}. \quad (22.13)$$

Получили уравнение Фоккера-Планка - уравнение непрерывности в пространстве числа M . Величина

$$\dot{M} \equiv (P - Q) \quad (22.14)$$

имеет смысл скорости роста зародыша, а Q - коэффициента диффузии в этом пространстве. Следует определить вид этих коэффициентов.

3. Зародыши в чистом (однокомпонентном) веществе.

Величины P и Q пропорциональны поверхности зародыша и равны

$$P = 4\pi R^2 j(p), \quad Q = 4\pi R^2 j_n \left(p + \frac{2\sigma}{R} \right), \quad (22.15)$$

Коэффициенты имеют смысл удельных потоков молекул к зародышу $j(p)$ и из зародыша $j_n \left(p + \frac{2\sigma}{R} \right)$.

Когда равновесная межфазная граница есть плоскость и давление равно давлению насыщенных паров p_s , эти потоки равны друг другу:

$$j_n(p_s) = j(p_s). \quad (22.16)$$

Аналогичным образом, потоки от и к зародышу равны для зародыша критического размера (22.9)

$$j_n \left(p_s + \delta p + \frac{2\sigma}{R_c} \right) = j(p_s + \delta p). \quad (22.17)$$

При малом отклонении от фазового равновесия разложение обеих частей этого равенства дает

$$\frac{\partial j_n}{\partial p} \left(\delta p + \frac{2\sigma}{R_c} \right) = \frac{\partial j}{\partial p} \delta p \quad (22.18)$$

Отсюда, имея ввиду (22.8), находим полезное соотношение

$$n_n \frac{\partial j_n}{\partial p} = n \frac{\partial j}{\partial p} \quad (22.19)$$

Чтобы найти удобное выражение для скорости роста зародыша, подставим (22.15) в (22.14) и разложим потоки около p_s . С учетом (22.16) получаем

$$\dot{M} = P - Q = 4\pi R^2 \left[j(p) - j_n \left(p + \frac{2\sigma}{R} \right) \right] \quad (22.20)$$

$$= 4\pi R^2 \left[j(p_s) + \frac{\partial j}{\partial p} \delta p - j_n(p_s) - \frac{\partial j_n}{\partial p} \left(\delta p + \frac{2\sigma}{R} \right) \right] \quad (22.21)$$

$$= 4\pi R^2 \left[\frac{\partial j}{\partial p} \delta p - \frac{\partial j_n}{\partial p} \left(\delta p + \frac{2\sigma}{R} \right) \right] \quad (22.22)$$

Используем теперь (22.18):

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \left[\frac{\partial j_n}{\partial p} \left(\delta p + \frac{2\sigma}{R_c} \right) - \frac{\partial j_n}{\partial p} \left(\delta p + \frac{2\sigma}{R} \right) \right] \quad (22.23)$$

$$= 4\pi R^2 \frac{\partial j_n}{\partial p} \left(\frac{2\sigma}{R_c} - \frac{2\sigma}{R} \right) \quad (22.24)$$

Итак, для чистой среды мы нашли выражения для коэффициентов уравнения Фоккера-Планка, выраженные через поток $j_n(p_s)$ частиц из стабильной фазы в метастабильную фазу при давлении насыщенных паров.

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{\partial j_n}{\partial p} \frac{2\sigma}{R_c} \left(1 - \frac{R_c}{R} \right), \quad Q \simeq 4\pi R^2 j_n(p_s) = 4\pi R^2 j(p_s) \quad (22.25)$$

Соотношения (22.16), (22.19) позволяют выразить эти коэффициенты через обратный поток $j(p_s)$

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{n}{n_n} \frac{\partial j}{\partial p} \frac{2\sigma}{R_c} \left(1 - \frac{R_c}{R} \right), \quad Q \simeq 4\pi R^2 j(p_s) \quad (22.26)$$

Рассмотрим кинетику роста капель в переохлажденном паре. Пар - почти идеальный газ, о котором мы все знаем. В этом случае удобно воспользоваться формулами (22.26):

$$n = \frac{p}{T}, \quad j = c_g \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial j}{\partial p} = \frac{c_g}{T}, \quad \frac{2\sigma}{R_c} = \frac{n_n}{n} \delta p \gg \delta p. \quad (22.27)$$

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{c_g}{T} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R} \right). \quad (22.28)$$

Здесь $c_g \simeq \sqrt{T/m}$ - тепловая скорость молекул пара, умноженная на коэффициент прилипания к жидкости.

Для описания кинетики роста пузырьков в перегретой жидкости удобнее использовать (22.25)

$$n_n = \frac{p}{T}, \quad j_n = c_g \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial j_n}{\partial p} = \frac{c_g}{T}, \quad \frac{2\sigma}{R_c} = |\delta p|, \quad (22.29)$$

$$\dot{M} = 4\pi R^2 \frac{c_g}{T} |\delta p| \left(1 - \frac{R_c}{R}\right) \quad (22.30)$$

В обоих случаях имеем

$$Q \simeq 4\pi R^2 c_g n_g \quad (22.31)$$

Итак, большие капли и пузырьки при одинаковой степени пересыщения $\Delta = |\delta p|/p$ растут с одинаковой скоростью, но при одинаковой Δ критический размер капли много меньше критического размера пузырька.

4. Зародыши в растворе

По иному происходит зародышеобразование в пересыщенном слабом растворе. Рассмотрим случаи, когда зародыши на сто процентов состоят из растворимого вещества. Примеры: 1) капля воды во влажном воздухе, 2) газовый пузырек в шампанском, 3) пора - комплекс вакансий - в твердом теле, облученном нейтронами. В этой ситуации роль метастабильной среды играет растворимое вещество, парциальное давление и плотность которого (на больших расстояниях от зародышей) больше, чем его парциальное давление и плотность соответствующих значений в насыщенном растворе:

$$p = p_s + \delta p, \quad n = n_s + \frac{\partial n}{\partial p} \delta p, \quad \delta p > 0 \quad (22.32)$$

При давлении p_s вещество сорта "n" находится в равновесии со своим слабым раствором при наличии плоской границы между ними

$$\mu_n(p_s) = \mu(p_s) \quad (22.33)$$

В отличие от случая свободного газа, в котором давление и плотность не зависят от координат, движение молекул растворимого вещества описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = D \Delta n(r, t), \quad (22.34)$$

Величина D есть коэффициент пространственной диффузии растворимого вещества в слабом растворе. Поток молекул растворимого вещества существует только при наличии градиента плотности

$$j(r) = -D \nabla n(r) \quad (22.35)$$

Скорость роста зародыша выражается через плотность потока $j(R)$ на поверхности зародыша

$$\dot{M} = -4\pi R^2 j(R), \quad (22.36)$$

Как и в случае чистого вещества, при слабой степени пересыщения ($\Delta = |\delta p|/p \ll 1$), основную роль играют большие зародыши, которые в слабом растворе при малой концентрации растворимого вещества изменяют свой размер достаточно медленно. Так что в окрестности каждого зародыша образуется квазистационарное облако молекул растворимого вещества, для которого

$$\Delta n(r) = 0 \quad (22.37)$$

Это уравнение следует решить с граничным условием на бесконечности (22.32) и граничным условием на поверхности зародыша $n(R)$, которое учитывает тот факт, что в приповерхностном слое быстро устанавливается фазовое равновесие между веществом зародыша и растворенным веществом:

$$p_n = p(R) + \frac{2\sigma}{R}, \quad \mu_n(p_n) = \mu(p(R)), \quad (22.38)$$

где p_n - давление в зародыше, $p(R)$ - парциальное давление растворенного вещества в растворе на поверхности зародыша. Вычислим отклонение этого давления от равновесного давления $\delta p(R) = p(R) - p_s$ и $n(R)$

$$\mu_n(p_s + \delta p(R) + \frac{2\sigma}{R}) = \mu(p_s + \delta p(R)), \quad (22.39)$$

$$\frac{1}{n_n}(\delta p(R) + \frac{2\sigma}{R}) = \frac{1}{n}\delta p_R, \quad (22.40)$$

$$\delta p(R) = \frac{2\sigma n}{R(n_n - n)}. \quad (22.41)$$

$$n(R) = n(p_s + \delta p(R)) = n(p_s) + \delta p(R) \frac{\partial n}{\partial p} \quad (22.42)$$

Формула (22.41) по виду совпадает с (22.8).

Таким образом, уравнение Лапласа (22.37) следует решить с граничными условиями (22.32) и (22.42)

Решение имеет вид

$$n(r) = n + \frac{R}{r}(n(R) - n), \quad j(R) = \frac{D}{R}(n(R) - n), \quad (22.43)$$

В результате скорость роста зародыша в растворе равна

$$\dot{M} = 4\pi R D n - n(R) = 4\pi R D \frac{\partial n}{\partial p} (\delta p - \delta p(R)) \quad (22.44)$$

$$= 4\pi R D \frac{\partial n}{\partial p} \left[\delta p - \frac{2\sigma n}{R(n_n - n)} \right] \quad (22.45)$$

Это выражение приводится к виду, аналогичному (22.27)

$$\dot{M} = 4\pi RD \frac{\partial n}{\partial p} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R} \right) \quad (22.46)$$

Как и должно быть, критический размер зародыша R_c , при котором скорость роста зародыша меняет знак имеет тот же вид (22.9), что и в чистом веществе

Коэффициент диффузии Q в пространстве размеров зародыша определяется локальными свойствами поверхности зародыша и для слабого раствора сохраняется выражение (22.31).

Для капли во влажном воздухе имеем $n_n \gg n = p/T$, $D = c_g \lambda$ (λ -длина свободного пробега молекулы растворенного вещества в растворе) и скорость роста зародыша в растворе отличается от (22.27) на фактор λ/R .

$$\dot{M} = 4\pi R \frac{c_g \lambda}{T} \delta p \left(1 - \frac{R_c}{R} \right), \quad \frac{2\sigma}{R_c} = \frac{T n_n}{n} \delta n. \quad (22.47)$$

Если для пузырьков в пересыщенном растворе попрежнему выполняется неравенство $n_n \gg n$, то формула (22.47) сохраняет свой вид. Но если плотность растворенного газа больше плотности газа в пузырьке ($n \gg n_n$), как это происходит из-за внезапного понижения давления при откупоривании бутылки шампанского, то квадратная скобка в (22.45) положительна при всех размерах пузырька, и нет критического размера, ниже которого пузырьки схлопываются. Именно поэтому кипение шампанского происходит быстро, а в для возникновения капель дождя требуется ионизация в грозовых тучах или пыль.

Главное отличие законов роста зародышей в чистом веществе (22.30) и растворе (22.47) - разные зависимости скорости роста от размера зародыша. Имея ввиду, что $R_c \sim \delta p^{-1}$, коэффициенты уравнения Фоккера-Планка (22.13) можно переписать в форме

$$\dot{M} = AR^x \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right), \quad Q = BR^2, \quad (22.48)$$

Здесь $x=1$ - для чистого вещества и $x=0$ - для раствора.

5. Задача Зельдовича

Рассмотрим стационарное решение уравнения Фоккера-Планка (22.13) при постоянном пересыщении (задача Зельдовича).

$$\frac{\partial}{\partial M} J(M) = 0, \quad (22.49)$$

$$J(M) = \left(\dot{M} f - Q \frac{\partial f}{\partial M} \right). \quad (22.50)$$

Чтобы избежать дробных степеней, вместо переменной M будем использовать R

$$M = \frac{4}{3}\pi R^3 n_n, \quad dM = R^2 dR$$

Формально равновесное распределение $f^{(0)}(M)$ с нулевым потоком удовлетворяет уравнению

$$\left(\dot{M} f^{(0)} - Q \frac{\partial f^{(0)}}{\partial M} \right) = 0$$

и имеет вид

$$f^{(0)}(M) = \text{const} \exp L, \quad (22.51)$$

$$L(M) = \int_0^M \frac{\dot{M} dM}{Q} = 4\pi n_n \frac{A}{B} \int_0^R R^x \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right) dR = 4\pi n_n \frac{A}{B} \left[\frac{R^{x+2}}{(x+2) R_c} - \frac{R^{x+1}}{x+1} \right] \quad (22.52)$$

Функция $f^{(0)}(M)$ имеет минимум при критическом размере зародыша

$$f^{(0)}(M_c) = \text{const} \exp L_c, \quad L_c = -\frac{4\pi n_n A}{(x+1)(x+2) B} R_c^{x+1} \quad (22.53)$$

и расходится при $M \rightarrow \infty$. Поэтому это решение при $R > R_c$ физического смысла не имеет. Но при $R \leq R_c$ эта функция распределения дает хорошую оценку для любого квазистационарного решения.

Распределение зародышей при больших временах лучше описывается другим стационарным решением уравнения (22.49), которое на бесконечности обращается в нуль и может быть нормировано. Это - распределение с постоянным потоком

$$\begin{aligned} \left(\dot{M} f - Q \frac{\partial f}{\partial M} \right) &= J_0, \quad f = \varphi f^{(0)}, \\ -Q f^{(0)} \frac{\partial \varphi}{\partial M} &= J_0 \end{aligned} \quad (22.54)$$

Фактически, предположение о постоянстве потока нарушается для достаточно больших размерах зародышей, которые еще не успели вырасти. Но если фронт распределения находится далеко от критического размера $R_f(t) \gg R_c$, то в области $R \sim R_c$ решение с постоянным потоком адекватно описывает процесс эволюции распределения.

Функция φ должна удовлетворять граничным условиям

$$\varphi(0) = 1, \quad \varphi(\infty) = 0.$$

Решение уравнения (22.54), удовлетворяющее второму условию, имеет вид

$$\varphi = J_0 \int_M^\infty \frac{dM}{Q f^{(0)}}$$

Из первого условия (22.15) находим величину потока

$$J_0^{-1} = \int_0^\infty \frac{dM}{Q f^{(0)}}$$

Этот интеграл можно оценить, используя метод перевала

$$J_0^{-1} = \frac{1}{Q(M_c) f^{(0)}(M_c)} \sqrt{\frac{2\pi}{L''}}$$

Таким образом, поток в пространстве зародышей пропорционален числу зародышей критического размера (22.53)

$$J_0 \sim \exp L_c, \quad L_c \sim -R_c^{x+1} \sim -1/\delta p^{x+1} \quad (22.55)$$

Интегрируя уравнение непрерывности (22.13) в пределах $M \div \infty$, находим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_M^\infty f dM \right) = J(M) \quad (22.56)$$

Таким образом, поток $J(M)$ равен образующемуся в единицу времени количеству зародышей с размерами от M до ∞ . При увеличении степени пересыщения δp поток (22.55) экспоненциально быстро растет, причем в чистом веществе ($x = 1$) эта зависимость более резкая.

6. Гетерогенные флуктуации.

В недосыщенном веществе функция (22.9) становится отрицательной и теряет смысл критического размера. При этом функция (??) монотонно убывает с ростом M и играет роль распределения гетерогенных флуктуаций, причем величину (22.52) можно, в соответствии с теорией термодинамических флуктуаций Эйнштейна, связать с энергией образования зародыша E_M :

$$f^{(0)}(M) \sim \exp \left(-\frac{E_M}{T} \right), \quad E_M = -TL(M) = 4\pi n_n T \frac{A}{B} \left[\frac{R^{x+2}}{(x+2)|R_c|} + \frac{R^{x+1}}{x+1} \right] \quad (22.57)$$

В чистой среде ($x = 1$) эта энергия равна сумме объемной энергии, обусловленной разностью химических потенциалов, и энергии поверхностного натяжения (22.7).

$$E_M = M\delta\mu + 4\pi R^2\sigma \quad (22.58)$$

Однако в случае раствора ($x = 1$) первый член в (22.57) пропорционален R^2 , а второй линейен по R . Такой результат связан с неприменимостью термодинамической теории флуктуаций к распределению зародышей в растворе. Термодинамика рассматривает только такие флуктуации, которые образованы равновесными подсистемами, неравновесными относительно друг-друга. В растворе каждый зародыш окружен областью с диффузионным потоком растворенных частиц. Поэтому следует либо отказаться от применения формулы Эйнштейна к данному случаю, либо утверждать, что энергия зародыша в растворе растет медленнее его объема.

7. Теория коалесценции Лифшица-Слезова.

В кинетике распада пересыщенного раствора с образованием зародышей из растворенного вещества важную роль играет закон сохранения количества молекул растворенного вещества

$$N = N_1 + \sum_{M=2}^{\infty} M f_M. \quad (22.59)$$

Выразим полное число молекул и число молекул в растворе через пересыщение

$$N = N_s(1 + \Delta_0), \quad N_1 = N_s(1 + \Delta(t)).$$

Закон сохранения вещества записывается в форме

$$N_s(1 + \Delta_0) = N_s(1 + \Delta(t)) + \sum_{M=2}^{\infty} M f_M(t). \quad (22.60)$$

В процессе фазового перехода молекул из раствора в зародыши принимают участие только часть молекул $N_s \Delta_0$, превышающая равновесное число N_s . Это число слева и справа в уравнении (22.60) можно опустить и в дальнейшем говорить только о молекулах, ответственных за пересыщение.

$$N_s \Delta_0 = N_s \Delta(t) + \sum_{M=2}^{\infty} M f_M(t). \quad (22.61)$$

На первом этапе общее число молекул в зародышах мало, и пересыщение практически постоянно

$$\Delta(t) \simeq \Delta_0$$

Развитие процесса на этом этапе описывается теорией Зельдовича. На втором этапе, при достаточно больших временах заметная доля молекул конденсируется в зародышах, сумма в (22.61) принимает тот же порядок, что и Δ_0 . Как следствие пересыщение $\Delta(t)$ падает. Наконец, на третьем этапе, при очень больших временах почти все молекулы, ответственные за пересыщение, переходят в стабильную фазу, в зародыши. Степень

пересыщения $\Delta(t)$ становится очень малой, и приближенно закон сохранения принимает вид

$$N_s \Delta_0 \simeq \sum_{M=2}^{\infty} M f_M(t). \quad (22.62)$$

Из этого выражения следует, что общее число молекул в зародышах сохраняется, и происходит только их перераспределение: закритические зародыши растут за счет испарения зародышей докритического размера. Такой процесс называется коалесценцией.

Сложность описания эволюции распределения зародышей в условиях переменного пересыщения, заключается в том, что растущий закритический зародыш, начиная с некоторого момента может стать докритическим, если растущий критический. Чтобы описать кинетику зародышеобразования на втором и третьем этапах, удобно перейти к переменной

$$x = \frac{M}{M_c(t)}, \quad (22.63)$$

где

$$M_c(t) = \frac{4}{3} \pi R_c^3(t) n_n \sim \Delta^{-3}(t).$$

. Эта переменная замечательна тем, что при любой зависимости пересыщения от времени все зародыши, имеющие $x > 1$, растут, а все зародыши из интервала $(0, 1)$, растворяются. Изменение этой переменной во времени равно

$$\dot{x} = \frac{\dot{M}}{M_c} - \frac{M \dot{M}_c}{M_c^2}. \quad (22.64)$$

Подставим сюда скорость роста зародыша (22.48) в пересыщенном растворе

$$\dot{M} = A \left(\frac{R}{R_c} - 1 \right) \quad (22.65)$$

и перепишем правую часть (22.64) в новых обозначениях

$$\dot{x} = \frac{\dot{M}_c}{M_c} [\gamma(x^{1/3} - 1) - x], \quad (22.66)$$

где

$$\gamma = A/\dot{M}_c \sim \Delta^4 / |\dot{\Delta}|. \quad (22.67)$$

Функция

$$y = \gamma(x^{1/3} - 1) - x \quad (22.68)$$

при $x=0$ равна $-\gamma$, затем растет и принимает максимальное значение в точке

$$x_{\max} = (\gamma/3)^{3/2},$$

причем

$$y_{\max} = 2x_{\max} - 3x_{\max}^{2/3}.$$

Эта точка расположена на оси абсцисс, когда

$$x_{c\max} = 27/8, \gamma_c = 27/4. \quad (22.69)$$

При дальнейшем увеличении x функция $y(x)$ линейно падает.

