

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

И. В. Колоколов, Е. Г. Образовский, Е. В. Подивилов

ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебное пособие

Москва
Новосибирск
2009

УДК 530.1

ББК В36я73-1

К611

Колоколов И. В., Образовский Е. Г., Подивилов Е. В. Физическая кинетика: Учеб. пособие/ МФТИ; Новосиб. гос. ун-т. М.; Новосибирск, 2009. 192 с.

ISBN 978-5-94356-826-8

В учебном пособии рассмотрена кинетика неравновесных физических систем. В основу издания положены материалы курса лекций, который читается магистрантам 5-го курса физического факультета Новосибирского государственного университета. Предназначено для самостоятельной работы студентов физической, химической и других связанных с неравновесными системами специальностей. Может быть полезно также преподавателям при подготовке задач для контроля знаний студентов в течение семестра и на экзаменах.

Рецензент

д-р физ.-мат. наук, проф. В. Ф. Дмитриев

© Московский физико-технический институт, 2009

© Новосибирский государственный университет, 2009

© Колоколов И. В., Образовский Е. Г., Подивилов Е. В., 2009

ISBN 978-5-94356-826-8

Оглавление

Предисловие	6
I Конспект лекций	8
1. Классические волны в сплошных средах	8
1.1. Гамильтонов формализм для нелинейных волн . . .	8
1.2. Пример: звук	11
2. Вывод кинетического уравнения	15
2.1. Квантовое кинетическое уравнение	15
2.2. Классический подход	21
2.3. Алгебраический подход	23
2.4. Диаграммный подход	25
3. Малое отклонение от теплового равновесия	29
3.1. Н-теорема и тепловое равновесие	29
3.2. Затухание звука	31
4. Поток и колмогоровские спектры	32
4.1. Стационарное решение кинетического уравнения . .	32
4.2. Сшивки с накачкой	38
4.3. Сходимость интеграла столкновений	39
5. Колмогоровский спектр в гидродинамической турбулентности	41
5.1. Соотношение Колмогорова “4/5”	44
5.2. Обратный каскад энергии в двумерной турбулентности	47
6. Уравнения Ланжевена и Фоккера – Планка	52
6.1. Вывод уравнения Фоккера – Планка	52
6.2. Гидродинамический предел уравнения Фоккера – Планка	55

7. Кинетика фазовых переходов 1-го рода	58
7.1. Теория Зельдовича	59
7.2. Качественные результаты теории Лифшица – Слезова	63
7.3. Непосредственное “взаимодействие” зародышей . . .	65
7.4. Кинетика свободной коагуляции	67
8. Кинетика фазовых переходов 2-го рода	70
8.1. Флуктуационно-диссипативная теорема	70
8.2. Скорость роста зародышей новой фазы	77
8.3. Затухание звука вблизи критической точки	80
9. Методы квантовой теории для описания реакцион- ной кинетики	82
10. Матрица плотности. Релаксация квантовых систем	98
10.1. Формализм матрицы плотности	98
10.2. Уравнение для матрицы плотности в представлении взаимодействия	100
10.3. Уравнение релаксации	101
10.4. Линейный отклик системы. Формула Кубо	108
10.5. Квантовые поправки к проводимости	110
II Конспект семинаров	115
1. Нелинейные волны на поверхности воды	115
2. Нелинейные спиновые волны	121
3. Затухание спиновых волн	127
4. Колмогоровские спектры волновой турбулентности	131
5. Уравнение Ланжевена для полимерной цепи	134
5.1. Модель Рауза	134
5.2. Полимер в случайном потоке	140

6. Замедление нейтронов	145
7. Уравнение Смолуховского для полярных жидкостей	153
8. Эволюция шарового скопления звезд	155
9. Теория чайника	159
10. Модель Глаубера	167
11. Распад метастабильной фазы	171
12. Квантовые методы описания реакционной кинетики	174
13. Описание магнитного резонанса методом матрицы плотности	186

Предисловие

Кинетика описывает процессы, происходящие в неравновесных системах. Кинетические явления более чувствительны к детальному устройству конкретных систем по сравнению с равновесными процессами, хотя бы просто потому, что равновесное состояние, как правило, одно, тогда как имеется огромное число способов вывода системы из равновесия и последующей ее релаксации к равновесию.

В этом курсе рассматриваются такие кинетические явления, которые описываются достаточно универсальным способом, так что используемые методы могут быть применимы для широкого круга физических систем. В основном мы ограничимся кинетикой классических систем, и лишь в последней лекции приведем пример кинетики квантовых систем.

В некоторых случаях возмущение, выводящее систему из равновесия, воздействует на индивидуальные частицы (в качестве примера можно привести возникновение электрического тока в разреженной системе под действием постоянного электрического поля). В других случаях возбуждаются коллективные движения в системе сильно взаимодействующих частиц. Мы начинаем с рассмотрения кинетики коллективных возбуждений, таких как волновые процессы, характерных для многих физических систем. В качестве примера можно привести звуковые волны в различных средах, волны на поверхности воды, волны намагниченности в ферромагнетиках, волны в плазме и т. д. Замечательно, что волновые движения в различных средах могут быть описаны с помощью гамильтонова формализма. Для небольших амплитуд волны ведут себя независимо друг от друга. При увеличении амплитуды волн возникает их слабое взаимодействие вследствие различного рода нелинейных эффектов. Гамильтонов формализм допускает описание волновых процессов в терминах числа волн (чисел заполнения). Слабость нелинейного взаимодействия позволяет последовательно, в рамках теории возмущений, вывести кинетическое уравнение, описывающее эволюцию числа волн. С помощью кине-

тического уравнения мы можем рассматривать, например, процессы релаксации начального волнового возбуждения или находить стационарные неравновесные спектры, аналогичные колмогоровскому спектру в развитой гидродинамической турбулентности. Реализации этой программы посвящены лекции 1–4, а также тесно примыкающая лекция 5, посвященная развитой гидродинамической турбулентности.

В лекциях 6–8 рассмотрен другой широкий круг кинетических явлений для систем с сильно различающимися временными (и/или пространственными) масштабами, когда применимо описание с помощью уравнений Ланжевена и Фоккера – Планка. В таких системах эволюция функции распределения вызвана как общей неравновесностью системы, которая приводит к медленному приближению к равновесию, так и быстрыми флуктуационными изменениями. В качестве конкретных примеров (в лекциях и семинарах) рассмотрены броуновское движение тяжелой частицы во внешнем поле, замедление нейтронов в тяжелых средах, поведение полимерных цепей в хаотическом (турбулентном) потоке, кинетика фазовых переходов.

В лекции 9 описан универсальный способ учета флуктуаций в реакционной кинетике, основанный на применении квантовых методов для описания классических систем.

Наконец, в лекции 10 мы рассматриваем кинетику квантовых двухуровневых систем на основе формализма матрицы плотности и на качественном уровне – квантовые поправки к проводимости.

Семинары конкретизируют и дополняют темы лекций.

Настоящее пособие написано на основе лекций (и сопровождающих их семинарских занятий), читаемых в течение ряда лет на физическом факультете НГУ для магистрантов первого года обучения.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке гранта Рособразования № 2.1.1/3024.

Часть I

Конспект лекций

1. Классические волны в сплошных средах

1.1. Гамильтонов формализм для нелинейных волн

Гамильтонов формализм позволяет универсальным образом описывать волновые возбуждения в самых разнообразных по физической природе системах. Общего рецепта для перехода к гамильтонову описанию нет, но во многих интересных случаях это удастся сделать.

Именно для многих конкретных систем можно указать обобщенный импульс P и обобщенную переменную Q , являющиеся комбинациями исходных переменных (полей, плотностей, скоростей и т. д.), такие, что точные уравнения движения примут вид

$$\dot{Q}(\mathbf{r}) = \frac{\delta H}{\delta P(\mathbf{r})}, \quad \dot{P}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta H}{\delta Q(\mathbf{r})}, \quad (1)$$

где H – гамильтониан системы, который в подавляющем большинстве случаев совпадает с энергией системы, а в правых частях стоят континуальные производные.

Удобно перейти к фурье-компонентам, поместив всю систему в ящик объемом V и накладывая периодические граничные условия

$$k_i L_i = 2\pi n_i, \quad (2)$$

где k_i – компоненты волнового вектора, L_i – пространственные размеры ящика, $n_i = \pm 1, \pm 2, \dots$, так что

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3)$$

и аналогично для $Q(\mathbf{r})$. Тогда уравнения движения можно переписать в виде, содержащем обычные производные

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial H}{\partial P_{-\mathbf{k}}}, \quad \dot{P}_{\mathbf{k}} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{-\mathbf{k}}}, \quad (4)$$

здесь гамильтониан выражен через фурье-компоненты.

Гамильтониан системы представим в виде полинома по каноническим переменным

$$H = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=0}^n \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_n A(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) Q(\mathbf{r}_1) \dots Q(\mathbf{r}_s) P(\mathbf{r}_{s+1}) \dots P(\mathbf{r}_n). \quad (5)$$

Тогда легко убедиться, что действие оператора $\partial/\partial Q_{-\mathbf{k}}$ на гамильтониан эквивалентно действию оператора $\frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} (\delta/\delta Q(\mathbf{r}))$. Это достаточно проверить для $Q(\mathbf{r}')$. С одной стороны,

$$\frac{\partial}{\partial Q_{-\mathbf{k}}} Q(\mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial Q_{-\mathbf{k}}} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'} Q_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}, \quad (6)$$

с другой стороны –

$$\frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{\delta Q(\mathbf{r}')}{\delta Q(\mathbf{r})} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}. \quad (7)$$

Отметим, что поскольку канонические переменные вещественны, $Q(\mathbf{r})^* = Q(\mathbf{r})$, то имеет место равенство $Q_{-\mathbf{k}} = Q_{\mathbf{k}}^*$ и аналогично $P_{-\mathbf{k}} = P_{\mathbf{k}}^*$.

В равновесии энергия минимальна, поэтому, исключая постоянный член, разложение гамильтониана начинается с квадратичных по каноническим переменным членов. Для трансляционно-инвариантных сред

$$H_2 = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [A(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) P(\mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_2) + B(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) Q(\mathbf{r}_1) Q(\mathbf{r}_2)] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 C(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) Q(\mathbf{r}_1) P(\mathbf{r}_2), \quad (8)$$

переходя к фурье-компонентам, получим

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [A_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} P_{-\mathbf{k}} + B_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}} Q_{-\mathbf{k}} + C_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}} P_{-\mathbf{k}}]. \quad (9)$$

Рассмотрим сначала более простой случай $C = 0$. В этом случае квадратичная часть гамильтониана с помощью перехода к другим каноническим переменным $a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^*$, определяемых соотношениями

$$Q_{\mathbf{k}} = r_k \frac{a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^*}{\sqrt{2}}, \quad P_{\mathbf{k}} = \frac{1}{r_k} \frac{a_{\mathbf{k}} - a_{-\mathbf{k}}^*}{i\sqrt{2}}, \quad (10)$$

сводится к

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} 2 \left(\frac{A_k}{2r_k^2} + \frac{B_k r_k^2}{2} \right) + (a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}}^*) \left(\frac{B_k r_k^2}{2} - \frac{A_k}{2r_k^2} \right) \right]. \quad (11)$$

При выборе

$$r_k^2 = \sqrt{\frac{A_k}{B_k}} \quad (12)$$

гамильтониан становится диагональным

$$H_2 = \sum_{\mathbf{k}} \omega_k a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}, \quad (13)$$

где $\omega_k = \sqrt{A_k B_k}$.

Выразим новые канонические переменные $a_{\mathbf{k}}^*, a_{\mathbf{k}}$ через старые $Q_{\mathbf{k}}, P_{\mathbf{k}}$

$$a_{\mathbf{k}} = \frac{Q_{\mathbf{k}} + ir_k^2 P_{\mathbf{k}}}{\sqrt{2}r_k}, \quad a_{\mathbf{k}}^* = \frac{Q_{-\mathbf{k}} - ir_k^2 P_{-\mathbf{k}}}{\sqrt{2}r_k} \quad (14)$$

и найдем

$$\dot{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{r_k} \frac{\partial H}{\partial P_{-\mathbf{k}}} - ir_k \frac{\partial H}{\partial Q_{-\mathbf{k}}} \right). \quad (15)$$

Вычисляя

$$\frac{\partial H}{\partial P_{-\mathbf{k}}} = \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}} \frac{\partial a_{\mathbf{k}}}{\partial P_{-\mathbf{k}}} + \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}^*} \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^*}{\partial P_{-\mathbf{k}}} = -\frac{ir_k}{\sqrt{2}} \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}^*}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial H}{\partial Q_{-\mathbf{k}}} = \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}} \frac{\partial a_{\mathbf{k}}}{\partial Q_{-\mathbf{k}}} + \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}^*} \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^*}{\partial Q_{-\mathbf{k}}} = \frac{1}{\sqrt{2}r_k} \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}^*}, \quad (17)$$

получаем уравнение движения в новых переменных:

$$\dot{a}_{\mathbf{k}} = -i \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}^*}. \quad (18)$$

Ограничиваясь в гамильтониане квадратичным вкладом, получим

$$\dot{a}_{\mathbf{k}} = -i\omega_k a_{\mathbf{k}} \rightarrow a_{\mathbf{k}}(t) = a_{\mathbf{k}}(0)e^{-i\omega_k t}. \quad (19)$$

Величину $n_{\mathbf{k}}(t) = a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}(0) = Const$, используя аналогию с бозе-газом, можно интерпретировать как число волн, а сами переменные по аналогии с квантовой физикой можно интерпретировать как классические аналоги операторов рождения и уничтожения.

Следующий кубический по каноническим переменным вклад в гамильтониан в общем случае можно записать в виде

$$\begin{aligned} H_3 = & \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) + c.c. + \\ & + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} U_{\mathbf{k} \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2} \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + c.c., \end{aligned} \quad (20)$$

где $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}$ и $U_{\mathbf{k} \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}$ – некоторые функции волновых векторов, а *c.c.* означает комплексно сопряженный. В этом случае число волн с заданным значением волнового вектора не сохраняется. Первый член в кубическом гамильтониане описывает процесс распада одной волны с волновым вектором \mathbf{k} на две другие с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 и обратный процесс слияния (член *c.c.*). Вторая часть кубического гамильтониана описывает процесс аннигиляции трех волн и обратный ему процесс рождения. Для устойчивых сред эти процессы запрещены, поэтому в дальнейшем эту часть гамильтониана будем опускать.

1.2. Пример: звук

Рассмотрим в качестве примера нелинейные звуковые волны и найдем квадратичную и кубическую части гамильтониана, выраженные через канонические переменные.

Гамильтониан сжимаемой среды, движение которой будем считать потенциальным и изэнтропичным, запишем в виде

$$H = \int d^3r \left[\frac{\rho v^2}{2} + \rho \varepsilon(\rho) \right], \quad (21)$$

где ρ – плотность среды, $\mathbf{v} = \nabla \phi$ – скорость, ϕ – потенциал, ε – внутренняя энергия единицы массы. Из условия изэнтропичности $S = \text{Const}$ можно выразить давление через плотность и внутреннюю энергию: $P = -(dE/dV)_S = -(dE/d\rho)(d\rho/dV) = \rho^2 d\varepsilon/d\rho$. Каноническими переменными в данной задаче являются плотность и потенциал скорости. Чтобы в этом убедиться, нужно показать, что уравнение непрерывности и уравнение Эйлера

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P \quad (22)$$

можно записать в каноническом виде

$$\partial_t \rho = \frac{\delta H}{\delta \phi}, \quad \partial_t \phi = -\frac{\delta H}{\delta \rho}. \quad (23)$$

Сначала находим вариацию гамильтониана при постоянной плотности ρ . Имеем

$$\begin{aligned} (\delta H)_\rho &= \int d^3r (\rho \nabla \phi \cdot \nabla \delta \phi) = \int d^3r [\nabla \cdot (\delta \phi \rho \nabla \phi) - \delta \phi \nabla \cdot (\rho \nabla \phi)] = \\ &= - \int d^3r \delta \phi \nabla \cdot (\rho \nabla \phi), \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\int d^3r [\nabla \cdot (\delta \phi \rho \nabla \phi)] = \int dS \delta \phi \mathbf{n} \cdot \rho \nabla \phi = 0. \quad (25)$$

Таким образом,

$$\frac{\delta H}{\delta \phi} = -\nabla \cdot (\rho \nabla \phi) = \partial_t \rho. \quad (26)$$

Аналогично находим

$$\frac{\delta H}{\delta \rho} = \frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + \rho \frac{d\varepsilon}{d\rho} + \varepsilon. \quad (27)$$

Учитывая потенциальность течения, $rot \mathbf{v} = 0 \rightarrow (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \nabla v^2/2$, получим из уравнения Эйлера

$$\nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \left[\frac{(\nabla \phi)^2}{2} \right] = -\frac{1}{\rho} \nabla \left(\rho^2 \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right) = -\nabla \left(\rho \frac{d\varepsilon}{d\rho} + \varepsilon \right). \quad (28)$$

Интегрируя это равенство, получим

$$-\frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[\frac{(\nabla \phi)^2}{2} \right] + \rho \frac{d\varepsilon}{d\rho} + \varepsilon = \frac{\delta H}{\delta \rho}. \quad (29)$$

Таким образом, плотность и потенциал скорости действительно являются каноническими переменными в данной задаче.

Рассмотрим звуковые волны небольшой амплитуды, так что возмущение плотности $\rho_1 \ll \rho_0$ и скорость движения среды $v \ll c_s$ – скорости звука. Найдем квадратичную и кубическую по малым параметрам части гамильтониана, используя

$$\rho \varepsilon(\rho) = (\rho_0 + \rho_1) \left[\varepsilon_0 + \rho_1 \varepsilon'_0 + \frac{\rho_1^2}{2} \varepsilon''_0 + \frac{\rho_1^3}{6} \varepsilon'''_0 \right]. \quad (30)$$

Кроме того, представим скорость звука в виде

$$c_s^2 = \left(\frac{dP}{d\rho} \right)_s = \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_0 = 2\rho_0 \varepsilon'_0 + \rho_0^2 \varepsilon''_0. \quad (31)$$

Тогда квадратичная часть есть

$$H_2 = \int d^3r \left[\frac{\rho_0}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{\rho_1^2}{2\rho_0} c_s^2 \right]. \quad (32)$$

Переходя к фурье-компонентам, получим

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\rho_0 k^2 \phi_{\mathbf{k}} \phi_{-\mathbf{k}} + \frac{c_s^2}{\rho_0} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right]. \quad (33)$$

Вводя новые канонические переменные через соотношения

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\rho_0 k}{2c_s}} (a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}}^*), \quad \phi_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{c_s}{2\rho_0 k}} \frac{(a_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}}^*)}{i}, \quad (34)$$

приведем квадратичную часть гамильтониана к диагональному виду

$$H_2 = \sum_{\mathbf{k}} \omega_k a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}, \quad (35)$$

где $\omega_k = c_s k$.

Кубическая по каноническим переменным часть гамильтониана имеет вид

$$H_3 = \int d^3r \left[\frac{\rho_1}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{g c_s^2}{2\rho_0^2} \rho_1^3 \right], \quad (36)$$

где безразмерный коэффициент g для политропы с показателем γ (т. е. $P \sim \rho^\gamma$) равен $g = (\gamma - 2)/3$. После перехода к новым каноническим переменным $a_{\mathbf{k}}^*$, $a_{\mathbf{k}}$ получим вклад от первого члена в H_3 :

$$\begin{aligned} \int d^3r \frac{\rho_1}{2} (\nabla \phi)^2 &= \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sqrt{\frac{c_s k}{8\rho_0 k_1 k_2}} (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2) \times \\ &\times [(a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^*)(a_{\mathbf{k}_1} - a_{-\mathbf{k}_1}^*)(a_{\mathbf{k}_2} - a_{-\mathbf{k}_2}^*)] \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2). \end{aligned} \quad (37)$$

Напомним, что, рассматривая устойчивую систему, мы опускаем члены, содержащие произведения канонических переменных вида $a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}$ и $a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^*$.

Преобразуем выражение

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sqrt{\frac{k}{k_1 k_2}} (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}_1}^* a_{-\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \quad (38)$$

с помощью замены переменных $\mathbf{k}_1 \rightarrow -\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2 \rightarrow -\mathbf{k}_2$, с учетом $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \sum_{-\mathbf{k}}$ к виду

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sqrt{\frac{k}{k_1 k_2}} (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (39)$$

Выражение

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sqrt{\frac{k}{k_1 k_2}} (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2) (-a_{\mathbf{k}_1} a_{-\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}_2}^*) \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \quad (40)$$

с помощью переобозначения переменных суммирования $\mathbf{k}_1 \leftrightarrow \mathbf{k}$ с последующей заменой переменных $\mathbf{k}_1 \rightarrow -\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2 \rightarrow -\mathbf{k}_2$ приводится к виду

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sqrt{\frac{k_1}{k k_2}} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (41)$$

И аналогично выражение с заменой \mathbf{k}_1 на \mathbf{k}_2 . Добавляя в H_3 вклад от

$$\int d^3 r \frac{g c_s^2}{2 \rho_0^2} \rho_1^3, \quad (42)$$

в итоге получим

$$H_3 = \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sqrt{\frac{c_s}{8\rho_0}} \sqrt{k k_1 k_2} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \times \\ \times (a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* + c.c) (\cos \theta_{12} + \cos \theta_{k_2} + \cos \theta_{k_1} + 3g), \quad (43)$$

где, например, θ_{12} – угол между волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , т. е. $\cos \theta_{12} = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{k}_2 / (k_1 k_2)$ и т. д. Это выражение будет в дальнейшем часто использоваться для иллюстрации общих утверждений.

2. Вывод кинетического уравнения

2.1. Квантовое кинетическое уравнение

В первой лекции мы видели, что гамильтонов формализм позволяет описывать волновые возбуждения в терминах числа волн (чисел заполнения гармонического осциллятора). Уравнение, описывающее изменение чисел заполнения, обусловленного слабой нелинейностью, удобнее получить (так же как в равновесной статистической механике), используя квантовый подход.

Основой квантовой кинетики является уравнение для матрицы плотности, применение которого мы рассмотрим в конце курса. В случае, когда эффекты квантовой интерференции разрушаются за счет взаимодействия с окружением (термостатом), мы получаем уравнение только для диагональных элементов матрицы плотности — вероятности системе находиться в том или ином состоянии. Это уравнение называется уравнением Паули, или основным кинетическим уравнением (master equation), и имеет вид

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_{m \neq n} w_{mn} p_m - p_n \sum_{m \neq n} w_{nm}, \quad (44)$$

где p_n — вероятность найти систему в состоянии n , w_{nm} — вероятность перехода системы из состояния m в состояние n , которая определяется с помощью золотого правила Ферми:

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m). \quad (45)$$

Здесь w_{nm} — вероятность перехода в единицу времени между состояниями $|n\rangle$ и $|m\rangle$ с энергиями E_n и E_m и \mathcal{H}_{nm} — матричный элемент гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$ между этими состояниями: $\mathcal{H}_{nm} = \langle m | \hat{\mathcal{H}} | n \rangle$. В дальнейшем будем использовать систему единиц с постоянной Планка $\hbar = 1$. Формула (45) получена в предположении относительной малости взаимодействия: величина w_{nm} , имеющая размерность обратного времени, должна быть существенно меньше характерных энергий, входящих “в игру” (в каждой конкретной ситуации это требование можно сформулировать точнее). Иными словами, состояния $|n\rangle$ и $|m\rangle$ близки к стационарным для гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}$. δ -Функция в (45) является идеализацией нормированного распределения малой, но конечной ширины (как правило, порядка всё той же вероятности переходов w_{nm}). Структура этого распределения несущественна, если плотность уровней в системе настолько велика, что внутри ширины “размытия” δ -функции их число много больше единицы. Для макроскопических систем это требование выполняется, поэтому в дальнейшем, если не оговорено обратное, мы будем иметь в виду именно такую ситуацию.

Применим квантовый подход для описания кинетики волн. Классический гамильтониан, выраженный через канонические переменные $a_{\mathbf{k}}$, $a_{\mathbf{k}}^*$ и учитывающий кубическую нелинейность по каноническим переменным, для устойчивых сред имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) + c.c. \quad (46)$$

В квантовом подходе в качестве динамических переменных осцилляторов используем операторы рождения-уничтожения $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ (\mathbf{k} – волновой вектор (номер осциллятора для волн)) с коммутационными соотношениями:

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{q}}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}}. \quad (47)$$

Гамильтониан $\hat{\mathcal{H}}$ в этом случае является суммой свободного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}}_0$ и возмущения \hat{V} :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}, \quad \hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}}, \quad (48)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{l}, \mathbf{m}} (V_{\mathbf{q}; \mathbf{l}, \mathbf{m}} \hat{a}_{\mathbf{l}}^+ \hat{a}_{\mathbf{m}}^+ \hat{a}_{\mathbf{q}} + V_{\mathbf{q}; \mathbf{l}, \mathbf{m}}^* \hat{a}_{\mathbf{q}}^+ \hat{a}_{\mathbf{m}} \hat{a}_{\mathbf{l}}) \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{l} - \mathbf{m}). \quad (49)$$

Гамильтониан по построению эрмитов; для простоты будем считать, что $V_{\mathbf{q}; \mathbf{l}, \mathbf{m}}$ отличны от нуля, когда все волновые вектора \mathbf{l} , \mathbf{m} и \mathbf{q} – разные. Выделим в операторе \hat{V} члены, меняющие числа заполнения волн с волновым вектором \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\mathbf{k}} = & \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}} (V_{\mathbf{k}; \mathbf{1}, \mathbf{2}} \hat{a}_{\mathbf{1}}^+ \hat{a}_{\mathbf{2}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + V_{\mathbf{k}; \mathbf{1}, \mathbf{2}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{1}} \hat{a}_{\mathbf{2}}) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{1} - \mathbf{2}) + \\ & + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}} (V_{\mathbf{2}; \mathbf{k}, \mathbf{1}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{1}}^+ \hat{a}_{\mathbf{2}} + V_{\mathbf{2}; \mathbf{k}, \mathbf{1}}^* \hat{a}_{\mathbf{2}}^+ \hat{a}_{\mathbf{1}} \hat{a}_{\mathbf{k}}) \Delta(\mathbf{2} - \mathbf{1} - \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (50)$$

В первой сумме в выражении для $\hat{V}_{\mathbf{k}}$ (50) по два слагаемых, с учетом симметрии перестановки $\mathbf{1} \leftrightarrow \mathbf{2}$, соответствуют переходам,

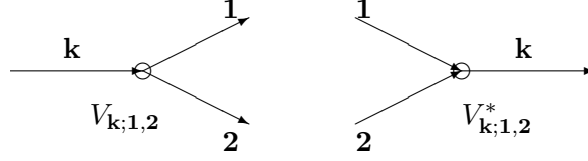


Рис. 1. Распад волны с волновым вектором \mathbf{k} , и обратный процесс слияния. Кругом обозначена вершина взаимодействия $V_{\mathbf{k};1,2}$

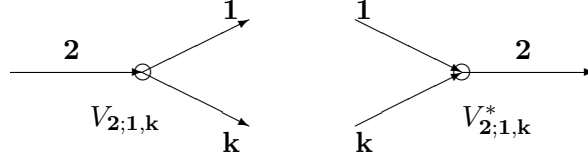


Рис. 2. Распад волны с волновым вектором $\mathbf{2}$, в результате которого появляется волна с волновым вектором \mathbf{k} , и обратный процесс слияния. Кругом обозначена вершина взаимодействия $V_{2;1,k}$

изображенным на рис. 1. Во второй сумме в выражении для $\hat{V}_{\mathbf{k}}$ (50) каждое слагаемое соответствуют переходам, показанным на рис. 2.

Если температура не слишком низкая, то тепловой шум разрушает все эффекты квантовой интерференции и состояние системы задается значениями чисел заполнения $n_{\mathbf{k}}$ ¹. Набор $\{n_{\mathbf{k}}\}$ мы будем также называть функцией распределения.

Взаимодействие \hat{V} приводит к тому, что произвольно выбранное начальное состояние $\{n_{\mathbf{k}}\}$ будет медленно (в меру малости \hat{V}) изменяться со временем за счет переходов, показанных на рис. 1, 2.

¹Количественное описание такой релаксации мы затронем в конце курса, а пока примем это утверждение как интуитивно приемлемое. Заметим, что тем самым мы оставляем вне рамок нашего рассмотрения квантовые когерентные эффекты, такие, как сверхтекучесть, сверхпроводимость, слабую локализацию и т. д. Более того, описание состояний набором $\{n_{\mathbf{k}}\}$, оказывается, может быть принципиально неполным и во вполне классических задачах. Для этого нужны весьма специальные условия, и мы пока ограничимся системами, “простыми” в вышеуказанном смысле.

Вероятности таких переходов получаются подстановкой матричных элементов:

$$\langle n_1 + 1, n_2 + 1, n_k - 1, \dots | V_{k;1,2} \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_k | n_1, n_2, n_k, \dots \rangle = (51)$$

$$= V_{k;1,2} \sqrt{(n_1 + 1)(n_2 + 1)n_k},$$

$$\langle n_1 - 1, n_2 - 1, n_k + 1, \dots | V_{k;1,2}^* \hat{a}_1^+ \hat{a}_2^+ \hat{a}_k | n_1, n_2, n_k, \dots \rangle =$$

$$= V_{k;1,2}^* \sqrt{(n_k + 1)n_1 n_2}, \quad (52)$$

$$\langle n_1 + 1, n_k + 1, n_2 - 1, \dots | V_{2;k,1} \hat{a}_k^+ \hat{a}_1^+ \hat{a}_2 | n_1, n_2, n_k, \dots \rangle =$$

$$= V_{2;k,1} \sqrt{(n_k + 1)(n_1 + 1)n_2}, \quad (53)$$

$$\langle n_1 - 1, n_k - 1, n_2 + 1, \dots | V_{2;k,1}^* \hat{a}_2^+ \hat{a}_1^+ \hat{a}_k | n_1, n_2, n_k, \dots \rangle =$$

$$= V_{2;k,1}^* \sqrt{(n_2 + 1)n_1 n_k}. \quad (54)$$

Многоточием обозначены неизменяющиеся числа заполнения остальных осцилляторов.

В элементарном акте число заполнения изменяется на единицу. Поэтому, используя золотое правило (45), кинетическое уравнение очевидным образом переходит в уравнение эволюции функции распределения $\{n_k\}$. Производная по времени числа заполнения n_k для данного осциллятора определяется вероятностями всех переходов, в которых он участвует. При этом нужно учесть, что в части переходов n_k возрастает, в части – убывает (соответственно, эти переходы входят во временную производную \dot{n}_k с разными знаками):

$$\begin{aligned} \dot{n}_k = & \frac{2\pi}{V} \sum_{1,2} |V_{2;1,k}|^2 [(n_k + 1)(n_1 + 1)n_2 - (n_2 + 1)n_1 n_k] \times \\ & \times \Delta(\mathbf{2} - \mathbf{1} - \mathbf{k}) \delta(\omega_1 + \omega_k - \omega_2) + \\ & + \frac{\pi}{V} \sum_{1,2} |V_{k;1,2}|^2 [(n_k + 1)n_1 n_2 - (n_1 + 1)(n_2 + 1)n_k] \times \\ & \times \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{1} - \mathbf{2}) \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2). \end{aligned} \quad (55)$$

Мы считаем $V_{k;1,2}$ (называемую также вершиной взаимодействия) симметричной по аргументам 1 и 2. Вторая сумма в правой части

(55) входит с коэффициентом $1/2$, чтобы не учитывать одни и те же конечные состояния два раза.

Кубические по числам заполнения слагаемые в правой части (55) (её называют столкновительный член или интеграл столкновений) сокращаются, и квантовое кинетическое уравнение приобретает более простой вид:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\mathbf{k}} = & \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}} |V_{\mathbf{2}; \mathbf{1}, \mathbf{k}}|^2 [(n_{\mathbf{k}} + n_{\mathbf{1}} + 1) n_{\mathbf{2}} - n_{\mathbf{1}} n_{\mathbf{k}}] \Delta(\mathbf{2} - \mathbf{1} - \mathbf{k}) \cdot \\ & \cdot \delta(\omega_1 + \omega_k - \omega_2) + \frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}} |V_{\mathbf{k}; \mathbf{1}, \mathbf{2}}|^2 [n_{\mathbf{1}} n_{\mathbf{2}} - (n_{\mathbf{1}} + n_{\mathbf{2}} + 1) n_{\mathbf{k}}] \cdot \\ & \cdot \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{1} - \mathbf{2}) \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2). \end{aligned} \quad (56)$$

Легко проверить, что равновесная функция распределения равна:

$$n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta\omega_k} - 1}, \quad (57)$$

где β – обратная температура, обращает в ноль интеграл столкновений. Так и должно быть, поскольку в тепловом равновесии никакой эволюции нет.

Если числа заполнения велики $n_{\mathbf{k}} \gg 1$, “квантовой единицей” можно пренебречь, и кинетическое уравнение приобретает вид

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\mathbf{k}} = & \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}} |V_{\mathbf{2}; \mathbf{1}, \mathbf{k}}|^2 [(n_{\mathbf{k}} + n_{\mathbf{1}}) n_{\mathbf{2}} - n_{\mathbf{1}} n_{\mathbf{k}}] \Delta(\mathbf{2} - \mathbf{1} - \mathbf{k}) \cdot \\ & \cdot \delta(\omega_1 + \omega_k - \omega_2) + \frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}} |V_{\mathbf{k}; \mathbf{1}, \mathbf{2}}|^2 [n_{\mathbf{1}} n_{\mathbf{2}} - (n_{\mathbf{1}} + n_{\mathbf{2}}) n_{\mathbf{k}}] \cdot \\ & \cdot \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{1} - \mathbf{2}) \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2). \end{aligned} \quad (58)$$

Однако если $n_{\mathbf{k}} \gg 1$, то система, по существу, классическая. При выводе кинетического уравнения мы использовали золотое правило Ферми (45), которое является следствием уравнений движения:

$$i\dot{a}_{\mathbf{k}} = [\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (59)$$

и понятием чисел заполнения: $n_{\mathbf{k}} = \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle$. В классическом пределе операторы $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+, \hat{a}_{\mathbf{k}}$ становятся просто классическими амплитудами $a_{\mathbf{k}}^*, a_{\mathbf{k}}$, удовлетворяющими классическим же уравнениям движения:

$$i\dot{a}_{\mathbf{k}} = \{a_{\mathbf{k}}, \mathcal{H}\} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_{\mathbf{k}}^*}. \quad (60)$$

Совокупность $\{n_{\mathbf{k}}\}$ сохраняет свой смысл функции распределения, задающей состояние системы.

Таким образом, уравнение (58) можно использовать для описания кинетики изначально классических систем (волны на воде, упругие колебания различных типов и т. д.), если эволюционные уравнения удастся записать в виде (60) или в каноническом виде.

В этой главе мы построим такой аппарат для классических возбуждений в сплошных средах. Хотя после этого ответ в виде (58) нам уже известен, мы его воспроизведем, оставаясь полностью в рамках классических уравнений. Наша конструкция, по существу, будет включать в себя и вывод золотого правила (45), только в классических терминах. При этом для конкретной физической ситуации – волновой кинетики – мы лучше поймем характер сделанных приближений и область применимости подхода в целом.

2.2. Классический подход

Мы получили гамильтониан, выраженный через канонические переменные $a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^*$, учитывающий кубическую нелинейность. Для устойчивых сред он имеет вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) + c.c. \quad (61)$$

В новых канонических переменных уравнения движения сохраняют свой вид

$$\partial_t a_{\mathbf{k}} = -i \frac{\partial H}{\partial a_{\mathbf{k}}^*}. \quad (62)$$

Если ограничиться квадратичной частью гамильтониана, то плоская монохроматическая волна сохраняет свою амплитуду, а

меняется лишь фаза. Реально измеримы только средние (по времени или по ансамблю) вида $\langle a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}'} \rangle$. При отсутствии взаимодействия из-за хаотизации фаз, вызванной неоднородностью среды, тепловыми флуктуациями, дисперсией волн, отличны от нуля только парные корреляторы

$$\langle a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}'} \rangle_0 = n_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (63)$$

Тогда корреляторы от четного числа канонических переменных разбиваются на произведения всевозможных парных корреляторов, например:

$$\begin{aligned} \langle a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_3}^* a_{\mathbf{k}_4}^* \rangle_0 = n_{\mathbf{k}_1} n_{\mathbf{k}_2} [& \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \Delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4) + \\ & + \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \Delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3)]. \end{aligned} \quad (64)$$

Среднее же от произведения нечетного числа канонических переменных или от четного, но с несовпадающим числом переменных a^* и a , равно нулю.

При учете нелинейности волны с различными волновыми векторами, взаимодействуя достаточно долго, в принципе, могут сфазироваться. Однако при слабой нелинейности этот эффект разрушается дисперсией волн, т. е. расплыванием узких волновых пакетов (которые только и могут длительное время взаимодействовать друг с другом), а также всегда присутствующими в реальных системах неоднородностями и тепловыми флуктуациями.

Найдем изменение числа волн $n_{\mathbf{k}}$ со временем за счет слабого взаимодействия:

$$\partial_t n_{\mathbf{k}} = \langle a_{\mathbf{k}} \partial_t a_{\mathbf{k}}^* + a_{\mathbf{k}}^* \partial_t a_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (65)$$

Из уравнений движения следует

$$\begin{aligned} \partial_t a_{\mathbf{k}} + i\omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} = \\ = -\frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{12} \left[V_{1,2\mathbf{k}} a_1 a_2^* \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) + \frac{1}{2} V_{\mathbf{k},12}^* a_1 a_2 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \right]. \end{aligned} \quad (66)$$

Аналогично

$$\begin{aligned} \partial_t a_{\mathbf{k}}^* - i\omega_k a_{\mathbf{k}}^* = \\ = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{12} \left[V_{1,2\mathbf{k}}^* a_1^* a_2 \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) + \frac{1}{2} V_{\mathbf{k},12} a_1^* a_2^* \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \right]. \end{aligned} \quad (67)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \partial_t n_{\mathbf{k}} = \langle \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{12} [\Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) (V_{1,2\mathbf{k}}^* a_1^* a_2 a_{\mathbf{k}} - V_{1,2\mathbf{k}} a_1 a_2^* a_{\mathbf{k}}^*)] \rangle + \\ + \langle \frac{i}{2\sqrt{V}} \sum_{12} [\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) (V_{\mathbf{k},12} a_1^* a_2^* a_{\mathbf{k}} - V_{\mathbf{k},12}^* a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^*)] \rangle. \end{aligned} \quad (68)$$

Замечая, что в круглых скобках стоят комплексно сопряженные величины, последнее уравнение можно переписать так:

$$\begin{aligned} \partial_t n_{\mathbf{k}} = Im \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{12} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) V_{\mathbf{k},12}^* \langle a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle - \\ - Im \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{12} 2\Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) V_{1,2\mathbf{k}}^* \langle a_1^* a_2 a_{\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (69)$$

Если вычислять корреляторы для волнового поля без учета нелинейности, то получим ноль. Поэтому надо найти $\langle a_1^* a_2 a_{\mathbf{k}} \rangle$ в следующем порядке теории возмущений.

2.3. Алгебраический подход

Для этого вычислим

$$\partial_t \langle a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle = \langle \partial_t a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle + \langle a_1 \partial_t a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle + \langle a_1 a_2 \partial_t a_{\mathbf{k}}^* \rangle, \quad (70)$$

сохраняя в возникающих 4-корреляторах только члены с одинаковым числом a и a^* . Имеем:

$$\langle a_1 a_2 \partial_t a_{\mathbf{k}}^* \rangle = i\omega_k \langle a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle + \frac{i}{2\sqrt{V}} \sum_{34} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) V_{\mathbf{k},34} \langle a_1 a_2 a_3^* a_4^* \rangle_0, \quad (71)$$

$$\langle \partial_t a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle = -i\omega_1 \langle a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle - \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{34} \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1) V_{3,41} \langle a_{\mathbf{k}}^* a_2 a_3 a_4^* \rangle_0, \quad (72)$$

$$\langle a_1 \partial_t a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle = -i\omega_2 \langle a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle - \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{34} \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_2) V_{3,42} \langle a_{\mathbf{k}}^* a_1 a_3 a_4^* \rangle_0. \quad (73)$$

Вычисляя 4-корреляторы, получим:

$$\begin{aligned} \sum_{34} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) V_{\mathbf{k},34} \langle a_1 a_2 a_3^* a_4^* \rangle_0 &= \sum_{34} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) V_{\mathbf{k},34} n_1 n_2 \cdot \\ &\cdot [\Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \Delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4) + \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \Delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3)] = \\ &= 2V_{\mathbf{k},12} n_1 n_2 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \sum_{34} \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1) V_{3,41} \langle a_{\mathbf{k}}^* a_2 a_3 a_4^* \rangle_0 &= \\ &= \sum_{34} \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1) V_{3,41} n_k n_2 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_3) \Delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4) = \\ &= 2V_{\mathbf{k},12} n_k n_2 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \end{aligned} \quad (75)$$

В последнем случае мы пренебрегли $\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4)$, поскольку это приводит к равенству $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 = 0$, и таким вкладом можно пренебречь. Аналогично

$$\sum_{34} \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_2) V_{3,42} \langle a_{\mathbf{k}}^* a_1 a_3 a_4^* \rangle_0 = 2V_{\mathbf{k},12} n_k n_1 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (76)$$

Собирая все вместе, получим уравнение

$$\begin{aligned} [\partial_t - i(\omega_k - \omega_1 - \omega_2)] \langle a_1 a_2 a_{\mathbf{k}}^* \rangle &= \\ &= \frac{i}{\sqrt{V}} V_{\mathbf{k},12} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) [n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)]. \end{aligned} \quad (77)$$

В первом приближении можно считать правую часть этого уравнения постоянной. С учетом небольшого затухания, всегда имеющегося в реальных системах, решением уравнения

$$[\partial_t - i(\Delta\omega + i\delta)] \langle a a a^* \rangle = Const \quad (78)$$

будет

$$\langle aaa^* \rangle = Ae^{i\Delta\omega t - \delta t} + \frac{i(Const)}{\Delta\omega + i\delta} \Rightarrow_{t \rightarrow \infty} (Const)\pi\delta(\Delta\omega). \quad (79)$$

Тогда скорость изменения числа волн с волновым вектором \mathbf{k} есть

$$\begin{aligned} \dot{n}_{\mathbf{k}} = & \frac{\pi}{V} \sum_{12} |V_{\mathbf{k},12}|^2 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}_1} - \omega_{\mathbf{k}_2}) [n_1 n_2 - n_{\mathbf{k}}(n_1 + n_2)] - \\ & - \frac{2\pi}{V} \sum_{12} |V_{1,2\mathbf{k}}|^2 \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \delta(\omega_{\mathbf{k}_1} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}_2}) [n_{\mathbf{k}} n_2 - n_1(n_{\mathbf{k}} + n_2)]. \end{aligned} \quad (80)$$

2.4. Диаграммный подход

Более наглядным является представление членов ряда теории возмущений и вычисление корреляторов с помощью диаграмм. Представим парные корреляторы

$$\begin{aligned} \langle a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}'} \rangle_0 = \mathbf{k} \longleftarrow \longleftarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k}' \longrightarrow \longrightarrow \mathbf{k} = n_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \\ \langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} \rangle_0 = \mathbf{k} \longrightarrow \longrightarrow \mathbf{k}' = \langle a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}'}^* \rangle_0 = \mathbf{k} \longleftarrow \longleftarrow \mathbf{k}' = 0, \end{aligned} \quad (81)$$

где амплитуда $a_{\mathbf{k}}^*$ представлена в виде $\mathbf{k} \longleftarrow$, тогда как $a_{\mathbf{k}}$ в виде $\mathbf{k} \longrightarrow$. Корреляторы отличны от нуля лишь в том случае, когда направления стрелок совпадают.

Решение уравнения для $a_{\mathbf{k}_1}$

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{\mathbf{k}_1}(t) = & a_{\mathbf{k}_1}(0)e^{-i\omega_{\mathbf{k}_1}t} - \\ & - i \int_0^t d\tau e^{-i\omega_{\mathbf{k}_1}(t-\tau)} \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{34} V_{\mathbf{k}_1,34}^* a_3(\tau) a_4(\tau) \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) - \\ & - i \int_0^t d\tau e^{-i\omega_{\mathbf{k}_1}(t-\tau)} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{34} V_{\mathbf{k}_3,k_14} a_3(\tau) a_4^*(\tau) \Delta(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4), \end{aligned} \quad (82)$$

и комплексно сопряженной величины $a_{\mathbf{k}_2}^*$ можно изобразить в виде диаграмм, представленных на рис. 3.

$$\begin{aligned}
\tilde{a}_1 \Rightarrow &= a_1 \longrightarrow -\frac{i}{2} \begin{array}{|c|} \hline a_4 \longrightarrow \\ \hline V_{134}^* \\ \hline a_3 \longrightarrow \\ \hline \end{array} - i \begin{array}{|c|} \hline a_4^* \longleftarrow \\ \hline V_{314} \\ \hline a_3 \longrightarrow \\ \hline \end{array} \\
\tilde{a}_2^* \Leftarrow &= a_2^* \longleftarrow + \frac{i}{2} \begin{array}{|c|} \hline a_4^* \longleftarrow \\ \hline V_{234} \\ \hline a_3^* \longleftarrow \\ \hline \end{array} + i \begin{array}{|c|} \hline a_4^* \longleftarrow \\ \hline V_{324}^* \\ \hline a_3 \longrightarrow \\ \hline \end{array}
\end{aligned}$$

Рис. 3. Диаграммное представление решения уравнений для a_1 и a_2^* в первом порядке теории возмущений по трехволновому взаимодействию

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{a}_1 a_2^* a_{\mathbf{k}}^* \rangle &= -\frac{i}{2} \Sigma_{34} \begin{array}{|c|} \hline a_3 \longrightarrow \longrightarrow a_2^* \\ \hline V_{134}^* \\ \hline a_4 \longrightarrow \longrightarrow a_k^* \\ \hline \end{array} = -i V_{12k}^* n_2 n_k \\
\langle a_1 \tilde{a}_2^* a_{\mathbf{k}}^* \rangle &= i \Sigma_{34} \begin{array}{|c|} \hline a_3^* \longleftarrow \longleftarrow a_1 \\ \hline V_{324}^* \\ \hline a_4 \longrightarrow \longrightarrow a_k^* \\ \hline \end{array} = i V_{12k}^* n_1 n_k \\
\langle a_1 a_2^* \tilde{a}_{\mathbf{k}}^* \rangle &= i \Sigma_{34} \begin{array}{|c|} \hline a_3^* \longleftarrow \longleftarrow a_1 \\ \hline V_{3k4}^* \\ \hline a_4 \longrightarrow \longrightarrow a_2^* \\ \hline \end{array} = -i V_{12k}^* n_1 n_2
\end{aligned}$$

Рис. 4. Диаграммное представление тройных корреляторов $\langle a_1 a_2^* a_{\mathbf{k}}^* \rangle$ в первом порядке теории возмущений по трехволновому взаимодействию. Результат на верхней диаграмме удваивается, поскольку есть два способа спаривания a и a^*

Тогда тройные корреляторы в первом порядке теории возмущений можно представить в виде следующих диаграмм, изображенных на рис. 4. Аналитически результат, например для верхнего коррелятора, выглядит так:

$$\begin{aligned}\langle \tilde{a}_1 a_2^* a_{\mathbf{k}}^* \rangle(t) &= \frac{(-i)}{2\sqrt{V}} \sum_{34} V_{134}^* \int_0^t d\tau e^{i(t-\tau)(\omega_2 + \omega_k - \omega_1 + i\delta)} \langle a_3 a_4 a_2^* a_{\mathbf{k}}^* \rangle_0(\tau) = \\ &= \frac{i}{\sqrt{V}} V_{12k}^* n_2 n_k \pi \delta(\omega_2 + \omega_k - \omega_1).\end{aligned}\tag{83}$$

Собирая приведенные результаты, получаем:

$$V_{1k2} \langle a_1 a_2^* a_{\mathbf{k}}^* \rangle = -i\pi |V_{1k2}|^2 [n_2 n_k - n_1(n_2 + n_k)] \delta(\omega_2 + \omega_k - \omega_1).$$

Величина $V_{k12} \langle a_1^* a_2^* a_{\mathbf{k}} \rangle$ получается просто перестановкой индексов. В итоге мы получаем приведенное выше кинетическое уравнение.

Первая часть этого уравнения описывает процесс распада волны с волновым вектором \mathbf{k} на две волны с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , вместе с обратным процессом объединения двух волн с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 в волну с волновым вектором \mathbf{k} , тогда как вторая часть описывает процессы слияния волны с волновым вектором \mathbf{k} с другой волной с волновым вектором \mathbf{k}_2 и обратный процесс.

Можно было бы подумать, что поскольку изменение числа волн возникает во втором порядке теории возмущения по H_3 , то сравнимый вклад мог бы дать член первого порядка по H_4 . Покажем, что этот вклад равен нулю.

Рассматривая устойчивую среду, мы опустим в гамильтониане члены вида $(a_1 a_2 a_3 a_4 + c.c.)$. Также нет вклада в первом порядке теории возмущений от $(a_1 a_2^* a_3^* a_4^* + c.c.)$, так как, например, $\langle a_{\mathbf{k}}^* \dot{a}_{\mathbf{k}} \rangle \sim \langle a_{\mathbf{k}}^* a_1 a_2^* a_3^* \rangle_0 = 0$. Остается только вклад от

$$H_4 = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} T_{12,34} a_1 a_2 a_3^* a_4^* \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4).\tag{84}$$

Величина $T_{12,34}$ обладает симметрией относительно перестановки индексов, разделенных запятой. Кроме того, из вещественности

H_4 можно найти, как меняется T при комплексном сопряжении. Для этого переобозначим индексы суммирования $1 \leftrightarrow 3, 2 \leftrightarrow 4$ и выполним комплексное сопряжение, получая

$$H_4 = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} T_{34,12}^* a_3^* a_4^* a_1 a_2 \Delta(\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2). \quad (85)$$

Сравнивая с исходным выражением, имеем $T_{34,12}^* = T_{12,34}$. Из уравнений движения следует

$$\partial_t a_{\mathbf{k}} = -i \frac{\partial H_4}{\partial a_{\mathbf{k}}^*} = -i \sum_{12,3} 2T_{12,3\mathbf{k}} a_1 a_2 a_3^* \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}). \quad (86)$$

Тогда

$$\partial_t n_{\mathbf{k}} = -i \sum_{12,3} 2T_{12,3\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}}^* a_1 a_2 a_3^* \rangle_0 \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}) + c.c. \quad (87)$$

Вычисляем коррелятор

$$\langle a_{\mathbf{k}}^* a_1 a_2 a_3^* \rangle_0 = n_{\mathbf{k}} n_2 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \Delta(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) + n_{\mathbf{k}} n_1 \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_2) \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3). \quad (88)$$

Подставляя полученное выражение в верхнее уравнение и суммируя, получим

$$\partial_t n_{\mathbf{k}} = -i \sum_2 2T_{\mathbf{k}2,2\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} n_2 - i \sum_1 2T_{1\mathbf{k},1\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} n_1 + c.c. = 0, \quad (89)$$

так как числа волн n_i вещественны и, используя свойства симметрии T при комплексном сопряжении, мы получим ноль.

Поэтому при выводе кинетического уравнения для трехволнового взаимодействия о вкладе H_4 можно не беспокоиться.

3. Малое отклонение от теплового равновесия

3.1. Н-теорема и тепловое равновесие

Мы получили кинетическое уравнение, которое описывает, в частности, необратимое приближение системы к равновесию. Покажем, что энтропия волнового возбуждения среды не убывает.

Введем огрубленное описание волнового поля, разбив дискретное k -пространство на узкие интервалы с одинаковым числом уровней, которое обозначим g . Огрубленное описание соответствует реальной ситуации, когда за счет слабого взаимодействия между различными волнами, взаимодействия с неоднородностями среды, с внешними возмущениями и т. д. мы в состоянии описывать волновое возбуждение системы только в терминах узких волновых пакетов. Пусть в i -м интервале находится n_i волн. Тогда статистический вес Γ такого распределения равен

$$Z = \prod_i \frac{(n_i + g - 1)!}{(g - 1)!(n_i)!} \approx \prod_i \frac{(n_i + g)!}{(g)!(n_i)!}, \quad (90)$$

где последнее равенство записано с учетом $n_i \gg 1, g \gg 1$. Изменение энтропии $S = \ln Z$ со временем тогда равно

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \ln \frac{(n_i + g)}{n_i} \frac{dn_i}{dt} = \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{(n_{\mathbf{k}} + 1)}{n_{\mathbf{k}}} \frac{dn_{\mathbf{k}}}{dt}, \quad (91)$$

где мы учли, что $n_i = g n_{\mathbf{k}}$ и $\sum_i g(\dots) = \sum_{\mathbf{k}}(\dots)$. В случае $n_{\mathbf{k}} \gg 1$ мы получим

$$\frac{dS}{dt} \approx \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{n_{\mathbf{k}}} \frac{dn_{\mathbf{k}}}{dt} \quad (92)$$

и энтропию волн можно записать в виде

$$S \approx \sum_{\mathbf{k}} \ln n_{\mathbf{k}}. \quad (93)$$

Покажем теперь, используя кинетическое уравнение, что энтропия не убывает.

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & \frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |V_{\mathbf{k}; \mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{q}}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \frac{1}{n_{\mathbf{k}}} [n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})] - \\ & - \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |V_{\mathbf{k}+\mathbf{q}; \mathbf{k}, \mathbf{q}}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}}) \frac{1}{n_{\mathbf{k}}} [n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}})]. \end{aligned} \quad (94)$$

Для этого во втором члене проведем замену переменных суммирования $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}-\mathbf{q}$, что позволит сделать одинаковыми V и $\delta(\Delta\omega)$ и $[n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})]$, и подставим в выражение для dS/dt . Вводя обозначение

$$A \equiv |V_{\mathbf{k}; \mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}), \quad (95)$$

получим

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A [n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})] \left(\frac{1}{n_{\mathbf{k}}} - \frac{2}{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \right). \quad (96)$$

Поскольку это выражение симметрично относительно замены $\mathbf{q} \leftrightarrow \mathbf{k} - \mathbf{q}$, то

$$\left(\frac{1}{n_{\mathbf{k}}} - \frac{2}{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} \right) \rightarrow \left(\frac{1}{n_{\mathbf{k}}} - \frac{1}{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} - \frac{1}{n_{\mathbf{q}}} \right) = \frac{n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})}{n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}}}. \quad (97)$$

Таким образом,

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |V_{\mathbf{k}; \mathbf{q}, \mathbf{k}-\mathbf{q}}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}) \frac{[n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})]^2}{n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}}} \geq 0. \quad (98)$$

Найдем равновесное число волн при температуре T из условия максимальности энтропии S . При трехволновом взаимодействии полная энергия $E = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} = \text{Const}$, поскольку она сохраняется

в каждом элементарном акте взаимодействия. Условие максимальности энтропии при постоянном значении энергии имеет вид

$$\frac{\delta(S - \lambda E)}{\delta n_{\mathbf{k}}} = \frac{\delta}{\delta n_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} \left(\ln \frac{(n_{\mathbf{k}} + 1)}{n_{\mathbf{k}}} - \lambda \omega_{\mathbf{k}} \right) \delta n_{\mathbf{k}} = 0, \quad (99)$$

откуда

$$n_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{e^{\omega_{\mathbf{k}}/T} - 1}, \quad (100)$$

где мы положили $\lambda = T$, чтобы совпадало с равновесным бозе-распределением при температуре T . В пределе $T \gg \omega_{\mathbf{k}}$ получаем

$$n_{\mathbf{k}}^0 = \frac{T}{\omega_{\mathbf{k}}} \quad (101)$$

– распределение Джинса.

3.2. Затухание звука

В качестве примера использования кинетического уравнения рассмотрим задачу вычисления декремента затухания звуковой волны.

Для звуковой волны с частотой $\omega_{\mathbf{k}} \ll T$ основной вклад в затухание дадут процессы слияния, поскольку для них больше фазовый объем, т. е. кинетическое уравнение записываем в виде

$$\frac{dn_{\mathbf{k}}}{dt} = -\frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{q}} |V_{\mathbf{k}+\mathbf{q};\mathbf{k},\mathbf{q}}|^2 \delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}}) [n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}})]. \quad (102)$$

Для $n_{\mathbf{k}} \gg n_{\mathbf{q}}^0 = T/\omega_{\mathbf{q}}$, $n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 = T/\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ кинетическое уравнение имеет решение вида $n_{\mathbf{k}}(t) = n_{\mathbf{k}}(0) \exp[-2\gamma_{\mathbf{k}} t]$. Переходя от суммирования к интегрированию, получим выражение для декремента затухания:

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \pi \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} |V_{\mathbf{k}+\mathbf{q};\mathbf{k},\mathbf{q}}|^2 \frac{T\omega_{\mathbf{k}}}{\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\omega_{\mathbf{q}}} \delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}}), \quad (103)$$

где матричный элемент для звуковой волны имеет вид

$$V_{\mathbf{k}+\mathbf{q};\mathbf{k},\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{c_s}{8\rho_0}} |\mathbf{k} + \mathbf{q}| k q (3g + \cos \theta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + \cos \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{q}} + \cos \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}}). \quad (104)$$

Из закона дисперсии $\omega_{\mathbf{k}} = c_s k$ и закона сохранения $\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{k}}$ получаем $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| = k + q$. Возводя в квадрат это выражение, имеем $k^2 + 2kq \cos \theta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + q^2 = k^2 + 2kq + q^2$, откуда $\theta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = 0$. Таким образом, квадрат матричного элемента равен

$$|V_{\mathbf{k}+\mathbf{q};\mathbf{k},\mathbf{q}}|^2 = \frac{c_s}{8\rho_0} 9(g+1)^2 k q (k+q). \quad (105)$$

Дельта-функцию перепишем как

$$\delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}}) = \frac{(k+q)}{c_s k q} \delta(1 - \cos \theta). \quad (106)$$

Получаем

$$\gamma_{\mathbf{k}} = 2\pi^2 \int d\mu \delta(1-\mu) \int \frac{q^2 dq}{(2\pi)^3} \frac{(k+q)}{c_s k q} \frac{c_s}{8\rho_0} 9(g+1)^2 k q (k+q) \frac{T c_s k}{c_s (k+q) c_s q}, \quad (107)$$

где $\mu = \cos \theta$. Интегрирование по модулю вектора \mathbf{q} следует ограничить значением $q_{max} = T/c_s$, поскольку при $q > q_{max}$ число волн $n_{\mathbf{q}}$ убывает экспоненциально. Тогда получим

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{9(g+1)^2 T k}{32\pi \rho_0 c_s} \int_0^{T/c_s} q(k+q) dq = \frac{3(g+1)^2 T^4 k}{32\pi \rho_0 c_s^4}. \quad (108)$$

4. Потоки и колмогоровские спектры

4.1. Стационарное решение кинетического уравнения

Запишем кинетическое уравнение для трехволнового взаимодействия в симметричном виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k}} = I[n_{\mathbf{k}}] \equiv \pi \int \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^d} (R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}\mathbf{k}_1}), \quad (109)$$

где

$$R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} = |V_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}|^2 [n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)] \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (110)$$

а $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ – матричный элемент трехволнового взаимодействия.

Для теплового равновесного спектра $n_{\mathbf{k}}^0 = T/\omega_k$ в интеграле столкновений $I[n_k]$ зануляется каждый R -член, поскольку

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} &\sim \left[\frac{1}{\omega_1 \omega_2} - \frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_k \omega_1 \omega_2} \right] \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \sim \\ &\sim (\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2). \end{aligned} \quad (111)$$

Оказывается возможным существование сильно неравновесных стационарных решений кинетического уравнения с потоком энергии по спектру. Такая ситуация реализуется, если в систему накачивается энергия в области малых волновых чисел, а диссипация происходит в области больших волновых чисел. Тогда в промежуточной области k происходит передача энергии по спектру и кинетическое уравнение имеет решение вида $n_{\mathbf{k}} \sim k^{-b}$, где b – некоторое число. Такие стационарные решения называются колмогоровскими спектрами, по аналогии со спектром сильно развитой гидродинамической турбулентности. Этому стационарному решению соответствует обращение в ноль всей скобки $(R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}\mathbf{k}_1})$, а не каждого отдельного R -члена.

Чтобы найти это решение, удобно представить выражение $R_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}\mathbf{k}_1}$ в максимально близком виде к $R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$, что можно сделать с помощью преобразования, показанном на рис. 5.

Переобозначим вектора $\mathbf{k}_2 \rightarrow \mathbf{q}_2$, $\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{q}_1$. Повернем треугольник, образованный векторами $\mathbf{k}, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1$, так, чтобы вектор \mathbf{q}_2 стал параллелен вектору \mathbf{k} , т. е. $\mathbf{q}_2 = \hat{g} \mathbf{q}'_2$, где через \hat{g} мы обозначили операцию поворота. Далее сожмем весь треугольник в λ_1 раз, так, чтобы вектор \mathbf{q}'_2 совпал с вектором \mathbf{k} , т. е. $\mathbf{q}_2 = (\lambda_1 \hat{g}) \mathbf{k}$. При этом другие вектора преобразуются следующим образом: $\mathbf{q}_1 = (\lambda_1 \hat{g}) \mathbf{k}_2$, $\mathbf{k} = (\lambda_1 \hat{g}) \mathbf{k}_1$. Откуда мы получим, что $\mathbf{q}_2 = (\lambda_1 \hat{g})^2 \mathbf{k}_1$, т. е. $\lambda_1 = k/k_1$.

Интеграл столкновений $I[n_{\mathbf{k}}]$ инвариантен относительно общего поворота системы координат, так что осталось выяснить, как

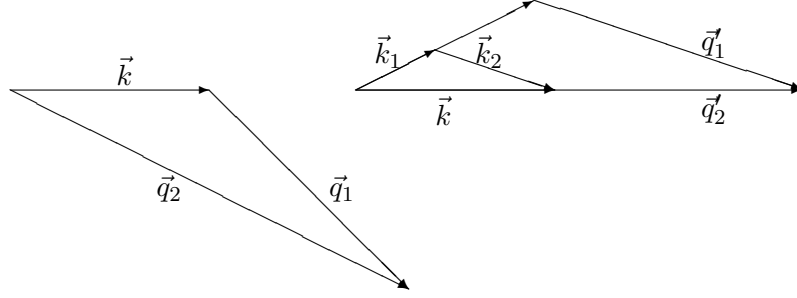


Рис. 5. Построение Каца – Конторовича. Треугольник, образованный векторами \mathbf{k} , \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_1 , поворачивается так, чтобы вектор \mathbf{q}_2 стал параллелен вектору \mathbf{k} . Полученный треугольник сжимается в λ_1 раз, так, чтобы вектор \mathbf{q}'_2 совпал с вектором \mathbf{k}

меняются входящие в интеграл столкновений величины при сжатии. Для однородной изотропной среды во многих случаях закон дисперсии имеет вид $\omega_{\mathbf{k}} \sim k^a$, а матричный элемент при масштабном преобразовании ведет себя как

$$V_{\lambda\mathbf{k},\lambda\mathbf{k}_1,\lambda\mathbf{k}_2} = \lambda^m V_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}. \quad (112)$$

Тогда

$$V_{\mathbf{q}_2;\mathbf{k},\mathbf{q}_1} = V_{\lambda_1\hat{g}\mathbf{k};\lambda_1\hat{g}\mathbf{k}_1,\lambda_1\hat{g}\mathbf{k}_2} = \lambda_1^m V_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}, \quad (113)$$

$$d\mathbf{q}_2 = \lambda_1^{2d} d\mathbf{k}_1, \quad d\mathbf{q}_1 = \lambda_1^d d\mathbf{k}_2, \quad \delta(\mathbf{q}_2 - \mathbf{k} - \mathbf{q}_1) = \lambda_1^{-d} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (114)$$

$$\delta(\omega_{\mathbf{q}_2} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}_1}) = \lambda_1^{-a} \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}_1} - \omega_{\mathbf{k}_2}), \quad (115)$$

$$[n_{q_1} n_k - n_{q_2} (n_{q_1} + n_k)] = \lambda_1^{-2b} [n_{k_1} n_{k_2} - n_k (n_{k_1} + n_{k_2})]. \quad (116)$$

В итоге получаем

$$\int \frac{d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2}{(2\pi)^d} R_{\mathbf{q}_2;\mathbf{k},\mathbf{q}_1} = \lambda_1^{3d+2m-2b-d-a} \int \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^d} R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}. \quad (117)$$

Записывая аналогично последний R -член, интеграл столкновений можно теперь переписать в виде

$$I[n_{\mathbf{k}}] = \int \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^d} R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} (1 - \lambda_1^\gamma - \lambda_2^\gamma), \quad (118)$$

где $\gamma = 2d + 2m - 2b - a$, $\lambda_2 = k/k_2$. Видно, что стационарное решение кинетического уравнения возможно, если

$$(1 - \lambda_1^\gamma - \lambda_2^\gamma) = 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^\nu - \left(\frac{\omega}{\omega_2}\right)^\nu = 0, \quad (119)$$

где

$$\lambda_1 = \frac{k}{k_1} = \left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^{1/a}, \quad \lambda_2 = \frac{k}{k_2} = \left(\frac{\omega}{\omega_2}\right)^{1/a}, \quad \nu = \frac{2(d+m-b)-a}{a}. \quad (120)$$

Равенство (119) выполняется, если $\nu = -1$, откуда следует, что $b = d + m$.

Кинетическое уравнение сохраняет полную энергию E :

$$\frac{dE}{dt} = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \omega_{\mathbf{k}} \dot{n}_{\mathbf{k}} = \pi \int \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^{2d}} \omega_{\mathbf{k}} (R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}\mathbf{k}_1}). \quad (121)$$

После переобозначения переменных интегрирования во втором ($\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k}_1$) и третьем ($\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k}_2$) R -членах, получим, что

$$\frac{dE}{dt} = \pi \int \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^{2d}} (\omega_{\mathbf{k}} - \omega_1 - \omega_2) R_{\mathbf{k},\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} = 0, \quad (122)$$

поскольку R -член содержит $\delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_1 - \omega_2)$.

Локальное условие сохранения энергии запишем в виде

$$\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\text{div}_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}}, \quad (123)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — плотность энергии, а $\mathbf{p}_{\mathbf{k}}$ — плотность потока энергии. Для изотропной системы $\mathbf{p}_{\mathbf{k}} \parallel \mathbf{k}$, так что для двумерной системы $d = 2$ получим

$$\text{div}_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial k} (k p_{\mathbf{k}}) \rightarrow p_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{k} \int_0^k \omega_{\mathbf{q}} \dot{n}_{\mathbf{q}} q dq, \quad (124)$$

а полный поток энергии в пространстве волновых векторов $P = S_d p_{\mathbf{k}}$ равен

$$P_{d=2} = -2\pi \int_0^k \omega_{\mathbf{q}} I_{\mathbf{q}} q dq, \quad (125)$$

где $S_2 = 2\pi k$ – периметр. Для трехмерной системы аналогично находим ($S_3 = 4\pi k^2$):

$$P_{d=3} = -4\pi \int_0^k \omega_{\mathbf{q}} I_{\mathbf{q}} q^2 dq. \quad (126)$$

Поскольку колмогоровский спектр обращает в ноль интеграл столкновений, то можно было бы подумать, что и поток энергии $P = 0$. Рассмотрим простой пример, показывающий, что это не так.

Пусть в начале координат есть точечный источник, испускающий $4\pi q$ частиц в единицу времени. Частицы, сталкиваясь с атомами среды, диффундируют. Интеграл столкновений, как мы увидим позже, сводится к $D\Delta n(\mathbf{r})$, где $n(\mathbf{r})$ – плотность числа частиц, т. е. изменение плотности числа частиц описывается уравнением диффузии с источником

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta n(\mathbf{r}, t) + 4\pi q \delta(\mathbf{r}). \quad (127)$$

Это уравнение имеет стационарное решение $n(\mathbf{r}) = q/(Dr)$. Плотность потока частиц $\mathbf{j} = -D\nabla n$, тогда $\text{div} \mathbf{j} = -D\Delta n$, и для сферически симметричного источника

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_r) = -D\Delta n(\mathbf{r}, t). \quad (128)$$

Интегрируя это уравнение и умножая на площадь, найдем поток числа частиц

$$J_r = -4\pi \int_0^r r'^2 D\Delta n(\mathbf{r}') dr'. \quad (129)$$

Если в это выражение подставить известное стационарное решение $n(\mathbf{r}) = q/(Dr)$, то получим интеграл от функции, сосредоточенной

в нуле. Как именно ведет себя вблизи нуля функция, описывающая источник, неважно. Основной характеристикой источника является поток частиц – главное отличие нестационарного решения от равновесного. Поток на удаленных от источника расстояниях r определяется функцией $n(\mathbf{r})$ на этих же расстояниях. Чтобы его вычислить, используем регуляризацию $n(\mathbf{r}) = q/(Dr^{1-s})$, где $s \rightarrow +0$. Тогда получим

$$\begin{aligned} J_r &= -4\pi \int_0^r r'^2 D \frac{1}{r'^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(r'^2 \frac{\partial}{\partial r'} \frac{qr'^{s-1}}{D} \right) dr' = \\ &= -4\pi q(s-1)(r^s)_{s \rightarrow +0} = 4\pi q. \end{aligned} \quad (130)$$

Этот же прием можно использовать и для вычисления плотности потока энергии по спектру для колмогоровских стационарных решений кинетического уравнения.

В качестве примера рассмотрим звуковые волны в трехмерном пространстве. В этом случае $d=3$, $\omega = c_s k$, $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sim (k k_1 k_2 c_s / \rho_0)^{1/2}$, так что имеется стационарное решение $n = a k^b$, где $b = d+m = 3+3/2 = 9/2$. Найдём поток энергии, слегка “испортив” решение $n = A k^{s-9/2}$, с последующим взятием предела $s \rightarrow 0$. Теперь интеграл столкновений не обращается в ноль, поскольку

$$\begin{aligned} 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_1} \right)^\nu - \left(\frac{\omega}{\omega_2} \right)^\nu &= 1 - \left(\frac{\omega}{\omega_1} \right)^{1-2s/a} - \left(\frac{\omega}{\omega_2} \right)^{1-2s/a} \approx \\ &\approx 1 - \frac{\omega_1}{\omega} - \frac{\omega_2}{\omega} + s \frac{2}{a} \left(\frac{\omega_1}{\omega} \ln \frac{\omega_1}{\omega} + \frac{\omega_2}{\omega} \ln \frac{\omega_2}{\omega} \right). \end{aligned} \quad (131)$$

Оцениваем интеграл столкновений с точностью до численных множителей:

$$\int d\mathbf{k}_2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) = 1, \quad \int d\mathbf{k}_1 \sim k^3, \quad |V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}|^2 \sim \frac{k^3 c_s}{\rho_0}, \quad (132)$$

$$[n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)] \sim \frac{A^2}{k^{9-2s}}, \quad \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \sim \frac{1}{c_s k} \quad (133)$$

Таким образом,

$$I[n_{\mathbf{k}}] \sim k^3 \frac{c_s}{\rho_0} k^3 \frac{A^2}{k^{9-2s}} \frac{1}{c_s k} s = s \frac{A^2}{\rho_0} k^{-4+2s}. \quad (134)$$

Поток энергии равен

$$P(q) \sim \int_0^q k^2 c_s k s \frac{A^2}{\rho_0} k^{-4+2s} dk|_{s \rightarrow 0} \sim \frac{c_s A^2}{\rho_0} = Const. \quad (135)$$

Значит, константу A в стационарном колмогоровском решении кинетического уравнения можно представить в виде

$$A = \alpha \left(\frac{P \rho_0}{c_s} \right)^{1/2}, \quad (136)$$

где α – численный множитель порядка единицы.