Выражение (22.66) позволяет понять эволюцию системы зародышей на всех этапах. На первом этапе, когда зародышей мало, пересыщение меняется медленно и производная $\dot{M}_c \sim |\dot{\Delta}|/\Delta^4$ очень мала. Поэтому параметр (22.67) очень велик, и функция (22.68) дважды пересекает ось абсцисс в точках $x_1 = 1$ и $x_2 = \gamma^{3/2}$. Докритические зародыши, которые принадлежат интервалу $(0, x_1)$, имеют $\dot{x} < 0$ и быстро схлопываются. Закритические зародыши из интервала (x_1, x_2) имеют $\dot{x} > 0$ и двигаются к точке x_2 . Наконец, зародыши из интервала (x_2, ∞) снова имеют $\dot{x} < 0$ и двигаются в сторону уменьшения x к точке x_2 (Такое движение обусловлено тем, что очень большие зародыши растут медленнее, чем увеличивается критический размер). В результате зародыши постепенно скапливаются около точки x_2 . Полное число зародышей около точки x_2 при этом не меняется. Но в переменной M зародыши, принадлежащие точке x_2 , являются закритическими и растут. Это приводит к увеличению числа молекул в зародышах. Если параметр γ все время остается большим, и скопление зародышей около точки x_2 не рассасывается, то рано или поздно правая часть (22.62) станет больше левой, что невозможно. Это приводит к неизбежности наступления второго этапа, когда

$$\gamma < \gamma_c. \quad (22.70)$$

На этом этапе пересечения кривой (22.68) с осью абсцисс нет, и скорость (22.66) при всех $0 < x < \infty$ отрицательна. Это означает, что все зародыши на прямой x движутся влево и полное число зародышей уменьшается. Но при этом полное число молекул в зародышах (правая часть (22.62)) должно по-прежнему увеличиваться. Это совместимо с уменьшением числа зародышей, если последнее уменьшается очень медленно. Для этого скорость (22.66) в максимуме должна почти касаться оси абсцисс

$$\gamma \simeq \gamma_c. \quad (22.71)$$

При достаточно больших временах это приближенное равенство выполняется с очень большой точностью. Это - третий этап распада пересыщенного раствора (коалесценция), когда пересыщение очень мало, полное число молекул в зародышах практически постоянно, и рост закритических зародышей обеспечивается за счет испарения малых зародышей. и равенства (22.69)

Равенство (22.71) с учетом соотношения (22.67) дает

$$\dot{M}_c = \text{const}. \quad (22.72)$$

$$M_c = \text{const} * t \quad (22.73)$$

Итак, мы нашли, что на стадии коалесценции степень пересыщения убывает по универсальному закону

$$\Delta \simeq t^{-1/3}$$

Наконец из формулы (22.62), записанной в интегральной форме

$$\int dM M f_M = \text{const}$$

легко найти зависимость функции распределения от времени на стадии колесценции. Перейдем в интеграле к переменной x :

$$M_c^2 \int dx x f_M = \text{const}$$

$$t^2 \int dx x f_M = \text{const}$$

Отсюда сразу следует искомая зависимость

$$f_M = \frac{1}{t^2} \chi(x)$$

Для определения вида функции $\chi(x)$ следует решить уравнение Фоккера-Планка. Мы этого делать не будем. Но даже не зная вида этой функции, мы можем найти зависимость от времени полного числа зародышей

$$n_{tot} = \int dM f_M = M_c \int dx f_M \sim t \int dx \frac{1}{t^2} \chi(x) \sim \frac{1}{t}$$

13.11.01 the end

Эффект Мессбауэра

Эта лекция посвящена исследованию одного очень важного и красивого метода исследования свойств твердого тела - эффекта Мессбауэра, иначе называемого ядерным гамма-резонансом без отдачи ядра (ЯГР).

Рассмотрим два одинаковых ядра, одно из которых возбуждено и имеет энергию возбуждения E_0 , а другое находится в основном состоянии. Если положения ядер фиксированы, то гамма квант, излученный одним ядром, может быть поглощен другим ядром. Вследствие отдачи, испытываемой первым ядром при излучении, энергия гамма кванта уменьшается на величину отдачи R . Если естественная ширина ядерного уровня $\Gamma \ll R$, то второе ядро, находящееся в основном состоянии, не может поглотить испущенный γ -квант, имеющий энергию $E_0 - R$. Однако, если поглощающее ядро движется, то вследствие эффекта Доплера, частота γ -кванта изменяется и возможно поглощение, при условии, что соответствующее смещение линии превышает величину

отдачи R . Таким образом, вероятность поглощения должна повышаться с увеличением температуры. Мессбауэр обнаружил, что ядро, находящееся в твердом теле, может излучать γ -квант, практически естественной ширины, и доля этого излучения растет с понижением температуры. Фактически происходит излучение без отдачи, точнее отдачу испытывает кристалл как целое.

Пусть для неподвижного ядра энергия излученного γ кванта равна E_0 . После излучения энергия γ кванта E и скорость ядра v , имеющего массу M , удовлетворяют законам сохранения

$$E_0 = E + \frac{Mv^2}{2} \quad (23.1)$$

$$\frac{E}{c} - Mv = 0 \quad (23.2)$$

Из уравнения (23.2) имеем $v = \frac{E}{cM}$. Подставим это выражение в (23.1). Тогда

$$E_0 = E + \frac{E^2}{2Mc^2}. \quad (23.3)$$

Характерные параметры мессбауэровского ядра таковы: $Mc^2 \simeq 10^{10} \text{ев}$ и $E_0 \simeq 10^5 \text{ев}$. Таким образом, $\frac{E_0}{Mc^2} = 10^{-5} \ll 1$. Тогда из уравнения (23.3) имеем $E \simeq E_0$, а энергия отдачи (кинетическая энергия свободного ядра) $R = \frac{Mv^2}{2} \simeq \frac{E_0^2}{2c^2M} \simeq E_0 \frac{E_0}{2Mc^2} \approx 0.5 \text{ев}$. Некоторые переходы, имеющие практический интерес, имеют естественную ширину линии $\Gamma = 10^{-8} \div 10^{-5} \text{ев} \ll R$. Поэтому неподвижное ядро, аналогичное испускающему, не может поглотить излученный γ квант, так как поглощение возможно только в интервале энергий $E_0 \pm \Gamma$.

Если излучающее ядро движется, то из-за эффекта Доплера линия смещается на величину

$$\Delta\omega = \omega \frac{v}{c} \quad (23.4)$$

Поэтому если средняя тепловая скорость ядра равна \bar{v} , то уширение за счет эффекта Доплера равно (постоянная Планка $\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} \langle \Delta\omega \rangle &= \omega \frac{\bar{v}}{c} = \sqrt{\omega^2 \frac{\bar{v}^2}{c^2}} = \sqrt{\frac{E_0^2}{Mc^2} M \bar{v}^2} \sim \\ &\sim \sqrt{R \cdot M \bar{v}^2} \sim \sqrt{RT} \end{aligned}$$

Для поглощения γ кванта с энергией $E_0 - R$ линия поглощающего ядра должна быть уширена на величину $\Delta\omega \simeq R$.

Еще до Мессбауера было известно, что спектр γ квантов, излученных свободным ядром, состоял из уширенной линии, центрированной вблизи $E_0 - R$ и очень узкой несмещенной линии вблизи E_0 . Поэтому Мессбауэр предположил, что в твердом теле

по каким-то причинам поглощение и излучение в основном происходит на несмещенных линиях.

Осталось понять почему в кристалле может быть излучение без отдачи. Элементарные возбуждения в твердом теле являются фононами. Если они не возбуждаются то вся энергия отдачи передается макроскопическому объекту и таким образом равна нулю.

Пусть излучающее ядро имеет импульс p , а после отдачи переходит в состояние с импульсом $p - k$. Поэтому оператор, связывающий эти состояния, должен иметь вид $\exp[-iku]$, где u оператор смещения излучающего ядра. Квантово механический оператор, описывающий отдачу, не зависит от того находится ли ядро во внешнем поле (принадлежит кристаллу).

Пусть для простоты температура кристалла равна нулю. Тогда амплитуда перехода из основного состояния в основное (когда нет фононов) равна

$$\langle 0 | \exp[-iku] | 0 \rangle \quad (23.5)$$

В представлении вторичного квантования оператор смещения ядра в узле \bar{x}_0 имеет вид

$$\bar{u}(\bar{x}_0) = N^{-1/2} \sum_{\bar{q}j} \left(\frac{1}{2M\omega_{\bar{q}j}} \right)^{1/2} \bar{e}_{\bar{q}j} (a_{\bar{q}j} \exp(i\bar{q}\bar{x}_0) + h.c) \quad (23.6)$$

здесь $a_{\bar{q}j}$ — оператор уничтожения фонона с частотой $\omega_{\bar{q}j}$, импульсом \bar{q} и поляризацией j ; $\bar{e}_{\bar{q}j}$ — орт, определяющий поляризацию фонона, N — число элементарных ячеек.

Для простоты поместим излучающее ядро в начало координат ($x_0 = 0$). Тогда

$$\bar{u} = N^{-1/2} \sum_{\bar{q}j} \left(\frac{1}{2M\omega_{\bar{q}j}} \right)^{1/2} \bar{e}_{\bar{q}j} (a_{\bar{q}j} + a_{\bar{q}j}^+) = \sum_{\bar{q}j} \bar{Q}_{\bar{q}j} (a_{\bar{q}j} + a_{\bar{q}j}^+) \quad (23.7)$$

Вычислим амплитуду (23.5)

$$\langle 0 | \exp[-ik\bar{u}] | 0 \rangle = \prod_{\bar{q}j} \langle 0 | \exp[-ik\bar{Q}_{\bar{q}j} (a_{\bar{q}j} + a_{\bar{q}j}^+)] | 0 \rangle \quad (23.8)$$

Воспользуемся тождеством Вейля (оно будет доказано в конце лекции) для операторов рождения и уничтожения, подчиняющихся бозевским коммутационным соотношениям

$$e^{\alpha a_{\bar{q}j} + \beta a_{\bar{q}j}^+} = e^{\beta a_{\bar{q}j}^+} e^{\alpha a_{\bar{q}j}} e^{\alpha\beta/2} \quad (23.9)$$

Поскольку $e^{\alpha a_{\bar{q}j}} | 0 \rangle = 1$ и, соответственно, $\langle 0 | e^{\alpha a_{\bar{q}j}^+} = 1$, то искомая амплитуда равна

$$\prod_{\bar{q}j} e^{-(k\bar{Q}_{\bar{q}j})^2/2} = \prod_{\bar{q}} e^{-k^2 Q_{\bar{q}}^2/2} = e^{-k^2 \sum_{\bar{q}} Q_{\bar{q}}^2/2}$$

здесь $Q_{\bar{q}\parallel}$ — проекция вектора $\overline{Q_{\bar{q}j}}$ на направление вектора \bar{k} . Соответственно, вероятность равна

$$P_0 = e^{-k^2 \sum_{\bar{q}} Q_{\bar{q}\parallel}^2} \quad (23.10)$$

Вычислим средний квадрат смещения ядра

$$\langle 0 | \bar{u}^2 | 0 \rangle = \left\langle 0 \left| \sum_{\bar{q}j\bar{q}'j'} \overline{Q_{\bar{q}j}} (a_{\bar{q}j} + a_{\bar{q}j}^+) \overline{Q_{\bar{q}'j'}} (a_{\bar{q}'j'} + a_{\bar{q}'j'}^+) \right| 0 \right\rangle = \sum_{\bar{q}j} (\overline{Q_{\bar{q}j}})^2$$

Сделав естественное предположение, что амплитуда смещения $Q_{\bar{q}j}$ не зависит от вектора поляризации, получим $\bar{u}^2 = 3u_{\parallel}^2$. Поэтому искомый результат может быть записан в виде

$$P_0 = |\langle 0 | \exp[-ik_{\parallel}u] | 0 \rangle|^2 = e^{-k^2 \langle 0 | \bar{u}^2 | 0 \rangle / 3} \quad (23.11)$$

Этот результат может быть обобщен на случай ненулевых температур, когда вероятность испускания без отдачи дается выражением

$$P_0 = e^{-k^2 \langle \bar{u}^2 \rangle / 3}$$

где $\langle \bar{u}^2 \rangle = \langle S \rho \bar{u}^2 \rangle$, причем ρ — матрица плотности фононов. Приложение. Докажем тождество (23.9).

Пусть коммутатор $[A, B]$ есть с-число.¹ Введем оператор

$$S(\lambda) = e^{-\lambda A} e^{\lambda(A+B)} \quad (23.12)$$

и продифференцируем его по λ

$$\begin{aligned} \partial S(\lambda) / \partial \lambda &= -e^{-\lambda A} A e^{\lambda(A+B)} + e^{-\lambda A} (A+B) e^{\lambda(A+B)} = \\ &= e^{-\lambda A} B e^{\lambda(A+B)} = e^{-\lambda A} B e^{\lambda A} e^{-\lambda A} e^{\lambda(A+B)} = \\ &= e^{-\lambda A} B e^{\lambda A} S(\lambda) = B(\lambda) S(\lambda) \end{aligned} \quad (23.13)$$

Далее, поскольку коммутатор $[A, B]$ есть с-число, то

$$\partial B(\lambda) / \partial \lambda = -[A, B(\lambda)] = e^{-\lambda A} [A, B] e^{\lambda A} = [A, B]$$

Поэтому так как $B(0) = B$, то

$$B(\lambda) = B - \lambda [A, B] \quad (23.14)$$

Подставим (23.14) в (23.13) и получим

$$\partial S(\lambda) / \partial \lambda = (B - \lambda [A, B]) S(\lambda)$$

¹Заметим, что, как это следует из доказательства, фактически тождество Вейля справедливо при более слабом требовании, когда коммутатор $[A, B]$ коммутирует с каждым из операторов A и B .

Откуда

$$\partial \ln S(\lambda) / \partial \lambda = (B - \lambda [A, B]) \quad (23.15)$$

Поэтому

$$\ln S(1) / S(0) = \int_0^1 d\lambda (B - \lambda [A, B]) = B - [A, B] / 2 \quad (23.16)$$

Поскольку $S(0) = 1$ то

$$S(1) = \exp (B - [A, B] / 2)$$

Следовательно

$$\exp (A + B) = \exp (A) \cdot \exp (B) \cdot \exp (-[A, B] / 2)$$

Математическое введение в теорию решеток

Пусть имеется правильная решетка, содержащая N узлов, причем \mathbf{a}_i - базисные векторы элементарных трансляций в решетке. Введем базисные векторы элементарных \mathbf{b}_i трансляций в обратной решетке по формуле

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / V_a, \mathbf{b}_2 = 2\pi [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] / V_a, \mathbf{b}_3 = 2\pi [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] / V_a, \quad (24.1)$$

где $V_a = (\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]) = -$ объем элементарной ячейки в прямой решетке. Легко проверить, что

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (24.2)$$

При этом объем элементарной ячейки обратной решетки равен

$$V_b = (\mathbf{b}_1 \cdot [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3]) = \frac{(2\pi)^3}{V_a}. \quad (24.3)$$

Общее выражение для вектора обратной решетки \mathbf{g} имеет вид $\mathbf{g} = n_i \mathbf{b}_i$, где n_i - произвольный набор из трех целых чисел - координаты узлов в выбранном базисе.

Пусть функция $f(\mathbf{x})$ периодическая с периодом решетки (\mathbf{x} - координата произвольной точки трехмерного пространства, а не только координата узлов решетки). Тогда ее можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки $\bar{\mathbf{g}}$ следующим образом

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{g}} f_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{x}} \quad (24.4)$$

В этом легко убедиться, если сделать замену

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + n_i \mathbf{a}_i, \quad (24.5)$$

где n_i - произвольные целые числа, и воспользоваться свойством (24.2).

Пусть функция q_r задана на дискретном множестве N узлов *одномерной* решетки. Рассмотрим ряд

$$q_r = N^{-1/2} \sum_k Q_k e^{ikr} \quad (24.6)$$

Для удобства считаем, что расстояние r меряется в единицах a , а k в единицах $1/a$. Потребуем удовлетворения функции периодическим граничным условиям

$$q_r = q_{r+N} \quad (24.7)$$

Из этого требования следует условие $e^{ikN} = 1$, или $k = 2\pi n/N$, где n — целое число. Поскольку r пробегает множество узлов решетки, то вектор k фактически определен с точностью до вектора обратной решетки, или, как говорят, пробегает значения из *1-ой зоны Бриллюэна*. Удобно положить N четным и считать, что $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (N/2-1), N/2$. Легко также показать справедливость следующих соотношений ортогональности

$$\frac{1}{N} \sum_k e^{ikr} = \delta_{r0} \quad (24.8)$$

$$\frac{1}{N} \sum_r e^{irk} = \delta_{k0} \quad (24.9)$$

Проверим, например, справедливость первого из этих равенств

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_k e^{ikm} &= \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N/2} e^{i2\pi nm/N} + \frac{1}{N} \sum_{n=-1}^{-(N/2-1)} e^{i2\pi nm/N} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N/2} e^{i2\pi nm/N} + \frac{1}{N} \sum_{n=N-1}^{N/2+1} e^{i2\pi nm/N} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi nm/N} \\ &= \frac{1}{N} \frac{1 - (e^{i2\pi m/N})^N}{1 - e^{i2\pi m/N}} = \delta_{m0} \end{aligned}$$

Условия (24.8) - (24.9) позволяют записать преобразование, обратное (24.6),

$$Q_k = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_r q_r e^{-ikr}. \quad (24.10)$$

Переход от суммирования по зоне Бриллюэна обратной решетки к интегрированию обосновывается с помощью следующей цепочки равенств

$$\frac{1}{N} \sum_k \dots = \frac{1}{2\pi} \frac{2\pi}{N} \sum_k \dots = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\pi}^{\pi} \dots \Delta k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \dots dk = \int_{-1/2}^{1/2} \dots dg \quad (24.11)$$

Здесь $\Delta k = \frac{2\pi}{N}$, $g = \frac{k}{2\pi}$.

В трехмерном случае соотношение (24.11) переписывается в виде

$$\frac{1}{N^3} \sum_k = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \dots d^3 k \quad (24.12)$$

Ф Е Р Р О М А Г Н И Т Н Ы Е М А Г Н О Н Ы

Рассмотрим спектр возбуждений в системе в модели Гайзенберга, гамильтониан которой представляет собой сумму обменных и зеемановских членов ,

$$H = -J \sum_{\mathbf{j}, \delta} \mathbf{S}_{\mathbf{j}} \mathbf{S}_{\mathbf{j}+\delta} - 2\mu_0 h \sum_{\mathbf{j}} S_{\mathbf{j}}^z. \quad (24.13)$$

Здесь $\mathbf{S}_{\mathbf{j}}$ — оператор спина, находящегося в узле решетки \mathbf{j} , которая для простоты считается кубической; δ — нумерует множество узлов решетки, ближайших к \mathbf{j} ; h — магнитное поле, направленное по оси z . Предполагается, что взаимодействуют только ближайшие соседи. Компоненты спина связаны соотношением $\mathbf{S}_{\mathbf{j}} \mathbf{S}_{\mathbf{j}} = S(S+1)$.