4.2. Сшивка с накачкой

Если учесть, что в области малых значений k_0 волновых векторов имеется источник энергии, приводящий к экспоненциальному росту волн с инкрементом $\Gamma(k) = \Gamma$ при $k = k_0$ и $\Gamma(k) = 0$ для $k > k_0$, то кинетическое уравнение следует записать в виде

$$\frac{\partial n_{\mathbf{k}}}{\partial t} = n_{\mathbf{k}} \Gamma(k) + I[n_{\mathbf{k}}]. \quad (137)$$

В области $(0, k_0)$ интеграл столкновений $I[n_{\mathbf{k}}]$ балансируется накачкой $n_{\mathbf{k}} \Gamma(k)$. Тогда поток энергии, поставляемый накачкой, есть

$$P(q) \sim \int_0^{k_0} dq q^2 \omega_q \Gamma(q) n_q \sim c_s k_0 \Gamma(k_0) n_{k_0} k_0^3 \sim c_s \Gamma(k_0) A k_0^{-1/2}. \quad (138)$$

Подставляя $A \sim (P \rho_0 / c_s)^{1/2}$, получим

$$P(q) \sim \frac{c_s \rho_0 \Gamma^2(k_0)}{k_0} \sim \frac{c_s^2 \rho_0 \Gamma^2(k_0)}{\omega_0}. \quad (139)$$

4.3. Сходимость интеграла столкновений

Важным пунктом для всей качественной картины каскадной перекачки энергии по спектру от маленьких значений волновых векторов, где происходит накачка, к большим значениям волновых векторов, где имеется диссипация, является сходимость интеграла столкновений. Иначе говоря, если интеграл столкновений набирает свое значение в промежуточной области волновых векторов, то действительно выполняется условие локальности передачи энергии по спектру, если же значение интеграла набирается на границах интервала, то каскадной перекачки энергии по спектру нет. В этом смысле степенное стационарное решение является подозрительным и сходимость интеграла столкновений требует проверки.

Запишем кинетическое уравнение для трехволнового взаимодействия в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k}} = I[n_{\mathbf{k}}] \equiv \pi \int \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^3} (R_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} - 2R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k} \mathbf{k}_2}), \quad (140)$$

где

$$R_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = |V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}|^2 [n_1 n_2 - n_{\mathbf{k}} (n_1 + n_2)] \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_1 - \omega_2) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (141)$$

а $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}$ – матричный элемент трехволнового взаимодействия, и проинтегрируем по \mathbf{k}_2 .

Исследуем сходимость интеграла столкновений для звуковых волн для стационарного решения вида $n_{\mathbf{k}} = A k^{s-9/2}$.

1. Рассмотрим сначала область малых значений волновых векторов, $k_1 \rightarrow 0$ (такой же вклад дает область $k_2 \rightarrow 0$). Для $R_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}$ при $k_1 \rightarrow 0$

$$[n_1 n_2 - n_{\mathbf{k}} (n_1 + n_2)] \approx n_1 (n_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}}), \quad (142)$$

поскольку $n_1 \sim 1/k_1^{9/2} \gg n_2 \sim 1/k_2^{9/2}$ при $k_1 \rightarrow 0$.

Для $R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k} \mathbf{k}_2}$ расходимость возможна при $k_2 \rightarrow 0$, так что

$$[n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}_2} - n_{\mathbf{k}_1} (n_{\mathbf{k}} + n_{\mathbf{k}_2})] \approx n_2 (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2}). \quad (143)$$

Таким образом, получаем:

$$I[n_{\mathbf{k}}] = 2\pi \int \frac{d\mathbf{k}_1}{(2\pi)^3} |V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}|^2 n_1 (n_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} - n_{\mathbf{k}}) \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) - \\ - 2\pi \int \frac{d\mathbf{k}_1}{(2\pi)^3} |V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k} \mathbf{k}_2}|^2 n_2 (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{k}_2}) \delta(\omega_1 - \omega_k - \omega_2). \quad (144)$$

Для малых значений k_1

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_1| \approx k - k_1 \cos \theta \rightarrow \delta(\omega_1 - \omega_k - \omega_2) = \frac{1}{c_s k_1} \delta(1 - \cos \theta). \quad (145)$$

Учитывая $|V|^2 \sim k_1 k_2 k$, получаем, что при $k_1 \rightarrow 0$ в интеграле столкновений члены нулевого и первого порядка по k_1 сокращаются. Тогда для интеграла столкновений $I[n_{\mathbf{k}}]$ имеем оценку

$$2\pi \int \frac{d\mathbf{k}_1}{(2\pi)^3} n_1 k_1^2 \frac{d^2(|V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}|^2 n_{\mathbf{k}})}{dk^2} \frac{1}{c_s k_1} \delta(1 - \cos \theta) \sim \\ \sim k_{min}^3 |V|^2 n_1 k_{min}^2 \frac{1}{k_{min}} \sim n_1 k_{min}^4 |V|^2. \quad (146)$$

Подставляя $|V|^2 \sim k_{min}$, $n_1 \sim k_{min}^{s-9/2}$, получим $I[n_{\mathbf{k}}] \sim k_{min}^{s+1/2}$, т. е. интеграл столкновений сходится для $s > -1/2$.

2. Большие значения, $k_1 \rightarrow \infty$.

Поскольку значение k фиксировано, то член $R_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}$ вклада в возможную расходимость не дает. Рассмотрим член $R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k} \mathbf{k}_2}$. При $k_1 \rightarrow \infty$ и фиксированном k получаем, что $k_2 \approx k_1$ и, следовательно, $n_{\mathbf{k}} \gg n_{\mathbf{k}_1}, n_{\mathbf{k}_2}$. Тогда

$$[n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}_2} - n_{\mathbf{k}_1} (n_{\mathbf{k}} + n_{\mathbf{k}_2})] \approx n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}_1}) \approx -n_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_1} n_{\mathbf{k}_1} \approx n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}_1} \frac{k}{k_1}. \quad (147)$$

Кроме того, $|V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}|^2 \sim k k_1 k_2 \approx k k_1^2$. Отметим также, что $\delta(\omega_1 - \omega_k - \omega_2)$ не зависит от k_1 , так как $k_1 - k - |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}| \approx k_1 - k - k_1 + k \cos \theta$. Тогда мы получаем оценку для интеграла столкновений при значениях $k_1 \rightarrow \infty$:

$$I[n_{\mathbf{k}}] \sim k_1^3 |V|^2 n_1 \frac{k}{k_1} \sim k_1^{s-1/2}. \quad (148)$$

Таким образом, исследование интеграла столкновений показало, что область сходимости заключена в интервале $-1/2 < s < 1/2$, и, следовательно, имеет место локальная передача энергии по спектру.

5. Колмогоровский спектр в гидродинамической турбулентности

Рассмотрим стационарное решение в гидродинамической сильно развитой турбулентности при наличии накачки энергии в области малых значений волновых векторов $k < 1/L$ и диссипации энергии в области больших значений волновых векторов $k > k_{dis}$. Нас будет интересовать область $1/L \ll k \ll k_{dis}$, так называемый инерционный интервал, где по гипотезам Колмогорова корреляторы скорости не зависят от k_{dis} (гипотеза № 1) и L (гипотеза № 2).

Большая часть теории сильно развитой турбулентности носит качественный характер, мы же рассмотрим один строгий результат, полученный Колмогоровым.

Параметры L и k_{dis} определяют детали пространственной структуры поля скорости и накачки на больших и малых расстояниях. Если от них ничего не зависит в инерционном интервале, то турбулентное состояние задается некой интегральной характеристикой. Этой характеристикой является энергия, диссипируемая в единице объема в единицу времени. Чтобы определить характеристики турбулентного движения в инерционном интервале, рассмотрим уравнение Навье – Стокса с накачкой. Какими-то хаотическими внешними силами возбуждаем движение жидкости и изучаем эти движения на масштабах, меньших, чем масштаб этих внешних сил. Тогда последние можно включить в уравнение движения

$$\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \nu \Delta \mathbf{v} - \nabla P + \mathbf{f}(\mathbf{x}, t), \quad (149)$$

где мы рассматриваем несжимаемую жидкость, $\text{div} \mathbf{v} = 0$, и положили $\rho = 1$, а $\mathbf{f}(\mathbf{x}, t)$ – случайное бездивергентное поле с гауссовой статистикой. На самом деле для наших целей детальная форма

накачки $\mathbf{f}(\mathbf{x}, t)$ неважна, а существенно лишь то, что ее фурье-компоненты отличны от нуля лишь в области $k < 1/L$.

Турбулентное стационарное состояние возникает как баланс накачиваемой и диссипируемой энергии. Полная энергия жидкости $E = \frac{1}{2} \int v^2 d\mathbf{x}$. Тогда, используя уравнение Навье – Стокса, получим

$$\partial_t E = - \int \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} d\mathbf{x} - \int \mathbf{v} \cdot \nabla P d\mathbf{x} + \nu \int \nabla^2 \mathbf{v} d\mathbf{x} + \int \mathbf{v} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}. \quad (150)$$

Рассмотрим по отдельности каждый из вкладов в скорость изменения энергии. Первый член

$$\begin{aligned} \int \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} d\mathbf{x} &= \int v_i v_j \partial_j v_i d\mathbf{x} = \\ &= \frac{1}{2} \int v_j \partial_j v^2 d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \int \partial_j (v_j v^2) d\mathbf{x} - \frac{1}{2} \int v^2 \partial_j v_j d\mathbf{x} = 0, \end{aligned} \quad (151)$$

где первый интеграл преобразуется в поверхностный и равен нулю, а второй равен нулю из условия несжимаемости.

Второй член есть

$$\int \mathbf{v} \cdot \nabla P d\mathbf{x} = \int \nabla \cdot (\mathbf{v} P) d\mathbf{x} - \int P \nabla \cdot \mathbf{v} d\mathbf{x} = 0. \quad (152)$$

Третий член

$$\begin{aligned} \nu \int \nabla^2 \mathbf{v} d\mathbf{x} &= \nu \int v_i \partial_j \partial_j v_i d\mathbf{x} = \nu \int v_i \partial_j (\partial_j v_i + \partial_i v_j) d\mathbf{x} = \\ &= \nu \int \partial_j [v_i (\partial_j v_i + \partial_i v_j)] d\mathbf{x} - \nu \int (\partial_j v_i) (\partial_j v_i + \partial_i v_j) d\mathbf{x} = \\ &= -\frac{\nu}{2} \int (\partial_j v_i + \partial_i v_j)^2 d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (153)$$

Член с накачкой дает, после перехода к фурье-компонентам,

$$\int \mathbf{v} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} \equiv V \langle \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{f}_{-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}}. \quad (154)$$

Здесь важно, что фурье-компоненты \mathbf{f}_k отличны от нуля только для $k < 1/L$.

Таким образом, уравнение баланса накачиваемой и диссипируемой энергии имеет вид

$$\varepsilon \equiv \frac{\nu}{2} (\partial_j v_i + \partial_i v_j)^2 = \langle \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \rangle. \quad (155)$$

По гипотезе Колмогорова ε является единственной величиной, определяющей корреляции в инерционном интервале. Переходя к фурье-компонентам скорости

$$\mathbf{v}_k = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} \mathbf{v}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (156)$$

где V – объем системы, получим выражение для энергии

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{v}_k|^2 = V \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{v}_k|^2. \quad (157)$$

Зависимость $\langle |\mathbf{v}_k|^2 \rangle$ от k можно написать по размерности. Обозначая T – время, l – длину, d – размерность пространства, имеем

$$[v] = \frac{l}{T}, \quad [\nu] = \frac{l^2}{T}, \quad [v_k] = l^{d/2} [v] = \frac{l^{1+d/2}}{T}, \quad [\varepsilon] = \frac{l^2}{T^3}. \quad (158)$$

Приравнявая размерности в соотношении

$$\langle |\mathbf{v}_k|^2 \rangle = C \varepsilon^\alpha k^{-\beta}, \quad (159)$$

из совпадения размерности времени получаем $\alpha = 2/3$, а длины – $\beta = d + 2/3$. Таким образом, для трехмерного пространства получаем спектр Колмогорова – Обухова:

$$\langle |\mathbf{v}_k|^2 \rangle = C \varepsilon^{2/3} k^{-11/3}, \quad (160)$$

где C – безразмерная константа. Этот спектр заканчивается там, где начинает играть роль диссипация. Предельное значение k_{dis} можно оценить из условия

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\nu}{2} \langle (\partial_i \mathbf{v})^2 \rangle = \frac{\nu}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} k^2 |\mathbf{v}_k|^2 \sim \\ &\sim \nu k_{dis}^5 |\mathbf{v}_k|^2 \sim \nu k_{dis}^5 \varepsilon^{2/3} k_{dis}^{-11/3} \rightarrow k_{dis} \sim \varepsilon^{1/4} \nu^{-3/4}. \end{aligned} \quad (161)$$

Значения $k < k_{dis}$ не дают вклада в ε . Какие же пространственные средние определяются $v_{\mathbf{k}}$ с k из инерционного интервала? Если взять средний квадрат скорости, то при подстановке спектра Колмогорова – Обухова в

$$\langle \mathbf{v}^2(\mathbf{r}) \rangle = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 \quad (162)$$

интеграл расходится на нижнем пределе, т. е. среднеквадратичная скорость определяется свойствами накачки – самыми большими масштабами. С другой стороны, для структурной функции

$$\begin{aligned} S_2(\mathbf{r}) &= \langle (v_i(\mathbf{0}) - v_i(\mathbf{r}))^2 \rangle = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|^2 \langle |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \\ &= 4 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sin^2 \frac{kr}{2} \langle |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle \end{aligned} \quad (163)$$

область $k < 1/L$ дает малый вклад, и при $r \ll L$ в качестве $\langle |\mathbf{v}_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ можно подставить спектр Колмогорова – Обухова. Получается соотношение

$$S_2(\mathbf{r}) \sim (\varepsilon r)^{2/3} \quad (164)$$

– закон Колмогорова – Обухова – Ричардсона.

5.1. Соотношение Колмогорова “4/5”

Приступим к выводу соотношения Колмогорова “4/5”. Роль нелинейного члена заключается в переносе по спектру потока энергии. Введем сглаженную скорость

$$\mathbf{u}_{k_0}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{|\mathbf{k}| < k_0} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (165)$$

с некоторым фиксированным значением k_0 из инерционного интервала $1/L < k_0 < k_{dis}$. Вычисляя

$$\int \mathbf{u}_{k_0}(\mathbf{x}) \partial_t \mathbf{v}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (166)$$

получим для стационарного течения:

$$\begin{aligned} \int \mathbf{u}_{k_0} \cdot \nabla P d\mathbf{x} &= \sum_{|\mathbf{k}| < k_0} \sum_{\mathbf{k}_1} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot i\mathbf{k}_1 P_{\mathbf{k}_1} \frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} = \\ &= \sum_{|\mathbf{k}| < k_0} \sum_{\mathbf{k}_1} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot i\mathbf{k}_1 P_{\mathbf{k}_1} \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1) = 0, \end{aligned} \quad (167)$$

поскольку из условия несжимаемости $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ следует $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot i\mathbf{k} = 0$. Вклад от накачки остается таким же, как выше, для $k_0 \gg 1/L$; диссипативный член тоже не меняется, поскольку мы выбрали $k_0 \ll k_{dis}$.

Нелинейный член получим прямым вычислением. Для этого перепишем сглаженную скорость в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{k_0}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{|\mathbf{k}| < k_0} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{V} \sum_{|\mathbf{k}| < k_0} \int d\mathbf{y} \mathbf{v}(\mathbf{y}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})} = \\ &= \int d\mathbf{r} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{v}(\mathbf{x}+\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\pi^2} \int \left(\frac{1}{r} \partial_r \left(\frac{\sin k_0 r}{r} \right) \right) \mathbf{v}(\mathbf{x}+\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (168)$$

Далее преобразуем, используя уравнение непрерывности $\nabla_i v_i = 0$, обращение в ноль поверхностного интеграла и трансляционную инвариантность:

$$\begin{aligned} \langle \int v_i(\mathbf{x} + \mathbf{r}) v_j(\mathbf{x}) \nabla_j v_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \rangle &= \langle \int \nabla_j (\mathbf{v}_i(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \mathbf{v}_j(\mathbf{x}) \mathbf{v}_i(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \rangle - \\ - \langle \int v_j(\mathbf{x}) v_i(\mathbf{x}) \nabla_j v_i(\mathbf{x} + \mathbf{r}) d\mathbf{x} \rangle &= - \int \langle v_j(\mathbf{0}) v_i(\mathbf{0}) \nabla_j v_i(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{x} \equiv \\ &\equiv V \nabla_j B_{i,ji}. \end{aligned} \quad (169)$$

Таким образом, уравнение баланса принимает вид

$$\frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{r} \partial_r \left(\frac{\sin k_0 r}{r} \right) \right) \nabla_j B_{i,ji} = \varepsilon. \quad (170)$$

Рассмотрим

$$B_{i,jk} \equiv \langle v_i(\mathbf{r})v_j(\mathbf{0})v_k(\mathbf{0}) \rangle. \quad (171)$$

Общий вид этого тензора можно представить в виде

$$B_{i,jk} = C(r)n_i\delta_{jk} + D(r)(\delta_{ij}n_k + \delta_{ik}n_j) + F(r)n_in_jn_k, \quad (172)$$

поскольку он, как истинный тензор, может быть построен только из символов Кронекера и компонент единичного вектора $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$. Нам понадобятся следующие соотношения:

$$\partial_i r = \frac{r_i}{r} = n_i, \quad \partial_i r_j = \partial_j \frac{r_i}{r} = \frac{\delta_{ij}}{r} - \frac{r_i r_j}{r^3} = \frac{1}{r}(\delta_{ij} - n_i n_j). \quad (173)$$

Из условия несжимаемости $\text{div} \mathbf{v} = 0$ следует $\partial_i B_{i,jk} = 0$, т. е.

$$\delta_{ij} \left(C' + \frac{2C}{r} + \frac{2D}{r} \right) + n_i n_j \left(2D' - \frac{2D}{r} + F' + \frac{2F}{r} \right) = 0. \quad (174)$$

Следовательно,

$$C' + \frac{2C}{r} + \frac{2D}{r} = 0, \quad 2D' - \frac{2D}{r} + F' + \frac{2F}{r} = 0. \quad (175)$$

Из первого равенства следует

$$\frac{2D}{r} = - \left(C' + \frac{2C}{r} \right) = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 C). \quad (176)$$

Из второго равенства получаем

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 F) + \frac{2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D) - \frac{6D}{r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 F + 2r^2 D + 3r^2 C) = 0, \quad (177)$$

откуда, используя полученную связь функций $D(r)$ и $C(r)$, имеем

$$F = -2D - 3C = C'r - C. \quad (178)$$

В результате мы можем записать

$$B_{i,ji} = C(r)n_j + 4D(r)n_j + F(r)n_j = -n_j[4C(r) + C'(r)],$$

$$\partial_j B_{i,ji} = - \left(rC'' + 7C' + \frac{8C}{r} \right). \quad (179)$$

Подставляя это выражение в уравнение баланса и учитывая независимость ε от k_0 , получим:

$$rC'' + 7C' + \frac{8C}{r} = \text{Const} \rightarrow C = ar. \quad (180)$$

Тогда

$$rC''' + 7C'' + \frac{8C'}{r} = 15a, \quad (181)$$

и мы получаем

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty r dr \partial_r \left(\frac{\sin k_0 r}{r} \right) = 15a = \varepsilon. \quad (182)$$

Вычислим:

$$\begin{aligned} S_3(\mathbf{r}) &= \langle (\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}(\mathbf{0}) - \mathbf{v}(\mathbf{r})))^3 \rangle = 6n_i n_j n_k \langle v_i(\mathbf{r}) v_j(\mathbf{0}) v_l(\mathbf{0}) \rangle = \\ &= 6[C(r) + 2D(r) + F(r)] = -\frac{4}{5}\varepsilon r. \end{aligned} \quad (183)$$

Это и есть известное точное выражение для тройного коррелятора скорости, полученное Колмогоровым. При выводе этого соотношения использовалась только несингулярность функции $C(r)$ при $r \rightarrow 0$, и, следовательно, это соотношение не зависит от предположения независимости от масштабов накачки.

5.2. Обратный каскад энергии в двумерной турбулентности

Рассмотрим турбулентность несжимаемой ($\partial_\alpha v_\alpha = 0$) жидкости в двух измерениях. Очевидными физическими приложениями такой модели являются турбулентные состояния мыльных пленок и тонких слоев различных жидкостей. Однако самой важной ситуацией, где двумерная картина служит хорошим приближением, является крупномасштабная атмосферная турбулентность. Действительно, размеры циклонов и антициклонов, как правило, много

больше толщины атмосферы, и скорость ветра существенно меньше скорости звука, что оправдывает несжимаемость. Детальный анализ требует также учета вращения Земли, чем мы заниматься не будем, а рассмотрим идеальную ситуацию.

Оказывается, что свойства двумерной турбулентности качественно отличаются от трехмерного случая. Связано это с тем, что в отсутствие накачки и при пренебрежении диссипацией в двумерном уравнении Навье – Стокса (точнее, при описанных условиях – в уравнении Эйлера) возникает дополнительный интеграл движения – интегральный квадрат завихренности, называемый также энстрофией. Завихренность Ω определяется как ротор скорости, в двух измерениях являющийся скалярной величиной:

$$\Omega = \epsilon_{\alpha\beta} \partial_\alpha v_\beta. \quad (184)$$

Здесь $\epsilon_{\alpha\beta}$ – абсолютно антисимметричный двумерный тензор, и, как всегда, подразумевается суммирование по повторяющимся индексам.

Выпишем полное уравнение Навье – Стокса (с диссипацией и накачкой) покомпонентно:

$$\partial_t v_\alpha + (\mathbf{v} \cdot \nabla) v_\alpha = \nu \Delta v_\alpha - \partial_\alpha P + f_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad (185)$$

и подействуем на обе части оператором $\epsilon_{\beta\alpha} \partial_\beta$. Из двумерного тождества

$$\partial_\alpha v_\beta - \partial_\beta v_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta} \Omega$$

и несжимаемости следует соотношение:

$$\epsilon_{\mu\lambda} (\partial_\mu v_\alpha) (\partial_\alpha v_\lambda) = 0.$$

Действие оператора $\epsilon_{\beta\alpha} \partial_\beta$, таким образом, приводит к соотношению

$$\partial_t \Omega + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \Omega = \nu \Delta \Omega + \varphi, \quad (186)$$

где $\varphi = \epsilon_{\beta\alpha} \partial_\beta f_\alpha(\mathbf{x}, t)$ – эффективная накачка для завихренности Ω .

Рассмотрим сначала масштабы r , меньшие, чем масштаб накачки L , но большие, чем вязкий масштаб $r_\nu \ll L$ (он не совпадает

с колмогоровским масштабом r_d из предыдущего раздела; сейчас важно, что он убывает вместе с вязкостью – точное определение получим ниже). Тогда накачкой и вязкостью в уравнении эволюции завихренности (186) можно пренебречь, и оно вырождается в уравнение переноса:

$$\partial_t \Omega + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \Omega = 0. \quad (187)$$

Это уравнение сохраняет интегралы по пространству от степеней завихренности, в частности, энтрофию H :

$$H = \frac{1}{2} \int d^2 \mathbf{x} \Omega^2. \quad (188)$$

Физически это означает, что флуктуация с характерной (среднеквадратичной) завихренностью $\bar{\omega}$, созданная накачкой, изменяет свою форму, но не амплитуду. Если размер уменьшился до масштаба r (сохранение площади означает, что начальное пятно вытянулось в одном направлении и сжалось в другом до размера r), то сохранение завихренности приводит к тому, что на этом масштабе среднеквадратичная амплитуда флуктуации скорости $\delta v(r) \sim r \bar{\omega}$. Но это означает, что энергия флуктуаций уменьшается с их масштабом. Вязкий масштаб r_ν определяется балансом переносного и вязкого членов в уравнении эволюции для завихренности (186): $(\mathbf{v}_\nu \cdot \nabla) \Omega \sim \nu \Delta \Omega$, где $v_\nu \sim r_\nu \bar{\omega}$ – характерная флуктуация скорости на масштабе r_ν , а $\bar{\omega} \sim (\epsilon/L^2)^{1/3}$ – среднеквадратичная завихренность, создаваемая накачкой (ϵ здесь – это энергия, вкачиваемая в систему в единицу времени на единицу массы). В итоге получаем оценку для вязкого масштаба r_ν :

$$r_\nu \sim \sqrt{\nu/\bar{\omega}}. \quad (189)$$

Диссипация происходит на вязком масштабе. Энергия, диссипируемая в единицу времени на единицу массы, оценивается, как обычно: $\epsilon_d \sim \nu v_\nu^2/r_\nu^2 \sim \nu \bar{\omega}^2 \ll \epsilon \sim \bar{\omega}^3 L^2$. Последнее неравенство является прямым следствием предположения $r_\nu \ll L$; в противном случае вся вкачиваемая на масштабе L энергия на нем бы и диссипировала и никакой развитой турбулентности не возбуждалось бы.

Таким образом, естественное предположение о прямом (с больших масштабов на малые) каскаде завихренности (более формально, энстрофии) приводит к утверждению, что диссипируется ничтожная часть вкачиваемой в систему энергии. Прямой же каскад энергии, очевидно, противоречит сохранению энстрофии в области применимости уравнения (187). Возникает вопрос – что происходит с энергией? В 1968 году Р. Крайчнан предположил, что для энергии имеет место обратный каскад, а именно в пределе бесконечного размера системы энергия переходит к флуктуациям все больших и больших масштабов. Если нет дополнительных каналов диссипации, то система будет пребывать в существенно нестационарном состоянии. Стационар наступит, если имеется, например, трение о дно. Уравнение эволюции в этом случае нужно дополнить обычным затуханием:

$$\partial_t v_\alpha + (\mathbf{v} \cdot \nabla) v_\alpha = -\Gamma v_\alpha + \nu \Delta v_\alpha - \partial_\alpha P + f_\alpha(\mathbf{x}, t). \quad (190)$$

Ничтожность вязкой диссипации означает, что в стационарном состоянии, определяемом таким уравнением, среднеквадратичная амплитуда флуктуации скорости дается простым соотношением:

$$\langle v^2 \rangle = \epsilon / \Gamma. \quad (191)$$

Если трение достаточно мало: $\Gamma \ll \bar{\omega}$ (что тоже является условием возбуждения развитой турбулентности), то можно сказать, что система накапливает энергию на временах $1/\Gamma$. Характерный масштаб L_{inv} получившихся стационарных флуктуаций равен произведению характерной скорости из (191) на это время:

$$L_{inv} = \sqrt{\epsilon / \Gamma^3} \gg L. \quad (192)$$

Роль инерционного интервала для обратного каскада играют масштабы $L \ll r \ll L_{inv}$. Для таких расстояний также существует точное соотношение между тройным коррелятором поля скорости и потоком энергии в систему ϵ , если выполнено условие пространственной однородности всех средних. Действительно, выбросим сначала в уравнении (190) вязкое слагаемое, поскольку для

наших масштабов оно не играет никакой роли. Далее используем это уравнение эволюции для вычисления $\partial_t (v_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t) v_\alpha(\mathbf{x}, t))$ и выполним усреднение по статистике накачки. Независимость средних от положения точки \mathbf{x} вместе с несжимаемостью позволяет исключить слагаемые с давлением. Наконец, условие $L \ll r$ означает, что одновременной коррелятор $\langle v_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t) f_\alpha(\mathbf{x}, t) \rangle = 0$. Далее, энергосодержащие флуктуации поля скорости существенно изменяются на масштабах $\sim L_{inv}$. Поэтому при $r \ll L_{inv}$ корреляции от r не зависят:

$$\langle v_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{r}, t) v_\alpha(\mathbf{x}, t) \rangle = \langle v^2 \rangle = \epsilon / \Gamma.$$

В стационарном состоянии производные по времени от корреляторов равны нулю, и мы приходим к соотношению:

$$\frac{\partial}{\partial r_\mu} \langle v_\alpha(\mathbf{r}, t) v_\alpha(0, t) v_\mu(0, t) \rangle = -\epsilon. \quad (193)$$

Учет изотропии и несжимаемости для тензора

$$B_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}) = \langle v_\alpha(\mathbf{r}, t) v_\beta(0, t) v_\gamma(0, t) \rangle$$

выполняется совершенно аналогично тому, как это было сделано в предыдущем параграфе, и вместе с (193) мы приходим к выражению:

$$B_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon}{4} (r_\alpha \delta_{\beta\gamma} - r_\gamma \delta_{\alpha\beta} - r_\beta \delta_{\alpha\gamma}). \quad (194)$$

Отсюда легко получить значение так называемой структурной функции:

$$\left\langle \left[\frac{r_\alpha}{r} (v_\alpha(\mathbf{0}, t) - v_\alpha(\mathbf{r}, t)) \right]^3 \right\rangle = \frac{3}{2} \epsilon r. \quad (195)$$

Проверка этого соотношения подтвердила справедливость гипотезы обратного каскада энергии.

Теперь предположим, что размер системы R меньше, чем масштаб обратного каскада L_{inv} : $L \ll R \ll L_{inv}$. В этом случае флуктуации достигнут предельного размера раньше, чем остановится перекачка энергии. Недавние численные и натурные эксперименты

показали, что в конце концов из хаотических флуктуаций возникают когерентные вихри, причем средний профиль скорости подчиняется универсальному закону, который, по существу, является обобщением (195) на ситуацию, когда пространственная однородность статистики нарушена границами [17, 19].

6. Уравнения Ланжевена и Фоккера – Планка

6.1. Вывод уравнения Фоккера – Планка

Во многих задачах характерное время изменения функции распределения существенно превышает характерные времена элементарных процессов. При этом влияние внешней среды (термостата) можно разделить на медленную релаксацию к равновесию и быстрые случайные воздействия – “столкновения” с частицами термостата.

В качестве примера рассмотрим движение относительно большой броуновской частицы в среде, на которую воздействует внешняя сила, описываемая гладким потенциалом (например, поле тяжести) $U(\vec{r})$. Традиционно для описания такой системы используют уравнение Ланжевена:

$$\dot{\vec{p}} = -\gamma\vec{p} - \vec{\nabla}U + \vec{\xi}(t), \quad \dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad (196)$$

где γ – постоянная затухания импульса броуновской частицы; для сферической формы $\gamma = 6\pi R\eta/m$ (R – радиус частицы, η – вязкость среды); $\vec{\xi}(t)$ – случайная сила, моделирующая столкновения броуновской частицы с молекулами среды с корреляторами $\langle \vec{\xi}(t) \rangle = 0$, $\langle \vec{\xi}_i(t)\vec{\xi}_j(t') \rangle = D\delta_{ij}\delta(t-t')$. Усреднение ведется по всем возможным реализациям случайной силы.

Выведем теперь уравнение для функции распределения броуновских частиц $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. По определению

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \langle \delta(\vec{p} - \vec{p}(t))\delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle, \quad (197)$$

где $\vec{r}(t), \vec{p}(t)$ являются решениями уравнения Ланжевена для некоторой конкретной реализации случайной силы $\vec{\xi}(t)$, а усреднение проводится по всем реализациям $\vec{\xi}(t)$.

Используя интегральное представление дельта-функции

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) = \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} e^{i(\vec{r} - \vec{r}(t)) \cdot \vec{\mu}}, \quad (198)$$

с учетом уравнений движения получим:

$$\begin{aligned} \partial_t \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) &= - \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} i\vec{\mu} \cdot \dot{\vec{r}}(t) e^{i(\vec{r} - \vec{r}(t)) \cdot \vec{\mu}} = \\ &= - \frac{\vec{p}}{m} \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} \partial_{\vec{r}} e^{i(\vec{r} - \vec{r}(t)) \cdot \vec{\mu}} = - \frac{\vec{p}}{m} \partial_{\vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)). \end{aligned} \quad (199)$$

Аналогично

$$\partial_t \delta(\vec{p} - \vec{p}(t)) = - \partial_{\vec{p}} (\dot{\vec{p}}(t) \delta(\vec{p} - \vec{p}(t))). \quad (200)$$

Тогда, усредняя по шуму, получим:

$$\begin{aligned} \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) &= - \frac{\vec{p}}{m} \partial_{\vec{r}} f + \partial_{\vec{p}} \langle \dot{\vec{p}}(t) \delta(\vec{p} - \vec{p}(t)) \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle = \\ &= - \frac{\vec{p}}{m} \partial_{\vec{r}} f + \partial_{\vec{p}} \left(\gamma \vec{p} + \vec{\nabla} U \right) f - \langle \vec{\xi}(t) \delta(\vec{p} - \vec{p}(t)) \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle. \end{aligned} \quad (201)$$

Вклад в среднее в последнем члене дадут только времена, мало отличающиеся от t , поэтому можно решить уравнение Ланжевена в явном виде:

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(t - \delta t) + \int_{t-\delta t}^t \vec{\xi}(t') dt' - \delta t \left(\gamma \vec{p} - \vec{\nabla} U \right). \quad (202)$$

Отметим, что поскольку

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(t - \delta t) + \delta t \frac{\vec{p}(t - \delta t)}{m} + O(\delta t^2), \quad (203)$$

вклад от $\delta(\vec{r} - \vec{r}(t))$ можно не учитывать. Тогда

$$\begin{aligned} \langle \xi_\beta(t) \delta(\vec{p} - \vec{p}(t)) \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle &= \langle \xi_\beta(t) \delta(\vec{p} - \vec{p}(t - \delta t)) \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle - \\ &- \langle \xi_\beta(t) \int_{t-\delta t}^t \vec{\xi}_\alpha(t') dt' \partial_{p_\alpha} \delta(\vec{p} - \vec{p}(t - \delta t)) \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle = -\frac{D}{2} \frac{\partial f}{\partial p_\beta}, \end{aligned} \quad (204)$$

где первое среднее зануляется, поскольку импульс в момент времени $t - \delta t$ и случайная сила в момент времени t некоррелированы. При вычислении второго среднего использовано

$$\langle \vec{\xi}_\beta(t) \int_{t-\delta t}^t \vec{\xi}_\alpha(t') dt' \rangle = \frac{D}{2} \delta_{\alpha\beta} \quad (205)$$

на основе физического представления дельта-функции как функции с резким максимумом и очень узкой шириной.

Таким образом, мы получили уравнение Фоккера – Планка:

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \frac{\vec{p}}{m} \partial_{\vec{r}} f - \partial_{\vec{p}} \left(\gamma \vec{p} + \vec{\nabla} U \right) f - \frac{1}{2} \partial_{\vec{p}} (D \partial_{\vec{p}} f) = 0. \quad (206)$$

Термодинамически равновесная функция распределения

$$f_0 \sim \exp \left[-\frac{p^2}{2mT} - \frac{U(\vec{r})}{T} \right] \quad (207)$$

должна быть стационарным решением уравнения Фоккера – Планка

$$\left(-\frac{\vec{p} \cdot \vec{\nabla} U}{mT} - 3\gamma + \frac{\gamma \vec{p}^2}{mT} + \frac{\vec{p} \cdot \vec{\nabla} U}{mT} + \frac{3D}{2mT} - \frac{D p^2}{2m^2 T^2} \right) f_0 = 0. \quad (208)$$

Отсюда следует соотношение $D = 2\gamma mT$ – частный случай флуктуационно-диссипационной теоремы (ФДТ).

Уравнение Фоккера – Планка можно представить в дивергентной форме:

$$\partial_t f = -\partial_{\vec{r}} \vec{j}_r - \partial_{\vec{p}} \vec{j}_p, \quad (209)$$

где

$$\vec{j}_r = \frac{\vec{p}f}{m}, \quad \vec{j}_p = -\gamma\vec{p}f - (\vec{\nabla}U)f - \frac{D}{2}\partial_{\vec{p}}f. \quad (210)$$

Если потоки \vec{j}_r , \vec{j}_p достаточно быстро убывают на бесконечности, то полное число частиц сохраняется, что записывается в виде

$$\partial_t \int f d\vec{r} d\vec{p} = 0. \quad (211)$$

Вывод уравнения Фоккера – Планка из уравнения Ланжевена является достаточно общим и может применяться в различных физических задачах, где есть шум.

6.2. Гидродинамический предел уравнения Фоккера – Планка

Предположим, что начальное неравновесное распределение является слабо неоднородным в пространстве (характерная длина L , на которой меняется f , много больше длины свободного пробега λ) и характерное время T изменения f много больше времени затухания $1/\gamma$.

Плотность числа частиц в окрестности точки \vec{r} находится как

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{p}. \quad (212)$$

В уравнении Фоккера – Планка

$$\partial_t f = -\frac{\vec{p}}{m} \partial_{\vec{r}} f + \partial_{\vec{p}} \left(\gamma \vec{p} + \vec{\nabla} U \right) + \frac{1}{2} \partial_{\vec{p}} (D \partial_{\vec{p}} f) \quad (213)$$

проинтегрируем по импульсам и получим

$$\partial_t n(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial r_\beta} \int \frac{p_\beta}{m} f d^3 p - \int \partial_{\vec{p}} \vec{j}_{\vec{p}} d^3 p = -\frac{\partial}{\partial r_\beta} J_\beta, \quad (214)$$

поскольку последний интеграл равен нулю, в чем легко убедиться интегрированием по частям, и мы ввели обозначение

$$J_\beta = \int \frac{p_\beta}{m} f d^3 p. \quad (215)$$

Найдем уравнение для J_α , умножая уравнение Фоккера – Планка на p_α/m и интегрируя по импульсам:

$$\partial_t J_\alpha = -\frac{\partial}{\partial r_\beta} \int \frac{p_\alpha p_\beta}{m^2} f d^3 p + \int \frac{p_\alpha}{m} \partial_{\vec{p}} \left[\left(\gamma \vec{p} + \vec{\nabla} U \right) f \right] d^3 p + \int \frac{p_\alpha}{m} \frac{D}{2} \partial_{\vec{p}}^2 f d^3 p. \quad (216)$$

Последний интеграл в этом выражении равен нулю после двух интегрирований по частям. Находим первый интеграл, используя равновесную функцию $f \sim e^{-p^2/2mT}$:

$$\int \frac{p_\alpha p_\beta}{m^2} f d^3 p = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \int \frac{p^2}{m^2} f d^3 p = \delta_{\alpha\beta} \frac{T}{m} n(\vec{r}, t). \quad (217)$$

Второй интеграл равен

$$\int \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial}{\partial p_\beta} [\gamma p_\beta f] d^3 p = -\frac{\gamma}{m} \int p_\beta f \delta_{\alpha\beta} d^3 p = -\gamma J_\alpha. \quad (218)$$

Третий интеграл

$$\int \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial}{\partial p_\beta} [\nabla_\beta U f] d^3 p = -\nabla_\beta U \int \frac{1}{m} f \delta_{\alpha\beta} d^3 p = -\frac{n(\vec{r})}{m} \nabla_\alpha U. \quad (219)$$

Таким образом, мы получили уравнение

$$\partial_t J_\alpha = -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left(\frac{T}{m} n(\vec{r}) \right) - \gamma J_\alpha - \frac{n(\vec{r})}{m} \nabla_\alpha U \equiv -\gamma J_\alpha(t) + B_\alpha(t), \quad (220)$$

где $B_\alpha(t)$ меняется очень медленно на временах $\sim 1/\gamma$, поскольку зависит от медленно меняющейся плотности числа частиц.

Получаем

$$\begin{aligned} J_\alpha(t) &= J_\alpha(0) e^{-\gamma t} + \int_0^t B_\alpha(t') e^{-\gamma(t-t')} dt' \approx \\ &\approx J_\alpha(0) e^{-\gamma t} + B_\alpha(t) \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \rightarrow \frac{B_\alpha(t)}{\gamma} \end{aligned} \quad (221)$$

для $t \gg 1/\gamma$. Подставляя это выражение в уравнение для плотности числа частиц, имеем:

$$\partial_t n(\vec{r}, t) = \frac{T}{m\gamma} \Delta n(\vec{r}, t) + \frac{1}{m\gamma} \vec{\nabla} (n(\vec{r}, t) \vec{\nabla} U). \quad (222)$$

Вводя обозначение $\kappa \equiv T/(m\gamma)$ для коэффициента диффузии в координатном пространстве, получим уравнение Смолуховского:

$$\partial_t n(\vec{r}, t) = \kappa \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} n(\vec{r}, t) + n(\vec{r}, t) \frac{\vec{\nabla} U}{T} \right). \quad (223)$$

Другой вывод этого уравнения основан на исключении быстро меняющейся импульсной переменной $\vec{p}(t)$ непосредственно с помощью уравнения Ланжевена

$$\dot{\vec{p}} = -\gamma \vec{p} - \vec{\nabla} U + \vec{\xi}(t), \quad \dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (224)$$

с корреляторами случайной силы $\langle \vec{\xi}(t) \rangle = 0$, $\langle \vec{\xi}_i(t) \vec{\xi}_j(t') \rangle = D \delta_{ij} \delta(t - t')$.

Решение уравнения для $t \gg 1/\gamma$ есть

$$\vec{p}(t) = -\frac{1}{\gamma} \vec{\nabla} U + \frac{1}{\gamma} \vec{\xi}(t), \quad (225)$$

так что

$$\dot{\vec{r}} = -\frac{1}{m\gamma} \vec{\nabla} U + \frac{1}{m\gamma} \vec{\xi}(t). \quad (226)$$

Тогда для плотности числа частиц $n(\vec{r}, t) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle$ получим уравнение

$$\begin{aligned} \partial_t n(\vec{r}, t) &= \left\langle - \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} i\vec{\mu} \cdot \dot{\vec{r}}(t) e^{i(\vec{r} - \vec{r}(t)) \cdot \vec{\mu}} \right\rangle = \\ &= \left\langle \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} \frac{i\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} U}{m\gamma} e^{i(\vec{r} - \vec{r}(t)) \cdot \vec{\mu}} \right\rangle - \left\langle \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} \frac{i\vec{\mu} \cdot \vec{\xi}(t)}{m\gamma} e^{i(\vec{r} - \vec{r}(t)) \cdot \vec{\mu}} \right\rangle = \\ &= \frac{1}{m\gamma} \vec{\nabla} \left(n(\vec{r}, t) \vec{\nabla} U \right) + \frac{T}{m\gamma} \vec{\nabla}^2 n(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (227)$$

где было использовано

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(t - \delta t) + \frac{1}{m\gamma} \int_{t-\delta t}^t \vec{\xi}(t') dt' - \delta t \frac{1}{m\gamma} \vec{\nabla} U, \quad (228)$$

$$e^{i(\vec{r}-\vec{r}(t))\cdot\vec{\mu}} \approx e^{i(\vec{r}-\vec{r}(t-\delta t))\cdot\vec{\mu}} \left(1 - \int_{t-\delta t}^t \frac{i\vec{\mu}\cdot\vec{\xi}(t')}{m\gamma} dt' \right), \quad (229)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \int \frac{d\vec{\mu}}{(2\pi)^d} \frac{i\mu_\alpha \xi_\alpha(t)}{m\gamma} e^{i(\vec{r}-\vec{r}(t-\delta t))\cdot\vec{\mu}} \int_{t-\delta t}^t \frac{i\mu_\beta \xi_\beta(t')}{m\gamma} dt' \right\rangle_{\delta t \rightarrow 0} = \\ & = \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{\partial}{\partial r_\beta} \frac{(m\gamma T) \delta_{\alpha\beta} n(\vec{r})}{m^2 \gamma^2} = \frac{T}{m\gamma} \Delta n(\vec{r}). \end{aligned} \quad (230)$$

7. Кинетика фазовых переходов 1-го рода

Рассматривая фазовые переходы 1-го рода, будем для определенности говорить о процессе конденсации перенасыщенного пара. Появление новой фазы, т. е. жидкости, происходит через флуктуационное образование зародышей. Однако энергетически невыгодный эффект появления границы раздела двух фаз приводит к тому, что при небольшом отклонении от равновесия развиваться в новую фазу могут только зародыши достаточно крупного размера. В этом случае характерное время роста зародыша велико по сравнению со временем элементарных актов присоединения (потери) молекул к зародышу. Таким образом, мы имеем систему с сильно различающимися временными масштабами и кинетика фазового перехода описывается уравнением Фоккера – Планка для функции распределения зародышей $f(r, t)$ по их размерам:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_r}{\partial r}, \quad (231)$$

где плотность потока j_r в “пространстве размеров” равна

$$j_r = V(r)f(r, t) - B \frac{\partial f(r, t)}{\partial r}. \quad (232)$$

Первый член описывает регулярный рост зародышей новой фазы (которые будем считать сферически симметричными), вызванный термодинамической неустойчивостью системы, а второй член

– флуктуационное изменение размера зародыша за счет нерегулярных процессов присоединения и испарения отдельных молекул.

Функция распределения по размерам зародышей $f(r, t)$ имеет нормировку

$$\int f(r, t) dr = N, \quad (233)$$

где N – число зародышей в единице объема.

7.1. Теория Зельдовича

При малом отклонении от равновесия время распада метастабильного состояния очень велико и можно ввести “равновесную” функцию распределения $f_0(r)$, пропорциональную вероятности флуктуационного образования зародыша радиуса r :

$$f_0(r) \sim \exp\left(-\frac{R}{T}\right), \quad (234)$$

где R – минимальная работа, которую нужно совершить для образования зародыша. Эта величина складывается из изменения потенциала Гиббса и работы по созданию границы раздела двух фаз:

$$R = 4\pi r^2 \sigma + n \Delta\mu. \quad (235)$$

Здесь n – число молекул в новой фазе

$$n = \frac{4\pi r^3}{3v_{\text{ж}}}, \quad (236)$$

а $v_{\text{ж}}$ – объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости, величина приближенно постоянная, σ – коэффициент поверхностного натяжения:

$$\Delta\mu = \frac{\partial\mu}{\partial T} \delta T = \frac{q}{T} \delta T, \quad (237)$$

где q – теплота испарения, δT – степень переохлаждения пара. Величина R имеет максимум при некотором значении $r = r_c$, который назовем критическим размером зародыша.

Разлагая R вблизи критического размера зародыша, получаем

$$R \approx R(r_c) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} R \right)_{r_c} (r - r_c)^2 = R(r_c) - 4\pi\sigma(r - r_c)^2, \quad (238)$$

где r_c определяется из условия $(\partial/\partial r)R|_{r_c} = 0$, т. е.

$$r_c = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{|\Delta\mu|}. \quad (239)$$

Таким образом, вблизи r_c

$$f_0(r) = f_0(r_c) \exp \left[\frac{4\pi\sigma}{T} (r - r_c)^2 \right], \quad (240)$$

где

$$f_0(r_c) = \text{Const} \exp \left[-\frac{4\pi\sigma r_c^2}{3T} \right]. \quad (241)$$

Вблизи минимума f_0 большую роль играют флуктуации, которые могут привести как к росту, так и к уменьшению размера зародыша. Этот эффект важен в окрестности r_c размером $\delta r \sim (T/4\pi\sigma)^{1/2}$. Если же зародыш вырастет до размера $r > r_c + \delta r$, то с подавляющей вероятностью он будет в дальнейшем неограниченно расти.

Для “равновесной” функции распределения $f_0 \sim \exp(-R/T)$ поток j_r обращается в ноль и мы получаем связь коэффициентов V и B :

$$V = -\frac{B}{T} \frac{\partial R}{\partial r}. \quad (242)$$

Удобно переписать выражение для потока j_r через отношение f/f_0 :

$$j_r = -Bf_0 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{f}{f_0} \right). \quad (243)$$

Для стационарного процесса роста новой фазы $j_r = j_0 = \text{Const}$ получаем

$$\frac{f}{f_0} = j_0 \int_r^\infty \frac{dr'}{Bf_0} + \text{Const}. \quad (244)$$

Одно граничное условие принимает вид

$$\left(\frac{f}{f_0}\right)_{r \rightarrow 0} \rightarrow 1, \quad (245)$$

означающий, что на начальной стадии конденсации имеется много зародышей с малым размером, а скорость конденсации невелика и не успевает истощать эту область функции распределения. Другое граничное условие

$$\left(\frac{f}{f_0}\right)_{r \gg r_c} \rightarrow 0 \quad (246)$$

означает, что в области $r \gg r_c$ число достаточно крупных зародышей мало, т. е. реальная функция распределения значительно меньше “равновесной”. Из последнего граничного условия следует, что $Const = 0$ и мы получаем

$$\frac{f}{f_0} = j_0 \int_r^\infty \frac{dr'}{B f_0}, \quad (247)$$

где из первого граничного условия следует

$$\frac{1}{j_0} = \int_0^\infty \frac{dr'}{B f_0}. \quad (248)$$

Используя полученное выше разложение для f_0 вблизи r_c , получаем

$$j_0 = 2\sqrt{\frac{\sigma}{T}} B(r_c) f_0(r_c). \quad (249)$$

Найдем скорость роста радиуса зародыша $V(r)$ в случае конденсации пара. Внутри капельки радиуса r давление больше на $\Delta P = 2\sigma/r$ (получается из $\Delta P \Delta V = \sigma \Delta S$; ΔS , ΔV – изменения площади поверхности и объема). Это дополнительное давление приводит к смещению точки равновесия двух фаз. Если для плоской поверхности раздела двух фаз имело место равенство

$$\mu_{\text{г}}(P_0, T_0) = \mu_{\text{ж}}(P_0, T_0), \quad (250)$$

где индексы “г” и “ж” относятся к газовой и жидкой фазам соответственно. В этом выражении $P_{\text{г}} = P_0 + \delta P$, $P_{\text{ж}} = P_0 + \delta P + \Delta P$, так что из

$$\mu_{\text{г}}(P_0 + \delta P, T_0) = \mu_{\text{ж}}(P_0 + \delta P + \Delta P, T_0) \quad (251)$$

следует (с учетом, что объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе – $v_{\text{г}}$, гораздо больше соответствующей величины в жидкой фазе – $v_{\text{ж}}$):

$$\delta P = \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{r v_{\text{г}}}. \quad (252)$$

Это означает, что равновесная концентрация пара вблизи капельки жидкости радиуса r имеет вид

$$n(r) = n_{\infty} \left(1 + \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{rT} \right), \quad (253)$$

где n_{∞} – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью. Для перенасыщенного пара на капельку радиуса r падает постоянный поток молекул

$$-J = 4\pi\rho^2 D \frac{dn}{d\rho} \rightarrow n(\rho) = \bar{n} + \frac{J}{4\pi D\rho}, \quad (254)$$

где ρ – расстояние от центра капельки, D – коэффициент диффузии. При $\rho \rightarrow \infty$ $n(\rho) \rightarrow \bar{n}$ – средней концентрации перенасыщенного пара. Тогда

$$\begin{aligned} -J &= 4\pi r D (\bar{n} - n(r)) = 4\pi r D (\bar{n} - n_{\infty}) - \frac{8\pi\sigma v_{\text{ж}} D n_{\infty}}{T} = \\ &= -\frac{8\pi\sigma v_{\text{ж}} D n_{\infty}}{T} \left(1 - \frac{r}{r_c} \right). \end{aligned} \quad (255)$$

С другой стороны,

$$-J = \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi r^3}{3v_{\text{ж}}} \right) = \left(\frac{4\pi r^2}{v_{\text{ж}}} \right) \frac{dr}{dt}. \quad (256)$$

Следовательно получим из (255) и (256):

$$V(r) = \frac{2Dv_{\text{ж}}^2\sigma n_{\infty}}{rT} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right), \quad r_c = \frac{2\sigma v_{\text{ж}} n_{\infty}}{T(\bar{n} - n_{\infty})}. \quad (257)$$

Теперь, используя связь коэффициентов V и B

$$B|_{r \rightarrow r_c} = \left[\frac{TV}{\partial R / \partial r} \right]_{r \rightarrow r_c} = \frac{Dv_{\text{ж}}^2 n_{\infty}}{4\pi r_c^3}, \quad (258)$$

можно получить результирующую скорость конденсации:

$$j = 2\sqrt{\frac{\sigma}{T}} \frac{Dv_{\text{ж}}^2 n_{\infty}}{4\pi r_c^3} f_0(r_c). \quad (259)$$

7.2. Качественные результаты теории Лифшица – Слезова

Предыдущее рассмотрение относилось к ранней стадии конденсации, когда большая часть молекул находится в газовой фазе. По мере конденсации молекул в капельки газовая фаза истощается, что приводит к росту радиуса критического зародыша. Тогда капельки, не успевшие вырасти достаточно большими, начинают испаряться, а испарившиеся молекулы конденсируются на более крупных зародышах, радиус которых больше критического. Сам критический радиус растет из-за уменьшения \bar{n} (уравнение (257)). Происходит косвенное “поедание” мелких капелек более крупными. Эта поздняя стадия процесса конденсации называется коалесценцией.

Мы рассмотрим эту стадию качественно. Уравнение Фоккера – Планка для достаточно крупных зародышей сводится к уравнению непрерывности

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (\dot{r} f) = 0, \quad (260)$$

где скорость роста зародыша, которую мы теперь обозначим \dot{r} , найдена выше (уравнение (257)):

$$\dot{r} = \frac{C}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right), \quad C = \frac{2Dv_{\text{ж}}^2\sigma}{T}. \quad (261)$$

Если проинтегрировать уравнение непрерывности по r от 0 до ∞ , то получится для скорости изменения числа капелек ($N(t) = \int_0^\infty f(r, t) dr$) уравнение

$$\frac{dN}{dt} = j(r)_{r \rightarrow 0}, \quad (262)$$

где j – скорость потока капелек в пространстве размеров. Поскольку на стадии коалесценции капельки малого размера ($r < r_c$) испаряются и исчезают, то поток $j(r)_{r \rightarrow 0}$ отличен от нуля. Попробуем найти закон изменения числа капелек N .

Условие сохранения общего количества молекул имеет вид

$$\int_0^\infty \frac{4\pi}{3} r^3 f(r, t) dr = Const, \quad (263)$$

где мы считаем, что на стадии коалесценции подавляющая часть вещества находится в жидкой фазе. Функцию распределения $f(r, t)$ ищем в скейлинговом виде

$$f(r, t) = \frac{A}{r_c^\alpha} f(r/r_c) = \frac{A}{r_c^\alpha} f(x), \quad (264)$$

где A – константа и введено обозначение $x \equiv r/r_c$, а зависимость от времени входит через $r_c = r_c(t)$. Показатель α находится из сохранения общего числа молекул

$$\int_0^\infty \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{A}{r_c^\alpha} f(r/r_c) dr = \frac{4\pi}{3} r_c^{4-\alpha} \int_0^\infty x^3 f(x) dx = Const, \quad (265)$$

откуда следует $\alpha = 4$ и функция распределения принимает вид

$$f(r, t) = \frac{A}{r_c^4} f(x). \quad (266)$$

Вычисляем производные

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{4A}{r_c^5} \dot{r}_c f(x) + \frac{A}{r_c^4} f'(x) \left(-\frac{r}{r_c^2} \dot{r}_c \right) = \frac{A \dot{r}_c}{r_c^5} [-4f(x) - x f'(x)], \quad (267)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial r} (\dot{r} f) &= \frac{\partial \dot{r}}{\partial r} f + \frac{\dot{r}}{r_c} f'(x) = \\
&= \frac{1}{r_c^4} \left[\left(-\frac{C}{r^2 r_c} + \frac{2C}{r^3} \right) f(x) + \frac{C}{r_c r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) f'(x) \right] = \\
&= \frac{C}{r_c^7} \left[\left(-\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} \right) f(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) f'(x) \right].
\end{aligned} \tag{268}$$

Подставляя эти величины в уравнение непрерывности, имеем:

$$\frac{A \dot{r}_c}{r_c^5} [4f(x) + x f'(x)] = \frac{C}{r_c^7} \left[\left(-\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3} \right) f(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) f'(x) \right]. \tag{269}$$

Тогда для того, чтобы функция $f(x)$ зависела только от скейлинговой переменной x , необходимо выполнение условия

$$\dot{r}_c r_c^2 = Const \rightarrow r_c \sim t^{1/3}, \quad t \rightarrow \infty. \tag{270}$$

Число зародышей в единице объема N со временем уменьшается как

$$N = \int_0^\infty f(r, t) dr = \frac{1}{r_c^3} \int_0^\infty f(x) dx \sim 1/t, \tag{271}$$

а из равенства $N(4\pi/3)\bar{r}^3 = Const$ следует, что средний размер зародыша \bar{r} растет со временем как

$$\bar{r} \sim t^{1/3}, \tag{272}$$

или

$$\bar{r} = \frac{\int_0^\infty r f(r, t) dr}{\int_0^\infty f(r, t) dr} \sim r_c \sim t^{1/3}. \tag{273}$$

Полученные асимптотические зависимости являются основными качественными результатами теории Лифшица – Слезова.

7.3. Непосредственное “взаимодействие” зародышей

Наше описание процесса роста зародышей новой фазы относилось к случаю небольшого начального отклонения от равновесия,

когда образующиеся зародыши находятся далеко друг от друга и их непосредственным “взаимодействием” или “столкновениями” можно пренебречь.

Замечательно, однако, что учет “столкновений” зародышей сохраняет многие качественные черты скейлингового решения, полученного в предыдущем разделе.

Мы рассмотрим упрощенную ситуацию, пренебрегая движением центров зародышей. Рассмотрим один зародыш радиуса r_1 . В интервал времени dt с ним столкнется зародыш радиуса r_2 , если расстояние между их центрами r удовлетворяет условию

$$r_1 + r_2 \leq r \leq (r_1 + r_2) + (\dot{r}_1 + \dot{r}_2)dt. \quad (274)$$

Число столкновений в единицу времени в единице объема зародышей с радиусами в интервале $(r_1, r_1 + dr_1)$, $(r_2, r_2 + dr_2)$ равно

$$4\pi [(r_1 + r_2)^2(\dot{r}_1 + \dot{r}_2)] f(r_1, t)dr_1 f(r_2, t)dr_2. \quad (275)$$

Результатом такого столкновения будет исчезновение 2-х зародышей радиусами r_1 и r_2 и образование зародыша радиусом $r_{12} = (r_1^3 + r_2^3)^{1/3}$ (это значение r_{12} следует из сохранения суммарного числа молекул и приближенного постоянства объема, приходящегося на одну молекулу в жидкой фазе).

Тогда кинетическое уравнение записывается в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (\dot{r}f) = I, \quad (276)$$

где интеграл “столкновений” I есть разность интегралов: $I = I_{in} - I_{out}$, которые определяются выражениями

$$I_{in} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \ 4\pi [(r_1 + r_2)^2(\dot{r}_1 + \dot{r}_2)] f(r_1, t)f(r_2, t)\delta(r - r_{12}), \quad (277)$$

где множитель $1/2$ устраняет двойной учет каждого парного “столкновения”:

$$I_{out} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \ 4\pi [(r_1 + r_2)^2(\dot{r}_1 + \dot{r}_2)] \times \quad (278)$$

$$\times f(r_1, t)f(r_2, t) [\delta(r - r_1) + \delta(r - r_2)].$$

Снова ищем решение кинетического уравнения в скейлинговом виде:

$$f(r, t) = \frac{1}{r_c^4} F(x), \quad x = r/r_c, \quad (279)$$

где зависимость функции распределения от времени определяется зависимостью от времени радиуса критического зародыша, $r_c = r_c(t)$, а зависимость r_c^{-4} получается из условия сохранения общего числа молекул в жидкой фазе:

$$\int_0^\infty \frac{4\pi}{3} r^3 f(r, t) dr = Const. \quad (280)$$

Подставляя скейлинговую функцию распределения в интеграл столкновений и учитывая, что

$$\dot{r}_c = \frac{C}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \sim r_c^{-2}, \quad (281)$$

получим

$$I \sim r_c^{-7}, \quad (282)$$

т. е. такую же зависимость, как члена $\partial_r [\dot{r} f(r, t)]$, полученную в предыдущем разделе. Следовательно, зависимость от времени критического радиуса зародыша, $r_c \sim t^{1/3}$, числа зародышей в единице объема, $N \sim 1/t$, среднего размера зародыша, $\bar{r} \sim t^{1/3}$, сохраняются такими же, как в теории Лифшица – Слезова. Вид скейлинговой функции $F(x)$, естественно, изменяется.

7.4. Кинетика свободной коагуляции

Рассмотрим необратимую реакцию слияния капель с числом частиц g и l в каплю с числом частиц $g+l$. Обозначим через $f(g, t)$ функцию распределения по числу частиц g в капле. Из сохранения полного числа частиц в капле следует условие

$$\int_0^\infty g f(g, t) dg = Const. \quad (283)$$

Кинетическое уравнение, описывающее изменение функции распределения, имеет вид

$$\partial_t f(g, t) = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-l, l) f(g-l, t) f(l, t) dl - f(g, t) \int_0^\infty K(g, l) f(l, t) dl, \quad (284)$$

где $K(g, l)$ – вероятность слияния двух капель с числом частиц g и l в единицу времени.

Рассмотрим случай, когда две капли с радиусами r_1 и r_2 движутся диффузионным образом и сталкиваются, когда расстояние между их центрами $r \leq r_1 + r_2$. Если одна капля покоится, то плотность потока частиц на нее есть

$$j = -\kappa_2 \frac{dn_2}{dr}, \quad (285)$$

где n_2 – плотность числа частиц с радиусами r_2 , удовлетворяющая граничным условиям

$$n_2(r_1 + r_2) = 0, \quad n_2(\infty) = N_2. \quad (286)$$

Тогда полный поток равен

$$J = 4\pi r^2 \kappa_2 \frac{dn_2}{dr}, \quad (287)$$

откуда

$$n_2(r) = N_2 - \frac{J}{4\pi \kappa_2 r} \quad (288)$$

и из условия $n_2(r_1 + r_2) = 0$ находим

$$J = N_2 4\pi \kappa_2 (r_1 + r_2). \quad (289)$$

Тогда вероятность столкновения в единицу времени есть J/N_2 . С учетом движения обеих капель находим

$$K(r_1, r_2) = 4\pi(\kappa_1 + \kappa_2)(r_1 + r_2). \quad (290)$$

Коэффициент диффузии связан с размером капли и вязкостью среды соотношением

$$\kappa = \frac{T}{6\pi r \eta}. \quad (291)$$

Окончательно для вероятности слияния капель получаем

$$K(g, l) = \frac{2T}{3\eta} \frac{(g^{1/3} + l^{1/3})^2}{g^{1/3}l^{1/3}}. \quad (292)$$

Решение кинетического уравнения на больших временах, когда начальные условия забываются, ищем в скейлинговом виде

$$f(g, t) = A(t)\phi[B(t)g] \equiv A(t)\phi(x), \quad (293)$$

где $x \equiv Bg$. Тогда

$$\partial_t f(g, t) = \phi(x) \frac{dA}{dt} + x \frac{d\phi}{dx} \frac{A}{B} \frac{dB}{dt}, \quad (294)$$

$$I = \frac{1}{2B} \int_0^x K(x, y) A\phi(x-y) A\phi(y) dy - \frac{A\phi(x)}{B} \int_0^\infty K(x, y) A\phi(y) dy. \quad (295)$$

Чтобы функция ϕ зависела только от x , необходимо выполнение условий

$$\frac{dA}{dt} \sim \frac{A}{B} \frac{dB}{dt} \sim \frac{A^2}{B}. \quad (296)$$

Ищем решение в виде степенных функций $A(t) = at^{-\alpha}$, $B(t) = bt^{-\beta}$, что дает $-\alpha - 1 = -2\alpha + \beta$, т. е. $\alpha = \beta + 1$. Из условия сохранения полного числа частиц

$$Const = \int_0^\infty g f(g, t) dg = \frac{A}{B^2} \int_0^\infty y \phi(y) dy \quad (297)$$

получаем $\alpha = 2\beta$, откуда окончательно $\alpha = 2$, $\beta = 1$.

Таким образом, эволюция функции распределения описывается выражением

$$f(g, t) \sim \frac{1}{t^2} \phi(g/t). \quad (298)$$

Скейлинговая функция $\phi(x)$ находится из уравнения

$$\phi(x) + x \frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{2} \int_0^x K(x, y) \phi(x-y) \phi(y) dy - \phi(x) \int_0^\infty K(x, y) \phi(y) dy, \quad (299)$$

например, численно.

8. Кинетика фазовых переходов 2-го рода

Фазовые переходы 2-го рода характеризуются появлением ниже критической температуры T_c некоторого упорядочивания, описываемого так называемым параметром порядка – макроскопической величиной, описывающей степень упорядочивания. Несмотря на разнообразие типов взаимодействия, приводящих к появлению упорядочивания (примеры: переход в сверхпроводящее, сверхтекучее состояния, сегнетоэлектрики, бинарные сплавы, различные типы магнитного упорядочивания), поведение систем вблизи критической точки качественно и даже количественно описывается универсальными соотношениями. Универсальность фазовых переходов 2-го рода объясняется тем, что поведение систем вблизи критической точки определяется большими областями скоррелированных частиц, так что детали межчастичного взаимодействия несущественны.

Можно ожидать, что при слабом отклонении от равновесия релаксация параметра порядка к своему равновесному значению будет описываться также универсальным способом.

8.1. Флуктуационно-диссипативная теорема

В общем случае параметр порядка, который мы обозначим $\phi(r, t)$, может меняться как во времени, так и в пространстве. Так же как для фазовых переходов первого рода, изменение параметра порядка при слабом отклонении от равновесия можно описывать с помощью уравнения Ланжевена:

$$\partial_t \phi(\mathbf{r}, t) = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (300)$$

где Γ – кинетический коэффициент. Первый член в правой части описывает медленное приближение системы к равновесию, а второй – быстрые флуктуационные изменения параметра порядка. Корреляторы случайной “силы” равны

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2D \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (301)$$

Вид первого члена предложен Ландау и связан с тем фактом, что в равновесии свободная энергия F имеет минимум, и поэтому разумно предположить, что при малом отклонении от равновесия скорость приближения к нему пропорциональна величине отклонения.

Коэффициент “диффузии” D в этом соотношении можно связать с кинетическим коэффициентом Γ .

Из уравнения Ланжевена для малых значений δt получаем

$$\phi(\mathbf{r}, t + \delta t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \Gamma \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \delta t + \int_t^{t+\delta t} \xi(\mathbf{r}, t') dt' \quad (302)$$

и аналогично

$$\phi(\mathbf{r}', t + \delta t) = \phi(\mathbf{r}', t) - \Gamma \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}', t)} \delta t + \int_t^{t+\delta t} \xi(\mathbf{r}', t'') dt''. \quad (303)$$

Перемножая эти выражения и усредняя по реализациям случайного шума ξ , получим:

$$\begin{aligned} & \langle \phi(\mathbf{r}, t + \delta t) \phi(\mathbf{r}', t + \delta t) \rangle - \langle \phi(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}', t) \rangle = \\ & = -\Gamma \delta t \left[\langle \phi(\mathbf{r}, t) \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}', t)} \rangle + \langle \phi(\mathbf{r}', t) \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \rangle \right] + \\ & + \int_t^{t+\delta t} dt' \int_t^{t+\delta t} dt'' \langle \xi(\mathbf{r}, t') \xi(\mathbf{r}', t'') \rangle. \end{aligned} \quad (304)$$

Усреднение $\phi(\mathbf{r}, t)$ и $\delta F / \delta \phi(\mathbf{r}, t)$ с $\int_t^{t+\delta t} \xi(\mathbf{r}, t') dt'$ даст ноль, так как на значение параметра порядка в момент времени t будущие флуктуации влияния не оказывают. Усреднение по шуму ξ должно быть эквивалентно усреднению по ансамблю Гиббса в тепловом равновесии. Например:

$$\begin{aligned} \langle \phi(\mathbf{r}', t) \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \rangle &= Z^{-1} \int \phi(\mathbf{r}', t) \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} e^{-F/T} D\phi = \\ &= Z^{-1} (-T) \int \phi(\mathbf{r}', t) \frac{\delta e^{-F/T}}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} D\phi = \\ &= Z^{-1} T \int \frac{\delta \phi(\mathbf{r}', t)}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} e^{-F/T} D\phi = T \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (305)$$

где $Z = \int e^{-F/T} D\phi$ – статсумма. Тогда, учитывая такой же вклад от $\langle \phi(\mathbf{r}', t) \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \rangle$, получаем

$$-2\Gamma T \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta t + 2D \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta t = 0 \quad (306)$$

и, следовательно, $D = \Gamma T$.

Можно измерить в экспериментах по рассеянию корреляционную функцию

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \equiv \langle \phi(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}', t') \rangle_{eq} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{+\tau} dt'' \phi(\mathbf{r}, t + t'') \phi(\mathbf{r}', t' + t''). \quad (307)$$

Также экспериментально измеримой величиной является функция отклика. Включим магнитное поле $h(\mathbf{r}', t')$ и измерим среднюю намагниченность $\langle \phi(\mathbf{r}, t) \rangle$ в точке \mathbf{r} в момент времени t . Для слабого поля отклик должен быть линейным:

$$\langle \phi(\mathbf{r}, t) \rangle = \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') h(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt'. \quad (308)$$

Из причинности следует, что функция отклика $G = 0$ для $t < t'$.

Корреляционная функция C и функция отклика G связаны соотношением, известным как флуктуационно-диссипативная теорема (ФДТ).

Феноменологически свободную энергию системы можно представить в виде разложения по четным степеням параметра порядка и его производных, как это предложил Ландау:

$$F = \int d\mathbf{r} \left[\frac{c}{2} (\nabla \phi(\mathbf{r}, t))^2 + \frac{a}{2} \phi^2(\mathbf{r}, t) + \frac{u}{4} \phi^4(\mathbf{r}, t) \right], \quad (309)$$

где коэффициенты разложения являются аналитическими функциями температуры и вблизи критической точки c и u можно считать постоянными, тогда как $a \sim T - T_c$ меняет знак. Феноменологически это учитывает, что при $T > T_c$ свободная энергия имеет минимум при нулевом значении параметра порядка, а при $T < T_c$ параметр порядка отличен от нуля.

Рассмотрим квадратичное приближение для свободной энергии, раскладывая функционал свободной энергии по малым отклонениям параметра порядка от его равновесного значения, $\phi = \phi_0 + \delta\phi$, где $\phi_0 = \sqrt{-a/u}$ для $T < T_c$ и $\phi_0 = 0$ для $T > T_c$. Переходя к фурье-компонентам, получим:

$$F = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} [c(\nabla\phi(\mathbf{r}, t))^2 + a\phi^2(\mathbf{r}, t)] = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}\phi_{-\mathbf{k}}(a + ck^2), \quad (310)$$

где теперь $a = \alpha(T - T_c)$ для $T > T_c$ и $a = 2\alpha(T_c - T)$ для $T < T_c$. Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$\partial_t\phi(\mathbf{k}, t) = -\Gamma \frac{\partial F}{\partial\phi(-\mathbf{k}, t)} + \xi(\mathbf{k}, t) = -\Gamma(a + ck^2)\phi(\mathbf{k}, t) + \xi(\mathbf{k}, t). \quad (311)$$

Найдем сначала характерное время релаксации системы, выведенной в начальный момент времени $t = 0$ из равновесия. Пусть начальное отклонение параметра порядка от равновесного значения характеризуется величиной $\phi(\mathbf{k}, 0)$. Тогда согласно полученному уравнению, пренебрегая шумом, получим:

$$\phi(\mathbf{k}, t) = \phi(\mathbf{k}, 0)e^{-t/\tau}, \quad \text{где} \quad \tau = \frac{1}{\Gamma(ck^2 + a)}. \quad (312)$$

Видно, что при $T \rightarrow T_c$ ($a \rightarrow 0$) время релаксации параметра порядка к равновесному значению для длинноволновых флуктуаций ($k \rightarrow 0$) может быть значительно больше $1/\Gamma$.

Теперь найдем корреляционную функцию флуктуаций параметра порядка. Раскладывая $\phi(\mathbf{k}, t)$ и $\xi(\mathbf{k}, t)$ в интеграл Фурье

$$\phi(\mathbf{k}, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \phi(\mathbf{k}, \omega), \quad \xi(\mathbf{k}, t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \xi(\mathbf{k}, \omega), \quad (313)$$

получим

$$\phi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\xi(\mathbf{k}, \omega)}{\Gamma(a + ck^2) - i\omega}. \quad (314)$$

Тогда корреляционная функция равна

$$\begin{aligned} C(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') &= \langle \phi(\mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}', t') \rangle = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}' - i\omega_1 t - i\omega_2 t'} \langle \phi(\mathbf{k}_1, \omega_1) \phi(\mathbf{k}_2, \omega_2) \rangle. \end{aligned} \quad (315)$$

Для коррелятора фурье-компонент шума из (301) следует

$$\langle \xi(\mathbf{k}_1, \omega_1) \xi(\mathbf{k}_2, \omega_2) \rangle = 2\Gamma T \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) 2\pi \delta(\omega_1 + \omega_2). \quad (316)$$

Тогда

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - i\omega_1(t - t')} \frac{2\Gamma T}{\Gamma^2(a + ck_1^2)^2 + \omega_1^2}. \quad (317)$$

Функция отклика находится как реакция системы на внешнее магнитное поле $h(\mathbf{r}, t')$, в результате чего свободная энергия изменяется на $-\int h(\mathbf{r}', t') \phi(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}'$ и при переходе к фурье-компонентам принимает вид

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} \phi_{-\mathbf{k}} (a + ck^2) - \sum_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} \phi_{-\mathbf{k}}. \quad (318)$$

Решением кинетического уравнения, в котором пренебрегаем шумом по сравнению с внешним полем,

$$\partial_t \phi(\mathbf{k}, t) = -\Gamma(a + ck^2) \phi(\mathbf{k}, t) + \Gamma h(\mathbf{k}, t), \quad (319)$$

является

$$\phi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\Gamma h(\mathbf{k}, \omega)}{\Gamma(a + ck^2) - i\omega}. \quad (320)$$

Таким образом, фурье-компонента функции отклика $G(\mathbf{k}, \omega)$ есть

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\Gamma}{\Gamma(a + ck^2) - i\omega}, \quad (321)$$

а ее мнимая часть

$$\text{Im}G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\Gamma\omega}{\Gamma^2(a + ck^2)^2 + \omega^2}, \quad (322)$$

ответственная за поглощение системой энергии внешнего поля, связана с корреляционной функцией соотношением

$$C(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2T}{\omega} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega), \quad (323)$$

известным как флуктуационно-диссипативная теорема для классических систем.