Для перехода от спиновых операторов к бозевским выполним преобразование Холстейна-Примакова

$$\begin{aligned} S_j^+ &= S_j^x + iS_j^y = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S} \right)^{1/2} a_j, \\ S_j^- &= S_j^x - iS_j^y = (2S)^{1/2} a_j^+ \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S} \right)^{1/2}, \\ S_j^z &= S - a_j^+ a_j, \end{aligned} \quad (24.14)$$

при этом мы требуем выполнения условия

$$[a_j, a_i^+] = \delta_{ij} \quad (24.15)$$

Можно проверить, что введенные таким образом преобразования непротиворечивы, так как по-прежнему выполняются коммутационные соотношения

$$[S_j^{\pm}, S_j^z] = \mp S_j^{\pm}, \quad (24.16)$$

$$[S_j^+, S_j^-] = 2S_z \quad (24.17)$$

Нас будут в основном интересовать слабовозбужденные состояния системы, когда

$$\frac{\langle a_j^+ a_j \rangle}{S} = \frac{\langle n_j \rangle}{S} \ll 1. \quad (24.18)$$

Поэтому преобразование Холстейна-Примакова приближенно запишется в виде

$$\begin{aligned} S_j^+ &\approx (2S)^{1/2} a_j, \\ S_j^- &\approx (2S)^{1/2} a_j^+, \\ S_j^z &\approx S - a_j^+ a_j. \end{aligned} \quad (24.19)$$

По формуле (24.6) перейдем от операторов a_j^+, a_j к новым операторам a_k^+, a_k

$$a_j = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{-i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{k}}, a_j^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{k}}^+. \quad (24.20)$$

Легко проверить, используя (24.8) и (24.9), что имеет место преобразование

$$a_k = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_j e^{i\mathbf{kj}} a_j, a_k^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_j e^{-i\mathbf{kj}} a_j^+. \quad (24.21)$$

Используя соотношения (24.21), (24.9), (24.15), получим, что

$$[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, [a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}] = 0, [a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}'}^+] = 0. \quad (24.22)$$

Поскольку

$$S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y = \frac{S_i^+ S_j^- + S_j^- S_i^+}{2}, i \neq j,$$

то

$$\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = \frac{S_i^+ S_j^- + S_j^- S_i^+}{2} + S_i^z S_j^z \quad (24.23)$$

В результате, последовательно делая подстановки (24.23), (24.19), (24.20), получим

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_{\mathbf{j}, \delta} \left(\frac{S_{\mathbf{j}}^+ S_{\mathbf{j}+\delta}^- + S_{\mathbf{j}+\delta}^- S_{\mathbf{j}}^+}{2} + S_{\mathbf{j}}^z S_{\mathbf{j}+\delta}^z \right) - 2\mu_0 h \sum_{\mathbf{j}} S_{\mathbf{j}}^z \\ &= -J \sum_{\mathbf{j}, \delta} [S (a_{\mathbf{j}} a_{\mathbf{j}+\delta}^+ + a_{\mathbf{j}+\delta}^+ a_{\mathbf{j}}) + (S - a_{\mathbf{j}}^+ a_{\mathbf{j}}) (S - a_{\mathbf{j}+\delta}^+ a_{\mathbf{j}+\delta})] - 2\mu_0 h \sum_{\mathbf{j}} S_{\mathbf{j}}^z \end{aligned} \quad (24.24)$$

$$= -JS/N \sum_{\mathbf{j}, \delta, \mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{i\mathbf{kj}} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{j}+\delta)} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}}^+ + e^{i\mathbf{q}(\mathbf{j}+\delta)} e^{-i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^+ + JS \sum_{\mathbf{j}, \delta} a_{\mathbf{j}}^+ a_{\mathbf{j}} + a_{\mathbf{j}+\delta}^+ a_{\mathbf{j}+\delta} \quad (24.25)$$

$$H = -JNzS^2 - 2\mu_0 H_0 NS + H_0, \quad (24.26)$$

$$H_0 = -JzS \sum_{\mathbf{k}} (\gamma_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ + \gamma_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} - 2a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}) + 2\mu_0 h \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (24.27)$$

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} e^{-i\mathbf{k}\delta} \quad (24.28)$$

При переходе от (24.24) к (24.25) мы воспользовались условием (24.18), опустив члены четвертого порядка по операторам спиновых волн. Для кристаллов имеющих центр симметрии $\gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{-\mathbf{k}}$, поэтому делая подстановку $a_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}^+ = 1 + a_{\mathbf{k}}^+a_{\mathbf{k}}$ и опуская постоянный член получим

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} [2JzS(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + 2\mu_0 h] a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} = \quad (24.29)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \quad (24.30)$$

Таким образом, при низких температурах (когда число возбуждений мало и можно пренебречь их взаимодействием) гамильтониан (24.13) изморфен системе независимых осцилляторов (спиновых волн). Этот вывод аналогичен результату, полученному для колебательного спектра кристаллов, для которых гамильтониан также сводится к системе независимых осцилляторов, а элементарные возбуждения являются фононами.

Для длинноволновых возбуждений, когда $|\mathbf{k}\delta| \ll 1$, то

$$z(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) \approx \frac{1}{2} \sum_{\delta} (\mathbf{k}\delta)^2 = (ka)^2 \quad (24.31)$$

Мы воспользовались тем, что для кубической решетки $|\delta_i| = a$

Поэтому элементарные возбуждения в модели Гайзенберга с ферромагнитным взаимодействием представляют собой магноны (спиновые волны) с квадратичным законом дисперсии

$$\omega_{\mathbf{k}} = 2\mu_0 H_0 + 2JS(ka)^2 \quad (24.32)$$

В отсутствие внешнего поля в соответствии с теоремой Голдстоуна спектр возбуждений является безщелевым

МАГНОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Для простоты ограничимся случаем нулевого магнитного поля. Тогда закон дисперсии может быть записан в виде

$$\omega_{\mathbf{k}} = Dk^2, D = 2JSa^2. \quad (24.33)$$

Тогда при температуре T энергия системы может быть представлена в вид

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\frac{\omega_{\mathbf{k}}}{T}} - 1} = \frac{4\pi D}{(2\pi a)^3} \int_0^{2\pi} dk k^4 \frac{1}{e^{\frac{Dk^2}{T}} - 1} = \\ &= \frac{T^{5/2}}{4\pi^2 a^3 D^{3/2}} \int_0^{x_m} dx x^{3/2} \frac{1}{e^x - 1}, x_m = 4\pi^2 D/T. \end{aligned} \quad (24.34)$$

При низких температурах, когда $x_m \gg 1$ верхний предел в последнем интеграле заменяется на ∞ . Тогда для энергии и теплоемкости, соответственно имеем

$$\begin{aligned} U &\approx \frac{0.45T^{5/2}}{\pi^2 D^{3/2}}, \\ c &= \frac{dU}{dT} = 0.1 \left(\frac{T}{D} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (24.35)$$

Полученный закон теплоемкости спиновых волн носит название закона $3/2$ Блоха. Рассмотрение высоких температур не имеет смысла, так как в этом случае теряет смысл используемое спинволновое приближение.

Одномерная задача Изинга и метод трансферматрицы (точное решение)

Гамильтониан одномерной задачи Изинга в нулевом магнитном поле имеет вид

$$H = -J \sum_{j=1}^{N-1} \sigma_j \sigma_{j+1}, \sigma = \pm 1 \quad (24.36)$$

Тогда статсумма запишется

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left(K \sum_{j=1}^{N-1} \sigma_j \sigma_{j+1} \right), K = J/T. \quad (24.37)$$

Представим эту статсумму в виде

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} \exp \left(K \sum_{j=1}^{N-2} \sigma_j \sigma_{j+1} \right) \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp (K \sigma_{N-1} \sigma_N). \quad (24.38)$$

Поскольку $\sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp (K \sigma_{N-1} \sigma_N) = 2chK$, то

$$Z_N = Z_{N-1} (2chK) = Z_2 (2chK)^{N-2}. \quad (24.39)$$

Но

$$Z_2 = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \exp (K \sigma_1 \sigma_2) = 4chK. \quad (24.40)$$

Поэтому

$$Z_N = 2 (2chK)^{N-1}. \quad (24.41)$$

Свободная энергия имеет вид

$$F = -T \ln Z = -NT \ln (2chK)$$

Соответственно энергия и теплоемкость имеют вид

$$\begin{aligned} E &= \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T} \right) = -N J t h \frac{J}{T} \\ C &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N J^2 / T^2}{c h^2 \frac{J}{T}} \end{aligned} \quad (24.42)$$

В пределе высоких и низких температур $C \rightarrow 0$.

В присутствии магнитного поля статсумма

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left(K \sum_{j=1}^{N-1} \sigma_j \sigma_{j+1} + \mu_0 H \sum_{j=1}^N \sigma_j \right) \quad (24.43)$$

непосредственно вычислена быть не может. Удобно отождествить 1-й и N-й узлы. В макроскопическом пределе это не сказывается на термодинамических свойствах системы.

Для расчета статсуммы введем матрицу P второго порядка с матричными элементами

$$P(\sigma_j, \sigma_{j+1}) = \exp(K \sigma_j \sigma_{j+1} + \mu_0 H \sigma_j). \quad (24.44)$$

Здесь $\sigma_j = \pm 1$ определяет две строки, а $\sigma_{j+1} = \pm 1$ два столбца матрицы P . Тогда

$$P = \begin{pmatrix} \exp(K + M) & \exp(-K + M) \\ \exp(-K - M) & \exp(K - M) \end{pmatrix}. \quad (24.45)$$

Обозначим матричные элементы через $P(\sigma, \sigma')$. Это позволяет записать статсумму в виде

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} P(\sigma_1, \sigma_2) P(\sigma_2, \sigma_3) \dots \quad (24.46)$$

$$\dots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} P(\sigma_{N-1}, \sigma_N) P(\sigma_N, \sigma_1) = Sp P^N = \sum_j \lambda_j^N, \quad (24.47)$$

где λ_j - собственные значения матрицы P . Секулярное уравнение для нахождения λ_j имеет вид

$$(\exp(K + M) - \lambda)(\exp(K - M) - \lambda) = e^{-2K} \quad (24.48)$$

которое переписывается в виде

$$\lambda^2 - 2\lambda \exp K c h M - e^{-2K} = 0 \quad (24.49)$$

Откуда

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{pmatrix} = e^K c h M \pm (e^{2K} s h^2 M + e^{-2K})^{1/2}. \quad (24.50)$$

При $N \rightarrow \infty$ в окончательном выражении для сатсуммы (24.47) следует оставить только большее λ_{\max} . Поэтому

$$Z = \lambda_{\max}^N \quad (24.51)$$

свободная энергия дается выражением

$$F = -TN \ln \lambda_{\max}$$

Знание свободной энергии полностью решает поставленную термодинамическую задачу. Например, намагниченность на один узел равна

$$\frac{M}{N} = -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} = -T \frac{\partial \ln \lambda_{\max}}{\partial H}$$

Ф О Р М У Л Ы К У Б О

Пусть H_0 - гамильтониан системы, находящейся в равновесии. Далее пусть адиабатически в момент врмени $t = -\infty$ включается взаимодействие

$$V = -[e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} B_{\omega} + e^{-i(-\omega+i\varepsilon)t} B_{-\omega}], B_{\omega}^+ = B_{-\omega}, \varepsilon > 0 \quad (25.1)$$

Чтобы найти временную эволюцию матрицы плотности, воспользуемся уравнением Лиувилля ($\hbar = 1$)

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H + V, \rho], \quad (25.2)$$

причем

$$\rho(-\infty) = \rho_0 = e^{-H/T} / Sp(e^{-H/T}). \quad (25.3)$$

В представлении взаимодействия

$$\rho_i = e^{iHt} \rho e^{-iHt}, \rho_i(-\infty) = \rho_0 \quad (25.4)$$

и подчиняется уравнению

$$i \frac{\partial \rho_i(t)}{\partial t} = [V(t), \rho_i(t)], V(t) = e^{iHt} V e^{-iHt}. \quad (25.5)$$

Тогда (25.4), 25.5 эквивалентно интегральному уравнению

$$\rho_i(t) = \rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [V(t'), \rho_i(t')] dt' \quad (25.6)$$

или

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-iH(t-t')} [V, \rho] e^{iH(t-t')} dt' \quad (25.7)$$

В линейном по возмущению приближении, получим

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-iH(t-t')} [V, \rho_0] e^{iH(t-t')} dt' = \quad (25.8)$$

$$\rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [V(t' - t), \rho_0] dt' \quad (25.9)$$

Для коммутатора воспользуемся тождеством Кубо ²

$$[A, e^{-\beta H}] = -e^{-\beta H} \int_0^\beta e^{\lambda H} [A, H] e^{-\lambda H} d\lambda = -e^{-\beta H} \int_0^\beta [A(-i\lambda), H] d\lambda$$

Тогда

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 \left(1 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t e^{\lambda H} \frac{1}{i} [V(t' - t), H] e^{-\lambda H} d\lambda \right) = \\ &\rho_0 \left(1 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t \frac{1}{i} [V(t' - t - i\lambda), H] d\lambda \right) \end{aligned}$$

2

Положим

$$[A, \exp(-\beta H)] = \exp(-\beta H) \cdot S(\beta). \quad (25.10)$$

Перепишем это выражение в виде

$$\exp(\beta H) A \exp(-\beta H) - A = S(\beta). \quad (25.11)$$

Отсюда следует, что

$$S(0) = 0. \quad (25.12)$$

Дифференцируем последнее выражение по β

$$\partial S(\beta) / \partial \beta = -\exp(\beta H) [A, H] \exp(-\beta H) \quad (25.13)$$

Интегрируя (25.13) от 0 до β с учетом начального условия (25.12), получим

$$S(\beta) = - \int_0^\beta d\lambda \exp(\lambda H) [A, H] \exp(-\lambda H) \quad (25.14)$$

откуда следует тождество Кубо

$$[A, \exp(-\beta H)] = -\exp(-\beta H) \int_0^\beta d\lambda \exp(\lambda H) [A, H] \exp(-\lambda H) \quad (25.15)$$

$$= \rho_0 \left(1 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t \dot{V}(t' - t - i\lambda) dt' d\lambda \right) \quad (25.16)$$

Воспользуемся полученными формулами для нахождения в линейном приближении среднего значения любой наблюдаемой величины A

$$\bar{A} = Sp(\rho_0 A) = \bar{A}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t Sp([A(t), V(t')] \rho_0) dt' = \quad (25.17)$$

$$= \bar{A}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i} \theta(t - t') Sp([A(t), V(t')] \rho_0) dt' \quad (25.18)$$

$$= \bar{A}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t), V(t') \rangle \rangle_0 dt' \quad (25.19)$$

где для запаздывающей функции Грина введено обозначение

$$\langle \langle A(t), V(t') \rangle \rangle_0 = \frac{1}{i} \theta(t - t') Sp([A(t), V(t')] \rho_0) \quad (25.20)$$

Можно также воспользоваться формулой (25.16) и получить

$$\bar{A} = \bar{A}_0 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t Sp \rho_0 \dot{V}(t' - t - i\lambda) A dt' d\lambda = \quad (25.21)$$

$$= \bar{A}_0 + \int_0^\beta \int_{-\infty}^t \langle V(t' - i\lambda) \dot{A}(t) \rangle_0 dt' d\lambda \quad (25.22)$$

причем

$$\dot{V} = \frac{1}{i} [V, H]$$

Оператор возмущения может явным образом зависеть от времени (например в случае переменное внешнее электрическое поле)

$$V_t = -EV \cos(\omega t) = -EV/2 (e^{\varepsilon t - i\omega t} + e^{\varepsilon t + i\omega t}) e^{\varepsilon t - i\omega t}, \varepsilon \rightarrow 0, \varepsilon > 0, \quad (25.23)$$

что отвечает случаю адиабатического включения возмущения, причем V — оператор возмущения, а E — его амплитуда. Подставляя это выражение в (25.19), получим

$$\bar{A} = \bar{A}_0 - \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t), EV(t') \rangle \rangle_0 \cos \omega t' dt' = \quad (25.24)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t), EV(t') \rangle \rangle_0 \left(e^{\varepsilon t' - i\omega t'} + e^{\varepsilon t' + i\omega t'} \right) / 2 dt' =$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} E \langle \langle A(t), V(t') \rangle \rangle_0 \left(e^{\varepsilon(t'-t) - i\omega(t'-t) + \varepsilon t - i\omega t} + e^{\varepsilon(t'-t) + i\omega(t'-t) + \varepsilon t + i\omega t} \right) dt' = \quad (25.25)$$

$$\overline{A_0} - E/2 \left(e^{\varepsilon t - i\omega t} \langle \langle A, V \rangle \rangle_{\omega} + e^{\varepsilon t + i\omega t} \langle \langle A, V \rangle \rangle_{-\omega} \right) \quad (25.26)$$

Здесь для фурье компоненты функции Грина введено обозначение

$$\langle \langle A, B \rangle \rangle_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle A(t), B(t') \rangle \rangle_0 e^{\varepsilon(t'-t) - i\omega(t'-t)} dt' \quad (25.27)$$

Из того, что среднее значение \overline{A} вещественно, следует, что $Re \langle \langle A, V \rangle \rangle_{\omega}$ — четная, а $Im \langle \langle A, V \rangle \rangle_{\omega}$ — нечетная функция частоты ω . Тогда (25.26) может быть представлено в виде

$$\overline{A} = \overline{A_0} - Re \left(E e^{\varepsilon t - i\omega t} \langle \langle A, V \rangle \rangle_{\omega} \right) \quad (25.28)$$

В качестве примера рассмотрим связь тензора электропроводности с функциями Грина. Рассмотрим реакцию системы электронов на внешнее электрическое поле

$$V = -e \sum_j E_{\alpha} x_{\alpha j} \cos(\omega t) e^{\varepsilon t} = -\mathbf{E} \mathbf{P} \cos(\omega t) e^{\varepsilon t} \quad (25.29)$$

Под влиянием этого возмущения в системе возникает электрический ток

$$J_{\alpha} = e \sum_j \dot{x}_{\alpha j} \quad (25.30)$$

Взяв в (25.28) в качестве оператора A оператор электрического тока J_{α} , в качестве оператора возмущения выражение (25.29) и, учитывая, что $\overline{\mathbf{J}_0} = 0$, перепишем (25.28) в виде

$$\overline{J_{\alpha}} = -Re \left(E_{\beta} e^{\varepsilon t - i\omega t} \int \langle \langle J_{\alpha}(0), P_{\beta}(t') \rangle \rangle_0 e^{\varepsilon t' - i\omega t'} dt' \right) \quad (25.31)$$

и проинтегрируем его по частям

$$\overline{A} = -Re \left(\int \left\langle \left\langle A(t), \dot{B}(t') \right\rangle \right\rangle_0 \frac{e^{\varepsilon t' + i\omega t'}}{\varepsilon + i\omega} dt' + \langle [A(0), B(0)] \rangle_0 \frac{e^{\varepsilon t' + i\omega t'}}{\omega - i\varepsilon} \right) \quad (25.32)$$

Учтем, что $A(0) = \dot{x}_{\alpha j_1}$, $B(0) = x_{\beta j_2}$ и $[\dot{x}_{\alpha j_1}, x_{\beta j_2}] = -\frac{i}{m} \delta_{\alpha\beta} \delta_{j_1 j_2}$ ($\hbar = 1$). При получении (25.32) мы воспользовались четностью по ω , и учли явный вид выражения для функции Грина. В результате имеем

$$J_{\alpha} = Re \left(-\frac{ie^2}{m\omega} N E_{\alpha} + \int \langle \langle J_{\alpha}(0), J_{\beta}(t') \rangle \rangle_0 \frac{e^{\varepsilon t' + i\omega t'}}{\varepsilon + i\omega} dt' E_{\beta} \right) \quad (25.33)$$

$$Re(\sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_{\beta} e^{\varepsilon t + i\omega t}), \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{ie^2}{m\omega} N \delta_{\alpha\beta} + \int \langle\langle J_{\alpha}(0), J_{\beta}(t') \rangle\rangle_0 \frac{e^{\varepsilon t' + i\omega t'}}{\varepsilon + i\omega} dt' \quad (25.34)$$

Здесь $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ — тензор электропроводности, причем N — полное число электронов. Если между электронами нет взаимодействия то функция Грина $\langle\langle J_{\alpha}(t), J_{\beta}(t') \rangle\rangle_0 \equiv 0$. Это связано с тем, что гамильтониан невзаимодействующих частиц зависит только от скоростей. При $\omega \rightarrow \infty$ второй член убывает быстрее первого из за наличия осциллирующего члена. Поэтому при высоких частотах система ведет себя как совокупность независимых зарядов.