Рассмотрим вывод ФДТ для модели Изинга выше критической температуры T_c .

Если внешнее поле отсутствует, то вероятности найти спин в какой-то момент времени t' в состояниях ± 1 одинаковы, тогда $\langle s(t) \rangle = 0$. Тогда корреляционную функцию можно представить в виде

$$\langle s(t)s(t') \rangle_{eq} = \frac{1}{2} \langle s(t) \rangle_{s(t')=+1} - \frac{1}{2} \langle s(t) \rangle_{s(t')=-1}, \quad (324)$$

где $\langle s(t) \rangle_{s(t')=\pm 1}$ — условная вероятность найти среднее значение спина в момент времени t равным $\langle s(t) \rangle$, если в момент времени t' он имел значения $s(t') = \pm 1$. Пусть теперь в момент времени $\tau \rightarrow -\infty$ включили слабое постоянное внешнее магнитное поле, а в момент времени t' его выключили. До этого момента t' система находилась в равновесии, так что вероятности найти спин в состояниях ± 1 есть

$$P[s(t') = \pm 1] = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{h}{T} \right). \quad (325)$$

При этом отклик системы в момент времени t на внешнее поле есть

$$\langle s(t) \rangle_h = \frac{1 + h/T}{2} \langle s(t) \rangle_{s(t')=+1} + \frac{1 - h/T}{2} \langle s(t) \rangle_{s(t')=-1} = \frac{h}{T} \langle s(t)s(t') \rangle_{eq}, \quad (326)$$

поскольку в отсутствие поля в интервале (t, t') $\langle s(t) \rangle_{s(t')=+1} + \langle s(t) \rangle_{s(t')=-1} = \langle s(t) \rangle = 0$. С другой стороны,

$$\langle s(t) \rangle_h = \int_{-\infty}^{t'} G(t-t'') h(t'') dt'' = h \int_{-\infty}^{t'} G(t-t'') dt'', \quad \langle s(t) s(t') \rangle_{eq} = C(t-t'). \quad (327)$$

Таким образом, мы установили, что

$$C(t-t') = T \int_{-\infty}^{t'} G(t-t'') dt''. \quad (328)$$

Учитывая, что корреляционная функция является четной от $t-t'$, а функция отклика обращается в ноль при отрицательном значении своего аргумента, как это следует из принципа причинности, мы можем записать для производной корреляционной функции

$$C''(t-t') = T[G(t'-t) - G(t-t')]. \quad (329)$$

Тогда для фурье-компонент имеем полученное выше для другой модельной системы соотношение

$$C(\omega) = \frac{2T}{\omega} \text{Im} G(\omega). \quad (330)$$

Энергия магнитной системы E пропорциональна

$$E \sim \int d\mathbf{r} \langle \phi^2(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (331)$$

так что

$$\frac{dE}{dt} \sim \int d\mathbf{r} \langle \phi(\mathbf{r}, t) \dot{\phi}(\mathbf{r}, t) \rangle \sim C'(0) \sim \int d\omega C'(\omega) \sim \int d\omega \text{Im} G(\omega). \quad (332)$$

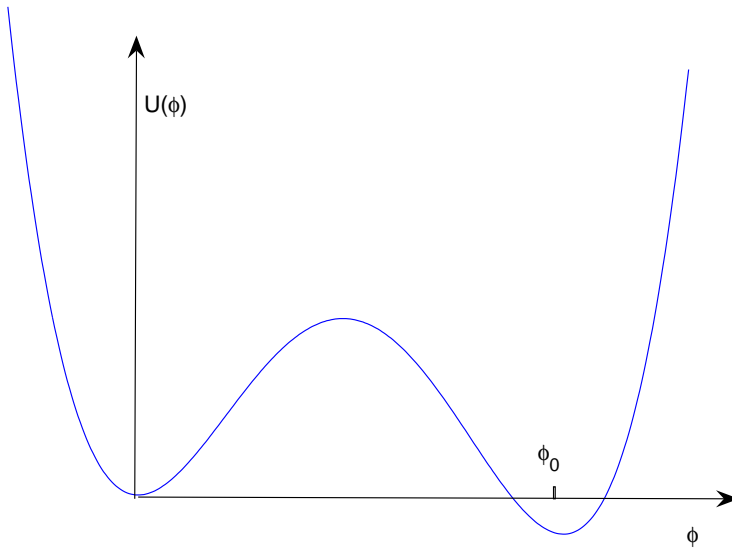


Рис. 6. Модельный потенциал, описывающий переход из метастабильного состояния при $\phi = 0$ к равновесному состоянию $\phi = \phi_0$. Высота барьера, разделяющего два минимума U_0 , разность значений потенциала в минимумах ψ

8.2. Скорость роста зародышей новой фазы

Вычисление скорости роста зародышей новой фазы может быть выполнено в достаточно общем виде с использованием кинетических моделей.

В модели с несохраняющимся параметром порядка $\phi(\mathbf{r}, t)$ (модель типа А) используется релаксационное уравнение

$$\partial_t \phi = -\Gamma \frac{\delta H}{\delta \phi}, \quad H = \int d\mathbf{r} \left[\frac{c}{2} (\nabla \phi)^2 + U(\phi) \right] \quad (333)$$

со слегка несимметричным потенциалом $U(\phi)$ (рис. 6).

Высокий потенциальный барьер не позволяет всей системе одновременно перейти в термодинамически устойчивое состояние,

поскольку вероятность такого сценария пропорциональна $e^{(-U_0V)}$, где V – объем системы. Следовательно, образование новой фазы возможно только за счет образования и роста зародыша новой фазы – области конечного объема, занятой энергетически более выгодной фазой в море метастабильной фазы. Член $c(\nabla\phi)^2/2$ описывает поверхностную энергию зародыша.

Полная энергия “круглого” зародыша

$$F = S_d\sigma - V_d\psi, \quad (334)$$

где S_d, V_d – соответственно площадь и объем d -мерного зародыша, σ – поверхностная энергия границы. Сначала оценим толщину переходной области λ . Энергия границы имеет оценку

$$E_w \sim S_d\lambda [c(\phi_0/\lambda)^2 + U_0]. \quad (335)$$

Минимизируя это выражение по λ , получим

$$\lambda \sim \phi_0\sqrt{c/U_0}, \quad \sigma \sim \phi_0\sqrt{cU_0}. \quad (336)$$

Далее рассмотрим зародыши, у которых размер зародыша $R \gg \lambda$, т. е. достаточно продвинутую стадию роста зародыша.

Скорость изменения размера зародыша получим, умножив обе части релаксационного уравнения на $\delta H/\delta\phi$ и проинтегрировав по объему (измеряя время в единицах $1/\Gamma$); слева получится dF/dt – производная по времени от энергии внутри зародыша. Тогда

$$\frac{dR}{dt} \frac{\partial F}{\partial R} = - \int \left(\frac{\delta H}{\delta\phi} \right)^2 dV = - \int \left(\frac{\partial\phi}{\partial t} \right)^2 dV. \quad (337)$$

$\partial_t\phi$ отлична от нуля только на движущейся стенке; пусть за время δt стенка сдвигается на свою толщину λ , тогда $\delta\phi(R) = \phi_0$ при $\delta t dR/dt = \lambda$, откуда

$$\frac{\partial\phi(R)}{\partial t} = \frac{\phi_0}{\lambda} \frac{dR}{dt}. \quad (338)$$

Поскольку

$$\int \left(\frac{\partial\phi}{\partial t} \right)^2 dV \sim \left(\frac{\partial\phi}{\partial t} \right)^2 \lambda S_d \sim \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{\phi_0^2}{\lambda} S_d, \quad (339)$$

то мы получим

$$\frac{\phi_0^2}{\lambda} \frac{dR}{dt} = -\frac{1}{S_d} \frac{\partial F}{\partial R}, \quad (340)$$

где F задано уравнением (334).

Таким образом,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\lambda}{\phi_0^2} \left(\psi - \frac{2\sigma}{R} \right) \equiv Const \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (341)$$

В качестве примера модели типа А можно привести образование и рост пузырька пара в перегретой жидкости. В данном случае параметром порядка служит разность плотностей пара и жидкости, а несохранение параметра порядка объясняется баллистической (недиффузионной) доставкой молекул воды с поверхности внутрь пузырька.

С другой стороны, процесс конденсации пара в жидкость должен описываться с учетом локального сохранения параметра порядка, поскольку в данном случае рост зародыша жидкой фазы обусловлен диффузионной доставкой большого числа молекул из гораздо менее плотной фазы пара. В этой модели (модель В) скорость изменения параметра порядка получается из уравнения непрерывности

$$\partial_t \phi = -\nabla j, \quad (342)$$

где плотность потока в силу сохранения параметра порядка определяется разной степенью отклонения от равновесия в различных пространственных точках

$$j = -\nabla \frac{\delta H}{\delta \phi}, \quad (343)$$

так что

$$\partial_t \phi = \Delta \frac{\delta H}{\delta \phi} \quad (344)$$

с тем же самым выражением для H , уравнение (333) (и, следовательно, оценками толщины стенки и скорости изменения параметра порядка), что и в модели типа А. Меняется лишь уравнение

движения

$$\frac{dR}{dt} \frac{\partial F}{\partial R} = \int \frac{\partial \phi}{\partial t} \left(\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) dV, \quad (345)$$

где для $d = 3$

$$\left(\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) (\mathbf{r}, t) = - \int \frac{1}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \phi}{\partial t} (\mathbf{r}', t) dV'. \quad (346)$$

Тогда имеем оценку

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \phi}{\partial t} \left(\frac{1}{\Delta} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) dV &\sim \frac{1}{R} \left(\int \frac{\partial \phi}{\partial t} dV \right)^2 \sim \\ &\sim \frac{1}{R} \left(\frac{\phi_0 dR/dt}{\lambda} \cdot \lambda S_d \right)^2 \sim \phi_0^2 \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \frac{S_d^2}{R}. \end{aligned} \quad (347)$$

В итоге получаем скорость роста границы зародыша в случае сохраняющегося параметра порядка

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Const'}{R} \left(\psi - \frac{2\sigma}{R} \right) \equiv \frac{Const}{R} \left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (348)$$

8.3. Затухание звука вблизи критической точки

Время релаксации параметра порядка для длинноволновых возбуждений вблизи критической точки принимает большие значения, и поэтому релаксация параметра порядка может давать заметный вклад в затухание. Как пример рассмотрим релаксацию звуковых колебаний, возбужденных в такой среде.

Равновесное значение параметра порядка, обозначим его через ϕ_0 , в общем случае зависит от температуры и давления, так что при распространении звуковой волны равновесное значение параметра порядка будет меняться:

$$\phi_0 = \phi_{00} + \phi'_0, \quad (349)$$

где ϕ_{00} – усредненное по периоду колебаний равновесное значение параметра порядка, а $\phi'_0 \sim e^{-i\omega t}$ (ω – частота звуковой волны). Для слабо неравновесного значения параметра порядка можно аналогично записать

$$\phi = \phi_{00} + \phi'. \quad (350)$$

Тогда, линеаризуя уравнение релаксации

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\phi - \phi_0), \quad (351)$$

получим

$$\phi' = \frac{\phi'_0}{1 - i\omega\tau}. \quad (352)$$

Скорость звука определяется производной

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\rho} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\phi} + \left(\frac{\partial P}{\partial \phi} \right)_{\rho} \frac{\partial \phi}{\partial \rho} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\phi} + \left(\frac{\partial P}{\partial \phi} \right)_{\rho} \frac{\partial \phi_0}{\partial \rho} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \\ &= \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left(\left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\phi} + \left(\frac{\partial P}{\partial \phi} \right)_{\rho} \frac{\partial \phi_0}{\partial \rho} \right] - i\omega\tau \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\phi} \right). \end{aligned} \quad (353)$$

Выражение

$$\left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\phi} + \left(\frac{\partial P}{\partial \phi} \right)_{\rho} \frac{\partial \phi_0}{\partial \rho} \right] \equiv c_0^2 \quad (354)$$

определяет скорость распространения низкочастотной звуковой волны в случае, когда процесс сжатия-растяжения настолько медленный, что параметр порядка за период колебания успевает релаксировать к своему равновесному значению.

С другой стороны,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\phi} \equiv c_{\infty}^2 \quad (355)$$

определяет скорость распространения высокочастотной звуковой волны в случае, когда за период колебания параметр порядка не успевает измениться.

Таким образом, для произвольной частоты звуковой волны ω

$$c^2 = \frac{1}{1 - i\omega\tau} [c_0^2 - i\omega\tau c_\infty^2]. \quad (356)$$

Волновой вектор равен

$$k = \frac{\omega}{c} = \omega \sqrt{\frac{1 - i\omega\tau}{c_0^2 - i\omega\tau c_\infty^2}}. \quad (357)$$

Видно, что при распространении звуковая волна затухает и наибольший вклад от релаксации параметра порядка получается при $\omega\tau \sim 1$. При удалении от критической точки время релаксации уменьшается и для $\omega\tau \ll 1$ затухание, связанное с релаксацией параметра порядка, становится слабым:

$$k \approx \frac{\omega}{c_0} + i \frac{\omega^2 \tau}{2c_0^3} (c_\infty^2 - c_0^2). \quad (358)$$

Затухание, обусловленное вкладом релаксации параметра порядка, становится слабым, и для высокочастотных звуковых колебаний для $\omega\tau \gg 1$

$$k \approx \frac{\omega}{c_\infty} + i \frac{1}{2\tau c_\infty} \left(\frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_\infty^2} \right). \quad (359)$$

9. Методы квантовой теории для описания реакционной кинетики

Традиционно для описания кинетики реакций используют уравнения для средних значений концентраций реагирующих веществ. Однако этот подход не учитывает термодинамические флуктуаций концентрации реагирующих веществ. Распределение вещества является равномерным только в среднем – в среднем по достаточно большому объему или в среднем по достаточно длинному интервалу времени. В малых же объемах флуктуации неизбежны.

Так, даже в полностью однородной системе в отсутствие реакций в некотором объеме V имеется дисперсия полного числа частиц N :

$$\langle (N - \bar{N})^2 \rangle = \bar{N}, \quad \bar{N} = nV, \quad (360)$$

где n – плотность числа частиц.

Когда происходит реакция, то полное число частиц какого-либо сорта, скажем N_A , даже в равновесии нельзя считать заданным, поскольку акты реакции происходят статистически случайно и лишь в среднем полное число частиц сорта A равно равновесному значению \bar{N}_A . Акты реакции могут приводить к пространственным флуктуациям, выравнивание которых происходит за счет диффузии, процесса достаточно медленного, особенно для длинноволновых флуктуаций, так как флуктуации с характерным размером l выравниваются за характерное время $\tau \sim l^2/D_A$ (D_A – коэффициент диффузии частиц сорта A). Эти флуктуации приводят к другому закону приближения к равновесию, нежели предсказывают уравнения формальной кинетики.

Рассмотрим качественно реакцию диссоциации $A \rightarrow B + B$ и обратную ей реакцию рекомбинации $B + B \rightarrow A$. Пусть сначала молекулы A находятся при низкой температуре, так что полностью устанавливается флуктуационное распределение молекул A , но диссоциации нет. Затем проводится равномерное по пространству нагревание всего объема до температуры, когда диссоциация заметна и измеряется число образовавшихся частиц B .

Формальная кинетика, основанная на уравнениях для средних концентраций

$$\frac{db}{dt} = 2w_+a - w_-b^2, \quad 2a + b = Const, \quad (361)$$

где w_+ – скорость диссоциации, w_- – скорость рекомбинации, связанные с константой скорости реакции соотношением $K_p(T) = 2w_+/w_-$, предсказывает экспоненциальное приближение к равновесию. Действительно, записывая $b = \langle b \rangle + \delta b$ и учитывая, что из $2a + b = Const$ следует $\delta a = -\delta b/2$, после линеаризации уравнения,

получим

$$\frac{d\delta b}{dt} = 2w_+\langle a \rangle - w_+\delta b - w_-\langle b \rangle^2 - 2w_-\langle b \rangle\delta b = -2(w_+ + w_-\langle b \rangle)\delta b. \quad (362)$$

Откуда

$$\delta b(t) = \delta b(0)e^{-2(w_+ + w_-\langle b \rangle)t}. \quad (363)$$

Однако учет флуктуаций числа частиц приводит к совершенно другому закону приближения к равновесию. Кинетику локального установления равновесного состава будем считать достаточно быстрой. В результате реакции возникает локальное равновесие. И пока диффузия (достаточно медленный процесс) не изменила концентраций, мы имеем согласно закону действующих масс локально равновесное соотношение

$$b(\mathbf{r}) = [K_p(T)a(\mathbf{r})]^{1/2}, \quad (364)$$

где плотности числа частиц сорта A и B — $a(\mathbf{r})$ и $b(\mathbf{r})$ — зависят от пространственной координаты \mathbf{r} ; $K_p(T)$ — константа скорости реакции при температуре T . Отсюда находим

$$\langle b(\mathbf{r}) \rangle = \langle K_p^{1/2}(T)(a(\mathbf{r}))^{1/2} \rangle < K_p^{1/2}(T)\langle a(\mathbf{r}) \rangle^{1/2}. \quad (365)$$

Неравенство следует из свойства $\langle \sqrt{x} \rangle < \sqrt{\langle x \rangle}$, т. е. выпуклости функции $(a(\mathbf{r}))^{1/2}$. Таким образом, при неравномерном распределении числа частиц A локально равновесное количество продуктов диссоциации дает меньшую среднюю концентрацию по сравнению с расчетом по средней концентрации исходного вещества A . Запишем

$$a(\mathbf{r}) = \langle a(\mathbf{r}) \rangle + \delta a(\mathbf{r}), \quad \delta a(\mathbf{r}) \ll \langle a(\mathbf{r}) \rangle, \quad (366)$$

так что можно разложить:

$$a^{1/2}(\mathbf{r}) \approx \langle a(\mathbf{r}) \rangle^{1/2} + \frac{1}{2} \frac{\delta a(\mathbf{r})}{\langle a(\mathbf{r}) \rangle^{1/2}} - \frac{1}{8} \frac{[\delta a(\mathbf{r})]^2}{\langle a(\mathbf{r}) \rangle^{3/2}}. \quad (367)$$

После усреднения получим

$$\langle a^{1/2}(\mathbf{r}) \rangle \approx \langle a(\mathbf{r}) \rangle^{1/2} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{\langle [\delta a(\mathbf{r})]^2 \rangle}{\langle a(\mathbf{r}) \rangle^2} \right). \quad (368)$$

Из распределения Пуассона находим

$$\langle [\delta a(\mathbf{r})]^2 \rangle = \left\langle \left(\frac{\Delta N_A}{V} \right)^2 \right\rangle = \frac{\langle N_A \rangle}{V^2} = \frac{\langle a \rangle}{V} \rightarrow \frac{\langle [\delta a(\mathbf{r})]^2 \rangle}{\langle a(\mathbf{r}) \rangle^2} = \frac{1}{\langle a \rangle V}. \quad (369)$$

За время t диффузия сглаживает флуктуации на масштабах $l \sim (Dt)^{1/2}$, т. е. в объеме $V \sim (Dt)^{3/2}$. Тогда концентрация b частиц сорта B приближается к равновесию по закону

$$b(t) = \langle b \rangle \left[1 - \frac{\alpha}{\langle a \rangle (Dt)^{3/2}} \right], \quad (370)$$

где α – число порядка 1.

Другой характерный пример дает необратимая реакция аннигиляции $A + A \rightarrow 0$ (допустим, что продукты реакции удаляются или при выбранных условиях скорость обратной реакции очень мала). В данном примере скорость процесса на поздних стадиях будет определяться также скоростью диффузии.

Полное теоретическое описание системы классически реагирующих частиц обеспечивается кинетическим уравнением для набора функций вероятностей $[P_N]$, элементы которого дают вероятности найти в момент времени t в системе N частиц в точках $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Поскольку все частицы одного типа идентичны, функции P_N симметричны относительно перестановок аргументов.

Удобно для начала разбить все пространство на ячейки (или ввести решетку), приписывая координату центру ячейки (узлу решетки). Этот формальный прием облегчает описание и не меняет физики задачи, если интересоваться крупномасштабным и долгосрочным поведением системы реагирующих частиц. Тогда кинетическое уравнение для вероятности $P[n]$ найти нашу систему в состоянии $[n] = (n_1, n_2, \dots)$, где n_i – числа заполнения каждой ячейки (узла), принимает вид

$$\frac{dP[n]}{dt} = \sum_{[n']} R_{n' \rightarrow n} P[n'] - \sum_{[n']} R_{n \rightarrow n'} P[n], \quad (371)$$

где $R_{n \rightarrow n'}$ – скорости перехода от состояния $[n]$ к состоянию $[n']$. Кинетическое уравнение смешивает функции P_N с разным полным

числом частиц, поскольку в общем случае число частиц в процессе реакции не сохраняется.

Несохранение числа частиц и их тождественность наводит на мысль попытаться применить для рассмотрения классического кинетического уравнения хорошо известный способ описания много-частичной квантовой задачи, основанный на использовании представления вторичного квантования, вводя операторы рождения и уничтожения. Удобно ввести бозе-операторы a_i^\dagger, a_i для каждой ячейки (узла) i , подчиняющиеся коммутационным соотношениям

$$[a_i, a_j^\dagger] = a_i a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}, \quad (372)$$

и вакуумное состояние $|0\rangle$, такое, что $a_i|0\rangle = 0$. Классическому состоянию реакционной системы, которая описывается вероятностью $P([n], t)$ иметь в момент времени t в i -й ячейке (узле) n_i частиц, сопоставим вектор состояния

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{[n]} P([n], t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1} \left(a_2^\dagger\right)^{n_2} \dots |0\rangle. \quad (373)$$

Тогда кинетическое уравнение можно формально записать как уравнение Шредингера:

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \quad (374)$$

Этот подход известен как техника Doi-Peliti (см.: [18]).

Число частиц в данной ячейке (узле) может меняться как за счет реакций, так и за счет диффузии частиц. Сначала рассмотрим диффузию. Сосредоточим внимание сначала только на двух узлах, 1 и 2, и запишем кинетическое уравнение для $P(n_1, n_2)$, описывающее только переход $1 \rightarrow 2$:

$$\frac{dP(n_1, n_2)}{dt} = W(n_1 + 1)P(n_1 + 1, n_2 - 1) - W n_1 P(n_1, n_2), \quad (375)$$

где W – вероятность перехода. Определяя вектор состояния

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2} P(n_1, n_2, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1} \left(a_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle, \quad (376)$$

можно переписать кинетическое уравнение в виде

$$\begin{aligned}
 \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} &= W a_1 a_2^\dagger \sum_{n_1, n_2} P(n_1 + 1, n_2 - 1, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1+1} \left(a_2^\dagger\right)^{n_2-1} |0\rangle - \\
 &- W a_1^\dagger a_1 \sum_{n_1, n_2} P(n_1, n_2, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1} \left(a_2^\dagger\right)^{n_2} |0\rangle = \\
 &= W \left(a_2^\dagger - a_1^\dagger\right) a_1 |\psi\rangle \equiv \hat{H}_{12} |\psi\rangle.
 \end{aligned} \tag{377}$$

Обратные переходы $2 \rightarrow 1$ описываются аналогично с помощью оператора эволюции $\hat{H}_{21} = W \left(a_1^\dagger - a_2^\dagger\right) a_2$. Тогда процесс диффузии между узлами 1 и 2 описывается оператором эволюции

$$\hat{H}_d = W \left(a_1^\dagger - a_2^\dagger\right) a_2 - W \left(a_1^\dagger - a_2^\dagger\right) a_1 = -W \left(a_2^\dagger - a_1^\dagger\right) (a_2 - a_1). \tag{378}$$

Для N ячеек (узлов) диффузия описывается оператором

$$\hat{H}_d = -W \sum_{\vec{i}, \vec{e}} \left(a_{\vec{i}+\vec{e}}^\dagger - a_{\vec{i}}^\dagger\right) (a_{\vec{i}+\vec{e}} - a_{\vec{i}}), \tag{379}$$

где мы предположили, что переходы происходят только между ближайшими ячейками.

Для обобщения на непрерывное описание процесса диффузии заменяем

$$\sum_{\vec{e}} \left(a_{\vec{i}+\vec{e}}^\dagger - a_{\vec{i}}^\dagger\right) (a_{\vec{i}+\vec{e}} - a_{\vec{i}}) \rightarrow d_0^2 (\vec{\nabla} a^\dagger(\mathbf{r})) \cdot (\vec{\nabla} a(\mathbf{r})), \tag{380}$$

где d_0 – расстояние между ближайшими ячейками (узлами). Включая d_0^2 в коэффициент диффузии $D = W d_0^2$, получим

$$H_d = -D \int d\mathbf{r} (\vec{\nabla} a^\dagger(\mathbf{r})) \cdot (\vec{\nabla} a(\mathbf{r})). \tag{381}$$

Переходя к фурье-компонентам, имеем

$$H_d = -D \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}. \tag{382}$$

Рассмотрим теперь кинетическое уравнение для процесса реакции между частицами. Естественно, что оно будет различным для разных типов реакций. Поэтому мы в качестве примера рассмотрим реакцию двухчастичной аннигиляции, $A + A \rightarrow 0$, происходящую между любыми двумя частицами в одной ячейке (узле). В этом случае кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dP(n_1)}{dt} = \lambda(n_1 + 2)(n_1 + 1)P(n_1 + 2) - \lambda(n_1)(n_1 - 1)P(n_1), \quad (383)$$

где за λ обозначена для удобства удвоенная вероятность аннигиляции. Определяя вектор состояния

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n_1=0}^{\infty} P(n_1, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1} |0\rangle, \quad (384)$$

можно переписать кинетическое уравнение в виде

$$\begin{aligned} \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} &= \lambda a_1^2 \sum_{n_1=0}^{\infty} P(n_1 + 2, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1+2} |0\rangle - \\ &- \lambda \left(a_1^\dagger\right)^2 a_1^2 \sum_{n_1=0}^{\infty} P(n_1, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1} |0\rangle = \lambda \left[a_1^2 - \left(a_1^\dagger\right)^2 a_1^2 \right] |\psi\rangle \equiv \hat{H}|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (385)$$

Отметим, что вектор

$$a_1^2 \sum_{n_1=0}^{\infty} P(n_1 + 2, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1+2} |0\rangle \quad (386)$$

действительно равен $a_1^2|\psi\rangle$, так как его можно представить как

$$a_1^2 \left[\sum_{n_1=0}^{\infty} P(n_1 + 2, t) \left(a_1^\dagger\right)^{n_1+2} |0\rangle + P(1, t) a_1^\dagger |0\rangle + P(0, t) |0\rangle \right], \quad (387)$$

ввиду того, что a_1^2 при действии на два последних члена даст 0.

Для N ячеек (узлов) оператор эволюции H_a за счет реакции аннигиляции равен

$$H_a = \sum_i \lambda \left[a_i^2 - \left(a_i^\dagger \right)^2 a_i^2 \right]. \quad (388)$$

Обобщение на непрерывный случай выглядит так:

$$H_a = \int d\mathbf{r} \lambda \left[a^2(\mathbf{r}) - \left(a^\dagger(\mathbf{r}) \right)^2 a^2(\mathbf{r}) \right]. \quad (389)$$

Переходя к фурье-компонентам операторов рождения и уничтожения,

$$a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad a^\dagger(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (390)$$

получим

$$H_a = \sum_{\mathbf{k}} \lambda a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} \lambda a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}. \quad (391)$$

Условие нормировки для функции распределения для одной ячейки (узла) $\sum_n P(n) = 1$ в терминах векторов состояния принимает вид

$$\langle 0 | e^{a_1} \sum_{n_1} P(n_1) \left(a_1^\dagger \right)^{n_1} | 0 \rangle = 1, \quad (392)$$

поскольку для любых n_1 выполняется условие

$$\langle 0 | e^{a_1} \left(a_1^\dagger \right)^{n_1} | 0 \rangle = 1, \quad (393)$$

так как $\langle 0 | a_1^n \left(a_1^\dagger \right)^n | 0 \rangle = n!$, в чем легко убедиться, используя коммутационные соотношения.

В случае непрерывного описания условие нормировки

$$\langle 0 | e^{\int d\mathbf{r} a(\mathbf{r})} \sum_{N=0}^{\infty} P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) a^\dagger(\mathbf{r}_1) \dots a^\dagger(\mathbf{r}_N) | 0 \rangle = 1, \quad (394)$$

с учетом коммутационных соотношений

$$[a(\mathbf{r}_i), a^\dagger(\mathbf{r}_j)] = \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (395)$$

сводится к обычному

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 1. \quad (396)$$

В терминах фурье-компонент нормировочный вектор записывается в виде

$$\langle 0 | e^{\int d\mathbf{r} a(\mathbf{r})} = \langle 0 | e^{\sqrt{V} a_{\mathbf{k}=0}}, \quad (397)$$

поскольку

$$\int d\mathbf{r} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sqrt{V} a_{\mathbf{k}=0} \equiv \sqrt{V} a_0. \quad (398)$$

Средние значения физических величин $A(n_1, n_2, \dots)$ определяются как средние значения операторов $\hat{A}(a_1^\dagger a_1, \dots)$, соответствующих этой величине, выраженных через операторы рождения и уничтожения, в обкладках $\langle 0 | e^{\sqrt{V} a_0} \hat{A}(a_1^\dagger a_1, \dots) | \psi(t) \rangle$. Например, для оператора полного числа частиц \hat{N}

$$\hat{N} = \int d\mathbf{r} a^\dagger(\mathbf{r}) a(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}, \quad (399)$$

среднее значение \bar{N} равно

$$\bar{N} = \bar{n}V = \langle 0 | e^{\sqrt{V} a_0} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} | \psi(t) \rangle = \sqrt{V} \langle 0 | e^{\sqrt{V} a_0} a_0 | \psi(t) \rangle, \quad (400)$$

поскольку для всех $\mathbf{k} \neq 0$ оператор $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ коммутирует с $e^{\sqrt{V} a_0}$, давая 0 при действии на вакуумное состояние.

Скорость изменения со временем физических величин \dot{A} находится как среднее значение коммутатора соответствующего оператора \hat{A} с оператором эволюции \hat{H} ,

$$\langle 0 | e^{\sqrt{V} a_0} [\hat{A}, \hat{H}] | \psi(t) \rangle, \quad (401)$$

так как из условия нормировки

$$\langle 0|e^{\sqrt{V}a_0}|\psi(t)\rangle = 1 \quad (402)$$

следует

$$\langle 0|e^{\sqrt{V}a_0}\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \langle 0|e^{\sqrt{V}a_0}\hat{H}|\psi(t)\rangle = 0 \quad (403)$$

и в силу произвольности состояния $|\psi\rangle$ получаем $\langle 0|e^{\sqrt{V}a_0}\hat{H} = 0$.

Для упрощения дальнейших вычислений плотности числа частиц

$$n(t) = \langle 0|e^{\sqrt{V}a_0}a_0|\psi(t)\rangle \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (404)$$

выполним некоторые преобразования и для сокращения записи положим в дальнейшем $V = 1$. Вектор $|\psi(t)\rangle$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (\hat{H}_0 + \hat{H}_a)|\psi(t)\rangle, \quad (405)$$

в котором операторы диффузии

$$H_0 = -D \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad (406)$$

и аннигиляции

$$H_a = \sum_{\mathbf{k}} \lambda_0 a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} \lambda_0 a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2} \quad (407)$$

не коммутируют. Как хорошо известно из квантовой теории, в этом случае удобно решать уравнение эволюции по теории возмущений в представлении взаимодействия.

Введем вектор состояния в представлении взаимодействия

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{-\hat{H}_0 t} |\psi(t)\rangle, \quad (408)$$

который удовлетворяет уравнению

$$\frac{d|\psi_I(t)\rangle}{dt} = e^{-\hat{H}_0 t} \hat{H}_a e^{\hat{H}_0 t} |\psi_I(t)\rangle = \hat{H}_a(t) |\psi_I(t)\rangle, \quad (409)$$

где мы ввели оператор аннигиляции в представлении взаимодействия $\hat{H}_a(t) \equiv e^{-\hat{H}_0 t} \hat{H}_a e^{\hat{H}_0 t}$. Это уравнение можно решать методом итераций:

$$\begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle^{(0)} &= |\psi(0)\rangle, \quad |\psi_I(t)\rangle^{(1)} = \int_0^t H_a(t') dt' |\psi(0)\rangle, \\ |\psi_I(t)\rangle^{(2)} &= \int_0^t H_a(t') dt' \int_0^{t'} H_a(t'') dt'' |\psi(0)\rangle, \end{aligned} \quad (410)$$

и т. д.

Выберем в качестве начального состояния распределение Пуассона с плотностью числа частиц n_0 . Ему соответствует вектор состояния

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-n_0} \frac{n_0^m}{m!} (a_0^\dagger)^m |0\rangle = e^{n_0(a_0^\dagger - 1)} |0\rangle. \quad (411)$$

Теперь удобно в уравнении (404), используя соотношения коммутации, перенести действие оператора e^{a_0} на вакуумное состояние $|0\rangle$. Легко убедиться, что для произвольной функции $F(a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{q} \neq 0}^\dagger, a_0^\dagger)$ операторов рождения и уничтожения выполняется свойство

$$e^{a_0} F(a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{q} \neq 0}^\dagger, a_0^\dagger) = F(a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{q} \neq 0}^\dagger, a_0^\dagger + 1) e^{a_0}. \quad (412)$$

Тогда оператор диффузии не изменится, а оператор аннигиляции в представлении взаимодействия примет вид

$$H_a = -2\lambda_0 \sum_{1,2,3} a_1^\dagger a_2 a_3 \Delta(1-2-3) - \lambda_0 \sum_{4,5,6,7} a_4^\dagger a_5^\dagger a_6 a_7 \Delta(4+5-6-7), \quad (413)$$

где для краткости волновые вектора обозначены числами, т. е. $\mathbf{1} \equiv \mathbf{k}_1$ и т. д. Чтобы не усложнять формулы, для H_a оставим прежнее обозначение.