Перепишем (25.34) в другой, эквивалентной форме. Для этого потребуется ввести спектральное представление для корреляционных функций.

В базисе собственных функций гамильтониана H

$$\begin{aligned} \langle A(t)B \rangle &= Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \langle \mu | \exp(-\beta H) \exp(iHt) A \exp(-iHt) | \nu \rangle \langle \nu | B | \mu \rangle = \\ &= Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \exp(-\beta E_{\mu}) \exp(i(E_{\mu} - E_{\nu})t) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (25.35)$$

Аналогично вычисляется коррелятор $\langle A(0)A(t) \rangle$ равный вычисленному если заменить t на $-t$ или, что то же самое, заменить μ на ν . Поэтому

$$\begin{aligned} \langle BA(t) \rangle &= Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \exp(-\beta E_{\mu}) \exp(-i(E_{\mu} - E_{\nu})t) B_{\mu\nu} A_{\nu\mu} \\ &= Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \exp(-\beta E_{\mu}) \exp(i(E_{\mu} - E_{\nu})t) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \exp(\beta(E_{\mu} - E_{\nu})) \end{aligned} \quad (25.36)$$

Отличие (25.35) от (25.36) состоит в наличии множителя $\exp(\beta(E_{\mu} - E_{\nu}))$ под знаком суммы. Для вычисления фурье-компонент корреляторов домножим (25.35) и (25.36) на $\exp(i\omega t)$, и проинтегрируем по t . В результате возникнет $\delta(\omega + E_{\mu} - E_{\nu})$. Поэтому, если фурье компонента от (25.35) есть $\langle AB \rangle_{\omega}$, то $\langle BA \rangle_{\omega} = \langle AB \rangle_{\omega} \exp(-i\omega t)$. Тогда

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{ie^2}{m\omega} N \delta_{\alpha\beta} + \frac{e^{-\beta\omega} - 1}{\varepsilon + i\omega} \int \langle J_{\alpha}(0), J_{\beta}(t') \rangle e^{i\omega t} dt \quad (25.37)$$

Это есть известная теорема Найквиста, обобщенная для квантового случая Велтоном и Келленом.

СМЕЩЕНИЕ БРОУНОВСКОЙ ЧАСТИЦЫ

Напомним определение запаздывающей функции Грина и ее спектральное представление

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t) | B(t') \rangle\rangle &= -i\theta(t - t') Sp(\rho[A(t), B(t')]) = \\ &= -i\theta(t - t') Z^{-1} \sum_{\mu\nu} (\exp(-\beta E_{\mu}) - \exp(-\beta E_{\nu})) \exp(i(E_{\mu} - E_{\nu})(t - t')) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \end{aligned}$$

где $\rho = \exp(-\beta H)$ — матрица плотности, $Z = Sp \exp(-\beta H)$. Из спектрального представления, в частности, следует, что запаздывающая функция Грина зависит только от разности времен $t - t'$.

Выведем соотношение, называемое флуктуационно - диссипационной теоремой (ФДТ). Для этого вычислим ее фурье-компоненту функции Грина в верхней части комплексной полуплоскости

$$\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) e^{i(\omega+i\varepsilon)t} Sp(\rho[A(t), B(t')]) \quad (26.1)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} &= -i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) e^{i(\omega+i\varepsilon)t} e^{i(E_\mu-E_\nu)t} dt \dots = -i \frac{e^{i(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)t}}{i(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} \Big|_0^\infty \dots = \\ &= \frac{1}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} Z^{-1} \sum_{\mu\nu} (\exp(-\beta E_\mu) - \exp(-\beta E_\nu)) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \end{aligned}$$

Используя формулу Племяля

$$\frac{1}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} = P \frac{1}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} - i\pi\delta(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon), \quad (26.2)$$

получим

$$Im\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -\pi Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \delta(\omega+E_\mu-E_\nu) \exp(-\beta E_\mu) (1 - \exp(-\beta(E_\nu-E_\mu))) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \quad (26.3)$$

Домножим (26.3) на $\frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) = \frac{1+\exp(-\beta\omega)}{1-\exp(-\beta\omega)}$ и проинтегрируем по ω . В результате получим

$$\begin{aligned} \int Im\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) d\omega = \\ - \sum_{\mu\nu} e^{-i(E_\nu-E_\mu)t} \exp(-\beta E_\mu) (1 + \exp(-\beta(E_\nu-E_\mu))) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (26.4)$$

$$-Sp(\rho(A(t)B + BA(t))) = -\langle A(t)B + BA(t) \rangle$$

Для фурье-компоненты коррелятора $\langle A(t)B + BA(t) \rangle$ получим связь фурье компоненты коррелятора с мнимой частью функции Грина.

$$\int \langle A(t)B + BA(t) \rangle e^{\omega t} = -2Im\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \coth(\beta\omega/2) \quad (26.5)$$

Таким образом, для использования ФДТ необходимо знать функцию Грина, точнее ее мнимую часть. Получим уравнение эволюции функции Грина. Напомним, что по определению

$$\langle\langle A(t) | B \rangle\rangle = -i\theta(t) \langle[A(t), B] \rangle \quad (26.6)$$

$$\langle\langle A | B \rangle\rangle_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle\langle A(t) | B \rangle\rangle \exp i(\omega + i\delta)t, \quad (26.7)$$

$$\langle\langle A(t) | B \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle\langle A | B \rangle\rangle_\omega \exp -i(\omega + i\delta)t \quad (26.8)$$

Из уравнения (26.6) имеем

$$\frac{d}{dt} \langle \langle A(t) | B \rangle \rangle = -i\delta(t) \langle [A, B] \rangle + \left\langle \left\langle \dot{A}(t) | B \right\rangle \right\rangle \quad (26.9)$$

Взяв от соотношения (26.9) Фурье преобразование в соответствии с (26.7) получим уравнение эволюции для фурье-компоненты функции Грина

$$-i\omega \langle \langle A|B \rangle \rangle_\omega = -i \langle [A, B] \rangle + \left\langle \left\langle \dot{A}|B \right\rangle \right\rangle_\omega \quad (26.10)$$

Первый член в правой части (26.10) есть среднее значение коммутатора операторов A и B . При выводе последнего соотношения в левой части было выполнено интегрирование по частям и учтено, что при $t = -\infty$ подинтегральное выражение обращается в нуль из-за θ -функции, а при $t = \infty$ из-за множителя при $\exp(-\delta\infty) \rightarrow 0$, поскольку ω берется в верхней полуплоскости. Видно, что уравнение для $\langle \langle A|B \rangle \rangle_\omega$ содержит функцию Грина $\left\langle \left\langle \dot{A}|B \right\rangle \right\rangle_\omega$, где $\dot{A} = \frac{d}{dt} A(t) = \frac{1}{i} [A, H]$. Уравнение (26.10) аналогично таковому, возникающему в цепочке Боголюбова при исследовании эволюции классических функций распределения, когда в уравнение для функции распределения входят функции распределения более высокого порядка.

В качестве еще одного приложения метода функций Грина исследуем смещение броуновской частицы. В качестве еще одного приложения метода функций Грина исследуем смещение броуновской частицы. даже если бы мы интересовались только случаем высоких температур (когда результат является не квантовым, а классическим и постоянная Планка выпадает из ответа) удобнее задачу решать квантовомеханически с самого начала, введя операторы смещения x частицы в гайзенберговском представлении $x(t) = \exp(iHt)x\exp(-iHt)$. Средний квадрат смещения определяется коррелятором

$$\langle (x(t) - x(0))(x(t) - x(0)) \rangle \quad (26.11)$$

$$\langle \dots \rangle = Z^{-1} Sp(\exp(-\beta H) \dots) \quad (26.12)$$

Учтем, что коррелятор от двух одинаковых операторов зависит только от разности времен. Поэтому

$$\langle x(t)x(t) \rangle = \langle x(0)x(0) \rangle \quad (26.13)$$

Поэтому интересующий нас коррелятор имеет вид

$$2\langle x(0)x(0) \rangle - \langle x(t)x(0) + x(0)x(t) \rangle \quad (26.14)$$

Вычислим вначале коррелятор $\langle x(t)x(0) + x(0)x(t) \rangle$. Положим в соотношении (26.10) $A = B = x$

$$-i\omega \langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega = -i \langle [x, x] \rangle + \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega \quad (26.15)$$

Затем положив в соотношении (26.10) $A = \dot{x}$, $B = x$, получим

$$-i\omega \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega = -i \langle [\dot{x}, x] \rangle + \langle \langle \ddot{x}|x \rangle \rangle_\omega \quad (26.16)$$

Для вычисления $\langle \langle \ddot{x}|x \rangle \rangle_\omega$ воспользуемся уравнением Ланжевена для \ddot{x}

$$\ddot{x} = -\nu \dot{x} + f(t) \quad (26.17)$$

где ν — сила трения, а $f(t)$ — Ланжевеновский источник — случайная сила, такая, что среднее значение коррелятора $\langle f(t)f(t') \rangle \sim \delta(t - t')$. Подставляя (26.16) в (26.17). Тогда возникнут две функции Грина $\langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega$ и $\langle \langle f|x \rangle \rangle_\omega$. Последняя функция Грина определяется коррелятором $\langle f(t)x \rangle$ — координаты в нулевой момент времени и силы в момент времени t . В силу принципа причинности этот коррелятор отличен от нуля только при $t < 0$. С другой стороны, в функцию Грина этот коррелятор входит в комбинации с множителем $\theta(t)$. Поэтому $\langle \langle f(t)|x \rangle \rangle = 0$ и, следовательно $\langle \langle f|x \rangle \rangle_\omega = 0$

Учитывая, что $[x, x] = 0$ и $[\dot{x}, x] = -\frac{i}{m}$, (если уж мы в этой лекции полагаем постоянную Планка $\hbar = 1$, ниже положим также $m = 1$). Тогда

$$\begin{aligned} -i\omega \langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega &= \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega \\ i\omega \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega &= 1 + \nu \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega \end{aligned} \quad (26.18)$$

Откуда

$$\langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega = \frac{i}{\omega(i\omega - \nu)} \quad (26.19)$$

и

$$Im \langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega = -\frac{\nu}{\omega(\nu^2 + \omega^2)} \quad (26.20)$$

Подставим (26.20) в (26.4)

$$\langle x(t)x + xx(t) \rangle = \int \frac{\nu}{\omega(\nu^2 + \omega^2)} \frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) d\omega \quad (26.21)$$

Тогда для квадрата смещения получим

$$\langle (x(t) - x(0))(x(t) - x(0)) \rangle = \int \frac{\nu}{\omega(\nu^2 + \omega^2)} \frac{1 - e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) d\omega \quad (26.22)$$

По своему физическому смыслу, интеграл (26.22) вещественный. Поэтому нас интересует интеграл

$$I(t) = \frac{1}{\pi} \int (1 - \cos(\omega t)) \coth(\beta\omega/2) \frac{\nu}{\omega^2(\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (26.23)$$

который при высоких температурах когда при $\beta \rightarrow \infty$, $\coth(\beta\omega/2) \rightarrow \frac{2}{\beta\omega}$ сводится к

$$\frac{2}{\beta\pi} \int (1 - \cos(\omega t)) \frac{\nu}{\omega^2(\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (26.24)$$

Заметим, что $I(0) = 0$ и вычислим производную (фактор $\frac{2}{\beta\pi}$ будет восстановлен в конце)

$$\partial I / \partial t = \int \sin(\omega t) \frac{\nu}{\omega(\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (26.25)$$

При $t = \infty$

$$\partial I / \partial t = \int \sin(\omega t) \frac{\nu}{\omega(\nu^2 + (\omega)^2)} d\omega = \int \sin z \frac{\nu}{z(\nu^2 + (z/t)^2)} dz \quad (26.26)$$

$$1/\nu \int \sin z / z dz = \pi/\nu \quad (26.27)$$

Вторая производная

$$\partial^2 I / \partial t^2 = \int \cos(\omega t) \frac{\nu}{(\nu^2 + \omega^2)} d\omega = \int \exp(i\omega t) \frac{\nu}{(\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (26.28)$$

Этот интеграл вычиляется замыканием в верхней части комплексной полуплоскости, где подинтегральное выражение имеет простой полюс $\omega = i\varepsilon$. Тогда

$$\int \exp(i\omega t) \frac{\nu}{(\nu^2 + \omega^2)} d\omega = 2\pi i \frac{\exp(-\nu t)}{2i\nu} = \pi \exp(-\nu t) \quad (26.29)$$

Интегрируя с граничным условием на ∞ получим

$$\partial I / \partial t = -\pi/\nu e^{-\nu t} + \pi/\nu \quad (26.30)$$

Интегрируя еще раз с граничным условием в нуле, получим

$$I(t) = \pi/\nu^2 e^{-\nu t} + \pi t/\nu - \pi/\nu^2 \quad (26.31)$$

Восстанавливая опущенный ранее фактор $\frac{2}{\beta\nu}$ и для полного удовлетворения массу броуновской частицы, получим

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{2}{m\beta\nu} t - \frac{2}{m\beta\nu^2} (1 - \exp(-\nu t)) \quad (26.32)$$

В трехмерном случае $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(\Delta y)^2} = \overline{(\Delta z)^2} = \overline{(\Delta r)^2}/3$

$$\overline{(\Delta r)^2} = 6 \left(\frac{1}{m\beta\nu} t - \frac{1}{m\beta\nu^2} (1 - \exp(-\nu t)) \right) \quad (26.33)$$

На больших временах, как и следовало ожидать,

$$\overline{(\Delta r)^2} = Dt \quad (26.34)$$

где $D = 6m/\nu T$ — коэффициент диффузии. На малых временах

$$\overline{(\Delta r)^2} = \frac{6t^2}{m\beta} = \overline{v^2}t^2 \quad (26.35)$$

Этот результат тоже физически понятен, так как на малых временах имеет место баллистический пробег броуновской частицы с тепловой скоростью.

Эти выражения для смещения броуновской частицы фактически могут быть получены и более простым способом без привлечения ФДТ. Рассмотренный пример позволяет получить ”старый ответ” методами ”современной теоретической физики”, которые в настоящее время уже стали классическими. Однако, чтобы не сложилось впечатление, что ФДТ есть стрельба из пушки по воробьям, рассмотрим случай произвольных температур, когда существенны квантовые эффекты. Напомним постановку задачи.

Найти среднеквадратичное смещение $R^2(t) = \langle (\Delta x(t))^2 \rangle$ для частицы, движение которой ($m = 1$) описывается уравнением Ланжевена:

$$\ddot{x} + \nu \dot{x} = f(t)$$

Согласно ФДТ, коррелятор $\langle x(t)x(0) \rangle$ есть

$$\langle x(t)x(0) \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \langle x(t)x(0) \rangle_\omega e^{-i\omega t} = \int \frac{d\omega}{2\pi} \hbar \text{Im} \prec \alpha(\omega) \succ \coth \frac{\hbar\omega}{2T} e^{-i\omega t}$$

где мнимая часть восприимчивости равна ($\delta = +0$)

$$\text{Im} \prec \alpha \succ = \frac{\nu\omega}{(\omega^2 + \delta^2)(\omega^2 + \nu^2)}$$

Среднеквадратичное смещение

$$R^2(t) = 2 \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\hbar\nu\omega \coth(\hbar\omega/2T)}{(\omega^2 + \delta^2)(\omega^2 + \nu^2)} (1 - e^{-i\omega t}) \quad (26.36)$$

Рассмотрим случай $T = 0$, заменяя \coth на $\text{sign}(\omega)$

$$R^2(t) = 2\hbar\nu \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{\omega^2 + \nu^2} \frac{1 - \cos \omega t}{\omega}$$

или

$$R^2(t) = \frac{2\hbar}{\pi\nu} \int_0^\infty dx \frac{1}{x^2 + 1} \frac{1 - \cos x\nu t}{x} \quad (26.37)$$

Интеграл может быть сведен к виду

$$R^2(t) = \frac{2\hbar}{\pi\nu} [C + \log(\nu t) + \text{sh}(\nu t)\text{shi}(\nu t) - \text{ch}(\nu t)\text{chi}(\nu t)]$$

Здесь C - постоянная Эйлера

$$C = \int_0^1 \frac{1 - \cos x}{x} dx - \int_1^\infty \frac{\cos x}{x} dx \approx 0.577$$

функции shi и chi определены как

$$\begin{aligned} \text{shi}(x) &= \int_0^1 \frac{\text{sh}x}{x} dx \\ \text{shi}(x) &= C + \log x + \int_0^x \frac{\text{ch}x - 1}{x} dx \end{aligned}$$

Предельные выражения для $R^2(t)$ следующие

$$R^2(t) = \frac{2\hbar}{\pi\nu} \times \begin{cases} \log(\nu t) & ; \nu t \gg 1 \\ \frac{1}{2}(\nu t)^2 (\log \frac{1}{\nu t} + \frac{3}{2} - C) & ; \nu t \ll 1 \end{cases}$$

Видно, что при $T = 0$ диффузионного поведения нет.