В итоге получим следующее выражение для плотности числа частиц:

$$\begin{aligned} n(t) &= \langle 0 | a_0 e^{-tD \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}} \left[1 + \int_0^t H_a(t') dt' + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t H_a(t') dt' \int_0^{t'} H_a(t'') dt'' + \dots \right] e^{n_0 a_0^\dagger} |0\rangle, \end{aligned} \quad (414)$$

где

$$H_a(t) = e^{tD \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}} H_a e^{-tD \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}}, \quad (415)$$

при этом

$$a_{\mathbf{k}}^\dagger(t) = e^{tDk^2} a_{\mathbf{k}}^\dagger, \quad a_{\mathbf{k}}(t) = e^{-tDk^2} a_{\mathbf{k}}. \quad (416)$$

Для начала рассмотрим вычисление плотности числа частиц с учетом только первого члена в операторе H_a (413). Это соответствует так называемому приближению древесных диаграмм (см. ниже). Тогда

$$\begin{aligned} n(t) = & \langle 0 | a_0 e^{n_0 a_0^\dagger} | 0 \rangle + \\ & + \langle 0 | a_0 \int_0^t dt' (-2\lambda_0) \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}} a_{\mathbf{1}}^\dagger(t') a_{\mathbf{2}}(t') a_{\mathbf{3}}(t') \Delta(\mathbf{1} - \mathbf{2} - \mathbf{3}) e^{n_0 a_0^\dagger} | 0 \rangle + \\ & + \langle 0 | a_0 \int_0^t dt' (-2\lambda_0) \sum_{\mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3}} a_{\mathbf{1}}^\dagger(t') a_{\mathbf{2}}(t') a_{\mathbf{3}}(t') \Delta(\mathbf{1} - \mathbf{2} - \mathbf{3}) \times \\ & \times \int_0^{t'} dt'' (-2\lambda_0) \sum_{\mathbf{4}, \mathbf{5}, \mathbf{6}} a_{\mathbf{4}}^\dagger(t'') a_{\mathbf{5}}(t'') a_{\mathbf{6}}(t'') \Delta(\mathbf{4} - \mathbf{5} - \mathbf{6}) e^{n_0 a_0^\dagger} | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (417)$$

Разлагая $e^{n_0 a_0^\dagger}$ по степеням n_0 , получаем:

$$\begin{aligned} n(t) = & n_0 \langle 0 | a_0(t) a_0^\dagger(0) | 0 \rangle + \\ & + (-2\lambda_0) n_0^2 \int_0^t dt' \langle 0 | a_0(t) a_0^\dagger(t') | 0 \rangle \langle 0 | a_0(t') a_0^\dagger(0) | 0 \rangle \langle 0 | a_0(t') a_0^\dagger(0) | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (418)$$

Этот ряд для $n(t)$ удобно представить в виде диаграмм, сопоставляя выражению $\langle 0 | a_0(t) a_0^\dagger(t') | 0 \rangle$ прямую линию, а вершине, где соединяются линии, — множитель $(-2\lambda_0)$ и интегрирование по времени (рис. 7).

В аналитическом виде получается следующее интегральное уравнение:

$$n(t) = n_0 - 2\lambda_0 \int_0^t dt' n^2(t'). \quad (419)$$

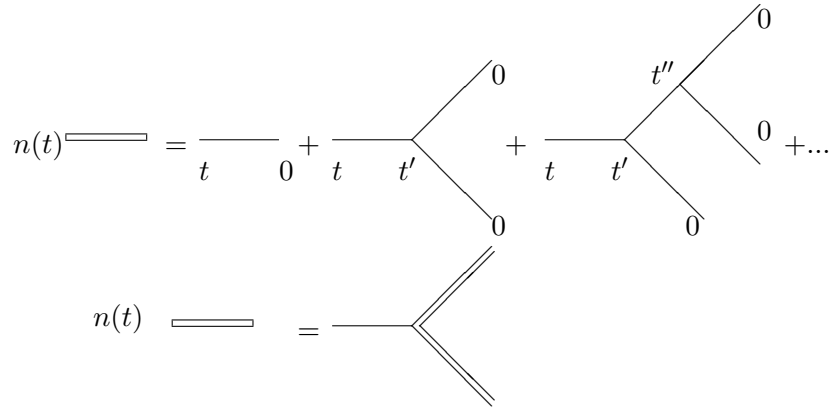


Рис. 7. Диаграммное представление для $n(t)$ в древесном приближении (верхний рисунок) и полученное в результате суммирования диаграмм на каждой из двух ветвей дерева уравнение для $n(t)$ (нижний рисунок)

Откуда получаем

$$\frac{dn(t)}{dt} = -2\lambda_0 n^2(t) \quad n(t) = \frac{n_0}{1 + 2\lambda_0 n_0 t} \sim \frac{1}{t} \quad \text{для } t \gg 1/\lambda_0 n_0. \quad (420)$$

Учет второго члена в операторе H_a приводит к изменению (“перенормировке”) вершины λ_0 , как это видно из диаграмм (рис. 8). Учет диаграмм, приведенных на рис. 8, соответствует приближению малой плотности частиц (детали см. в: [18]), что, как увидим ниже, также подтверждается результатами численного моделирования (рис. 9, 10).

Вводя обозначения

$$G_0(t - t', \mathbf{k}) = \langle 0 | a_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}}^\dagger(t') | 0 \rangle = e^{-Dk^2(t-t')},$$

можно записать ряд для $\lambda(t)$ в аналитическом виде:

$$\lambda(t) = \lambda_0 + \lambda_0 \int_0^t 2 \sum_{\mathbf{k}} G_0(t - t', \mathbf{k}) G_0(t - t', -\mathbf{k}) \lambda(t') dt' + \dots, \quad (421)$$

$$\begin{aligned}
\lambda(t) \bullet &= \lambda_0 \circ + \lambda_0 \circlearrowleft \begin{array}{c} G_0 \\ G_0 \end{array} \lambda_0 + \lambda_0 \circlearrowleft \begin{array}{c} G_0 \\ G_0 \end{array} \lambda_0 \circlearrowleft \begin{array}{c} G_0 \\ G_0 \end{array} \lambda_0 + \dots \\
&= \lambda_0 \circ + \lambda_0 \circlearrowleft \begin{array}{c} G_0 \\ G_0 \end{array} \bullet \lambda(t')
\end{aligned}$$

Рис. 8. Диаграммное представление для $\lambda(t)$ (верхний рисунок) и уравнение, полученное в результате суммирования (нижний рисунок)

где дополнительный множитель 2 перед суммой возникает из-за двух способов спаривания операторов $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{\mathbf{k}}^\dagger$. Выполняя преобразование Лапласа

$$\lambda(E) = \int_0^\infty e^{-Et} \lambda(t) dt$$

и суммируя геометрическую прогрессию, получим

$$\lambda(E) = \frac{\lambda_0}{E} + \lambda(E) 2\lambda_0 \sum_{\mathbf{k}} G_0^2(E), \quad (422)$$

где

$$G_0^2(E) = (E + 2Dk^2)^{-1}. \quad (423)$$

Откуда

$$\lambda(E) = \frac{\lambda_0}{E (1 + 2\lambda_0 \sum_{\mathbf{k}} (E + 2Dk^2)^{-1})}. \quad (424)$$

Выполняя обратное преобразование Лапласа

$$\lambda(t) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{Et} \lambda(E) \frac{dE}{2\pi i},$$

найдем $\lambda(t)$ и подставим в уравнение для плотности числа частиц:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -2\lambda(t)n^2(t). \quad (425)$$

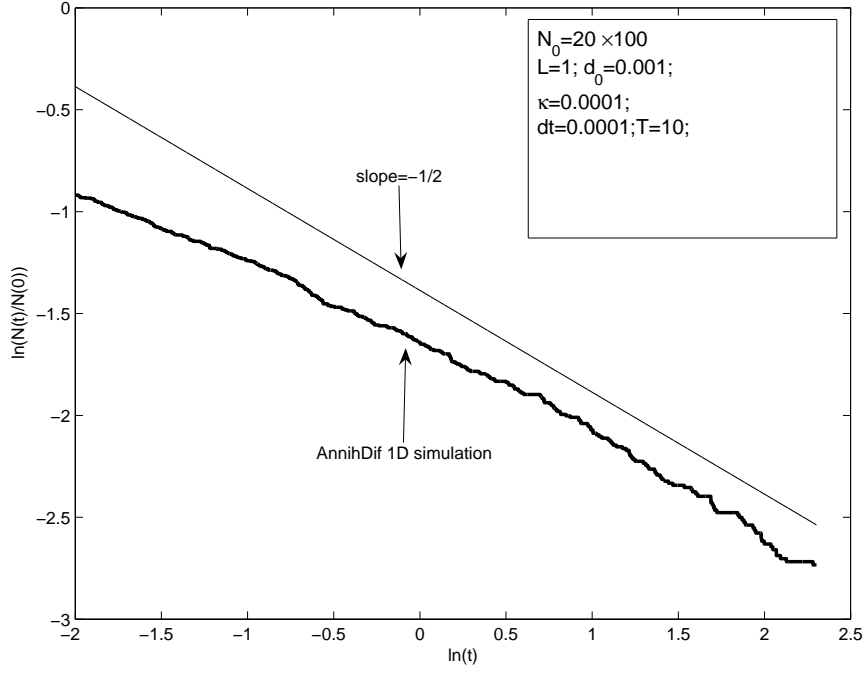


Рис. 9. Логарифмическая зависимость числа частиц от времени для одномерной задачи

Рассмотрим скорость убывания числа частиц при $t \rightarrow \infty$ (соответственно это означает, что основной вклад в $\lambda(E)$ дают значения $E \rightarrow 0$) для разных значений размерности пространства d . Для $d = 1$

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E + 2Dk^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{E + 2Dk^2} = \frac{1}{2\sqrt{2DE}},$$

так что

$$\lambda(E) \sim \sqrt{\frac{D}{E}} \rightarrow \lambda(t) \sim \sqrt{\frac{D}{t}}, \quad (426)$$

и соответственно

$$n(t) \sim \sqrt{\frac{1}{Dt}}. \quad (427)$$

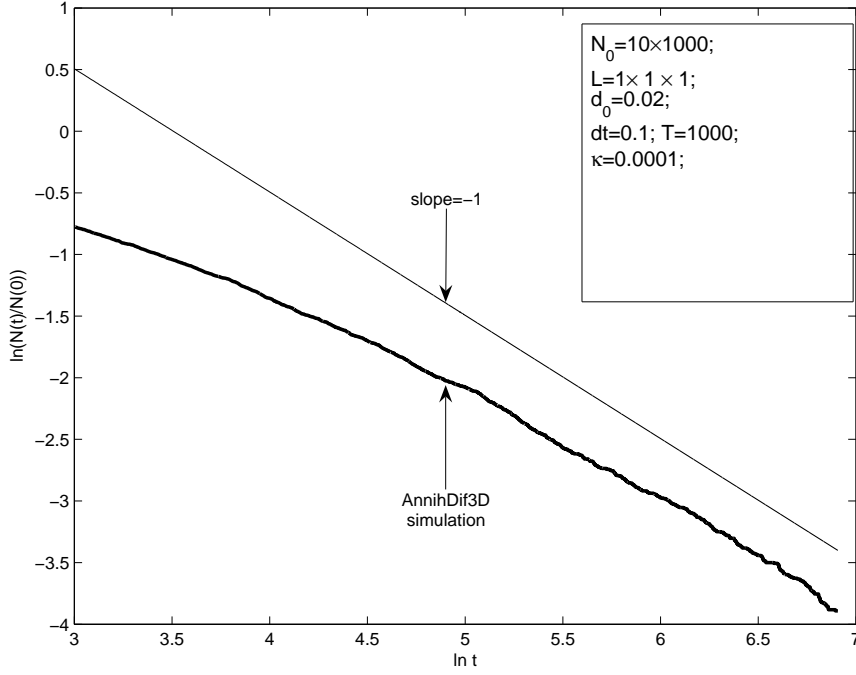


Рис. 10. Логарифмическая зависимость числа частиц от времени для трехмерной задачи

Таким образом, в одномерном случае учет флуктуаций приводит к качественно другой зависимости скорости аннигиляции от времени. На рис. 9 приведена в логарифмическом масштабе зависимость числа частиц от времени, полученная численным моделированием одномерной задачи, а также прямая с наклоном $-1/2$. Видно приближение данных численного моделирования к теоретической зависимости по мере уменьшения плотности числа частиц. Для $d = 3$ имеем

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E + 2Dk^2} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{E + 2Dk^2} = \frac{k_{max}}{D} \rightarrow$$

$$\lambda(E) \sim \frac{1}{E} \rightarrow \lambda(t) = Const, \quad (428)$$

и, следовательно, получается зависимость $n(t) \sim 1/t$, как и в теории среднего поля.

На рис. 10 приведена в логарифмическом масштабе зависимость числа частиц от времени, полученная численным моделированием трехмерной задачи, а также прямая с наклоном -1 — ожидаемая теоретическая зависимость для малой плотности числа частиц.

В двух измерениях появляются лишь логарифмические поправки к этой зависимости.

10. Матрица плотности. Релаксация квантовых систем

10.1. Формализм матрицы плотности

Произвольное состояние изолированной системы в квантовой механике описывается вектором состояния $|\psi\rangle$, который можно представить в виде суперпозиции собственных векторов $|\phi_n\rangle$ полного набора коммутирующих операторов:

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |\phi_n\rangle \quad (429)$$

Собственные векторы выберем ортонормированными

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{nm}, \quad (430)$$

а их набор — полным

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1. \quad (431)$$

Среднее значение некоторого оператора \hat{Q} в состоянии $|\psi\rangle$ можно представить в виде

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle &= \left(\sum_m a_m^* \langle\phi_m|\right) \hat{Q} \left(\sum_n a_n |\phi_n\rangle\right) = \\ &= \sum_{nm} a_m^* a_n \langle\phi_m|\hat{Q}|\phi_n\rangle \equiv \sum_{nm} \rho_{nm} \hat{Q}_{mn} = Sp(\hat{\rho}\hat{Q}),\end{aligned}\quad (432)$$

где мы ввели матрицу плотности изолированной системы (чистого состояния):

$$\rho_{nm} = a_m^* a_n, \quad (433)$$

причем

$$Sp \hat{\rho} = 1. \quad (434)$$

Реальные системы всегда взаимодействуют с окружением, и средние значения наблюдаемых в системе зависят также от переменных среды. Это взаимодействие приводит к тому, что для вычисления средних нужно рассматривать ансамбль систем

$$\langle\hat{Q}\rangle = \sum_{\alpha} W_{\alpha} \langle\psi_{\alpha}|\hat{Q}|\psi_{\alpha}\rangle, \quad \sum_{\alpha} W_{\alpha} = 1, \quad (435)$$

где W_{α} – вес данной системы (α) в ансамбле. Мы можем снова разложить состояние $|\psi_{\alpha}\rangle$ по собственным состояниям системы:

$$|\psi_{\alpha}\rangle = \sum_n a_n^{(\alpha)} |\phi_n\rangle, \quad (436)$$

так что среднее значение оператора \hat{Q} принимает вид

$$\langle\psi|\hat{Q}|\psi\rangle = \sum_{nm} \left(\sum_{\alpha} W_{\alpha} a_m^{(\alpha)*} a_n^{(\alpha)} \langle\phi_m|\hat{Q}|\phi_n\rangle \right) = Sp(\hat{\rho}\hat{Q}), \quad (437)$$

где оператор $\hat{\rho}$ определен своими матричными элементами

$$\hat{\rho}_{nm} \equiv \sum_{\alpha} W_{\alpha} a_m^{(\alpha)*} a_n^{(\alpha)} \quad (438)$$

и называется собственно матрицей плотности. Поскольку $a_n^{(\alpha)} = \langle \phi_n | \psi_\alpha \rangle$, $a_m^{(\alpha)*} = \langle \psi_\alpha | \phi_m \rangle$, то

$$\hat{\rho}_{nm} = \langle n | \hat{\rho} | m \rangle = \langle \phi_n | \sum_{\alpha} W_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} | \phi_m \rangle, \rightarrow \hat{\rho} = \sum_{\alpha} W_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle \langle \psi_{\alpha} |. \quad (439)$$

Используя уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{d|\psi_{\alpha}\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi_{\alpha}\rangle, \quad (440)$$

получаем уравнение для оператора $\hat{\rho}$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \sum_{\alpha} W_{\alpha} i\hbar \frac{d}{dt} (|\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|) = \\ &= \sum_{\alpha} W_{\alpha} \hat{H} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| + \sum_{\alpha} W_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| (-\hat{H}) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]. \end{aligned} \quad (441)$$

10.2. Уравнение для матрицы плотности в представлении взаимодействия

Как правило, из полного гамильтониана выделяют член \hat{V} , ответственный за взаимодействие системы с окружением:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (442)$$

В отсутствие возмущения, $\hat{V} = 0$, решение уравнения Шредингера имеет вид

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(0)\rangle. \quad (443)$$

В присутствии возмущения удобно выделить вклад от \hat{H}_0 в изменение со временем вектора состояния $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_I, \quad (444)$$

где зависимость от времени вектора состояния $|\psi(t)\rangle_I$ в “представлении взаимодействия” описывается уравнением

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle_I &= -\hat{H}_0 |\psi\rangle_I + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V}) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_I = \\ &= e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle_I = \hat{V}_I(t) |\psi(t)\rangle_I. \end{aligned} \quad (445)$$

Здесь оператор возмущения в представлении взаимодействия имеет вид

$$\hat{V}_I(t) \equiv e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}. \quad (446)$$

Для оператора матрицы плотности в представлении взаимодействия получим уравнение

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}_I = [\hat{V}_I(t), \hat{\rho}_I(t)]. \quad (447)$$

Формальное решение этого уравнения имеет вид

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt'. \quad (448)$$

Подставляя это выражение в правую часть предыдущего уравнения, получим

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}_I(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{V}_I(t), \hat{\rho}_I(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' [\hat{V}_I(t), [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')]]. \quad (449)$$

10.3. Уравнение релаксации

Посмотрим, как развитый формализм работает при описании релаксации двухуровневой системы, взаимодействующей с тепловым излучением. Полный гамильтониан есть

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_s + \hat{V}, \quad (450)$$

где индекс r относится к гамильтониану излучения, s – к системе, а их взаимодействие описывается оператором \hat{V} .

Как хорошо известно, гамильтониан излучения можно представить в виде

$$\hat{H}_r = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}. \quad (451)$$

Для упрощения дальнейших выкладок удержим из всей суммы один член, просуммировав его в дальнейшем по всем значениям \mathbf{k} , и опустим этот индекс:

$$\hat{H}_r = \hbar \omega a^{\dagger} a, \quad (452)$$

где бозе-операторы a^{\dagger} , a удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[a, a^{\dagger}] = 1. \quad (453)$$

Если описывать основное, ψ_0 , и возбужденное, ψ_1 , состояния двухуровневой системы векторами

$$\psi_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (454)$$

то гамильтониан \hat{H}_s можно записать в виде

$$\hat{H}_s = \frac{\hbar \omega_0}{2} \hat{\sigma}_z. \quad (455)$$

Здесь $\hbar \omega_0$ – расстояние между уровнями системы, а

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (456)$$

– матрица Паули. Гамильтониан взаимодействия излучения с двухуровневой системой запишем в виде

$$\hat{V} = g a^{\dagger} \hat{\sigma}_- + g^* a \hat{\sigma}_+, \quad (457)$$

где g – константа взаимодействия (пропорциональная дипольному моменту системы), а понижающая, σ_- , и повышающая, σ_+ , матрицы описывают переходы системы с верхнего уровня на нижний

и наоборот, соответственно:

$$\hat{\sigma}_-\psi_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_+\psi_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (458)$$

кроме того, $\hat{\sigma}_-\psi_0 = 0$, $\hat{\sigma}_+\psi_1 = 0$. Первый член в операторе взаимодействия описывает переход системы с верхнего уровня на нижний с одновременным испусканием кванта излучения, второй член – обратный процесс. Отметим эрмитовость оператора \hat{V} и коммутативность гамильтонианов системы и излучения $[\hat{H}_s, \hat{H}_r] = 0$. Последнее свойство указывает, что для записи оператора взаимодействия \hat{V} в представлении взаимодействия достаточно записать в нем в представлении взаимодействия операторы $a, a^\dagger, \hat{\sigma}_\pm$. Имеем, например,

$$\hat{a}_I^\dagger(t) = e^{i\hat{H}_r t/\hbar} a^\dagger e^{-i\hat{H}_r t/\hbar} = e^{i\omega t a^\dagger a} a^\dagger e^{-i\omega t a^\dagger a}. \quad (459)$$

Для вычисления функций $f(\alpha)$ вида

$$f(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger a} a^\dagger e^{-\alpha a^\dagger a} \quad (460)$$

удобно написать для них дифференциальное уравнение

$$\frac{df(\alpha)}{d\alpha} = e^{\alpha a^\dagger a} (a^\dagger a a^\dagger - a^\dagger a^\dagger a) e^{-\alpha a^\dagger a} = f(\alpha), \quad (461)$$

где было использовано коммутационное соотношение $aa^\dagger - a^\dagger a = 1$. Решением этого уравнения является

$$f(\alpha) = e^\alpha a^\dagger, \quad (462)$$

поскольку при $\alpha = 0$, $f(\alpha) = a^\dagger$. Используя этот прием, получаем другие операторы в представлении взаимодействия:

$$\hat{a}_I(t) = e^{-i\omega t} a, \quad (\hat{\sigma}_+)_I(t) = e^{i\omega_0 t} \hat{\sigma}_+, \quad (\hat{\sigma}_-)_I(t) = e^{-i\omega_0 t} \hat{\sigma}_-. \quad (463)$$

Таким образом, в представлении взаимодействия мы имеем

$$\hat{V}_I(t) = g e^{i(\omega - \omega_0)t} a^\dagger \hat{\sigma}_- + g^* e^{-i(\omega - \omega_0)t} a \hat{\sigma}_+. \quad (464)$$

Тогда из (449) получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{\rho}_I(t) = & -\frac{i}{\hbar} \left(g e^{i(\omega-\omega_0)t} [a^\dagger \hat{\sigma}_-, \hat{\rho}_I(0)] + g^* e^{-i(\omega-\omega_0)t} [a \hat{\sigma}_+, \hat{\rho}_I(0)] \right) - \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \left[(g e^{i(\omega-\omega_0)t} a^\dagger \hat{\sigma}_- + g^* e^{-i(\omega-\omega_0)t} a \hat{\sigma}_+) , \right. \\ & \left. \left(g e^{i(\omega-\omega_0)t'} [a^\dagger \hat{\sigma}_-, \hat{\rho}_I(t')] + g^* e^{-i(\omega-\omega_0)t'} [a \hat{\sigma}_+, \hat{\rho}_I(t')] \right) \right]. \end{aligned} \quad (465)$$

Теперь, чтобы описать поведение двухуровневой системы, нам в этом уравнении необходимо провести суммирование по переменным термостата, т. е. излучения.

Основное предположение, которое делают, рассматривая взаимодействие некоторой системы с термостатом, состоит в пренебрежении влиянием системы на термостат в правой части (465), считая последний находящимся все время в тепловом равновесии. При этом матрица плотности $\hat{\rho}_I$ представляется в виде произведения матрицы плотности системы $\hat{\rho}_s$ и матрицы плотности термостата $\hat{\rho}_r$:

$$\hat{\rho}_I = \hat{\rho}_s \hat{\rho}_r. \quad (466)$$

Матрица плотности термостата есть

$$(\hat{\rho}_r)_{mn} = \sum_{\alpha} W_{\alpha} a_m^{(\alpha)*} a_n^{(\alpha)}, \quad (467)$$

где $W_{\alpha} \sim \exp(-\beta E_{\alpha})$, а $\beta = 1/T$ – обратная температура. Для термостата очень высока плотность энергетических состояний и в любом достаточно малом интервале энергий, таком, чтобы считать W_{α} постоянной величиной, содержится много энергетических уровней, а коэффициенты

$$a_m^{(\alpha)*} = |a_m^{(\alpha)*}| e^{-i\phi_m}, \quad a_n^{(\alpha)} = |a_n^{(\alpha)}| e^{i\phi_n} \quad (468)$$

имеют случайные фазы. Поэтому при усреднении по ансамблю в выражении для матрицы плотности термостата остаются лишь диагональные члены, так что

$$(\hat{\rho}_r)_{nn} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \left(e^{-\beta \hbar \omega a^\dagger a} \right)_{nn}, \quad (469)$$

где $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$. Таким образом, нам нужно в уравнении для матрицы плотности взять след по переменным термостата. Поскольку

$$e^{-\beta \hat{H}_r} |n\rangle = e^{-\beta \hbar \omega a^\dagger a} |n\rangle \sim |n\rangle, \quad (470)$$

то при вычислении следа следует сохранить только члены с одинаковым числом операторов рождения a^\dagger и уничтожения a . Тогда при взятии следа по переменным термостата в уравнении для матрицы плотности линейные члены по операторам a^\dagger , a исчезают и мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_s(t) = & -\frac{|g|^2}{\hbar^2 Z} \sum_n \left(e^{i(\omega - \omega_0)t} \langle n | \left[a^\dagger \hat{\sigma}_-, \left[a \hat{\sigma}_+, \hat{\rho}_s(t) e^{-\beta \hbar \omega a^\dagger a} \right] \right] | n \rangle I_- + \right. \\ & \left. + e^{-i(\omega - \omega_0)t} \langle n | \left[a \hat{\sigma}_+, \left[a^\dagger \hat{\sigma}_-, \hat{\rho}_s(t) e^{-\beta \hbar \omega a^\dagger a} \right] \right] | n \rangle I_+ \right), \end{aligned} \quad (471)$$

где введены обозначения I_\pm для интегралов:

$$I_\pm \equiv \int_0^t e^{\pm i(\omega - \omega_0)t'} dt', \quad (472)$$

и выносим из-под интеграла матрицу плотности системы $\hat{\rho}_s$, поскольку она изменяется гораздо медленнее, чем экспоненциальные множители $e^{\pm i(\omega - \omega_0)t'}$. Поскольку мы собираемся описывать процессы релаксации квантовой системы, в этих интегралах нас интересует действительная часть, которая при условии $t \gg 1/\omega$, $1/\omega_0$ равна

$$Re \int_0^t e^{\pm i(\omega - \omega_0)t'} dt' \approx \pi \delta(\omega - \omega_0). \quad (473)$$

Отметим, что мнимая часть дает небольшой ($\sim |g|^2$) сдвиг уровней системы.

Теперь самое время вспомнить, что нам еще нужно просуммировать по всем модам теплового излучения. Как обычно, удобно от суммирования по дискретному набору перейти к интегрированию

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int G(\omega) d\omega, \quad (474)$$

где $G(\omega)$ – плотность состояний. Ввиду наличия дельта-функции из всех сумм остаются только члены с $\omega = \omega_0$, и мы получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{\rho}_s(t) = & -\frac{|g|^2\pi G(\omega_0)}{\hbar^2 Z} \times \\ & \times \sum_n \left[(\langle n|a^\dagger a e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a}|n\rangle \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ \hat{\rho}_s - \langle n|a^\dagger e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a} a|n\rangle \hat{\sigma}_- \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_+ - \right. \\ & - \langle n|a e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a} a^\dagger|n\rangle \hat{\sigma}_+ \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_- + \langle n|e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a} a a^\dagger|n\rangle \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_-) \Big]_1 + \\ & \left. (a \leftrightarrow a^\dagger, +\hat{\sigma}_+ \leftrightarrow \hat{\sigma}_-)_2 \right]. \quad (475) \end{aligned}$$

Для вычисления следов вида $\langle n|f(a^\dagger, a)|n\rangle$ нам понадобятся следующие соотношения:

$$Z = \sum_n \langle n|e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a}|n\rangle = \sum_n e^{-\alpha n} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \quad (476)$$

где использовано обозначение $\alpha \equiv \beta\hbar\omega$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \sum_n \langle n|a^\dagger a e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a}|n\rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n n e^{-\alpha n} = \\ &= -\frac{d}{d\alpha} \ln Z = \frac{1}{e^\alpha - 1} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \equiv \bar{n}. \end{aligned} \quad (477)$$

Используя соотношения

$$e^{\alpha a^\dagger a} a e^{-\alpha a^\dagger a} = e^{-\alpha} a \rightarrow e^{-\alpha a^\dagger a} a = e^\alpha a e^{-\alpha a^\dagger a}, \quad (478)$$

$$e^{\alpha a^\dagger a} a^\dagger e^{-\alpha a^\dagger a} = e^\alpha a^\dagger \rightarrow e^{-\alpha a^\dagger a} a^\dagger = e^{-\alpha} a^\dagger e^{-\alpha a^\dagger a}, \quad (479)$$

получаем

$$\frac{1}{Z} \sum_n \langle n|a^\dagger e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a} a|n\rangle = \frac{e^\alpha}{e^\alpha - 1} = \bar{n} + 1, \quad (480)$$

$$\frac{1}{Z} \sum_n \langle n|a e^{-\beta\hbar\omega a^\dagger a} a^\dagger|n\rangle = e^{-\alpha}(\bar{n} + 1) = \bar{n}, \quad (481)$$

а также

$$\frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{-\beta \hbar \omega a^\dagger a} a a^\dagger | n \rangle = \bar{n} + 1. \quad (482)$$

Тогда первый член в круглых скобках в уравнении для матрицы плотности имеет вид

$$\begin{aligned} ()_1 &= \bar{n} \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ \hat{\rho}_s - (\bar{n} + 1) \hat{\sigma}_- \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_+ - \bar{n} \hat{\sigma}_+ \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_- + (\bar{n} + 1) \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_- = \\ &= \bar{n} [\hat{\sigma}_-, \hat{\sigma}_+ \hat{\rho}_s] - (\bar{n} + 1) [\hat{\sigma}_-, \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_+]. \end{aligned} \quad (483)$$

Второй член в круглых скобках равен

$$()_2 = -\bar{n} [\hat{\sigma}_+, \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_-] + (\bar{n} + 1) [\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_- \hat{\rho}_s]. \quad (484)$$

Вводя обозначение

$$A = \frac{|g|^2 \pi G(\omega_0)}{\hbar^2}, \quad (485)$$

перепишем уравнение для матрицы плотности:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_s &= -A \bar{n} ([\hat{\sigma}_-, \hat{\sigma}_+ \hat{\rho}_s] - [\hat{\sigma}_+, \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_-]) + \\ &+ A(\bar{n} + 1) ([\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_- \hat{\rho}_s] - [\hat{\sigma}_-, \hat{\rho}_s \hat{\sigma}_+]). \end{aligned} \quad (486)$$

Учитывая соотношения

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_- |0\rangle &= 0, \quad \hat{\sigma}_- |1\rangle = |0\rangle, \quad \langle 0 | \hat{\sigma}_+ = 0, \quad \langle 1 | \hat{\sigma}_+ = \langle 0 |, \\ \langle 0 | \hat{\sigma}_- &= \langle 1 |, \quad \langle 1 | \hat{\sigma}_- = 0, \quad \hat{\sigma}_+ |0\rangle = |1\rangle, \quad \hat{\sigma}_+ |1\rangle = 0, \end{aligned} \quad (487)$$

запишем уравнение для матричного элемента:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{00} &= -A [\bar{n} \rho_{00} - (\bar{n} + 1) \rho_{11} - (\bar{n} + 1) \rho_{11} + \bar{n} \rho_{00}] = \\ &= -2A [\bar{n} \rho_{00} - (\bar{n} + 1)(1 - \rho_{00})] = -2A(2\bar{n} + 1) \left(\rho_{00} - \frac{\bar{n} + 1}{2\bar{n} + 1} \right), \end{aligned} \quad (488)$$

где мы использовали равенство $Sp \rho = \rho_{00} + \rho_{11} = 1$. Из этого уравнения видно, что диагональные элементы матрицы плотности

релаксируют от неравновесного значения с характерным временем релаксации

$$T_1 = \frac{1}{2A(2\bar{n} + 1)} \quad (489)$$

к своему равновесному значению

$$\bar{\rho}_{00} = \frac{\bar{n} + 1}{2\bar{n} + 1}. \quad (490)$$

По своему физическому смыслу $\bar{\rho}_{00}, \bar{\rho}_{11}$ – вероятности найти двух-уровневую систему в основном и возбужденном состояниях соответственно. Их отношение равно

$$\frac{\bar{\rho}_{11}}{\bar{\rho}_{00}} = \frac{\bar{n}}{\bar{n} + 1} = e^{-\beta\hbar\omega}, \quad (491)$$

как и должно быть в тепловом равновесии.

Для недиагонального матричного элемента получается уравнение

$$\frac{d}{dt}\rho_{01} = -A(\bar{n}\rho_{01} + (\bar{n} + 1)\rho_{01}) = -A(2\bar{n} + 1)\rho_{01}. \quad (492)$$

Отсюда следует, что недиагональные элементы матрицы плотности стремятся к нулю, как и положено для системы в тепловом равновесии, с характерным временем релаксации

$$T_2 = \frac{1}{A(2\bar{n} + 1)} = \frac{T_1}{2}. \quad (493)$$

Это общее соотношение между временами релаксации диагональных компонент матрицы плотности (“продольной”) и недиагональных (“поперечной”) выполняется для многих систем.

10.4. Линейный отклик системы. Формула Кубо

Во многих случаях возмущение системы внешним, зависящим от времени полем можно рассматривать как малую величину, слабо выводящую систему из равновесия. Отклик системы на внешнее

возмущение в первом порядке по возмущающему полю определяется равновесными свойствами системы. Уравнение для матрицы плотности в представлении взаимодействия и с учетом слабой связи с термостатом сводится к

$$\frac{\partial \hat{\rho}_I}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{V}_I, \hat{\rho}_I] - \gamma (\hat{\rho}_I - \hat{\rho}_0), \quad (494)$$

где $\hat{\rho}_0$ – матрица плотности в равновесии. Формальным решением этого уравнения является

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_0 - \frac{i}{\hbar} e^{-\gamma t} \int_{-\infty}^t e^{\gamma t'} [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt'. \quad (495)$$

В первом приближении по возмущению V получаем формулу Кубо:

$$\hat{\rho}_I(t) \approx \hat{\rho}_0 - \frac{i}{\hbar} e^{-\gamma t} \int_{-\infty}^t e^{\gamma t'} [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_0(t')] dt'. \quad (496)$$

Используем эту формулу для вычисления проводимости в переменном внешнем поле $E_0 e^{-i\omega t}$. В данном случае невозмущенный гамильтониан есть

$$\hat{H}_0 = \sum_l \frac{\hat{p}_l^2}{2m}, \quad (497)$$

где сумма берется по всем электронам в единице объема, m – масса. Возмущение имеет вид

$$\hat{V}(t') = -eE_\beta e^{-i\omega t'} \sum_j r_{\beta j}, \quad (498)$$

где r_j – координата j -й частицы. Теперь перейдем к Шредингеровскому представлению:

$$\hat{\rho}(t) \approx \hat{\rho}_0 + \frac{ie}{\hbar} E_\beta e^{-i\omega t} \sum_j \int_0^\infty e^{-\gamma \tau} e^{i\omega \tau} e^{i\hat{H}_0 \tau / \hbar} [\hat{r}_{\beta j}, \hat{\rho}_0] e^{-i\hat{H}_0 \tau / \hbar} d\tau. \quad (499)$$

Среднее значение плотности тока определяется выражением

$$\langle j_\alpha \rangle = \sum_l \frac{e}{m} \langle p_{\alpha l} \rangle = \frac{e}{m} \sum_l Sp(\hat{\rho} \hat{p}_{\alpha l}). \quad (500)$$

Поскольку $Sp(\hat{\rho}_0 \hat{p}_{\alpha l}) = 0$, то вклад в плотность тока дает только второй член в выражении для матрицы плотности. Вычислим след

$$Sp \left(e^{i\hat{H}_0\tau/\hbar} \hat{p}_{\alpha l} [\hat{r}_{\beta j}, \hat{\rho}_0] e^{-i\hat{H}_0\tau/\hbar} \right), \quad (501)$$

используя его инвариантность относительно циклической перестановки:

$$\begin{aligned} Sp \left(e^{i\hat{H}_0\tau/\hbar} \hat{p}_{\alpha l} [\hat{r}_{\beta j}, \hat{\rho}_0] e^{-i\hat{H}_0\tau/\hbar} \right) &= Sp(\hat{p}_{\alpha l} [\hat{r}_{\beta j}, \hat{\rho}_0]) = \\ &= Sp(\hat{\rho}_0 [\hat{p}_{\alpha l}, \hat{r}_{\beta j}]) = -i\hbar \delta_{lj} \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (502)$$

Таким образом, тензор проводимости равен

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{ine^2}{m(\omega + i\gamma)} \delta_{\alpha\beta}. \quad (503)$$

10.5. Квантовые поправки к проводимости

Проводимость при очень низких температурах определяется рассеянием на примесях, которое можно рассматривать как упругое. Если характерное значение импульса электрона обозначить через p_0 , а длину свободного пробега — l , то при условии $p_0 l \gg \hbar$ движение электрона можно считать квазиклассическим. Наиболее интересные квантовые эффекты имеют место в тонких пленках, поэтому мы будем рассматривать двумерную систему. Для вычисления квантовых поправок надо использовать более высокие порядки теории возмущений в уравнении для матрицы плотности, что потребует очень сложных вычислений, и мы ограничимся качественным описанием.

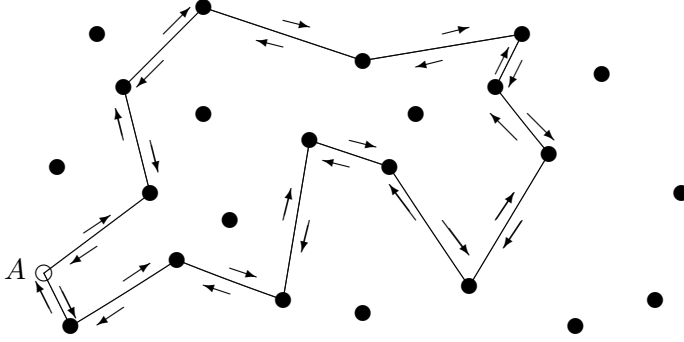


Рис. 11. Электрон, выходящий из точки A , рассеивается на примесях, показанных жирными кружками, и возвращается назад. Стрелками на петле указаны два противоположных направления обхода, приводящих к ненулевому интерференционному вкладу

Проводимость проводника пропорциональна вероятности перехода электрона с одного конца на другой. Полная амплитуда вероятности перехода электрона из точки A в точку B есть сумма амплитуд по всем возможным траекториям. Эти траектории представляют собой в квазиклассическом приближении прямые трубки толщиной порядка длины волны $\lambda \sim \hbar/p_0$, соединяющие примесные атомы, на которых по пути из A в B рассеялся электрон. Полная вероятность перехода $W_{A \rightarrow B}$ из точки A в точку B есть

$$W_{A \rightarrow B} = \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i \neq j} A_i A_j^*. \quad (504)$$

Почти для всех различающихся траекторий интерференционный член зануляется из-за случайного изменения фазы. Однако если электрон возвращается в исходную точку ($B \rightarrow A$), то при движении по замкнутой петле в двух противоположных направлениях (рис. 11) амплитуды когерентно складываются. Это приводит к увеличению вероятности рассеяния назад по сравнению с классической вероятностью, т. е. к уменьшению проводимости.

Относительная добавка к проводимости определяется вероятностью возврата траектории в исходную точку. За время t (много

большого времени свободного пробега $\tau \sim l/v$, где $v = p_0/m$ – скорость электрона) за счет рассеяния на случайно расположенных примесях электрону будет доступен объем $V \sim R^2 b$, где $b \leq l$ – толщина проводника, а $R^2 = Nl^2$ – среднеквадратичное смещение электрона при случайном рассеянии на $N = vt/l$ примесях, т. е. $V \sim v t l b$. Чтобы за промежуток времени dt электрон вернулся в исходную точку, надо, чтобы конечная точка пути электрона попала в элемент объема $v dt \lambda^2$. Вероятность этого события равна отношению объемов $v dt \lambda^2 / (v t l b)$. Тогда относительное изменение проводимости есть

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \sim - \int_{\tau}^{\tau_{\phi}} \frac{v \lambda^2 dt}{v l t b} \sim - \frac{\lambda^2}{b l} \ln \frac{\tau_{\phi}}{\tau}. \quad (505)$$

Интегрирование по времени было ограничено снизу временем свободного пробега, минимальным временем, необходимым для возврата, а сверху – характерным временем τ_{ϕ} неупругих столкновений электрона, разрушающих интерференцию. Например, неупругое рассеяние электронов друг на друге приводит к зависимости от температуры $\tau_{\phi, e-e} \sim T^{-2}$, тогда как рассеяние на фононах при низких температурах приводит к зависимости $\tau_{\phi, e-ph} \sim T^{-5}$, и, значит, проводимость уменьшается как $\ln(1/T)$.

Сечение неупругого рассеяния электронов друг на друге Σ_{e-e} определяется доступным фазовым объемом для электрона до и после рассеяния. Считая электронный газ вырожденным, получим, что обе эти величины пропорциональны T , и поэтому получается зависимость от температуры $\tau_{\phi, e-e} \sim (\Sigma_{e-e})^{-1} \sim T^{-2}$.

Сечение неупругого рассеяния электронов на фононах Σ_{e-ph} при низких температурах ($T \ll \theta$ – температуры Дебая) пропорционально плотности числа фононов, которая определяется как

$$\frac{9N}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \sim N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad \text{для } T \ll \hbar\omega_{max} \equiv \theta,$$

где N – плотность числа атомов в решетке. Однако импульс фонона гораздо меньше импульса электрона, поэтому необходимо большое число столкновений, чтобы существенно изменить импульс

электрона. Энергия фонона ограничена сверху величиной T , тогда максимальный импульс фонона $\hbar k \sim T/c_s \ll p$, где c_s – скорость звука, $p \approx p_0$ – импульс электрона, приближенно равный импульсу Ферми. Из закона сохранения энергии и импульса получим связь изменения энергии $\Delta\epsilon$ и импульса $\Delta p = \hbar k$ электрона в результате рассеяния на фононе:

$$\Delta\epsilon \approx \frac{\vec{p} \cdot \hbar \vec{k}}{m} = \frac{p \Delta p \cos \phi}{m}.$$

Характерная величина изменения энергии электрона порядка энергии фонона, т. е. $\Delta\epsilon \sim T$, откуда получаем оценку характерного угла изменения импульса электрона:

$$\cos \phi \sim \frac{T m c_s}{p T} \sim \frac{c_s}{v} \ll 1,$$

т. е. электрон получает случайные изменения импульса в перпендикулярном направлении и число столкновений n , необходимых для существенного изменения импульса, оценивается из

$$\sum_{i=1}^n (\hbar \vec{k}_i)^2 \sim n (\hbar k)^2 \sim p^2 \quad \rightarrow \quad n \sim \left(\frac{c_s p}{T} \right)^2 \sim T^{-2}.$$

Таким образом, получается

$$\tau_{\phi, e-ph} \sim \frac{n}{\Sigma_{e-ph}} \sim T^{-5}.$$

Прикладывая магнитное поле H , перпендикулярное поверхности пленки проводника, можно уменьшить интерференционные эффекты возврата, так как при обходе петли в двух противоположных направлениях появляется разность фаз:

$$\Delta\phi_H = \frac{2e}{\hbar c} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{2e}{\hbar c} \int \text{rot} \vec{A} \cdot d\vec{S} = \frac{2e\Phi}{\hbar c}. \quad (506)$$

Характерное значение потока магнитного поля есть $\Phi \sim v l t H$. Интерференция разрушается магнитным полем, если $\Delta\phi_H \sim 2\pi$, чему

соответствует характерное время $t_H \sim c\hbar/(evlH)$. Тогда, ограничивая интегрирование по времени на верхнем пределе величиной t_H (при $t_H < \tau_\phi$), получим:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \sim -\frac{\lambda^2}{bl} \ln \frac{c\hbar}{evlH\tau}. \quad (507)$$

Разность проводимостей при наложении магнитного поля будет равна

$$\Delta\sigma(H) - \Delta\sigma(0) \sim -\frac{\lambda^2\sigma}{bl} \ln \frac{evlH\tau_\phi}{c\hbar}. \quad (508)$$

Таким образом, магнитное поле $H_0 \sim \hbar c/(evl\tau_\phi)$ подавляет интерференционный вклад траекторий, возвращающихся назад, и увеличивает проводимость.

Часть II

Конспект семинаров

1. Нелинейные волны на поверхности воды

Задача

Найти гамильтониан трехволнового взаимодействия для волн на поверхности воды глубиной h , считая движение жидкости потенциальным.

Решение

Рассмотрим слой жидкости глубиной h . Амплитуду волны как функцию двумерного вектора \vec{r} и времени t обозначим $\eta(\vec{r}, t)$. При условии $\eta \ll \lambda$, где λ – длина волны, течение жидкости можно рассматривать как потенциальное, т. е. скорость $\vec{v}(\vec{r}, z, t)$ можно представить в виде $\vec{v} = \vec{\nabla}\phi$. Для несжимаемой жидкости, $\rho = Const$, потенциал ϕ удовлетворяет уравнению $\Delta\phi = 0$. Энергия волн есть

$$H = \frac{1}{2}\rho \int d^2r \int_{-h}^{\eta} (\vec{\nabla}\phi)^2 dz + \frac{1}{2}\rho g \int d^2r \eta^2 + \frac{1}{2}\sigma \int d^2r (\vec{\nabla}\eta)^2. \quad (509)$$

Каноническими переменными, как мы проверим ниже, являются $\eta(\vec{r}, t)$ и $\phi(z = \eta(\vec{r}, t), \vec{r}, t) \equiv \psi(\vec{r}, t)$.

Сначала найдем вариацию гамильтониана по $\delta\phi$ при $\eta = Const$:

$$\delta(H/\rho)_{\eta=Const} = \int d^2r \int [\vec{\nabla} \cdot (\delta\phi \vec{\nabla}\phi) - \delta\phi \Delta\phi] dz = \int dS (\vec{n} \cdot \vec{\nabla}\phi)_{z=\eta} \delta\psi. \quad (510)$$

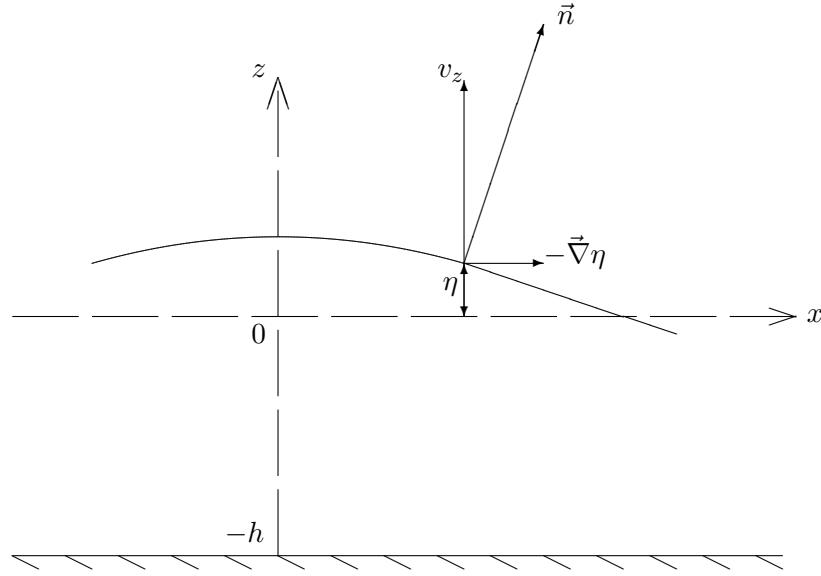
Вклад в последнем интеграле дает только поверхность $z = \eta$ (вода в дно не втекает!), причем $\vec{n} \approx (-\vec{\nabla}\eta, 1)$ (рис. 12).

Таким образом,

$$\frac{\delta(H/\rho)}{\delta\psi} = (\vec{v} \cdot \vec{n})_{z=\eta} = -\vec{\nabla}\eta \cdot \vec{v} + v_z|_{z=\eta} = \frac{\partial\eta}{\partial t}, \quad (511)$$

поскольку

$$v_z|_{z=\eta} \equiv \frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial\eta}{\partial t} + \frac{\partial\eta}{\partial\vec{r}} \cdot \vec{v}. \quad (512)$$

Рис. 12. Поверхностная волна на воде глубиной h

Аналогично

$$\frac{\delta(H/\rho)}{\delta\eta} = \frac{v^2|_{z=\eta}}{2} + g\eta - \frac{\sigma}{\rho}\Delta\eta = -\frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (513)$$

Последнее равенство получено интегрированием z компоненты уравнения Эйлера по переменной z от $-h$ до η :

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} + \frac{v^2}{2} = -\frac{\delta P}{\rho} - g\eta \quad (514)$$

и из граничных условий $\delta P = -\sigma\Delta\eta$ на поверхности воды.

Выделим из гамильтониана квадратичную часть H_2 . Для этого разложим потенциал скорости в ряд Фурье, ограничиваясь конечной площадью S и накладывая периодические граничные условия:

$$\phi(z, \vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_{\mathbf{k}}(z, t). \quad (515)$$

Решением уравнения Лапласа $\Delta\phi = 0$ для фурье-компонент будет

$$\phi_{\mathbf{k}}(z, t) = C_{\mathbf{k}}e^{kz} + D_{\mathbf{k}}e^{-kz}. \quad (516)$$

Тогда, с учетом граничного условия $v_z = d\phi/dz = 0$ при $z = -h$, получим $D_{\mathbf{k}} = C_{\mathbf{k}}e^{-2kh}$. Следовательно,

$$\phi(z, \vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} C_{\mathbf{k}} e^{-kh} 2 \cosh[k(z+h)], \quad (517)$$

$$\vec{\nabla}\phi(z, \vec{r}, t) = \frac{2}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} C_{\mathbf{q}} e^{-qh} [i\vec{q} \cosh(q(z+h)) + \vec{e}_z q \sinh(q(z+h))]. \quad (518)$$

Теперь выразим квадратичную часть гамильтониана

$$\frac{H_2}{\rho} = \frac{1}{2} \int d^2r \int_{-h}^0 (\vec{\nabla}\phi)^2 dz + \frac{1}{2} g \int d^2r \eta^2 + \frac{\sigma}{2\rho} \int d^2r (\vec{\nabla}\eta)^2 \quad (519)$$

через фурье-компоненты $\psi_{\mathbf{k}} \equiv \phi_{\mathbf{k}}(z = \eta)$, ограничившись приближением

$$\psi_{\mathbf{k}} \equiv \phi_{\mathbf{k}}(z = \eta) \approx \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} + \delta\psi_{\mathbf{k}}, \quad (520)$$

где мы подставляем в (517) $z = \eta$, раскладываем полученное выражение по малому параметру ηk (т. е. по малому углу наклона поверхности жидкости) и получаем:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} &\equiv \phi_{\mathbf{k}}(z = 0) = C_{\mathbf{k}} e^{-kh} 2 \cosh(kh), \\ \delta\psi_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}_1} C_{\mathbf{k}_1} \eta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} 2k_1 e^{-k_1 h} \sinh(k_1 h). \end{aligned} \quad (521)$$

Имеем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d^2r \int_{-h}^0 (\vec{\nabla}\phi)^2 dz &= \frac{1}{2} \int d^2r (\phi n_z \nabla_z \phi)_{z=0} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} C_{-\mathbf{k}} e^{-2kh} k \cosh(kh) \sinh(kh) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \psi_{-\mathbf{k}}^{(0)} k \tanh(kh) \approx \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \psi_{-\mathbf{k}} k \tanh(kh) - \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \delta\psi_{-\mathbf{k}} k \tanh(kh). \end{aligned} \quad (522)$$

Последний член будет давать вклад только в кубическую часть гамильтониана. Раскладывая $\eta(\vec{r}, t)$ в ряд Фурье, получим для H_2 выражение

$$\frac{H_2}{\rho} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[k \tanh(kh) \psi_{\mathbf{k}} \psi_{-\mathbf{k}} + \left(g + \frac{\sigma}{\rho} k^2 \right) \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}} \right]. \quad (523)$$

Как известно, любой квадратичный гамильтониан

$$\frac{H_2}{\rho} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [A_k \psi_{\mathbf{k}} \psi_{-\mathbf{k}} + B_k \eta_{\mathbf{k}} \eta_{-\mathbf{k}}] \quad (524)$$

приводится к каноническому виду

$$\frac{H_2}{\rho} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_k a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}, \quad (525)$$

где

$$\omega_k = \sqrt{A_k B_k} = \sqrt{k \tanh(kh) \left(g + \frac{\sigma k^2}{\rho} \right)}, \quad (526)$$

с помощью перехода к новым каноническим переменным $a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^*$ (уничтожения и рождения), определяемым соотношениями

$$\eta_{\mathbf{k}} = r_k \frac{a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^*}{\sqrt{2}}, \quad \psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{r_k} \frac{a_{\mathbf{k}} - a_{-\mathbf{k}}^*}{i\sqrt{2}}, \quad (527)$$

при выборе

$$r_k^2 = \sqrt{\frac{A_k}{B_k}} = \sqrt{\frac{k \tanh(kh)}{g + \sigma k^2 / \rho}}. \quad (528)$$

Гамильтоновы уравнения (511, 513) в переменных $a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^*$ имеют вид

$$\frac{da_{\mathbf{k}}}{dt} = -i \frac{\partial (H_2 / \rho)}{\partial a_{\mathbf{k}}^*}. \quad (529)$$

Рассмотрим сначала случай капиллярных волн, $k \gg k_* = \sqrt{\rho g / \sigma}$, на “мелкой” воде, $kh \ll 1$, так что $\tanh(kh) \ll 1$. Тогда

$$\omega_k \approx \sqrt{\frac{h\sigma}{\rho}} k^2, \quad r_k^2 \approx \sqrt{\frac{\rho h}{\sigma}}. \quad (530)$$

В этом предельном случае при вычислении кубической части гамильтониана, ответственной за трехволновое взаимодействие, можно пренебречь всеми членами, содержащими малую величину $\tanh(kh) \ll 1$ (что соответствует пренебрежению z -компонентой скорости жидкости). В частности, не будет вклада от поправок к $\psi_{\mathbf{k}}$. В этом приближении для кубической части гамильтониана получим из (518):

$$\begin{aligned} \frac{H_3}{\rho} &= \frac{1}{2} \int d^2r \int_0^\eta (\vec{\nabla} \phi)^2 dz \approx \frac{1}{2} \int d^2r \eta(\vec{r}, t) (\vec{\nabla} \phi)^2 = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} \left[-\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 \right] \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2). \end{aligned} \quad (531)$$

После перехода к новым каноническим переменным $a_{\mathbf{k}}^*, a_{\mathbf{k}}$ появятся члены вида

$$(a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}_1}^* a_{-\mathbf{k}_2}^* - a_{\mathbf{k}_1} a_{-\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}_2}^* - a_{\mathbf{k}_2} a_{-\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}_1}^*) \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2) + c.c. \quad (532)$$

В выражении

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}_1}^* a_{-\mathbf{k}_2}^* \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2) (\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2) \quad (533)$$

проводим замену переменных $\vec{k}_1 \rightarrow -\vec{k}_1$, $\vec{k}_2 \rightarrow -\vec{k}_2$. В выражении

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} (-a_{\mathbf{k}_1} a_{-\mathbf{k}}^* a_{-\mathbf{k}_2}^*) \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2) (\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2) \quad (534)$$

сначала переобозначим переменные $\vec{k}_1 \rightarrow \vec{k}$, $\vec{k} \rightarrow \vec{k}_1$, а затем проводим замену переменных $\vec{k}_1 \rightarrow -\vec{k}_1$, $\vec{k}_2 \rightarrow -\vec{k}_2$, и аналогично в третьем члене в (532). В результате получим:

$$\frac{H_3}{\rho} = \frac{1}{2\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left(\frac{\sigma}{64\rho h} \right)^{1/4} (\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 + \vec{k} \cdot \vec{k}_1 + \vec{k} \cdot \vec{k}_2) (a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* + c.c.) \Delta(\vec{k} - \vec{k}_1 - \vec{k}_2). \quad (535)$$

Для капиллярных волн на “глубокой” воде, $kh \gg 1$, получаем

$$\omega_k \approx \sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho}}, \quad r_k^2 \approx \sqrt{\frac{\rho}{\sigma k}}, \quad (536)$$

Теперь, при вычислении кубической части гамильтониана, мы должны учесть два вклада.

Первый равен

$$\begin{aligned} \frac{H_3^{(1)}}{\rho} &= \frac{1}{2} \int d^2r \int_0^\eta (\vec{\nabla} \phi)^2 dz \approx \frac{1}{2} \int d^2r \eta(\vec{r}, t) (\vec{\nabla} \phi)^2 = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} \left[k_1 k_2 \tanh(k_1 h) \tanh(k_2 h) - \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 \right] \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2) \\ &\approx \frac{1}{2\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} \left[k_1 k_2 - \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 \right] \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2). \end{aligned} \quad (537)$$

Второй вклад возникает из объемного интеграла (522) с учетом поправки к канонической переменной $\psi_{\mathbf{k}}$, для вычисления которой мы использовали приближение (520). В случае $kh \gg 1$ получается $\psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \approx C_{\mathbf{k}}$ и

$$\psi_{\mathbf{k}} \equiv \phi_{\mathbf{k}}(z = \eta) \approx C_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}_1} k_1 \eta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} C_{\mathbf{k}_1}. \quad (538)$$

Теперь для вычисления второго вклада мы в последний член формулы (522) подставляем $\psi_{\mathbf{k}}^{(0)}$ и $\delta\psi_{\mathbf{k}}$ и в результате имеем:

$$\frac{H_3^{(2)}}{\rho} = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} [-k_1 k_2] \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2). \quad (539)$$

Суммируя оба вклада, получим:

$$\begin{aligned} \frac{H_3}{\rho} &= \frac{1}{2} \int d^2r \int_0^\eta (\vec{\nabla} \phi)^2 dz \approx \frac{1}{2} \int d^2r \eta(\vec{r}, t) (\vec{\nabla} \phi)^2 = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \eta_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2} \left[-k_1 k_2 - \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 \right] \Delta(\vec{k} + \vec{k}_1 + \vec{k}_2). \end{aligned} \quad (540)$$

После перехода к каноническим переменным кубическая часть гамильтониана для капиллярных волн на глубокой воде принимает вид

$$\frac{H_3}{\rho} = \frac{1}{2\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \left(\frac{\sigma}{64\rho} \right)^{1/4} (a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1}^* a_{\mathbf{k}_2}^* + c.c.) \Delta(\vec{k} - \vec{k}_1 - \vec{k}_2) \times$$

$$\left[\sqrt[4]{\frac{k_1 k_2}{k}} (\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 + k_1 k_2) + \sqrt[4]{\frac{k k_2}{k_1}} (\vec{k} \cdot \vec{k}_2 - k k_2) + \sqrt[4]{\frac{k k_1}{k_2}} (\vec{k} \cdot \vec{k}_1 - k k_1) \right]. \quad (541)$$

2. Нелинейные спиновые волны

Задача

Найти гамильтониан трехволнового дипольного взаимодействия для спиновых волн.

Решение

В узлах кристаллической решетки расположены магнитные моменты \mathbf{S} , которые взаимодействуют друг с другом и внешним магнитным полем.

Микроскопический модельный гамильтониан имеет вид

$$H = - \sum_i \mathbf{B}_0(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_i) - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_j) - \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{h}_j(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}_i). \quad (542)$$

Первый член описывает взаимодействие спина в i -м узле решетки с координатой \mathbf{r}_i с внешним магнитным полем, второй член – так называемое обменное взаимодействие, приводящее при положительном знаке J к ферромагнитному упорядочиванию при температуре ниже критической, третий член описывает слабое диполь-дипольное взаимодействие между спинами, где $\mathbf{h}_j(\mathbf{r}_i)$ – магнитное поле, создаваемое j -м спином в i -м узле решетки.

Нас будут интересовать длинноволновые возбуждения намагниченности, поэтому перейдем к непрерывному описанию, вводя

плотность намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, так, чтобы полные магнитные моменты совпадали:

$$\int \mathbf{M}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \mathbf{S}(\mathbf{r}_i). \quad (543)$$

Тогда первый член в гамильтониане записывается как

$$H_0 = - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (544)$$

второй член –

$$H_{ex} = J \int (\nabla \mathbf{M}(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r}. \quad (545)$$

В третьем члене магнитное поле диполя \mathbf{h} представим как $\mathbf{h} = -\nabla\phi$, где

$$\phi(\mathbf{r}_1) = \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{r}}{r^3} = -\mathbf{M}(\mathbf{r}_2) \cdot \nabla \frac{1}{r} = -4\pi i \int \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{q}}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \quad (546)$$

и введено обозначение $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Тогда третий член равен

$$H_{dd} = 2\pi \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \cdot \frac{(\mathbf{M}(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{q})(\mathbf{M}(\mathbf{r}_2) \cdot \mathbf{q})}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}. \quad (547)$$

Интеграл по q дает вклад, пропорциональный $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, однако для длинноволновых спиновых волн это несущественно, поскольку для учета диполь-дипольного взаимодействия мы должны ограничить область интегрирования условием $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > a$ – размера решетки, чтобы исключить самовоздействие. Разлагая $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в ряд Фурье,

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{M}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (548)$$

получим

$$H_{dd} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{M}_{-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{n}), \quad \mathbf{n} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}, \quad |\mathbf{k}| < \frac{1}{a}. \quad (549)$$

Теперь следует выбрать канонические переменные и записать в гамильтоновой форме феноменологические уравнения движения Ландау – Лифшица:

$$\partial_t \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = g \left[\frac{\delta H}{\delta \mathbf{M}} \times \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \right], \quad (550)$$

которые описывают прецессию вектора намагниченности \mathbf{M} вокруг эффективного магнитного поля $\delta H / \delta \mathbf{M}$.

Отметим, что квадрат намагниченности есть сохраняющаяся величина, поскольку

$$\partial_t M^2 = 2\mathbf{M} \cdot \partial_t \mathbf{M} = 2g\mathbf{M} \cdot \left[\frac{\delta H}{\delta \mathbf{M}} \times \mathbf{M} \right] = 0. \quad (551)$$

В достаточно сильном внешнем магнитном поле (или при низких температурах), направление которого выберем вдоль оси z , вектор намагниченности \mathbf{M} под действием внешних возмущений или теплового движения лишь слабо отклоняется от оси z , т. е. $M_x \sim M_y \ll M_z$, так что уравнения движения принимают вид

$$\partial_t M_x = gM_z \frac{\delta H}{\delta M_y}, \quad \partial_t M_y = -gM_z \frac{\delta H}{\delta M_x}. \quad (552)$$

Удобно перейти к циркулярным переменным $M_{\pm} = M_x \pm iM_y$, тогда

$$\partial_t M_+ = -2igM_z \frac{\delta H}{\delta M_-}, \quad \partial_t M_- = 2igM_z \frac{\delta H}{\delta M_+}. \quad (553)$$

В линейном приближении, когда $M_z \approx M_0 = \text{Const}$, определим новые канонические переменные из соотношений $M_+(\mathbf{r}, t) = \sqrt{2gM_0}a(\mathbf{r}, t)$, $M_-(\mathbf{r}, t) = \sqrt{2gM_0}a^*(\mathbf{r}, t)$ и получим канонические уравнения:

$$\partial_t a = -i \frac{\delta H}{\delta a^*}, \quad \partial_t a^* = i \frac{\delta H}{\delta a}. \quad (554)$$

Поскольку $M_z = \sqrt{M_0^2 - M_+ M_-}$ зависит только от произведения aa^* , будем искать точные преобразования к новым каноническим переменным в виде $M_+ = \sqrt{2gM_0}af(aa^*)$, $M_- = \sqrt{2gM_0}a^*f(aa^*)$.

Находя неизвестную функцию f из условия сохранения канонического вида уравнений движения, получим $f = \sqrt{1 - gaa^*/2M_0}$. Для наших целей достаточно знать, что поправка к M_{\pm} имеет третий порядок по переменным a . Из равенства $\mathbf{M}^2 = M_0^2 = M_z^2 + M_+M_-$ находим $M_z \approx M_0 - gaa^*$ с точностью до членов 4-го порядка.

Если пренебречь H_{dd} , то после перехода к фурье-компонентам получим

$$H = \int gB_0 a(\mathbf{r}) a^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 2gM_0 J \int (\nabla a(\mathbf{r})) (\nabla a^*(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_k a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}, \quad (555)$$

где $\omega_k = gB_0 + 2gM_0 J k^2 \equiv \omega_H + \omega_{ex}(kb)^2$, здесь b – расстояние между узлами решетки, а B_0 – внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси z .

Теперь извлечем из H_{dd} члены второго H_2 и третьего H_3 порядка по новым каноническим переменным a, a^* . Запишем члены $\mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{n}$ через циркулярные переменные:

$$\mathbf{M}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{n} = M_z(\mathbf{k}) n_z + \frac{1}{2} [M_+(\mathbf{k}) n_- + M_-(\mathbf{k}) n_+]. \quad (556)$$

M_z содержит члены второго порядка по a, a^* , M_{\pm} – члены первого и третьего порядка. Поэтому вклад в H_2 дадут произведения $M_{\pm} \cdot M_{\mp}$, а в H_3 – произведения $M_z \cdot M_{\pm}$:

$$\begin{aligned} H_{dd}^{(2)} &= \frac{\pi}{2} \sum_{\mathbf{k}} [M_+(\mathbf{k}) n_- + M_-(\mathbf{k}) n_+] [M_+(-\mathbf{k}) n_- + M_-(-\mathbf{k}) n_+] = \\ &= \frac{\pi}{2} \sum_{\mathbf{k}} [n_-^2 M_+(\mathbf{k}) M_+(-\mathbf{k}) + n_+^2 M_-(\mathbf{k}) M_-(-\mathbf{k})] + \\ &+ \frac{\pi}{2} \sum_{\mathbf{k}} n_- n_+ (M_+(\mathbf{k}) M_-(-\mathbf{k}) + M_-(\mathbf{k}) M_+(-\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (557)$$

Подставляя $M_+(\mathbf{k}) = \sqrt{2gM_0}a(\mathbf{k})$, $M_-(\mathbf{k}) = \sqrt{2gM_0}a^*(\mathbf{k})$, получаем:

$$\begin{aligned} H_{dd}^{(2)} = & \pi g M_0 \sum_{\mathbf{k}} [n_-^2 a(\mathbf{k})a(-\mathbf{k}) + n_+^2 a^*(\mathbf{k})a^*(-\mathbf{k})] + \\ & + \pi g M_0 \sum_{\mathbf{k}} n_- n_+ (a(\mathbf{k})a^*(-\mathbf{k}) + a^*(\mathbf{k})a(-\mathbf{k})). \end{aligned} \quad (558)$$

Из вещественности

$$M_{x,y}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} M_{x,y}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (559)$$

следует $M_{x,y}^*(\mathbf{k}) = M_{x,y}(-\mathbf{k})$, откуда $M_+(-\mathbf{k}) = M_-^*(\mathbf{k})$, т. е. $a(-\mathbf{k}) = a^*(\mathbf{k})$. Таким образом,

$$H_{dd}^{(2)} = \pi g M_0 \sum_{\mathbf{k}} [n_-^2 a(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) + n_+^2 a^*(\mathbf{k})a^*(\mathbf{k}) + 2n_- n_+ a(\mathbf{k})a^*(\mathbf{k})]. \quad (560)$$

Собирая все квадратичные вклады, получим:

$$\begin{aligned} H^{(2)} = & \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} (\omega_H + \omega_{ex} k^2 b^2 + 2\pi g M_0 n_- n_+) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}} \pi g M_0 (a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} n_-^2 + a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}^* n_+^2) \equiv \\ & \equiv \sum_{\mathbf{k}} [A_k a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}} + B_k a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} n_-^2 + B_k^* a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}^* n_+^2]. \end{aligned} \quad (561)$$

Обычно $\omega_H + \omega_{ex} k^2 b^2 \gg \pi g M_0 \equiv \omega_m/4$, т. е. $A_k \gg |B_k|$.

Осталось диагонализировать $H^{(2)}$, используя $(u-v)$ -преобразования Боголюбова, вводя новые канонические переменные b_k, b_k^* :

$$a_{\mathbf{k}} = u_k b_{\mathbf{k}} + v_k b_{\mathbf{k}}^*, \quad a_{\mathbf{k}}^* = u_k b_{\mathbf{k}}^* + v_k^* b_{\mathbf{k}}. \quad (562)$$

Чтобы уравнения сохранили свой канонический вид

$$\partial_t a_{\mathbf{k}} = -i \frac{\delta H}{\delta a_{\mathbf{k}}^*} \quad \rightarrow \quad \partial_t b_{\mathbf{k}} = -i \frac{\delta H}{\delta b_{\mathbf{k}}^*}, \quad (563)$$

следует выбрать $u_k^2 - |v_k|^2 = 1$, а чтобы недиагональные члены занулились – надо выбрать

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{A_k}{\omega_k} \right), \quad |v_k|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{A_k}{\omega_k} - 1 \right). \quad (564)$$

В результате получим:

$$H^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}} \omega_k b_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}, \quad \text{где } \omega_k = \sqrt{A_k^2 + B_k^2}. \quad (565)$$

Таким образом, вклад от членов B_k в ω_k имеет второй порядок малости, и в пределе $A_k \gg |B_k|$ их можно просто отбросить.

Для нахождения $H^{(3)}$ следует подставить

$$\begin{aligned} M_z(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \int (M_z(\mathbf{r}) - M_0) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int (-g) a^*(\mathbf{r}) a(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} (-g) a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}^* \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (566)$$

Получим

$$H_{dd}^{(3)} = \pi \sum_{\mathbf{k}} [n_z n_+ (M_z(\mathbf{k}) M_-(-\mathbf{k}) + M_z(-\mathbf{k}) M_-(\mathbf{k})) + c.c.]. \quad (567)$$

Переходя к каноническим переменным a, a^* , имеем:

$$H_{dd}^{(3)} = \frac{\pi(-g)\sqrt{8gM_0}}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}^* a_{\mathbf{k}}^* \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) + c.c. \quad (568)$$

После симметризации по \mathbf{k}, \mathbf{k}_2 получаем:

$$\begin{aligned} H_{dd}^{(3)} &= -\sqrt{\frac{g\omega_m^2}{32M_0V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} (\sin 2\theta_k e^{i\phi_k} + \sin 2\theta_{k_2} e^{i\phi_{k_2}}) a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}^* a_{\mathbf{k}}^* \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \\ &+ c.c. \equiv \frac{1}{2\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} V_{\mathbf{k}_1; \mathbf{k}_2, \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}^* a_{\mathbf{k}}^* \Delta(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) + c.c. \end{aligned} \quad (569)$$

3. Затухание спиновых волн

Задача

Найти декремент затухания спиновых волн за счет трехволнового взаимодействия для: 1) длинных волн ($\omega_{ex} k^2 a^2 \ll \omega_H$); 2) вблизи порога распада.

Решение

Рассмотрим затухание спиновых волн за счет взаимодействия с тепловыми магнонами. Закон дисперсии спиновых волн имеет вид $\omega_k = \omega_H + \omega_{ex} a^2 k^2$.

1. Затухание длинных волн ($\omega_{ex} k^2 a^2 \ll \omega_H$)

В этом случае возможно только слияние волны с тепловыми магнонами, поскольку процесс распада запрещен (см. ниже). Рассмотрим спиновую волну с волновым вектором \mathbf{k} , распространяющуюся перпендикулярно внешнему магнитному полю. Выберем систему координат с осью z вдоль внешнего магнитного поля и осью x вдоль волнового вектора \mathbf{k} спиновой волны, считая ее начальной амплитуду много большей теплового фона (рис. 13).

В выбранной системе координат $\theta_k = \pi/2$, так что $\sin 2\theta_k = 0$ и квадрат матричного элемента трехволнового взаимодействия для процесса слияния имеет вид

$$|V_{\mathbf{k}+\mathbf{q};\mathbf{k},\mathbf{q}}|^2 = \frac{\omega_m^2 g}{8M_0} \sin^2 2\theta_q. \quad (570)$$

Кинетическое уравнение для процесса слияния

$$\dot{n}_{\mathbf{k}} = 2\pi \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} |V_{\mathbf{k}+\mathbf{q};\mathbf{k},\mathbf{q}}|^2 [-n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (n_{\mathbf{k}} + n_{\mathbf{q}})] \delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}}) \quad (571)$$

в случае $n_{\mathbf{k}} \gg n_{\mathbf{q}}, n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ имеет решение вида $n_{\mathbf{k}}(t) \sim \exp(-2\gamma_{\mathbf{k}} t)$, где декремент затухания спиновой волны равен

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{g\omega_m^2 T\omega_{\mathbf{k}}}{64\pi^2 M_0} \int \frac{d\mathbf{q} \sin^2 2\theta_q}{\omega_{\mathbf{q}}\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (572)$$

Здесь было использовано, что $n_{\mathbf{q}} \approx n_{\mathbf{q}}^0 = T/\omega_{\mathbf{q}}$, $n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \approx n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 = T/\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$.