Качественную оценку $R^2(t)$ можно провести так. Интегрируя (26.37) по частям, имеем интеграл типа

$$J = (\nu t) \int_0^\infty \log \frac{\sqrt{x^2 + 1}}{x} \sin(\nu t x) dx$$

В силу осцилляций синуса вклад набирается на $x \sim (\nu t)^{-1}$, т.е. примерно

$$J \sim (\nu t) \int_0^{(\nu t)^{-1}} \log \frac{\sqrt{x^2 + 1}}{x} dx$$

При больших временах $\nu t \gg 1$

$$J \sim (\nu t) \int_0^{(\nu t)^{-1}} \log \frac{1}{x} dx \sim (\nu t) x \log 1/x \Big|_0^{1/(\nu t)} = \log 1/(\nu t)$$

Наоборот при малых временах $\nu t \ll 1$ вклад набирается на больших x по сравнению с единицей и логарифм можно разложить, т.е.

$$J \sim (\nu t) \int_1^{(\nu t)^{-1}} \frac{1}{2x^2} dx \sim (\nu t) 1/x \Big|_1^{1/(\nu t)} \sim (\nu t)^2$$

Рассмотрим случай произвольной температуры. При временах $t > 0$ мы можем замкнуть контур нижней полуплоскости и представить интеграл как сумму вычетов. В выражении (26.36) мы имеем полюса первого порядка в следующих точках ω

$$-i\delta, \quad -i\nu, \quad -i\omega_n \quad (\omega_n = 2\pi T n, \quad n = 1, 2, 3, \dots)$$

Интеграл предстанет в виде суммы (здесь для краткости $\hbar = 1$)

$$R^2(t) = 2\nu \left(\frac{-2\pi i}{2\pi} \right) \left\{ \frac{1}{-2i\nu(\delta^2 - \nu^2)} \left(i\nu \coth \frac{\nu}{2T} \right) (1 - e^{-\nu t}) \right. \\ \left. + \frac{1}{-2i\delta(\nu^2 - \delta^2)} \left(i\delta \coth \frac{\delta}{2T} \right) (1 - e^{-\delta t}) \right. \\ \left. - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i\omega_n)(2T)}{(\nu^2 - \omega_n^2)(\delta^2 - \omega_n^2)} (1 - e^{-\omega_n t}) \right\}$$

Или упрощая

$$R^2(t) = 2\nu \left\{ -\frac{\cot(\nu/2T)}{2\nu^2} (1 - e^{-\nu t}) + \frac{T}{\nu^2} t + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2T}{\nu^2 - \omega_n^2} (1 - e^{-\omega_n t}) \right\}$$

Окончательное выражение принимает вид

$$R^2(t) = \frac{2T}{\nu} \left(t - \frac{1 - e^{-\nu t}}{2T \tan(\nu/2T)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2T\nu^2}{\nu^2 - \omega_n^2} \frac{1 - e^{-\omega_n t}}{\omega_n} \right)$$

Пользуясь тождеством

$$\frac{1}{2\nu} \cot \frac{\nu}{2T} = T \sum_{\omega_n} \frac{1}{\nu^2 - \omega_n^2} = \frac{T}{\nu^2} + 2T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2 - \omega_n^2}$$

можно выделить классическую часть

$$R^2(t) = R_{cl}^2(t) - 4T \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 - e^{-\omega_n t}}{\nu^2 - \omega_n^2} - \frac{\nu}{\omega_n} \cdot \frac{1 - e^{-\omega_n t}}{\nu^2 - \omega_n^2} \right)$$

где классическая часть есть

$$R_{cl}^2(t) = \frac{2T}{\nu} \left(t - \frac{1 - e^{-\nu t}}{\nu} \right)$$

Качественно оценить поведение $R^2(t)$ проще всего из производной

$$\frac{dR^2(t)}{dt} = \frac{2\nu}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\coth(\omega/2T)}{\omega^2 + \nu^2} \sin \omega t \approx \frac{2\nu}{\pi} \int_0^{1/t} d\omega \frac{\coth(\omega/2T)}{\omega^2 + \nu^2} \omega t$$

пренебрегая вкладом от осцилляций.

Выводы:

(1) Чтобы движение частицы стало носить характер диффузии, т.е., $R^2 \sim t$, время t должно удовлетворять условию

$$t \gg \max \{1/T, 1/\nu\}$$

(2) В пределе $t \rightarrow 0$ поведение $R^2(t)$ всегда особое

$$R^2(t) \sim \nu t^2 \log 1/(\Omega t), \quad \Omega = \max\{T, \nu\}$$

(3) Если $T > \nu$, то в интервале времен $\sim T^{-1} \exp(-T/\nu) \ll t \ll 1/\nu$ движение будет носить баллистический характер:

$$R^2(t) \sim T t^2$$

При температурах $T \ll \nu$ движение нигде не имеет строгого баллистического характера. В промежуточной области времен $1/\nu \ll t \ll 1/T$ поведение логарифмическое как при $T = 0$

$$R^2(t) \sim \nu \log \nu t$$

Подчеркнем, что классический характер движения возможен только при временах $t > \hbar/T$. В противном случае квантовая неопределенность в энергии \hbar/t превышает классическую неопределенность, равную T , и на первый план выступают квантовые флуктуации.

Идеальный ферми - газ.

Рассмотрим систему, находящуюся в термостате, с которым может происходить обмен частиц. Распределение Гиббса в этом случае запишется

$$w_{nN} = A e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}} \quad (27.1)$$

здесь μ — химический потенциал, а E_{nN} — энергия системы, содержащей N частиц и находящейся в n — квантовом состоянии. Для определения нормировочной константы A вычислим энтропию системы

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T} \quad (27.2)$$

Тогда $\ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} = F - \Phi = -pV = \Omega$. Таким образом, выражение для термодинамического потенциала системы получается из условия нормировки

$$\sum_{nN} w_{nN} = 1 \quad (27.3)$$

откуда

$$\Omega = -T \ln \sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \quad (27.4)$$

Отсюда следует, что

$$\bar{n} = \frac{\sum_N N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}}}{\sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}}} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (27.5)$$

В представлении вторичного квантования гамильтониан системы невзаимодействующих электронов имеет вид

$$H = \sum_k \varepsilon_k n_k \quad (27.6)$$

где ε_k - энергия электрона в состоянии k , n_k — оператор числа частиц в этом состоянии, имеющий собственные значения 0, 1. Тогда потенциал Ω записывается в виде

$$\Omega = -T \ln \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\frac{\sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k}{T}} = -T \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{(\varepsilon_k - \mu)}{T}} \right) = \sum_k \Omega_k \quad (27.7)$$

Аддитивность потенциала Ω по индексу k означает, что частицы находящиеся в состоянии k можно рассматривать как подсистему, находящуюся в термостате и обменивающейся частицами с последним. Тогда в силу соотношения (27.5) для среднего числа частиц в некотором квантовом состоянии k получим

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon_k - \mu)}{T}} + 1} \quad (27.8)$$

Для свободного электронного газа имеем

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (27.9)$$

Число состояний в элементе фазового пространства $dp_x dp_y dp_z dV$ равно

$$g \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3} \quad (27.10)$$

$g = 2s + 1$, где s — спин частицы. Откуда число частиц в этом элементе фазового пространства равно

$$dN_p = \frac{\bar{n}_k g dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3} \quad (27.11)$$

Переходя к сферическим координатам получим

$$dN_p = \frac{gV p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3 \left(e^{\frac{(\varepsilon_p - \mu)}{T}} + 1 \right)} \quad (27.12)$$

Учитывая, что $\varepsilon = p^2/2m$, получим распределение по энергиям

$$dN_\varepsilon = \frac{gV m^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3 \left(e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1 \right)} = \frac{bV \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} \quad (27.13)$$

Полное число частиц в системе имеет вид

$$N = \int dN_\varepsilon = bV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} \quad (27.14)$$

Энергия системы имеет вид

$$E = \int \varepsilon dN_\varepsilon = bV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} \quad (27.15)$$

Термодинамический потенциал

$$\Omega = -bVT \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln \left(1 + e^{\frac{(\mu-\varepsilon)}{T}} \right) d\varepsilon \quad (27.16)$$

Интегрируя это выражение по частям, получим

$$\Omega = -\frac{2}{3} bV \int \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} \quad (27.17)$$

Откуда имеем

$$\Omega = -\frac{2}{3} E \quad (27.18)$$

Поскольку $\Omega = -pV$, то

$$p = \frac{2}{3} b \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} \quad (27.19)$$

Перепишем это соотношение в виде

$$p = \frac{2}{3} b T^{5/2} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-\frac{\mu}{T}} + 1} \quad (27.20)$$

Выражение для числа электронов в системе в этих же обозначениях имеет вид

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{3} b T^{3/2} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{z-\frac{\mu}{T}} + 1} \quad (27.21)$$

При равной нулю температуре выражение для давления (27.19) перепишется

$$p = b\mu^{5/2} (0) \quad (27.22)$$

Ниже будет показано (см. (27.30)) $\mu(0) = \varepsilon_F \sim (N/V)^{2/3}$. Поэтому давление ферми-газа при нулевой температуре пропорционально его плотности в степени $5/3$.

Вычислим теплоемкость многоэлектронной системы. Из (27.15) имеем

$$c = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = b \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{\partial}{\partial T} f(\varepsilon) \quad (27.23)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1} \quad (27.24)$$

Производная $\frac{\partial}{\partial T} f(\varepsilon)$ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}}}{\left(e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1 \right)^2} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu' \right) \quad (27.25)$$

С другой стороны,

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{T} \frac{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}}}{\left(e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}} + 1 \right)^2} \quad (27.26)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu' \right) \quad (27.27)$$

Подставляя (27.27) в (27.23) и в соотношение $\frac{\partial N}{\partial T} = 0$ (см. (27.14)), означающее постоянство числа частиц при изменении температуры, получим

$$\begin{aligned} c &= -b \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu' \right) d\varepsilon \\ \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu' \right) d\varepsilon &= 0 \end{aligned} \quad (27.28)$$

При $T \rightarrow 0$ функция распределения $f(\varepsilon) \rightarrow \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$, то есть заполнены все состояния с энергией $0 < \varepsilon < \varepsilon_F$. Подставляя это предельное выражение для функции распределения в (27.14), получим

$$N = bV \int_0^\infty \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} bV \varepsilon_F^{3/2} \quad (27.29)$$

Откуда

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3N}{2bV} \right)^{2/3} \quad (27.30)$$

Теория ферми-газа обычно применяется к металлам, для которых в области комнатных температур $T \ll \varepsilon_F$.

В приложениях полезной оказывается полезная формула для вычисления интегралов следующего вида

$$\int F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (27.31)$$

Представим формулу (27.26) в виде

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{4T} \frac{1}{ch^2 \left(\frac{\varepsilon - \mu}{2T} \right)^2} \quad (27.32)$$

По мере удаления от точки $\varepsilon = \mu$, эта функция быстро убывает, поэтому пределы интегрирования в интеграле (27.31) можно заменить на $\pm\infty$. По этой же причине в (27.31) для функции $F(\varepsilon)$ можно ограничиться конечным числом членов в разложении

$$F(\varepsilon) = F(\mu) + (\varepsilon - \mu) F'(\mu) + \frac{1}{2} (\varepsilon - \mu)^2 F''(\mu) \dots \quad (27.33)$$

В силу четности функции (27.32) вклад в интеграл (27.31) дают только четные члены разложения (27.33). Оставшиеся интегралы равны

$$\int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{4T} \int \frac{z^2}{ch^2(z/2T)} dz = -\frac{\pi^2 T^2}{3} \quad (27.34)$$

Таким образом,

$$\int F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -F(\mu) - \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu) \quad (27.35)$$

Применяя правило (27.35) к интегралам (27.28), получаем

$$c = -b \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{T} + \mu' \right) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = b\mu^{3/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2 T^2}{6} b \left(\frac{3}{4\mu^{1/2}} \frac{\partial \mu}{\partial T} + 3\mu^{1/2}/T \right) \quad (27.36)$$

и

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \mu^{1/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2 T^2}{6} \left(-\frac{1}{4} \mu^{-3/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \mu^{-1/2}/T \right) = 0 \quad (27.37)$$

Второй член в (27.37) содержит дополнительный малый множитель $\left(\frac{T}{\mu} \right)^2$, и им можно пренебречь. Тогда

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{\pi^2 T}{6\mu} \quad (27.38)$$

Соотношение (27.38) позволяет опустить первый член в скобках в правой части (27.36), малый по сравнению со вторым по параметру $\left(\frac{T}{\mu} \right)^2$. Поэтому, подставляя (27.38) в (27.36) для теплоемкости имеем

$$c = \frac{\pi^2 b T}{3\mu} \quad (27.39)$$

То есть теплоемкость вырожденного ферми-газа линейно зависит от температуры. Этот результат не зависит от размерности системы.

Магнетизм электронного газа.

Рассматривается электронный газ в магнитном поле. Наличие спинового магнитного момента приводит к тому, что спины выстраиваются вдоль магнитного поля - парамагнитный эффект. Однако, наряду с парамагнетизмом электронный газ обнаруживает и диамагнитные свойства, имеющие чисто квантовое происхождение. Это следует из известной из теории поля теоремы Бора - Дорфмана - ван-Леевен. Качественно это можно понять из того, что сила Лоренца действующая на заряд в *постоянном* магнитном поле перпендикулярна его скорости и не выполняет над ним работу. Поэтому энергия электрона (если отвлечься от энергии спина в магнитном поле) не зависит от поля и магнитный момент $\mathcal{M} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathcal{H}} = 0$.

Как показал Ландау, энергия электрона в постоянном магнитном поле, направленном по оси z , квантуется в поперечном направлении и имеет вид

$$\varepsilon(p_z, \mathcal{H}) = \mu_B \mathcal{H} (2n + 1) + \frac{p_z^2}{2m} \pm \mu_B \mathcal{H}, n = 0, 1, \dots \quad (28.1)$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора, \mathcal{H} — величина магнитного поля, направленного по оси z .

Для вывода формулы (28.1) рассмотрим уравнение Шредингера для электрона в магнитном поле, направленном по оси z . Выберем вектор потенциал в виде $A_y = \mathcal{H}x$, $A_x = A_z = 0$. Уравнение Шредингера запишется

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla_y - \frac{e}{c} \mathcal{H}x \right)^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi}{\partial z^2} = \varepsilon \psi \quad (28.2)$$

Решение этого уравнения следует искать в виде

$$\psi(x, y, z) = e^{-ip_y y / \hbar} e^{-ip_z z / \hbar} \psi(x) \quad (28.3)$$

Подставляя (28.3) в (28.2), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left(p_y - \frac{e}{c} \mathcal{H}x \right)^2 \psi(x) + \frac{p_z^2}{2m} \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (28.4)$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{2mc^2} \left(x - \frac{cp_y}{e\mathcal{H}} \right)^2 \psi(x) = \left(\varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} \right) \psi(x) \quad (28.5)$$

Введем обозначение $\omega = \frac{e\mathcal{H}}{c}$. Тогда последнее уравнение переписывается в виде уравнения Шредингера для осциллятора, с точкой равновесия, смещенной в $\frac{cp_y}{e\mathcal{H}}$. Энергетический спектр полученного уравнения Шредингера совпадает с выражением (28.1), в котором учтена энергия спина в магнитном поле.

Вычислим число состояний с фиксированным n и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$. Рассмотрим движение электрона в прямоугольном ящике размера L_x, L_y, L_z .

По своему физическому смыслу $x_0 = \frac{cp_y}{e\mathcal{H}}$ есть равновесное положение осциллятора, которое должно находиться в пределах ящика

$$0 < \frac{cp_y}{e\mathcal{H}} < L_x \Leftrightarrow 0 < p_y < \frac{e\mathcal{H}L_x}{c} \quad (28.6)$$

Число состояний в интервале dp_y и dp_z совпадает с таковым для свободного движения

$$dn_y = dp_y L_y / 2\pi\hbar \quad (28.7)$$

$$dn_z = dp_z L_z / 2\pi\hbar \quad (28.8)$$

Число состояний с фиксированным n и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$ равно

$$\rho_z dp_z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e\mathcal{H}}{c} dp_z \quad (28.9)$$

Запишем выражение для Ω –потенциала электронного газа в форме

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -T \sum_q \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_q)/T}) \quad (28.10)$$

где символ q обозначает набор индексов, определяющих состояние электрона - n, p_z и проекцию спина на направление магнитного поля. Поэтому

$$\sum_q \dots = \sum_{spin} \sum_{n=0}^{\infty} \int \rho_z dp_z \dots \quad (28.11)$$

При $V = const$ имеем

$$d\Omega = -SdT - MVd\mathcal{H} - Nd\mu \quad (28.12)$$

Откуда получаем выражения для числа частиц и намагниченности

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, \mathcal{H}}, M = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{H}} \right). \quad (28.13)$$

Для дальнейшего воспользуемся тремя формулами

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\pi\lambda}{\sin \pi\lambda} \frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2} d\lambda = \ln(1 + e^\xi) \quad (28.14)$$

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2} d\lambda = \xi \theta(\xi), \quad (28.15)$$

где $\theta(\xi)$ – ступенчатая функция Хевисайда и

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\lambda\xi}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} d\xi = \frac{\pi\lambda}{\sin \pi\lambda} \quad (28.16)$$

Используя формулу (28.14), преобразуем (28.10) к виду

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{\pi \lambda T}{\sin \pi \lambda T} \frac{\sum_q e^{\lambda(\mu-\varepsilon_q)}}{\lambda^2} d\lambda \quad (28.17)$$

С помощью (28.16) приведем (28.17) к виду

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sum_q e^{\lambda(\xi T + \mu - \varepsilon_q)}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} \quad (28.18)$$

Положим в (28.18) $T = 0$ и проинтегрируем по ξ (используя то, что интеграл (28.16) равен единице в пределе $\lambda \rightarrow 0$)

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{\sum_q e^{\lambda(\mu-\varepsilon_q)} d\lambda}{\lambda^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} = \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{\sum_q e^{\lambda(\mu-\varepsilon_q)} d\lambda}{\lambda^2} \end{aligned} \quad (28.19)$$

Изменим в (28.18) порядок интегрирования

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, \mathcal{H}, T) &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sum_q e^{\lambda(\xi T + \mu - \varepsilon_q)}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} \quad (28.20) \\ \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{-\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \sum_q e^{\lambda(\xi T + \mu - \varepsilon_q)}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\Omega(\mu + \xi T, \mathcal{H}, 0)}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} = \\ &= \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{\Omega(u, \mathcal{H}, 0)}{4ch^2 \frac{u-\mu}{2T}} \end{aligned}$$

Таким образом, мы связали термодинамический потенциал Ω при произвольной температуре с его значением при $T = 0$. Из предыдущей лекции мы знаем, что $(4Tch^2 \frac{u-\mu}{2T})^{-1} = -\frac{\partial f}{\partial u} = \delta(u - \mu)$. То есть выражение (28.20) непротиворечиво.

Воспользуемся теперь формулой (28.15) и преобразуем (28.19) к виду

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = -\frac{1}{2\pi i} \sum_q \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+\infty} \frac{e^{\lambda(\mu-\varepsilon_q)} d\lambda}{\lambda^2} = -\sum_q (\mu - \varepsilon_q) \theta(\mu - \varepsilon_q) \quad (28.21)$$

Выполним вначале суммирование по n и по проекции спина. Заметим, что разность $\mu - \varepsilon$ для квантового числа $n - 1$ и спина направленного по полю равна значению этой разности для квантового числа n и спина направленного против поля

$$\begin{aligned} \mu - \mu_B \mathcal{H} [2(n-1) + 1] - \frac{p_z^2}{2m} - \mu_B \mathcal{H} &= \\ \mu - \mu_B \mathcal{H} [2n + 1] - \frac{p_z^2}{2m} + \mu_B \mathcal{H} &= \mu - 2n\mu_B \mathcal{H} - \frac{p_z^2}{2m} \end{aligned} \quad (28.22)$$

Это имеет место кроме квантового числа $n = 0$ и спина направленного вверх. Поэтому

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = -\frac{V}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e\mathcal{H}}{c} \int dp_z \left[\left(\mu - \frac{p_z^2}{2m} \right) + 2 \sum_{n=1} \left(\mu - 2n\mu_B\mathcal{H} - \frac{p_z^2}{2m} \right) \right] \quad (28.23)$$

Интегрирование по p_z проходит в пределах $-\sqrt{2m(\mu - 2n\mu_B\mathcal{H})}$, $\sqrt{2m(\mu - 2n\mu_B\mathcal{H})}$

$$\begin{aligned} \int dp_z \left(\mu - 2n\mu_B\mathcal{H} - \frac{p_z^2}{2m} \right) &= 2 \cdot (\mu - 2n\mu_B\mathcal{H}) \sqrt{2m(\mu - 2n\mu_B\mathcal{H})} \\ -\frac{2}{3 \cdot 2m} (2m(\mu - 2n\mu_B\mathcal{H}))^{3/2} &= \frac{4}{3} \sqrt{2m} (\mu - 2n\mu_B\mathcal{H})^{3/2} \end{aligned} \quad (28.24)$$

Введем обозначения для химического потенциала газа при $T = 0$

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m} \quad (28.25)$$

Тогда

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e\mathcal{H}}{c} \frac{4}{3} \sqrt{2m} = \frac{8\pi V}{3N} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e\mathcal{H}}{c} \frac{\hbar \cdot N}{2m} = \mu_B N \mathcal{H} \frac{1}{\mu_0^{3/2}} \quad (28.26)$$

Подставляя (28.24) и (28.26) в (28.23), получим

$$-\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = \mu_B N \mathcal{H} \left[\left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{3/2} + 2 \sum_{n=1}^l \left(\frac{\mu - 2n\mu_B\mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{3/2} \right] \quad (28.27)$$

Перепишем это выражение в виде

$$-\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = N\mu_0 \left(\frac{\mu_B\mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{5/2} \left[\left(\frac{\mu}{\mu_B\mathcal{H}} \right)^{3/2} + 2 \sum_{n=1}^l \left(\frac{\mu}{\mu_B\mathcal{H}} - 2n \right)^{3/2} \right] \quad (28.28)$$

Теперь введем обозначение

$$x = \frac{\mu}{\mu_B\mathcal{H}} \quad (28.29)$$

и

$$R_a(x) = ax^{a-1} + 2a \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{a-1} \theta(x - 2n) \quad (28.30)$$

Дифференцируя последнее выражение

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_a(x)}{\partial x} &= a \left[(a-1) x^{a-2} + 2(a-1) \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{a-2} \theta(x - 2n) \right] + \\ &+ 2a \sum_{n=1}^{\infty} (x - 2n)^{a-1} \delta(x - 2n) \end{aligned} \quad (28.31)$$

Отсюда следует, что для любого $a > 1$

$$\frac{\partial R_a(x)}{\partial x} = a R_{a-1}(x) \quad (28.32)$$

Итак,

$$-\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = \frac{2}{5} N \mu_0 \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{5/2} R_{5/2}(x) \quad (28.33)$$

Из (28.13), (28.32), (28.33) имеем

$$N = N \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{3/2} R_{3/2}(x) \quad (28.34)$$

Откуда следует, что

$$\frac{\mu_0}{\mu_B \mathcal{H}} = [R_{3/2}(x)]^{2/3} \quad (28.35)$$

или

$$\frac{\mu}{\mu_0} = x [R_{3/2}(x)]^{-2/3} \quad (28.36)$$

Определив восприимчивость как,

$$\chi = \frac{M}{\mathcal{H}} = -\frac{1}{V \mathcal{H}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{H}} \right) = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\mu_0} \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{1/2} (R_{5/2}(x) - x R_{3/2}(x)) \quad (28.37)$$

и введя обозначение $\chi_0 = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\mu_0}$, находим

$$\frac{\chi(\mathcal{H}, 0)}{\chi_0} = (R_{5/2}(x) - x R_{3/2}(x)) [R_{3/2}(x)]^{-1/3} \quad (28.38)$$

Рассмотрим некоторые предельные случаи.

А. Сильные поля. Если

$$\frac{\mu}{\mu_B \mathcal{H}} < 2, \quad (28.39)$$

то в (28.28), (28.30) выживет только первый член и

$$R_{5/2}(x) = 5/2 x^{3/2}, R_{3/2}(x) = 3/2 x^{1/2} \quad (28.40)$$

Тогда, подставляя эти оценки (28.36) и (28.38) и используя (28.29), получим

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{2}{3} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu}{\mu_B \mathcal{H}} \right)^{2/3} \quad (28.41)$$

Откуда

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_0}{\mu_B \mathcal{H}} \right)^2 \quad (28.42)$$

Аналогично можно получить выражение для восприимчивости

$$\frac{\chi(\mathcal{H}, 0)}{\chi_0} = \frac{8}{27} \left(\frac{\mu_0}{\mu_B \mathcal{H}} \right)^4 \quad (28.43)$$

Б. Чуть сложнее исследуется случай слабых полей $x \gg 1$. Выведем асимптотическое выражение для функции $R_a(x)$. Из (28.30) имеем

$$\begin{aligned} a^{-1} R_a(2l) &= (2l)^{a-1} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (2l-2n)^{a-1} \theta(2l-2n) = \\ &= (2l)^{a-1} + 2^a [(l-1)^{a-1} + (l-2)^{a-1} + \dots + 2^{a-1} + 1^{a-1}] = 2^a \sum_{n=1}^l n^{a-1} - (2l)^{a-1} \end{aligned} \quad (28.44)$$

Для оценки этого выражения воспользуемся формулой Эйлера (вывод см. в конце лекции)

$$\sum_{k=1}^l f(k) = \int_{1/2}^{l+1/2} f(x) dx - \frac{1}{24} [f'(l+1/2) - f'(1/2)] \quad (28.45)$$

Согласно этой формуле при $a > 2$,

$$\sum_{n=1}^l n^{a-1} = \int_{1/2}^{l+1/2} n^{a-1} dn - \frac{a-1}{24} [(l+1/2)^{a-2} - 1/2^{a-2}] \quad (28.46)$$

$$\approx \frac{(l+1/2)^a - 1/2^a}{a} - \frac{a-1}{24} l^{a-2} \quad (28.47)$$

$$= \frac{l^a \left(1 + \frac{a}{2l} + \frac{a(a-1)}{24(2l)^2}\right)}{a} - \frac{a-1}{6} (2l)^{a-2} \quad (28.48)$$

Домножим ответ на $2^a a$ и вычтем $a(2l)^{a-1}$ (см. (28.44))

$$R_a(2l) = (2l)^a - \frac{a(a-1)}{6} (2l)^{a-2} \quad (28.49)$$

$$R_a(x) = x^a \left(1 + \frac{a(a-1)}{3x^2}\right) \quad (28.50)$$

Эта оценка справедлива для $a > 2$. Для термодинамического потенциала

$$-\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = \frac{2}{5} N \mu_0 \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu_0}\right)^{5/2} x^{5/2} \left[1 + \frac{5}{4x^2}\right] = \quad (28.51)$$

$$\frac{2}{5} N \mu_0 \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{5/2} \left[1 + \frac{5}{4} \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu}\right)^2\right] \quad (28.52)$$

Тогда

$$N = -\frac{\partial \Omega(\mu, \mathcal{H}, 0)}{\partial \mu} = N \left[\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} + \frac{(\mu_B \mathcal{H})^2}{4\mu_0^{3/2} \mu^{1/2}} \right] \quad (28.53)$$

Откуда следует, что в нулевом магнитном поле $\mu = \mu_0$. В слабом магнитном поле $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$

$$\frac{3\Delta\mu}{2\mu_0} = -\frac{(\mu_B\mathcal{H})^2}{4\mu_0^{3/2}\mu^{1/2}} \quad (28.54)$$

$$\Delta\mu/\mu_0 = -\frac{(\mu_B\mathcal{H})^2}{6\mu_0^2} \quad (28.55)$$

Намагниченность

$$\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{H}}\right)_{\mu,T} = N\frac{\mu_B^2\mathcal{H}}{\mu_0} \quad (28.56)$$

а для восприимчивости

$$\frac{\chi(\mathcal{H}, 0)}{\chi_0} \approx 1 \quad (28.57)$$

Последнее выражение показывает, что свободный электронный газ всегда парамагнитен. Напомним, что при пренебрежении квантованием электронных уровней в магнитном поле, магнетизм электронного газа связан только с наличием спинового магнитного момента, при этом парамагнитная восприимчивость равна $\chi_{para} = 3\chi_0/2$. Таким образом, учет квантования приводит к диамагнитному эффекту $\chi_{dia} = -\chi_0/2$.

Несмотря на то, что свободный электронный газ, в целом, парамагнитен, в природе существует большое число диамагнитных металлов. Этот кажущийся парадокс разрешается следующим образом. Связанная с спином парамагнитная восприимчивость зависит от массы электрона через магнетон Бора, который определяется массой голого электрона. В то же время, поступательное движение электрона в металле, приводящее к диамагнитному эффекту, определяется эффективной массой электрона в металле m_* . При этом оказывается, что

$$\chi_{para}/\chi_{dia} = 1/3(m/m_*) \quad (28.58)$$

Эта величина может быть больше единицы.

Рассмотрим предельный случай высоких температур $T \gg \mu_B\mathcal{H}$. В этой области температур химпотенциал имеет большое отрицательное значение (это физически понятно и, кроме того, будет подтверждено ниже расчетом). Используя это обстоятельство, можно записать

$$-\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = T \sum_q e^{(\mu - \varepsilon_q)/T} = T \sum_{spin} \sum_{n=0}^{\infty} \int dp_z \frac{V}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e\mathcal{H}}{c} e^{\frac{\mu - \mu_B\mathcal{H}(2n+1) - \frac{p_z^2}{2m} \mp \mu_B\mathcal{H}}{T}} \quad (28.59)$$

Выполним интегрирование

$$\int dp_z e^{-\frac{p_z^2}{2mT}} = (2\pi mT)^{1/2}, \quad (28.60)$$

суммирование

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\mu_B \mathcal{H}(2n+1)}{T}} = \frac{1}{e^{\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}} - e^{-\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}}} \quad (28.61)$$

и суммирование по проекции спина, получим

$$\begin{aligned} -\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) &= \frac{VT(2\pi mT)^{1/2}}{(2\pi\hbar)^2} \frac{e\mathcal{H}}{c} \frac{e^{\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}} + e^{-\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}}}{e^{\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}} - e^{-\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}}} e^{\frac{\mu}{T}} = \\ &= \frac{V}{4} \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} T^{5/2} e^{\frac{\mu}{T}} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \end{aligned} \quad (28.62)$$

Число частиц получим дифференцированием последнего выражения по химпотенциалу

$$N = \frac{V}{4} \left(\frac{2mT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}} \operatorname{cth} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \quad (28.63)$$

Логарифмируя (28.63), находим выражение для химпотенциала

$$\mu = -T \ln \left[\frac{V}{4N} \left(\frac{2mT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \right], \quad (28.64)$$

которое являясь большим отрицательным числом в случае высоких температур переходит в выражение для химпотенциала бoльцмановского газа в отсутствие внешних полей.

Для намагниченности получим

$$\begin{aligned} M(H, T) &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{H}} \right)_{\mu T} = \\ &= \frac{1}{4\mathcal{H}} \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} T^{5/2} e^{\frac{\mu}{T}} \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \operatorname{cth} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} - \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \right)^2 \right) \end{aligned} \quad (28.65)$$

Подставляя сюда выражение (28.64) для химпотенциала получим

$$M(H, T) = \frac{N\mu_B}{V} \frac{T}{\mu_B \mathcal{H}} \left(1 - \frac{\frac{2\mu_B \mathcal{H}}{T}}{\operatorname{sh} \left(\frac{2\mu_B \mathcal{H}}{T} \right)} \right) \quad (28.66)$$

Это выражение существенно отличается от ланжевеновской зависимости $M(H, T) = \frac{N\mu_B}{V} \operatorname{th} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}$, которое в области высоких температур приводит к насыщению намагниченности.

Эта зависимость не учитывает диамагнитного эффекта. В области высоких температур $T \gg \mu_0$ и сильных магнитных полей $T \ll \mu_B \mathcal{H}$ учет диамагнетизма приводит к тому, что намагнитченность монотонно как $1/\mathcal{H} \rightarrow 0$.

Перейдем теперь к исследованию осцилляционных эффектов в ферми-газе.

Еще в 1931 году де Гааз и ван Альфен экспериментально обнаружили периодическое изменение магнитной восприимчивости в висмуте при изменении магнитного поля в области низких температур.

Выше подробно был исследован случай низких (в пределе нулевых) температур. Мы выяснили, что если поле достаточно сильное $\frac{\mu}{\mu_B \mathcal{H}} < 2$ (см. (28.39)), то имеет место монотонная зависимость химического потенциала и восприимчивости с ростом поля. Эта область не представляет практического интереса и едва ли достижима. Затем была получена первая поправка к химическому потенциалу.

Проанализируем теперь, поведение восприимчивости в области слабых магнитных полей $\mu_B \mathcal{H} \ll \mu_0$. Для простоты рассмотрим случай нулевых температур ограничимся исследованием эффектов в двумерном ферми-газе. В этом случае уровни энергии равны

$$\varepsilon_l(\mathcal{H}) = \mu_B \mathcal{H} (2l + 1), l = 0, 1, \dots \quad (28.67)$$

В двумерном случае для степени вырождения уровня имеем

$$g_l = 2 \frac{S}{2\pi\hbar} \frac{e\mathcal{H}}{c} \equiv \beta\mathcal{H}, \beta = \frac{S}{\pi\hbar} \frac{e}{c}. \quad (28.68)$$

Здесь S — площадь системы. Если g_l больше полного числа электронов то все они занимают состояние с $l = 0$. При этом, полная энергия равна $\mathcal{E} = N\mu_B \mathcal{H}$, намагниченность $\mathcal{M} = -N\mu_B$, а восприимчивость равна нулю. По мере уменьшения магнитного поля уменьшается энергия до тех пор, пока g_l не станет меньше N . Тогда, вследствие принципа Паули, часть электронов перейдет на уровень с $l = 1$. При этом энергия системы возрастет с уменьшением поля и система становится парамагнитной.

Найдем общее выражение для энергии системы \mathcal{E} , когда N электронов полностью заполняют r низших уровней Ландау и, частично $r + 1$ уровень, согласно неравенству

$$r\beta\mathcal{H} < N < (r + 1)\beta\mathcal{H} \quad (28.69)$$

или

$$N/(r + 1) < \beta\mathcal{H} < N/r \quad (28.70)$$

При этом предполагается, что

$$\beta\mathcal{H}/N < 1. \quad (28.71)$$

Напомним, что уровню с номером r отвечает $l = r - 1$ в (28.67). Энергия электронов целиком, заполняющих r первых уровней, равна

$$g_l \sum_{l=0}^{r-1} \mu_B \mathcal{H} (2l + 1) = \beta\mu_B \mathcal{H}^2 r^2 \quad (28.72)$$

Энергия остальных $(N - rg_l)$ электронов частично заполняющих $r + 1$ уровень равна

$$(N - rg_l) \mu_B \mathcal{H} (2r + 1) \quad (28.73)$$

Полная энергия

$$\mathcal{E} = N\mu_B \mathcal{H} (2r + 1) - \beta\mu_B \mathcal{H}^2 r (r + 1) \quad (28.74)$$

В интервале значений поля, определенных неравенством (28.70), имеем

$$\mathcal{M} = -\partial\mathcal{E}(\mathcal{H}, r) / \partial\mathcal{H} = -N\mu_B [(2r+1) - 2r(r+1)\beta\mathcal{H}/N] \quad (28.75)$$

Вывод этой формулы справедлив при условии, когда уровень с $r = 1$ ($l = 0$) заполнен полностью, то есть при выполнении условия (28.71).

Итак, намагниченность как функция магнитного поля ведет себя следующим образом. Если $\beta\mathcal{H}/N > 1$, то первый уровень Ландау заполнен частично, намагниченность $\mathcal{M} = -N\mu_B$, а восприимчивость не зависит от температуры. В области магнитных полей

$$N/2 < \beta\mathcal{H} < N \quad (28.76)$$

намагниченность имеет вид

$$\mathcal{M} = -N\mu_B [3 - 4\beta\mathcal{H}/N] \quad (28.77)$$

и с уменьшением поля падает по закону $4\mu_B\beta\mathcal{H}$, изменяясь от значения $N\mu_B$ до значения $-N\mu_B$. Таким образом, при достижении полем значения $\mathcal{H} = N/\beta$ начинает заполняться второй уровень Ландау, что сопровождается скачком намагниченности от значения $-N\mu_B$ до значения $N\mu_B$. Далее, после того, как магнитное поле станет меньше значения $\mathcal{H} = N/2\beta$, начнется заполнение третьего уровня Ландау, а намагниченность опять скачком возрастет от значения $-N\mu_B$ до значения $N\mu_B$ с последующим изменением по закону $12\beta\mathcal{H}/N$ до достижения значения $-N\mu_B$ и т.д. Этот результат был получен Пайерлсом в 1933 гду

Выведем формулу суммирования Пуассона.

Рассмотрим интеграл от "хорошей функции"

$$\int_{1/2}^{l+1/2} f(x) dx \quad (28.78)$$

Аппроксимируем функцию $f(x)$ на интервале $k-1/2, k+1/2$, $k = 1, 2, 3 \dots l$ следующим образом

$$f(x) = f(k) + f'(k)(x-k) + \frac{1}{2}f''(k)(x-k)^2 \quad (28.79)$$

Подставляя (28.79) в (28.78), и вычисляя интеграл получим (интеграл от первой производной обращается в нуль)

$$\int_{1/2}^{l+1/2} f(x) dx \approx \sum_{k=1}^l \left[f(k) + \frac{1}{2}f''(k) \int_{k-1/2}^{k+1/2} (x-k)^2 dx \right] = \sum_{k=1}^l \left[f(k) + \frac{1}{24}f''(k) \right] \quad (28.80)$$

Перепишем (28.80) в виде

$$\sum_{k=1}^l f(k) = \int_{1/2}^{l+1/2} f(x) dx - \frac{1}{24} \sum_{k=1}^l f''(k) \quad (28.81)$$

Применим эту формулу к сумме $\sum_{k=1}^l f''(k)$. С требуемой точностью можно ограничиться только интегралом

$$\sum_{k=1}^l f''(k) \approx \int_{1/2}^{l+1/2} f''(x) dx = f'(l+1/2) - f'(1/2) \quad (28.82)$$

В результате получим

$$\sum_{k=1}^l f(k) = \int_{1/2}^{l+1/2} f(x) dx - \frac{1}{24} [f'(l+1/2) - f'(1/2)] \quad (28.83)$$

П О Л Я Р О Н

В этой лекции будет показано, что при медленный электрон в диэлектрическом кристалле вследствие его взаимодействия с колебаниями решетки (фононами) может рассматриваться как частица, также обладающая квадратичным законом дисперсии, но с большей эффективной массой (говорят, что электрон одет "фононной шубой"). Медленность здесь существенна, так как если электрон движется с достаточно большой скоростью, то имеет место черенковское излучение фононов.

Для простоты рассмотрим взаимодействие электронов с оптическими бездисперсионными *продольными* фононами, описываемыми гамильтонианом

$$H_{ph} = \omega \sum_q b_q^+ b_q, \quad (29.1)$$

ω — частота оптического фонона, b_q^+, b_q — операторы рождения и уничтожения фононов с квазиимпульсом q из зоны Бриллюэна. Анализ показывает, что именно с такими фононами электроны взаимодействуют сильнее всего.

Поле электрической поляризации $P(x)$ в точке x пропорционально смещению узла решетки в этой точке пропорционально. Если F — коэффициент пропорциональности, то

$$P = F \sum_q b_q \exp(iqx) + b_q^+ \exp(-iqx) \quad (29.2)$$

e_q — вектор поляризации фонона (как всегда, там, где это не приводит к явным недоразумениям, мы опускаем значок вектора и оператора).

Потенциал, соответствующий поляризации (29.2), может быть записан в виде

$$\varphi(x) = \sum_q \varphi_q \exp(iqx) + \varphi_q^+ \exp(-iqx) \quad (29.3)$$

связан с полем соотношением

$$\vec{E} = -\nabla \varphi(x) = -i \sum_q q \varphi_q \exp(iqx) - q \varphi_q^+ \exp(-iqx) \quad (29.4)$$

Поскольку $\text{div } \vec{D} = 0$, то $\vec{E} + 4\pi \vec{P} = 0$ и, следовательно,

$$\varphi_q = -\frac{i4\pi F}{q} b_q \quad (29.5)$$

Если электроны распределены с плотностью $\rho(x)$, то оператор энергии их взаимодействия с полем поляризации фононов равна

$$e \int \varphi(x) \rho(x) dx \quad (29.6)$$

Для того, чтобы связать константу F , входящую в теорию, с макроскопическими характеристиками кристалла (диэлектрической проницаемостью) рассмотрим два точечных заряда, находящихся в точках x_1 и x_2 в электрическом поле фононов. Для этих двух зарядов $\rho(x) = \delta(x_1) + \delta(x_2)$, поэтому искомый оператор 29.6 равен

$$i4\pi F e \sum_q q^{-1} (b_q \exp(iqx_1) - b_q^+ \exp(-iqx_1) + b_q \exp(iqx_2) - b_q^+ \exp(-iqx_2)) \quad (29.7)$$

Для простоты ограничимся случаем нулевой температуры. Тогда для электронов взаимодействующих с виртуальными фононами решетки, находящейся в основном состоянии, во втором порядке теории возмущений часть энергии двух электронов, зависящая от их взаимного расстояния, равна

$$H'' = -2 \sum_q \frac{\langle 0 | e\varphi(x_1) | q \rangle \langle q | e\varphi(x_2) | 0 \rangle}{\omega_l} \quad (29.8)$$

здесь $|0\rangle$ и $|q\rangle$ соответственно основное и возбужденное (однофононное) состояние решетки. или

$$H''(x_1 - x_2) = -\frac{2e^2(4\pi F)^2}{\omega_l} \sum_q \frac{1}{q^2} \exp[iq(x_1 - x_2)] = -\frac{2e^2 4\pi F^2}{\omega_l} \frac{1}{|x_1 - x_2|} \quad (29.9)$$

Множитель 2 появился за счет того, что x_1 и x_2 можно поменять местами.

Энергия взаимодействия двух "голых" электронов равна $\frac{e^2}{|x_1 - x_2|}$. Изменение энергии $H''(x_1 - x_2)$, зависящее от расстояния, связано с поляризуемостью за счет смещения **ионов**. При этом само состояние иона не изменяется. Внесение внешних зарядов в кристаллическую решетку приводит также к поляризации электронных оболочек. Пусть за счет этого эффекта часть энергии двух электронов, зависящей от взаимного расстояния, равна $H'(x_1 - x_2)$. Тогда полная энергия взаимодействия двух электронов в диэлектрической среде равна

$$E = \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} - \frac{8\pi F^2}{\omega_l} \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} + H'(x_1 - x_2) \quad (29.10)$$

С точки зрения макроскопической электродинамики эта энергия равна $\frac{e^2}{\varepsilon_0|x_1-x_2|}$, где ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость среды. С другой стороны, первый и третий члены в сумме отвечали бы диэлектрической проницаемости недеформируемой решетки. Колебания решетки не проявляются в высокочастотном электрическом поле, для которого диэлектрическая проницаемость есть ε_∞ . Поэтому сумма первого и третьего члена в (29.10) равна $\frac{e^2}{\varepsilon_\infty|x_1-x_2|}$. Следовательно,

$$\frac{8\pi F^2}{\omega_l} = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0 \quad (29.11)$$

или

$$4\pi F = [\omega_l (1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0) / 2\pi]^{1/2} \quad (29.12)$$

Установив физический смысл константы F , обратимся к исследованию свойств электрона, движущегося сквозь решетку. В соответствии с общими правилами записи операторов представлении вторичного квантования для электрона в поле фононов получим

$$H_{int} = \int d^3x e\Psi^+(x)\varphi(x)\Psi(x) = -4\pi i F e \sum_{kq} q^{-1} (b_q c_{k+q}^+ c_k - b_q^+ c_{k-q}^+ c_k) \quad (29.13)$$

Здесь $\Psi^+(x)$ и $\Psi(x)$ — соответственно операторы рождения и уничтожения фононов в точке x , а c_{k+q}^+ и c_k — те же операторы в импульсном представлении. Вычислим матричный элемент для перехода системы электрон-решетка из состояния, когда решетка не возбуждена $|k; 0_q\rangle$ в состояние, когда имеется один фонон $|k; 1_q\rangle$

$$| \langle k - q; 1_q | H_{int} | k; 0_q \rangle | = \frac{4\pi e F}{q} \quad (29.14)$$

Знание этого матричного элемента позволяет исследовать многие свойства рассматриваемой системы. Оценим, например, число виртуальных фононов, сопровождающих электрон, движущихся по решетке.

В первом порядке теории возмущений волновая функция системы имеет вид

$$|k0\rangle^{(1)} = |k0\rangle^{(0)} + \sum_q |k - q; 1_q\rangle \frac{\langle k - q; 1_q | H' | k; 0_q \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_l} \quad (29.15)$$

Полное число фононов есть среднее по возмущенному состоянию значение оператора числа фононов $\hat{N} = \sum_q b_q^+ b_q$

$$\langle N \rangle = \sum_q \frac{|\langle k - q; 1_q | H' | k; 0_q \rangle|^2}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_l)^2} \quad (29.16)$$

Считая закон дисперсии электрона квадратичным и сам электрон медленным $k \ll p$, что позволяет воспользоваться неравенством $kq \ll q^2$, переходя от суммирования к интегрированию по импульсам, получим

$$\langle N \rangle = 8e^2 F^2 (2m)^2 \int_0^\infty dq \frac{1}{(q^2 + q_l^2)^2} \quad (29.17)$$

ввиду быстрой сходимости верхний предел интеграла заменен на бесконечность. интеграл легко считается вычетами с учетом четности подинтегрального выражения и равен $\pi/(4q_l^3)$ В результате получаем

$$\langle N \rangle = \frac{e^2}{4\omega_l} (2m\omega_l)^{1/2} (1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0) = \alpha/2 \quad (29.18)$$

Вычислим поправку к энергии электрона Для вычисления эффективной массы электрона найдем поправку к его энергии за счет взаимодействия с фононами во втором порядке теории возмущений

$$\Delta\varepsilon_k = -2m \sum_q \frac{|\langle k - q; 1_q | H' | k; 0_q \rangle|^2}{q^2 - 2kq + q_l^2} \quad (29.19)$$

Подставим вместо H' его выражение через F и перейдем от суммирования к интегрированию Тогда

$$\Delta\varepsilon_k = -\frac{2m \cdot (4\pi)^2 \cdot 2\pi \cdot e^2 F^2}{(2\pi)^3} \int_{-1}^1 d\cos\theta \int_0^\infty \frac{dq}{q^2 - 2kq \cos\theta + q_l^2} \quad (29.20)$$

Введем обозначение

$$q/q_l = x, k/q_l = \mu, \cos\theta = \nu \quad (29.21)$$

Тогда

$$\Delta\varepsilon_k = -8e^2 F^2 m \frac{1}{q_l} \int_{-1}^1 d\nu \int_0^\infty \frac{dx}{x^2 - 2x\nu\mu + 1} \quad (29.22)$$

Вычислим интеграл при условии когда импульс электрона k мал по сравнению с импульсом q , то есть $\mu \ll 1$. Разложим в ряд подинтегральное выражение

$$\begin{aligned} \frac{1}{x^2 - 2x\nu\mu + 1} &= \frac{1}{(1 + x^2) \left(1 - \frac{2x\nu\mu}{1+x^2}\right)} = \\ &= \frac{1}{(1 + x^2)} \left(1 + \frac{2x\nu\mu}{1 + x^2} + \frac{4x^2\nu^2\mu^2}{(1 + x^2)^2} \dots\right) \end{aligned}$$

Вклад в интеграл дают только первый и третий члены

$$\int_{-1}^1 d\nu \int_0^\infty \frac{dx}{(1 + x^2)} = \pi \quad (29.23)$$

$$\mu^2 \int_{-1}^1 \nu^2 d\nu \int_0^\infty \frac{4x^2 dx}{(1 + x^2)^3} = 4 \cdot \frac{2}{3} \mu^2 \nu^2 \frac{\pi}{16} = \mu^2 \frac{\pi}{6} \quad (29.24)$$

Поэтому

$$\Delta\varepsilon_k = -8e^2 F^2 m \pi \frac{1}{(2\omega_l m)^{1/2}} \left(1 + \frac{k^2}{12\omega_l m} \right) \quad (29.25)$$

Или

$$\Delta\varepsilon_k = -\frac{8\pi F^2}{\omega_l} (2\omega_l m)^{1/2} \frac{e^2}{2\omega_l} \left(\omega_l + \frac{k^2}{12m} \right) = -\alpha \left(\omega_l + \frac{k^2}{12m} \right) \quad (29.26)$$

Член $-\alpha\omega_l$ - не зависит от импульса электрона и описывает не интересующее нас здесь изменение потенциальной энергии электрона. Вторым член $-\alpha\frac{k^2}{12m}$ описывает уменьшение кинетической энергии электрона, при этом полная кинетическая энергия электрона равна

$$\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m} + \Delta\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m_*} \quad (29.27)$$

где $m_* = m / (1 + \alpha/6)$. Таким образом вместо движения электрона можно говорить о движении частицы (полярона) с эффективной массой m_* .

Полный гамильтониан системы электронов и фононов, с учетом взаимодействия между ними, имеет вид

$$H = H_0 + V$$

$$H_0 = \sum_q \omega_q c_q^+ c_q + \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k; V = D \sum_{kq} a_{k+q}^+ a_k (c_q + c_{-q}^+) \quad (30.1)$$

Здесь c_q^+, c_q - операторы рождения и уничтожения фононов с импульсом q ; c_q^+, c_q - операторы рождения и уничтожения электронов с импульсом k ; ω_q и ε_k - соответственно энергии невзаимодействующих фононов и электронов. Последний член описывает рассеяние электронов на колебаниях решетки с испусканием (поглощением) фонона, причем D - матричный элемент перехода. Для дальнейшего удобно преобразовать этот гамильтониан следующим образом.

Рассмотрим каноническое преобразование

$$\tilde{H} \equiv e^{-S} H e^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] \dots \quad (30.2)$$

Будем считать V малым возмущением по параметру D . тогда S также мало по этому параметру. Выберем S из условия обращения в нуль в \tilde{H} линейных по D членов

$$V + [H_0, S] = 0 \quad (30.3)$$

Во втором порядке теории возмущений

$$\begin{aligned} \tilde{H} \equiv e^{-S} H e^S &= H_0 + [V, S] + \frac{1}{2} [[H_0, S], S] + O(D^3) = \\ &= H_0 + \frac{1}{2} [V, S] + O(D^3) \end{aligned} \quad (30.4)$$

Перепишем (30.3) в базисе собственных функций гамильтонiana H_0 с собственными значениями E_m . Тогда

$$S_{mn} = \frac{V_{mn}}{E_n - E_m} \quad (30.5)$$

Применяя это соотношение к гамильтониану (30.1) и ограничиваясь случаем нулевых температур (когда фононов нет) получим

$$\begin{aligned} \langle 1_q | S | 0 \rangle &= D \sum_k \frac{a_{k-q}^+ a_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_q} \\ \langle 0 | S | 1_q \rangle &= D \sum_k \frac{a_{k+q}^+ a_k}{\varepsilon_k + \omega_q - \varepsilon_{k+q}} \end{aligned} \quad (30.6)$$

Подставим (30.1) и (30.6)

$$\frac{1}{2} [V, S] = \frac{1}{2} D^2 \sum_{kqk'} a_{k'+q}^+ a_{k'} \frac{a_{k-q}^+ a_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_q} - \frac{a_{k+q}^+ a_k}{\varepsilon_k + \omega_q - \varepsilon_{k+q}} a_{k'-q}^+ a_{k'} \quad (30.7)$$

Учитывая, что $\omega_q = \omega_{-q}$, во втором слагаемом делаем замену $q \rightarrow -q$ и перставим пары операторов $a_{k+q}^+ a_k$ и $a_{k'-q}^+ a_{k'}$. (Коммутатор этих операторов есть квадратичная форма по операторам и может быть включен в перенормировку ε_k .)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} D^2 \sum_{kqk'} a_{k'+q}^+ a_{k'} a_{k-q}^+ a_k \left(\frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_q} - \frac{1}{\varepsilon_k + \omega_q - \varepsilon_{k-q}} \right) = \\ = D^2 \sum_{kqk'} a_{k'+q}^+ a_{k'} a_{k-q}^+ a_k \frac{\omega_q}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 - \omega_q^2} \end{aligned} \quad (30.8)$$

Отсюда следует, что если $|\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q}| < \omega_D$, ω_D —дебаевская энергия, то амплитуда рассеяния двух электронов имеет отрицательный знак. Если бы взаимодействие между электронами было контактным (короткодействующим), то это означало бы наличие притяжения между электронами. При достаточно большой константе электрон-фононного взаимодействия D , это взаимодействие может превысить величину кулоновского отталкивания. В силу принципа Паули рассеивание могут испытывать только электроны, отвечающие состояниям с низкой энергией возбуждения, то есть электроны в корочке толщиной ω_D вблизи уровня Ферми ε_F . Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только электроны в упомянутой корочке и описывать взаимодействие между ними как

$$H_{int} = -g \sum_q \sum_{kk'} a_{k-q}^+ a_{k'+q}^+ a_{k'} a_k. \quad (30.9)$$

Величина g считается положительной константой.

Несложный геометрический анализ картины рассеяния электронов с учетом принципа Паули показывает, что наиболее либеральные условия для возможности такого рассеяния осуществляются для электронов с противоположными импульсами. Кроме того, притяжение

между электронами носит короткодействующий характер. Для эффективности этого притяжения электроны должны иметь возможность близко подходить друг к другу, то есть их координатная волновая функция симметрична а спиновая, соответственно, антисимметрична. Таким образом наряду с противоположными импульсами электроны должны иметь противоположные проекции спина.

Энергию и импульс элементарных возбуждений в невзаимодействующем Ферми-газа p и ε_p отсчитываем от поверхности Ферми. Гамильтониан задачи имеет вид

$$H = \sum_{p\sigma} \xi_p a_{p\sigma}^+ a_{p\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{p \neq p'} a_{p'}^+ a_{-p'}^+ a_{-p} a_{p+} \quad (30.10)$$

g - амплитуда рассеяния двух ферми частиц друг на друге, V - объем системы. Как обычно, чтобы не учитывать явно сохранение частиц, введем химический потенциал системы электронов μ . Тогда следует считать $\xi_p = \varepsilon_p - \mu$, где ε_p - энергия электрона с импульсом p в невзаимодействующем Ферми-газе, причем $\xi_p \simeq p \cdot p_F / m$ может быть любого знака, так как p считается отсчитанным от импульса Ферми. Этот гамильтониан называется гамильтонианом Бардина-Купера-Шриффера (БКШ)

Для диагонализации (30.10) введем операторы³

$$\begin{aligned} a_p &= u_p \alpha_p + v_p \alpha_{-p}^+ \\ a_p^+ &= u_p \alpha_p^+ + v_p \alpha_{-p} \\ a_{-p} &= u_p \alpha_{-p} - v_p \alpha_p^+ \\ a_{-p}^+ &= u_p \alpha_{-p}^+ - v_p \alpha_p \end{aligned} \quad (30.11)$$

Таким образом вещественные функции u_p и v_p являются соответственно четной и нечетной функцией p . Потребуем, чтобы выполнялось условие

$$u^2 + v^2 = 1 \quad (30.12)$$

Тогда легко поверить, что операторы α_p и α_p^+ подчиняются фермиевским коммутационным соотношениям, в частности,

$$\begin{aligned} [\alpha_p, \alpha_p^+] &= 1 \\ [\alpha_p, \alpha_p] &= 0 \end{aligned} \quad (30.13)$$

Сделаем подстановку (30.11) в выражение (30.10) и вычислим энергию ферми газа с притяжением. Для этого в гамильтониане, полученном в результате подстановки, оставим только диагональные члены, введя обозначение $n_p = \alpha_p^+ \alpha_p$. С учетом условия (30.12) и коммутационных соотношений (30.13) преобразуем H_0 к виду

$$H_0 = 2 \sum_p \varepsilon_p v_p^2 + \sum_p \varepsilon_p (1 - 2v_p^2) (n_{p+} + n_{p-}) + \dots \quad (30.14)$$

³Там, где это не вызывает явного недоразумения, мы не пишем у операторов спиновых индексов, подразумевая, что p одновременно обозначает проекцию спина $+$, а $-p$ проекцию спина $-$.

В (30.14) опущены недиагональные члены

Преобразуя H_{int} учтем, что диагональные матричные элементы получаются, только независимого взятия диагональных членов от a_p^+, a_{-p}^+ и $a_{-p}a_p$, соответственно, поскольку в H_{int} $p \neq \pm p'$. В результате находим

$$H_{int} = -\frac{g}{V} \left[\sum_p u_p v_p (1 - n_p - n_{-p}) \right]^2 \quad (30.15)$$

Как и в (30.14), в (30.15) опущены недиагональные члены. Выбор коэффициентов u_p и v_p осуществим из условия минимальности энергии системы $H_0 + H_{int}$ при заданной энтропии, чему соответствует фиксированный набор чисел заполнения n_p .

Проварьируем $H_0 + H_{int}$ по v_p . Учтем, что

$$\frac{\partial u}{\partial v} = -\frac{v}{u}$$

Тогда

$$4\varepsilon_p v_p (1 - n_p - n_{-p}) + 2\Delta \frac{(v_p^2 - u_p^2)}{u_p} (1 - n_p - n_{-p}) = 0 \quad (30.16)$$

или

$$(1 - n_p - n_{-p})(2\varepsilon_p u_p v_p + (v_p^2 - u_p^2)\Delta) = 0 \quad (30.17)$$

причем

$$\Delta = \frac{g}{V} \sum_p u_p v_p (1 - n_p - n_{-p}) \quad (30.18)$$

Предположим, что для некоторого p выражение $(1 - n_p - n_{-p}) \neq 0$, тогда

$$2\varepsilon_p u_p v_p = (u_p^2 - v_p^2)\Delta \quad (30.19)$$

Решим совместно систему уравнений (30.12) и (30.19). Для решения удобно возвести в квадрат уравнение (30.19) и воспользоваться тождеством $(u_p^2 - v_p^2)^2 = 1 - 4u_p^2 v_p^2$. Тогда получим

$$4\varepsilon_p^2 u_p^2 v_p^2 = (1 - 4u_p^2 v_p^2)\Delta$$

откуда

$$u_p v_p = \frac{\Delta}{2\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \quad (30.20)$$

Подставляя это выражение в (30.18), получим уравнение для Δ

$$1 = \frac{g}{2V} \sum_p \frac{(1 - n_p - n_{-p})}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \quad (30.21)$$

Заметим, что если для некоторого p выражение $(1 - n_p - n_{-p}) = 0$, то значение $u_p v_p$ найти нельзя. Это однако не сказывается на виде (30.21) так как в него соответствующий член суммы входит с нулевым весом. Кроме того, поскольку введенные выше квазичастицы, описываемые операторами α , являются ферми частицами с нулевым химпотенциалом (поскольку их число не сохраняется!), то

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\xi_p}{T} + 1}} < \frac{1}{2}$$

и уравнение (30.21) имеет решение только если $g > 0$.

Кроме того, легко найти, что

$$\begin{pmatrix} u_p^2 \\ v_p^2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \right) \quad (30.22)$$

Заметим, что в отсутствие взаимодействия, операторы α_p должны переходить в операторы a . То есть $u_p \rightarrow 1$, $\Delta \rightarrow 0$. Этим условием продиктован выбор решения в виде (30.22). Используя полученные значения u_p и v_p , найдем выражение для энергии

$$\begin{aligned} E = \sum_p & \left[2\varepsilon_p \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \right) + \right. \\ & + \varepsilon_p \frac{\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} (n_p + n_{-p}) - \\ & \left. - \Delta (1 - n_p - n_{-p}) \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \right]. \end{aligned} \quad (30.23)$$

Полагая все $n_p = 0$, так что

$$E_0 = \sum_p \left[\varepsilon_p \left(1 - \frac{\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \right) - \frac{\Delta^2}{\sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}} \right] = \sum_p (\varepsilon_p - \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2}) < 0$$

Таким образом, сколь угодно слабое притяжение приводит к уменьшению энергии основного состояния, отделенного от невозмущенного состояния щелью.

Определим энергию возбуждений в системе ξ_p как вариационную производную

$$\xi_p = \frac{\delta E}{\delta n_p} = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta^2} > 0 \quad (30.24)$$

Поскольку число возбуждений не сохраняется то их химический потенциал равен нулю, а функция распределения по энергиям равнопоэтому $(1 - n_p - n_{-p}) > 0$ и уравнение на щель имеет ненулевое решение только при $g > 0$. Закон дисперсии

возбуждений (30.24) обнаруживает, что $\min\left(\frac{\xi_p}{p}\right) > 0$. Это свойство означает, что система, ферми-газ с притяжением, обладает свойствами сверхтекучести.

Притягиваться могут электроны в слое ширины ω_D вблизи поверхности Ферми. Тогда уравнение для щели имеет вид

$$1 = \frac{g\nu(\mu)}{2V} \int_0^{\omega_D} \frac{\left(1 - 2\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon^2 + \Delta^2}{T}} + 1}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} d\varepsilon \quad (30.25)$$

Определим величину щели при температуре $T = 0$. Тогда $n_p = 0$ и

$$1 = \frac{g\nu(\mu)}{2} \int_0^{\omega_D} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} d\varepsilon \quad (30.26)$$

Обезразмериваем на Δ

$$\frac{g\nu(\mu)}{2} \int_0^{\omega_D/\Delta} \frac{1}{\sqrt{z^2 + 1}} dz \quad (30.27)$$

$$\frac{g\nu(\mu)}{2} \text{Arsh}(\omega_D/\Delta) = 1 \quad (30.28)$$

Откуда

$$\Delta = \omega_D \exp\left(-\frac{2}{g\nu(\mu)}\right)$$

Если взаимодействие слабое то $g\nu(\mu) \ll 1$ и $\Delta \ll \omega_D$ как и предполагалось. Неаналитическое поведение величины щели от константы взаимодействия g объясняет невозможность получения результата в рамках теории возмущений.

Найдем при какой температуре щель обращается в нуль

$$1 = \frac{g\nu(\mu)}{2} \int_0^{\omega_D} \frac{\left(1 - 2\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon^2}{T}} + 1}\right)}{\varepsilon} d\varepsilon = \quad (30.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{g\nu(\mu)}{2} \int_0^{\omega_D/T} \frac{(e^z - 1)}{\varepsilon((e^z + 1))} d\varepsilon &\approx \frac{g\nu(\mu)}{2} \int_0^1 \text{th}(z)/z + \int_1^{\omega_D/T_c} \frac{dz}{z} = \\ &\frac{g\nu(\mu)}{2} (\ln(\chi) + \ln(\omega_D/T_c)) \end{aligned} \quad (30.30)$$

Таким образом

$$T_c = \chi\omega_D \exp\left(-\frac{2}{g\nu(\mu)}\right)$$

Электрон в периодической кристаллической решетке.

Одной из причин того, что металлы являются хорошими проводниками, является перекрытие электронных оболочек валентных электронов атомов, составляющих кристаллическую решетку. Это перекрытие приводит к тому, что упомянутые электроны уже не принадлежат каким либо определенным атомам - происходит их коллективизация. Во многих случаях хорошим приближением является неизменность внутренних оболочек атомов вследствие малости их перекрытия с аналогичными оболочками соседних атомов.

Таким образом, металл представляет собой кристаллическую решетку из положительных ионов, в поле которых движутся коллективизированные электроны валентных оболочек. Хотя эти электроны и принято называть свободными, они сильно взаимодействуют как между собой, так и с ионами решетки, причем потенциальная энергия этих взаимодействий порядка кинетической энергии.

Построение теории такой системы все же оказывается возможным, главным образом, по следующим двум обстоятельствам. Во первых, поведение системы сильно взаимодействующих электронов (как говорят, электронной жидкости) во многом аналогично поведению невзаимодействующих между собой частиц в некотором внешнем поле, представляющем собой усредненное поле ионов решетки и остальных электронов. Во вторых, это усредненное поле обладает симметрией кристаллической решетки, в частности, периодичностью.

Поэтому начнем с изучения поведения электрона в периодическом потенциале

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = U(\mathbf{r}), \quad (31.1)$$

где \mathbf{a}_n — произвольный период решетки, который в общем виде может быть представлен в виде линейной комбинации базисных векторов \mathbf{a}_i :

$$\mathbf{a}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (31.2)$$

причем n_i — произвольные целые числа.

Уравнение Шредингера для движения электрона в таком поле имеет вид

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (31.3)$$

Вследствие периодичности потенциала, $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ тоже является решением этого уравнения с тем же собственным значением ε . Если этот уровень не вырожден, то должно быть

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = C \psi(\mathbf{r}) \quad (31.4)$$

Вследствие условия нормировки волновой функции, имеем

$$C^2 = 1 \quad (31.5)$$

Таким образом, можно написать

$$C = e^{i\varphi(\mathbf{a}_n)} \quad (31.6)$$

$\varphi(\mathbf{a}_n)$ — вещественная функция смещения. Рассмотрим два последовательных смещения: \mathbf{a} и \mathbf{a}' , которым отвечают, соответственно функции $C(\mathbf{a})$ и $C(\mathbf{a}')$. Два последовательных смещения \mathbf{a} и \mathbf{a}' эквивалентны одному $\mathbf{a} + \mathbf{a}'$. Следовательно

$$C(\mathbf{a}) + C(\mathbf{a}') = C(\mathbf{a} + \mathbf{a}') \quad (31.7)$$

Удовлетворить одновременно свойствам (31.6), (31.7) можно только если потребовать, чтобы φ представлялось в следующем виде

$$\varphi(\mathbf{a}_n) = \mathbf{p}\mathbf{a}_n/\hbar, \quad (31.8)$$

где \mathbf{p} — некоторый векторный коэффициент. Легко убедиться, что вектор \mathbf{p} определен неоднозначно, точнее с точностью до вектора \mathbf{K} , такого, что $\mathbf{K}\mathbf{a}_n = 2\pi m$, где m — целое число, а \mathbf{a}_n — произвольный период решетки. Уравнению $\mathbf{K}\mathbf{a}_n = 2\pi m$ удовлетворяет бесконечное множество векторов, которые могут быть записаны в следующем виде

$$\mathbf{K}_n = q_1\mathbf{K}_1 + q_2\mathbf{K}_2 + q_3\mathbf{K}_3, \quad (31.9)$$

где

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}, \mathbf{K}_2 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}, \mathbf{K}_3 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])} \quad (31.10)$$

— векторы, называемые векторами обратной решетки. Векторы обратной решетки \mathbf{K}_i образуют ортонормированный базис, при этом

$$\mathbf{K}_i\mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (31.11)$$

Поскольку решение уравнения Шредингера определяется вектором \mathbf{p} , то, в частности, энергия электрона является функцией вектора \mathbf{p} . Поскольку \mathbf{p} и $\mathbf{p} + \hbar\mathbf{K}$ физически эквивалентны, то энергия ε есть периодическая функция с периодами $\hbar\mathbf{K}_i$.

Волновая функция, описывающая движение электрона в периодическом поле и обладающая свойством

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{a}_n/\hbar}\psi(\mathbf{r}), \quad (31.12)$$

может быть представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}u(\mathbf{r}), \quad (31.13)$$

где $u(\mathbf{r})$ — периодическая функция:

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) \quad (31.14)$$

Формулы (31.13) и (31.14) есть теорема Блоха.

Введенный выше вектор \mathbf{p} называют квазиимпульсом. Вследствие физической эквивалентности векторов \mathbf{p} и $\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}$ можно считать, что вектор \mathbf{p} лежит внутри элементарной ячейки,

построенной на векторах (31.10). Для определенности будем считать, что вектор \mathbf{p} принадлежит первой зоне Бриллюэна, то есть

$$-K_i/2 < p_i \leq K_i/2 \quad (31.15)$$

Объем области однозначного определения \mathbf{p} равен

$$(\mathbf{K}_1 [\mathbf{K}_2 \mathbf{K}_3]) = (2\pi\hbar)^3 / V, \quad (31.16)$$

где $V = (\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3])$ — объем элементарной ячейки исходной кристаллической решетки.

Для решения уравнения Шредингера надо задать граничные условия. В бесконечно большом объеме последовательные состояния бесконечно близки друг к другу. Фактически нас будет интересовать вопрос о плотности состояний, т.е. какое число состояний приходится на интервал энергий или заданный элемент объема в пространстве квазиимпульса.

Плотность состояний не зависит от конкретного вида граничных условий. Поэтому, для простоты выберем периодические граничные условия

$$\psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z) = \psi(x, y, z). \quad (31.17)$$

Считая, что каждый из размеров L_i содержит целое число периодов, используя (31.13) и (31.14), получим

$$e^{ip_x L_x / \hbar} = e^{ip_y L_y / \hbar} = e^{ip_z L_z / \hbar} = 1. \quad (31.18)$$

Откуда следует

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L_x}, p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L_y}, p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L_z}, \quad (31.19)$$

где n_i — целые числа. Чтобы векторы p_i были определены однозначно, будем считать, что

$$-L_i/2a_i < n_i \leq L_i/2a_i. \quad (31.20)$$

Говорят, что определенные таким образом векторы \mathbf{p} принадлежат первой зоне Бриллюэна. При достаточно больших L_i вектор \mathbf{p} является квазинепрерывной переменной. что позволяет суммирование по состояниям заменить интегрированием. Число состояний в некотором объеме \mathbf{p} — пространства определяется как

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{L_x L_y L_z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (31.21)$$

Поэтому плотность состояний в элементе фазового объема d^3p равна (с учетом наличия у электрона двух проекций спина)

$$\frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \quad (31.22)$$

Приближение сильной связи

Рассмотрим вначале движение электрона в одномерной периодической цепочке из одинаковых N ионов. Если считать, что ионы расположены на очень большом расстоянии так что они не чувствуют потенциал друг друга, то вблизи каждого иона j уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi_j}{dx^2} + U_j(x) \varphi_j = E_0 \varphi_j, \quad (31.23)$$

где U_j — потенциал j — го иона. Для определенности будем считать, что E_0 — энергия основного состояния атома. В приближении изолированных ионов в рассматриваемой цепочке этот уровень N — кратно вырожден. Фактически электрон движется в потенциале

$$V(x) = \sum_{j=1}^N U_j = \sum_{j=1}^N U(x - jd), \quad (31.24)$$

d — расстояние между ионами. Поэтому поведение электрона определяется уравнением Шредингера для электрона в потенциале (31.24)

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \sum_{j=1}^N U(x - jd) \psi = E\psi \quad (31.25)$$

Решение этого уравнения Шредингера будем искать в виде

$$\psi(x) = \sum_{j=1}^N a_j \varphi_j(x) = \sum_{j=1}^N a_j \varphi(x - jd) \quad (31.26)$$

Если бы система функций $\varphi_j(x)$ была полна, то разложение (31.26) было бы точным. Вблизи каждого иона j потенциал V практически совпадает с потенциалом U_j . В этой же области пространства только часть волновой функции $\varphi_j(x)$ заметно отлична от нуля. Поэтому, вследствие (31.23), можно ожидать, что разумно искать решение уравнения Шредингера (31.25) в виде (31.26).

Учет слабого взаимодействия между атомами приводит к снятию упомянутого выше N — кратного вырождения. При этом электрон с конечной вероятностью может находиться вблизи любого узла цепочки. Как мы увидим ниже, снятие вырождения приводит к тому, что энергия электрона может находиться в некотором интервале вблизи E_0 . Если ширина этого интервала меньше расстояния между E_0 и ближайшим атомным уровнем, то разложение (31.26) является хорошим приближением. Волновые функции являются нормированными

$$\int_0^{Nd} dx |\psi(x)|^2 = 1 \quad (31.27)$$

Подставим (31.26) в (31.25)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_{j=1}^N U(x - jd) \right) \left(\sum_{j=1}^N a_j \varphi_j(x) \right) = E \left(\sum_{j=1}^N a_j \varphi_j(x) \right). \quad (31.28)$$

Используя (31.23), получим

$$\sum_{i=1}^N a_i \{E - E_0 - [V(x) - U_i(x)]\} \varphi_i(x) = 0 \quad (31.29)$$

Домножим последнее уравнение на $\varphi_j^*(x)$ и проинтегрировав результат по x . В результате получим

$$\sum_{i=1}^N ((E - E_0) J_{ij} - h_{ij}) a_i = 0 \quad (31.30)$$

где

$$J_{i-j} = \int dx \varphi_j^*(x) \varphi_i(x), \quad h_{i-j} = \int dx \varphi_j^*(x) [V(x) - U_i(x)] \varphi_i(x) \quad (31.31)$$

Используя теорему Блоха, будем искать решение уравнения (31.30) в виде

$$a_n = a e^{iqn}, \quad (31.32)$$

причем

$$q = \frac{2\pi}{N} m, \quad (31.33)$$

где целое значение m принадлежит интервалу

$$-N/2 < m \leq N/2. \quad (31.34)$$

Определенный таким образом набор волновых векторов q принадлежит 1-й зоне Бриллюэна. Тогда получим

$$E - E_0 = \frac{\sum_{-N/2-1}^{N/2} h_n e^{iqn}}{\sum_{-N/2-1}^{N/2} J_n e^{iqn}} \quad (31.35)$$

Параметры h_n и J_n вследствие экспоненциально малого перекрытия функций $\varphi_j(x)$ очень быстро убывают с ростом n . Поэтому в дальнейшем мы ограничимся *приближением ближайших соседей*, полагая отличными от нуля только h_0 , и h_1 и $J_0 = 1$, если φ нормировано. Откуда

$$E_k = E_0 + h_0 + 2h_1 \cos(q). \quad (31.36)$$

В соответствии с общим правилом квантовой механики вероятность обнаружить электрон вблизи j -го атома цепочки, или в состоянии $\varphi_i(x)$, равна $|a_j|^2 = |a|^2$. Откуда, в силу условия нормировки $\sum_{j=1}^N |a_j|^2 = 1$, получим

$$a_j^2 = N^{-1}. \quad (31.37)$$

Таким образом, электрон с равной вероятностью находится вблизи любого узла решетки. При этом разрешенные значения энергии определяются выражением (31.36) и лежат в энергетическом интервале шириной 4β , где введено обозначение $\beta = h_1$

Значение β зависит от того, какие оболочки перекрываются. Так например, в случае натрия для внешних $3s$ электронов имеем

$$\beta^{3s} \sim 10^{-12} \text{erg}, \quad (31.38)$$

а для внутренних $1s$ электронов

$$\beta^{1s} \sim 10^{-20} \text{erg}, \quad (31.39)$$

Параметр h_0 характеризует изменение энергии атомного электрона за счет взаимодействия с соседними атомами. Коэффициент β ответственен за перескок электрона между узлами. Это время можно оценить как $\tau \sim \hbar/\beta \approx 10^{-15} \div 10^{-7} \text{s}$. Таким образом для внешних электронов время перескока сравнимо с временем обращения электрона внутри ядра $\sim 10^{-15} \text{s}$. Что же касается внутренних электронов, то они успевают много раз обернуться вокруг ядра прежде, чем прыгнуть на соседний узел.

В центре зоны Бриллюэна, $k = 0$, производная $\partial E_k / \partial k = 0$ и $E_k = E_0 + h_0 + 2\beta - (\beta d) k^2$ - закон дисперсии квадратичен. Независимую от квазиволнового вектора часть E_k можно назвать потенциальной энергией, а оставшуюся часть кинетической энергией элементарного возбуждения. Если ввести обозначение $(\beta d) = \frac{\hbar^2}{2m_*}$, то кинетическую энергию можно записать в виде $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_*}$. В зависимости от знака параметра β масса квазичастицы может быть как отрицательной так и положительной. Это обстоятельство выявляет необычную связь энергии и скорости электрона в решетке. Оказывается, что во внешнем поле электрон в решетке может не ускоряться, а замедляться, что в известных условиях приводит к кажущемуся появлению положительных зарядов, участвующих в электрическом токе кристалла.

Приближение почти свободных электронов

Задачу об энергетическом спектре электронов в периодическом потенциале можно решить в другом предельном случае, т.е. в случае почти свободных электронов. Примем, что потенциал $V(R)$ является слабым, так что следует начать рассмотрение со свободных электронов, а потенциал $V(R)$ рассматривать как возмущение. Для простоты опять же рассмотрим одномерный случай.

Итак, невозмущенные волновые функции имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar}, \quad (31.40)$$

здесь p — импульс электрона, L — длина цепочки. Напомним, что разрешенные значения импульса пробегают ряд квазинепрерывных значений

$$p = \frac{2\pi\hbar}{L} n \quad (31.41)$$

$p = \frac{2\pi\hbar}{L} n$, где n — целое значение. В этом состоянии энергия равна

$$E_p = \frac{p^2}{2m}. \quad (31.42)$$

Матричные элементы потенциала для состояний p и p' имеют вид

$$V_{pp'} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{-i(p-p')x/\hbar} V(x) \quad (31.43)$$

Периодический потенциал $V(x)$ разлагается в ряд в ряд Фурье следующим образом

$$V(x) = \sum_n e^{2\pi i n x/d} V_n, \quad (31.44)$$

причем d — минимальный период обратной решетки.

Интеграл

$$\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx e^{ipx/\hbar} = \delta_{0p} \quad (31.45)$$

для всех p из множества (31.41). Вектор обратной решетки $2\pi n/d$, очевидно, принадлежит этому множеству, так как L содержит целое число периодов. Поэтому матричный элемент $V_{pp'}$ отличен от нуля, если

$$p - p' = 2\pi\hbar n/d \quad (31.46)$$

В первом порядке теории возмущений поправка к энергии $V_{pp} = V_0$ не зависит от импульса и определяет лишь начало отсчета энергии. Во втором порядке теории возмущений

$$\varepsilon^{(2)}(p) = \sum_n \frac{|V_{pp'}|^2}{\varepsilon^{(0)}(p) - \varepsilon^{(0)}(p - 2\pi\hbar n/d)}. \quad (31.47)$$

Условием применимости теории возмущений является малость этой поправки по сравнению с V_0 . Это условие очевидно нарушается, когда p приближается к значению

$\pi\hbar n/d$. Для таких значений p необходимо использовать теорию возмущений для вырожденного спектра.

Пусть $p = \pi\hbar n/d - \Delta p$, тогда $p' = \Delta p - \pi\hbar n/d$. Тогда им соответствуют волновые функции ψ_1 и ψ_2 и соответственно энергии ε_1 и ε_2 . Ищем решение уравнения Шредингера в виде

$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \quad (31.48)$$

Подставим это выражение в уравнение Шредингера $H\psi = \varepsilon\psi$. В результате имеем

$$a_1(\varepsilon_1 - \varepsilon)\psi_1 + a_2(\varepsilon_2 - \varepsilon)\psi_2 + V(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = 0 \quad (31.49)$$

Умножая это уравнение на ψ_1^* и ψ_2^* , и используя ортогональность этих функций получим систему уравнений

$$\begin{aligned} (\varepsilon_1 - \varepsilon + V_0)a_1 + V_n a_2 &= 0 \\ V_n^* a_1 + a_2(\varepsilon_2 - \varepsilon + V_0) &= 0 \end{aligned} \quad (31.50)$$

Равенство нулю детерминанта этой системы есть условие ее разрешимости

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon + V_0)(\varepsilon_2 - \varepsilon + V_0) = |V_n|^2 \quad (31.51)$$

Если включить V_0 в ε , то (31.51) можно переписать в виде

$$\varepsilon^2 - \varepsilon(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon_1\varepsilon_2 - |V_n|^2 = 0 \quad (31.52)$$

Отсюда

$$\varepsilon = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{4} + |V_n|^2} \quad (31.53)$$