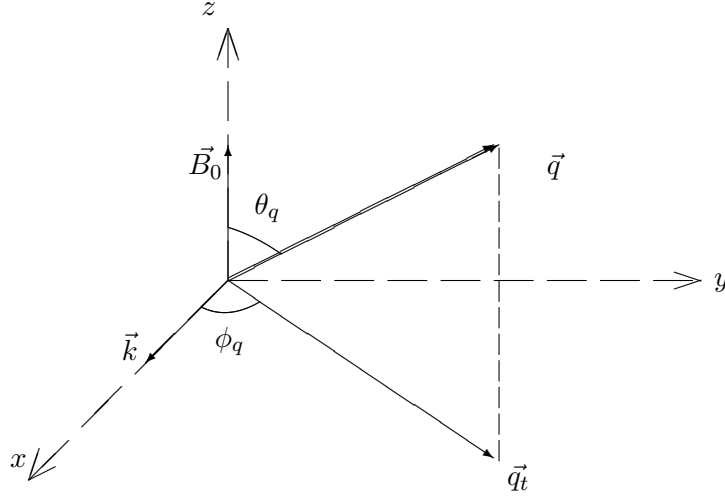


Рис. 13. Спиновая волны с волновым вектором \mathbf{k} и тепловой магнон с волновым вектором \mathbf{q}

Из сохранения энергии $\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}}$ следует

$$\omega_H + \omega_{ex}a^2(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 = 2\omega_H + \omega_{ex}a^2(\mathbf{k}^2 + \mathbf{q}^2), \quad (573)$$

откуда

$$q = \frac{\omega_H}{2k\omega_{ex}a^2 \sin \theta_{\mathbf{q}} \cos \phi_{\mathbf{q}}}, \quad (574)$$

где $\theta_{\mathbf{q}}, \phi_{\mathbf{q}}$ – полярный и азимутальный углы в выбранной системе координат. Это равенство означает, в частности, что $\cos \phi_{\mathbf{q}} > 0$. Поскольку $\sin \theta_{\mathbf{q}} \cos \phi_{\mathbf{q}} \leq 1$, то

$$\omega_{ex}q^2a^2 \geq \frac{\omega_{ex}a^2\omega_H^2}{4k^2\omega_{ex}^2a^4} \gg \omega_H, \quad (575)$$

т. е. $q \gg k$ и, следовательно, $\omega_{\mathbf{q}} \approx \omega_{ex}q^2a^2 \approx \omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$. Удобно дельта-функцию $\delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}})$ переписать в виде

$$\delta(\omega_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{q}}) = \delta(\omega_H - \alpha q) = \frac{1}{\alpha} \delta(q - \omega_H/\alpha), \quad (576)$$

где $\alpha = 2k\omega_{ex}a^2 \sin \theta_{\mathbf{q}} \cos \phi_{\mathbf{q}}$. Тогда

$$\begin{aligned}\gamma_{\mathbf{k}} &= \frac{g\omega_m^2 T\omega_{\mathbf{k}}}{64\pi^2 M_0} \int d\Omega_{\mathbf{q}} \int \frac{q^2 dq \sin^2 2\theta_q}{\omega_{ex}^2 a^4 q^4} \delta(\omega_H - \alpha q) = \\ &= \frac{g\omega_m^2 T\omega_{\mathbf{k}} k}{32\pi^2 M_0 \omega_H^2 \omega_{ex} a^2} \int d\Omega_{\mathbf{q}} \sin^2 2\theta_q \sin \theta_q \cos \phi_q.\end{aligned}\quad (577)$$

Угловой интеграл $I_q = \int d\Omega_{\mathbf{q}} \sin^2 2\theta_q \sin \theta_q \cos \phi_q$ равен

$$\begin{aligned}I_q &= \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos \phi_q d\phi_q \int_0^\pi \sin^2 2\theta_q \sin^2 \theta_q d\theta_q = \\ &= \int_0^\pi \sin^2 2\theta_q (1 - \cos 2\theta_q) d\theta_q = \frac{\pi}{2}.\end{aligned}\quad (578)$$

Окончательно

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{g\omega_m^2 T\omega_{\mathbf{k}} k}{64\pi M_0 \omega_H^2 \omega_{ex} a^2}.\quad (579)$$

2. Затухание спиновых волн вблизи порога распада

Найдем вклад в декремент затухания спиновых волн от процесса распада вблизи его порога. Минимальная частота спиновой волны с законом дисперсии $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_H + \alpha k^2$ ($\alpha \equiv \omega_{ex} a^2$), при которой возможен ее распад на две другие, находится из сохранения частоты и волнового вектора

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \omega_{\mathbf{q}}.\quad (580)$$

Удобно представить

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{k}}{2} + \delta\mathbf{q}, \quad \mathbf{k} - \mathbf{q} = \frac{\mathbf{k}}{2} - \delta\mathbf{q}.\quad (581)$$

Тогда, подставляя в уравнение сохранения частоты, получим:

$$2\alpha\delta q^2 = \frac{\alpha k^2}{2} - \omega_H,\quad (582)$$

следовательно, $\alpha k^2 > 2\omega_H$ и $(\omega_{\mathbf{k}})_{min} = 3\omega_H$.

Пусть $\omega_{\mathbf{k}} = 3\omega_H + \varepsilon$. Тогда

$$\delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}) = \delta(2\alpha\delta q^2 - \varepsilon/2). \quad (583)$$

Таким образом, вблизи порога распада $\delta q \sim \sqrt{\varepsilon} \ll k$, следовательно, $\mathbf{k} - \mathbf{q} \approx \mathbf{q} \approx \mathbf{k}/2$. Значит, все вектора направлены в одну сторону и поэтому

$$|V_{\mathbf{k};\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{q}}|^2 \approx \frac{\omega_m^2 g}{2M_0} \sin^2 2\theta_k. \quad (584)$$

Кинетическое уравнение для распада:

$$\dot{n}_{\mathbf{k}} = \pi \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} |V_{\mathbf{k};\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{q}}|^2 [n_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})] \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (585)$$

Поэтому вклад в декремент затухания от распада равен

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{\pi}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} |V_{\mathbf{k};\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{q}}|^2 [n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}] \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}). \quad (586)$$

Учитывая малую величину ε только в аргументе дельта-функции, получим:

$$[n_{\mathbf{q}} + n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}] \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}) \approx \frac{4T}{3\omega_H} \delta(2\alpha\delta q^2 - \varepsilon/2). \quad (587)$$

Тогда

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{g\omega_m^2 T \sin^2 2\theta_{\mathbf{k}}}{24\pi^2 \omega_H} \int d^3 q \delta(2\alpha\delta q^2 - \varepsilon/2). \quad (588)$$

Так как $\mathbf{q} = \mathbf{k}/2 + \delta\mathbf{q}$, то $d\mathbf{q} = d\delta\mathbf{q}$, и поэтому

$$\int d^3 q \delta(2\alpha\delta q^2 - \varepsilon/2) = \int d^3 \delta q \frac{1}{2\alpha} \delta(\delta q^2 - \varepsilon/4\alpha) = \frac{\pi}{\alpha} \sqrt{\frac{\varepsilon}{4\alpha}}. \quad (589)$$

Окончательно

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{\sqrt{\omega_k - 3\omega_H} g \omega_m^2 T \sin^2 2\theta_{\mathbf{k}}}{48\pi \omega_H (\omega_{ex} a^2)^{3/2}}. \quad (590)$$

Зависимость вида $\sqrt{\omega_k - 3\omega_H}$ неаналитична и характерна почти для всех пороговых явлений. Вклад слияния в этой области может быть больше, но он не имеет особенностей по k , и поэтому распадный вклад хорошо различим.

4. Колмогоровские спектры волновой турбулентности

Задача

Найти колмогоровские стационарные спектры для: 1) поверхностных капиллярных волн на мелкой и глубокой воде; 2) спиновых волн; 3) звуковых волн в трехмерном пространстве.

Решение

Кинетическое уравнение для трехволнового взаимодействия имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\mathbf{k}} = I[n_{\mathbf{k}}] \equiv \pi \int \frac{d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^d} (R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_1;\mathbf{k},\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_2;\mathbf{k},\mathbf{k}_1}), \quad (591)$$

где

$$R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} = |V_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}|^2 [n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)] \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2), \quad (592)$$

а $V_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}$ – матричный элемент трехволнового взаимодействия.

Для теплового равновесного спектра $n_{\mathbf{k}}^0 = T/\omega_k$ в интеграле столкновений $I[n_k]$ зануляется каждый R -член, поскольку

$$R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} \sim (\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2). \quad (593)$$

Кинетическое уравнение сохраняет полную энергию E :

$$\frac{dE}{dt} = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \omega_{\mathbf{k}} \dot{n}_{\mathbf{k}} = \pi \int \frac{d\mathbf{k} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^{2d}} \omega_{\mathbf{k}} (R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_1;\mathbf{k},\mathbf{k}_2} - R_{\mathbf{k}_2;\mathbf{k},\mathbf{k}_1}). \quad (594)$$

После переобозначения переменных интегрирования во втором ($\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k}_1$) и третьем ($\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k}_2$) R -членах получим, что

$$\frac{dE}{dt} = \pi \int \frac{d\mathbf{k}d\mathbf{k}_1d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^{2d}} (\omega_k - \omega_1 - \omega_2) R_{\mathbf{k};\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} = 0, \quad (595)$$

поскольку R -член содержит $\delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2)$.

Локальное условие сохранения энергии запишем в виде

$$\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial t} = -\text{div}_{\mathbf{k}} \mathbf{p}, \quad (596)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}$ — плотность энергии, а \mathbf{p} — плотность потока энергии. Для изотропной системы $\mathbf{p} \parallel \mathbf{k}$, так что для двумерной системы $d = 2$ получим:

$$\text{div}_{\mathbf{k}} \mathbf{p} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial k} (kp) \quad \text{откуда} \quad p = -\frac{1}{k} \int_0^k \omega_{\mathbf{q}} \dot{n}_{\mathbf{q}} q dq, \quad (597)$$

а полный поток энергии в пространстве волновых векторов $P = \int dS_{\mathbf{k}} p$ равен

$$P_{d=2} = -2\pi \int_0^k \omega_{\mathbf{q}} I_{\mathbf{q}} q dq. \quad (598)$$

Для трехмерной системы аналогично находим

$$P_{d=3} = -4\pi \int_0^k \omega_{\mathbf{q}} I_{\mathbf{q}} q^2 dq. \quad (599)$$

Найдем теперь для некоторых конкретных систем колмогоровские стационарные спектры вида $n_{\mathbf{k}} \sim 1/k^b$ с постоянным потоком энергии P по спектру.

1а) Поверхностные капиллярные волны на мелкой воде.

В это случае $d = 2$, $\omega_k \sim k^2$, $V_{k,12} \sim k_1 k_2$. Тогда

$$[n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)] \sim 1/k^{2b}, \quad \delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \sim 1/k^2, \quad |V|^2 \sim k^4,$$

так что

$$I_q \sim \int_0^q d^2 k_1 \frac{1}{k_1^2} \frac{1}{k_1^{2b}} k_1^4 \sim q^{4-2b}. \quad (600)$$

Поэтому

$$P_{d=2} \sim \int_0^k q^2 I_q q dq \sim k^{8-2b} = Const \rightarrow b = 4. \quad (601)$$

Таким образом, стационарный спектр для поверхностных капиллярных волн на мелкой воде имеет вид

$$n_k = \frac{Const}{k^4} \sim \frac{1}{\omega_k^2}, \quad (602)$$

– спектр Каца – Конторовича.

1б) Поверхностные капиллярные волны на глубокой воде.

В это случае $d = 2$, $\omega_k \sim k^{3/2}$, $V_{k,12} \sim (k_1 k_2 / k)^{1/4} k_1 k_2 \sim k^{9/4}$. Тогда $[n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)] \sim 1/k^{2b}$, $\delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \sim 1/k^{3/2}$, $|V|^2 \sim k^{9/2}$, так что

$$I_q \sim \int_0^q d^2 k_1 \frac{1}{k_1^{3/2}} \frac{1}{k_1^{2b}} k_1^{9/2} \sim q^{5-2b}. \quad (603)$$

Поэтому

$$P_{d=2} \sim \int_0^k q^{3/2} I_q q dq \sim k^{17/2-2b} = Const \rightarrow b = 17/4. \quad (604)$$

Таким образом, стационарный спектр для поверхностных капиллярных волн на глубокой воде имеет вид

$$n_k = \frac{Const}{k^{17/4}}, \quad (605)$$

– спектр Захарова – Филоненко.

2) Спиновые волны.

Для случая $\omega_{ex} k^2 a^2 \gg \omega_H$ закон дисперсии имеет вид $\omega_k \sim k^2$, а матричный элемент от k не зависит. Оказывается, что угловая зависимость у всех трех членов в I_k одинакова, $\sim (1 + 2 \cos^2 \theta - 3 \cos^4 \theta)$, поэтому

$$I_q \sim \int_0^q d^3 k_1 \frac{1}{k_1^2} \frac{1}{k_1^{2b}} \sim q^{1-2b}. \quad (606)$$

Таким образом,

$$P_{d=3} \sim \int_0^k q^2 q^{1-2b} q^2 dq \sim k^{6-2b} = Const \rightarrow b = 3. \quad (607)$$

Стационарный спектр для спиновых волн имеет вид

$$n_k = \frac{Const}{k^3}. \quad (608)$$

3) Звуковые волны в трехмерном пространстве. В это случае $d = 3$, $\omega_k \sim k$, $V_{k,12} \sim k^{3/2}$. Тогда $[n_1 n_2 - n_k (n_1 + n_2)] \sim 1/k^{2b}$, $\delta(\omega_k - \omega_1 - \omega_2) \sim 1/k$, $|V|^2 \sim k^3$, так что

$$I_q \sim \int_0^q d^3 k_1 \frac{1}{k_1} \frac{1}{k_1^{2b}} k_1^3 \sim q^{5-2b}. \quad (609)$$

Поэтому

$$P_{d=3} \sim \int_0^k q q^{5-2b} q^2 dq \sim k^{9-2b} = Const \rightarrow b = 9/2. \quad (610)$$

Таким образом, стационарный спектр для звуковых волн в трехмерном пространстве имеет вид

$$n_k = \frac{Const}{k^{9/2}} \sim \frac{1}{\omega_k^{9/2}} \quad (611)$$

– спектр Захарова – Сагдеева.

5. Уравнение Ланжевена для полимерной цепи

5.1. Модель Рауза

Задача

Найти корреляционную функцию расстояния между концами цепи $\langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle$, используя уравнение Ланжевена.

Решение

В качестве примера применения уравнения Ланжевена рассмотрим динамику полимерной цепи в жидкости при температуре T . Конкретнее, найдем корреляционную функцию

$$\langle \mathbf{R}(t)\mathbf{R}(0) \rangle, \quad (612)$$

где $\mathbf{R}(t)$ – расстояние между концами полимерной цепи в момент времени t . Эта величина (точнее, ее фурье-образ) связана с интенсивностью неупругого рассеяния света полимерной цепью.

Если интересоваться крупномасштабным поведением полимерной цепи, например, если длина волны рассеиваемого излучения $\lambda \gg a \sim 10^{-7}$ см – характерного размера звена цепи, то детали строения полимера несущественны и можно использовать простую модель.

Для описания полимера мы выберем самую простую модель – “бусинки на пружинках”, которая пригодна для описания крупномасштабного поведения. Гармонический потенциал взаимодействия между достаточно далеко отстоящими друг от друга звеньями цепи имеет энтропийное происхождение и получается следующим образом.

Рассмотрим предельно гибкую цепь, состоящую из последовательности n шарнирно соединенных жестких сегментов длины l . Найдем вероятность $P_n(\mathbf{r})$ того, что расстояние между точками цепи, разделенными n звеньями, будет \mathbf{r} . Ввиду независимости ориентаций отдельных сегментов цепи вероятность найти концы сегментов цепи в точках $\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n$ есть

$$P_n(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = g(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1)g(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \dots g(\mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n), \quad (613)$$

где для свободно сочлененной цепи

$$g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{4\pi l^2} \delta(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| - l)$$

есть вероятность найти один конец мономера (жесткого стержня) в точке \mathbf{x}' , если другой конец находится в точке \mathbf{x} , с нормировкой

$$\int g(\mathbf{x}, \mathbf{x}') d\mathbf{x}' = 1.$$

Чтобы найти $P_n(\mathbf{r})$, нам нужно проинтегрировать по всем промежуточным положениям концов сегментов $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n-1}$:

$$\begin{aligned} P_n(\mathbf{r}) &= \int P_n(\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n = \mathbf{x}_0 + \mathbf{r}) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_{n-1} = \\ &= \int \delta \left[\sum_{i=0}^{n-1} \mathbf{y}_i - \mathbf{r} \right] \prod_{i=0}^{n-1} [g(\mathbf{y}_i) d\mathbf{y}_i], \end{aligned} \quad (614)$$

где $\mathbf{y}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i$. Используя интегральное представление δ -функции

$$\delta(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x}) d\mathbf{k},$$

получаем

$$P_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) g_k^n d\mathbf{k},$$

где

$$g_k = \int g(\mathbf{y}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{y}) d\mathbf{y}. \quad (615)$$

Для $g(\mathbf{y}) = (4\pi l^2)^{-1} \delta(|\mathbf{y}| - l)$ имеем

$$g_k = \frac{1}{4\pi l^2} \int_0^\infty \delta(|\mathbf{y}| - l) 2\pi y^2 dy \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta) \exp(iky \cos \theta) = \frac{\sin kl}{kl}.$$

Для $n \gg 1$ основной вклад дает область интегрирования $k \ll 1/l$, так что $(\sin(kl))/(kl) \approx 1 - k^2 l^2/6$ и g_k^n можно представить в виде

$$g_k^n \approx (1 - k^2 l^2/6)^n \approx e^{-k^2 l^2 n/6}. \quad (616)$$

Тогда

$$\begin{aligned} P_n(\mathbf{r}) &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x}{2\pi} e^{-ik_x r_x - k_x^2 l^2 n/6} \right) \cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_y}{2\pi} e^{-ik_y r_y - k_y^2 l^2 n/6} \right) \cdot \\ &\cdot \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_z}{2\pi} e^{-ik_z r_z - k_z^2 l^2 n/6} \right) = \left(\frac{3}{2\pi n l^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}}. \end{aligned} \quad (617)$$

Мы получили так называемую Гауссову модель полимерной цепи. Видно, что можно выбирать другое число звеньев цепи n' и их длину l' , получая такое же распределение $P(r)$ при условии $n'l'^2 = nl^2$. Из определения $P(r)$ следует, что эта величина пропорциональна статсумме цепи с закрепленными концами $Z_n(r)$. Тогда свободная энергия цепи есть

$$F_n = -T \ln Z_n = \text{Const} + \frac{3Tr^2}{2nl^2}. \quad (618)$$

Теперь, если интересоваться крупномасштабным поведением, можно ввести эффективную длину звена цепи $a = ln^{1/2}$, и свободная энергия цепи равна

$$F = F(0) + \sum_{i=1}^N \frac{3T(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)^2}{2a^2}. \quad (619)$$

Это выражение позволяет найти силу \mathbf{g}_i , действующую на i -е звено (или бусинку) со стороны соседних звеньев цепи

$$\mathbf{g}_i = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}_i} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{i+1} + \mathbf{x}_{i-1} - 2\mathbf{x}_i).$$

Уравнение Ланжевена теперь принимает вид

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = \frac{3T}{a^2} (\mathbf{x}_{i+1} + \mathbf{x}_{i-1} - 2\mathbf{x}_i) + \mathbf{f}_i(t), \quad (620)$$

где ξ — коэффициент трения, $\mathbf{f}_i(t)$ — флуктуационная сила, действующая на i -е звено. Удобно считать величину i непрерывной переменной, так что это уравнение можно переписать как

$$\xi \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \mathbf{x}_i}{\partial i^2} + \mathbf{f}_i(t), \quad (621)$$

где введено обозначение $k = 3T/a^2$. В этом уравнении влияние среды, связанное с трением, мгновенно (нет запаздывания), поэтому естественно считать, что корреляционная функция случайной силы пропорциональна дельта-функции

$$\langle f_\alpha(t, i) f_\beta(t', j) \rangle = 2\xi T \delta(i - j) \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (622)$$

Поскольку на концах цепи упругая сила действует только с одной стороны, граничные условия имеют вид

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=N} = 0.$$

Решение, согласующееся с этими граничными условиями, ищем в виде

$$\mathbf{x}(t, i) = \mathbf{y}_0(t) + \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{y}_p(t) \cos \frac{\pi p i}{N}. \quad (623)$$

Величина $\mathbf{y}_0(t)$ определяет движение центра масс \mathbf{X} цепи, поскольку

$$\mathbf{X}(t) = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{x}(i, t) di = \mathbf{y}_0. \quad (624)$$

Из уравнения Ланжевена получаем

$$\xi \frac{\partial \mathbf{y}_0}{\partial t} = \frac{1}{N} \int_0^N \xi \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} di = \frac{1}{N} \int_0^N \left[k \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial i^2} + \mathbf{f}(i, t) \right] di = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{f}(i, t) di, \quad (625)$$

так как $\left. \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial i} \right|_{i=0, N} = 0$. Тогда

$$\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0) = \frac{1}{N\xi} \int_0^t dt' \int_0^N \mathbf{f}(i, t') di. \quad (626)$$

Среднеквадратичное смещение центра масс за время t

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{y}_0(t) - \mathbf{y}_0(0))^2 \rangle &= \\ &= \frac{1}{N^2 \xi^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \int_0^N di \int_0^N dj \delta(i - j) \delta(t - t') 6\xi T = \frac{6T}{N\xi} t \end{aligned} \quad (627)$$

позволяет найти коэффициент диффузии D_c полимерной цепи

$$D_c = \frac{T}{N\xi}, \quad (628)$$

который оказывается в N раз меньше коэффициента диффузии одного звена.

Компоненты

$$\mathbf{y}_p(t) = \frac{2}{N} \int_0^N di \mathbf{x}(t, i) \cos \frac{\pi p i}{N} \quad p = 1, 2, \dots$$

с $p > 0$ описывают внутренние движения в цепи. Используя уравнение Ланжевена, получим

$$\frac{\partial \mathbf{y}_p}{\partial t} = \frac{2}{N\xi} \int_0^N di \left[k \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial i^2} + \mathbf{f}(i, t) \right] \cos \frac{\pi p i}{N} = \frac{2}{N\xi} \mathbf{f}_p(t) - \frac{1}{\tau_p} \mathbf{y}_p(t), \quad (629)$$

где

$$\mathbf{f}_p(t) = \int_0^N \mathbf{f}(i, t) \cos \frac{\pi p i}{N} di, \quad \tau_p = \frac{N^2 \xi}{k \pi^2 p^2}. \quad (630)$$

При интегрировании этого уравнения удобно начальное условие отнести к моменту времени $t' \rightarrow -\infty$ и выбрать его равным нулю, поскольку его влияние из-за трения пренебрежимо мало. Тогда решением уравнения Ланжевена является

$$\mathbf{y}_p(t) = \frac{2}{N\xi} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_p}\right) \mathbf{f}_p(t') dt'. \quad (631)$$

Используя выражение для коррелятора случайной силы, находим

$$\langle f_p(t) \rangle = 0, \quad \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = TN\xi \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (632)$$

Теперь можно вычислить коррелятор

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_q(0) \rangle &= \frac{12T\delta_{pq}}{N\xi} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^0 dt'' e^{-(t-t'-t'')/\tau_p} \delta(t' - t'') = \\ &= \frac{6T\tau_p \delta_{pq}}{N\xi} e^{-t/\tau_p}. \end{aligned} \quad (633)$$

Расстояние между концами цепи можно представить в виде

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{x}(t, N) - \mathbf{x}(t, 0) = \sum_{p=1,2,3,4,\dots} [(-1)^p - 1] \mathbf{y}_p(t) = -2 \sum_{p=1,3,5,\dots} \mathbf{y}_p(t). \quad (634)$$

Тогда при использовании выражения для $\langle \mathbf{y}_p(t) \mathbf{y}_q(0) \rangle$ зависимость от времени коррелятора расстояния между концами цепи имеет вид

$$\langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle = \frac{8Na^2}{\pi^2} \sum_{p=1,3,5\dots} \frac{1}{p^2} \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_1}\right). \quad (635)$$

Минимальное время релаксации, $\tau_1 = N^2 a^2 \xi / (3T \pi^2)$, определяет поведение коррелятора расстояния между концами цепи на больших временных масштабах.

При $t = 0$ воспроизводится хорошо известный результат $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2$, поскольку

$$\sum_{p=1,3,5\dots} \frac{1}{p^2} = \sum_{p=1,2,3,4\dots} \frac{1}{p^2} - \sum_{p=2,4,6\dots} \frac{1}{p^2} = \sum_{p=1,3,5\dots} \frac{1}{p^2} \left(1 - \frac{1}{4}\right) = \frac{\pi^2}{8}, \quad (636)$$

где использовано

$$\sum_{p=1,2,3,4\dots} \frac{1}{p^2} = \zeta_2(1) = \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}. \quad (637)$$

5.2. Полимер в случайном потоке

Задача

Найти функцию распределения по размерам полимера, помещенного в случайный поток.

Решение

Гибкий полимер, состоящий из N звеньев длиной l , принимает в жидкости запутанную, клубковую конфигурацию с характерным размером $R_0 = \sqrt{N}l \ll Nl$ — длины цепи в растянутом состоянии. Помещенный в турбулентный поток, полимер принимает вытянутую конфигурацию, так что его можно приближенно описать, указывая лишь расстояние между концами цепи. Как правило, характерный размер полимера даже в растянутом состоянии гораздо меньше вязкого масштаба турбулентного потока, поэтому действующая со стороны потока жидкости растягивающая сила

пропорциональна расстоянию между концами цепи R . Уравнение Ланжевена принимает вид

$$\frac{dR}{dt} = \sigma(t)R + f(R), \quad (638)$$

где σ – градиент скоростей в турбулентном потоке. Его среднее значение и среднеквадратичное отклонение задаются соотношениями $\langle \sigma(t) \rangle = \lambda$, $\langle (\sigma(t) - \lambda)(\sigma(t') - \lambda) \rangle = D\delta(t - t')$, а $f(R)$ – упругая сила натяжения полимера, имеющая энтропийное происхождение.

Найдем сначала вид функции $f(R)$ для модели свободно-сочлененной цепи из N звеньев длиной l . Действие внешней силы \vec{F} на каждое звено полимерной цепи эквивалентно действию потенциала $U_i = -\vec{F} \cdot \vec{r}_i$, где \vec{r}_i – радиус вектор i -го звена. Расстояние между концами цепи R в этом случае находится из

$$R = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} \left(\sum_i l \cos \theta_i \right) e^{\beta F l \cos \theta_i} 2\pi d(\cos \theta_i), \quad (639)$$

где статсумма Z равна

$$Z = \prod_{i=1}^N \int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \cos \theta_i} 2\pi d(\cos \theta_i), \quad (640)$$

$\beta = 1/T$ – обратная температура, θ_i – угол между i -м звеном и направлением внешней силы \vec{F} . Размер полимера под действием внешней силы определяется выражением

$$R = N \frac{\int_{-1}^{+1} l \cos \theta_i e^{\beta F l \cos \theta_i} d(\cos \theta_i)}{\int_{-1}^{+1} e^{\beta F l \cos \theta_i} d(\cos \theta_i)} = \frac{N}{\beta F} \left[\frac{\beta F l (e^{\beta F l} + e^{-\beta F l})}{e^{\beta F l} - e^{-\beta F l}} - 1 \right]. \quad (641)$$

Из 3-го закона Ньютона следует, что упругая сила в равновесии должна компенсировать внешнюю силу, т. е. $f(R) = -F(R)$. Для слабого растяжения, $\beta f l \ll 1$,

$$R \approx -\frac{1}{3} N l^2 \beta f, \quad \text{откуда} \quad f \approx -\frac{3TR}{Nl^2}, \quad (642)$$

тогда как для сильного растяжения, $\beta fl \gg 1$,

$$R \approx Nl + \frac{N}{\beta f}, \text{ откуда } f(R) \approx -\frac{T}{l(1 - R/Nl)}. \quad (643)$$

Для последующего применения удобно описывать зависимость силы от растяжения во всем интервале (\sqrt{Nl}, Nl) с помощью интерполяционной формулы

$$f \approx -\frac{T}{l} \left(2x + \frac{x}{1-x} \right), \quad (644)$$

где $x = R/Nl$. Полученные формулы справедливы лишь при $R \gg \sqrt{Nl}$, когда полимерная цепь растянута и ее поведение можно описывать в терминах силы $f(R)$ энтропийного происхождения.

Найдем теперь функцию распределения $P(\rho, t)$ по размерам полимера ρ , используя уравнение Ланжевена (ρ ввели, чтобы не путать с $R(t)$). По определению

$$P(\rho, t) = \langle \delta(\rho - R(t)) \rangle. \quad (645)$$

Тогда

$$\frac{\partial P(\rho, t)}{\partial t} = \left\langle -\frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial \rho} \delta(\rho - R(t)) \right\rangle = \frac{\partial j(\rho, t)}{\partial \rho}, \quad (646)$$

где

$$j(\rho, t) = -\left\langle \frac{dR}{dt} \delta(\rho - R(t)) \right\rangle = -\rho \langle \sigma(t) \delta(\rho - R(t)) \rangle - f(\rho) P(\rho, t). \quad (647)$$

Величина $R(t)$ коррелирует с $\sigma(t)$. Поэтому для вычисления $\langle \sigma(t) \delta(\rho - R(t)) \rangle$ представим $R(t)$ в виде

$$R(t) \approx R(t - \varepsilon) + \int_{t-\varepsilon}^t \sigma(t') R(t') dt' + \varepsilon f(R), \quad (648)$$

где $\varepsilon \rightarrow 0$. Последние два члена малы, и можно разложить

δ -функцию по малому параметру, что дает

$$\begin{aligned} \langle \sigma(t) \delta(\rho - R(t)) \rangle &= \lambda P(\rho) - \langle (\sigma(t) - \lambda) \int_{t-\varepsilon}^t \sigma(t') R(t') dt' \frac{\partial}{\partial \rho} \delta(\rho - R(t)) \rangle = \\ &= \lambda P(\rho) - \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{D}{2} \rho P(\rho), \end{aligned} \quad (649)$$

где мы использовали $\int_0^\infty \delta(x) dx = 1/2$ и перешли к пределу $\varepsilon \rightarrow 0$.

Окончательно для функции распределения $P(\rho, t)$ по размерам цепи получаем уравнение типа Фоккера – Планка:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\rho, t) = \frac{\partial}{\partial \rho} (-f(\rho)P - \lambda \rho P) + \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho P) \right] \equiv \frac{\partial j}{\partial \rho}, \quad (650)$$

где

$$j = (-f(\rho) - \lambda \rho)P(\rho, t) + \frac{D\rho}{2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho P(\rho, t)). \quad (651)$$

Найдем стационарное решение этого уравнения с $j = 0$ (полимеры не рождаются и не уничтожаются). Тогда, заменяя $\rho \rightarrow R$, получим из (651)

$$\frac{d(RP)}{RP} = \frac{2(f(R) + \lambda R)dR}{DR^2}, \quad (652)$$

откуда

$$P(R) = A \frac{1}{R} \exp \left(\frac{2}{D} \int^R \frac{(f(r') + \lambda r') dr'}{r'^2} \right), \quad (653)$$

где A – нормировочная постоянная.

Наиболее интересен случай сильного растяжения полимера (возможность разрыва цепи не рассматриваем). Используя интерполяционную формулу для силы (644), получаем

$$\begin{aligned} \frac{2}{D} \int^R \frac{(f(r') + \lambda r') dr'}{r'^2} &= \\ &= -\frac{2T}{DNl^2} \int^{R/Nl} \left(\frac{2}{x} + \frac{1}{x(1-x)} \right) dx + \frac{2\lambda}{D} \int^{R/Nl} \frac{dx}{x}. \end{aligned} \quad (654)$$

Вычисляя интегралы, находим

$$P(R) = \frac{A}{Nl} \left(\frac{R}{Nl} \right)^{a-1} \left(1 - \frac{R}{Nl} \right)^b, \quad (655)$$

где

$$a = \frac{2}{D} \left(\lambda - \frac{3T}{Nl^2} \right), \quad b = \frac{2T}{DNl^2}. \quad (656)$$

Это распределение имеет смысл (нормируемо) только в достаточно сильном растягивающем потоке, $a > 0$ ($\lambda > 3T/Nl^2$), поскольку мы изначально предполагали, что цепь является сильно вытянутой и ее можно описать одномерной моделью. Естественно, что детали поведения функции распределения зависят от используемой модели полимера.

Нормировочная постоянная A определяется из условия

$$\frac{A}{Nl} \int_0^1 x^{a-1} (1-x)^b dx = \frac{A}{Nl} \frac{\Gamma(a)\Gamma(b+1)}{\Gamma(a+b+1)} = 1. \quad (657)$$

Тогда моменты равны

$$\overline{R^n} = (Nl)^n \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(a+b+1)}{\Gamma(a)\Gamma(a+b+1+n)}. \quad (658)$$

В частности,

$$\overline{R} = \frac{Nla}{a+b+1}, \quad \overline{R^2} = \frac{(Nl)^2 a(a+1)}{(a+b+1)(a+b+2)}, \quad (659)$$

где использовано $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$.

Наибольший интерес представляет поведение цепи вблизи порога $a \ll 1$ ($D \gg \lambda - 3T/Nl^2$) (где оно слабо зависит от используемой модели полимера):

$$\overline{R} \approx \frac{Nla}{b+1}, \quad \overline{R^2} \approx \frac{(Nl)^2 a}{(b+1)(b+2)}, \quad \text{откуда} \quad \frac{\overline{R^2} - \overline{R}^2}{\overline{R}^2} \approx \frac{b+1}{a(b+2)} \gg 1, \quad (660)$$

т. е. длина цепи сильно флуктуирует. Условие $a \ll 1$ следует уточнить. Поскольку мы считали цепь вытянутой по сравнению с равновесным значением, то из $\overline{R} > l\sqrt{N}$ следует, что $a > (1+b)/\sqrt{N}$.

6. Замедление нейтронов

Задача

Найти стационарное пространственное распределение в зависимости от энергии для точечного источника моноэнергетических нейтронов, замедляющихся в среде в результате упругого рассеяния на ядрах массой $A \gg 1$, считая сечение рассеяния не зависящим от энергии нейтрона.

Решение

Качественное рассмотрение.

При рассеянии легкой частицы массой m (нейтрона), движущейся со скоростью v , на неподвижной частице массой $M \approx Am$, переданный импульс меняется от нулевого до максимального $\Delta P \approx 2mv$, так что теряемая энергия $\Delta \varepsilon \approx (\Delta P)^2/2M \sim (m/M)\varepsilon$. Тогда для того, чтобы замедлиться от энергии ε_0 до ε , нейтрону потребуется испытать число соударений N , определяемое из соотношения $(1 - m/M)^N \sim \varepsilon/\varepsilon_0$, т. е. $N \sim (M/m) \ln(\varepsilon_0/\varepsilon)$.

Если длина свободного пробега равна λ , то вероятность $P(r)$ оказаться на расстоянии r за N шагов длиной λ в результате случайного блуждания пропорциональна

$$P(r) \sim \exp\left(-\frac{3r^2}{2N\lambda^2}\right) = \exp\left(-\frac{3r^2}{2\lambda^2(M/m) \ln(\varepsilon_0/\varepsilon)}\right).$$

Эта же величина определяет и распределение числа нейтронов по энергии с точностью до предэкспоненциального множителя.

Описание замедления нейтронов с помощью уравнения Фоккера – Планка.

Для количественного описания процесса замедления нейтронов рассмотрим кинетическое уравнение для функции распределения нейтронов $f(\vec{r}, \vec{p})$ по импульсам \vec{p} и координатам \vec{r} в стационарном случае при отсутствии внешних полей:

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \int d^3 \vec{p}_1 [w(\vec{p}, \vec{p}_1) f(\vec{p}_1) - w(\vec{p}_1, \vec{p}) f(\vec{p})], \quad (661)$$

где $w(\vec{p}_1, \vec{p}) d^3 \vec{p}_1$ – вероятность рассеяния в единицу времени нейтрона из состояния с импульсом \vec{p} в состояние с импульсом \vec{p}_1 в интервале $d^3 \vec{p}_1$.

При рассеянии нейтронов на тяжелых ядрах с массой $M \gg m$ относительное изменение энергии нейтрона мало, и если им вовсе пренебречь, то в правой части в интеграле столкновений надо положить $|\vec{p}_1| = |\vec{p}|$. В этом случае вероятность рассеяния $w(\vec{p}_1, \vec{p})$ симметрична относительно перестановки импульсов и интеграл столкновений I_0 принимает вид

$$I_0[f] = \int d^3\vec{p}_1 w(\vec{p}_1, \vec{p}) [f(\vec{p}_1) - f(\vec{p})]. \quad (662)$$

Ищем решение кинетического уравнения в виде

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = f_0(\vec{r}, |\vec{p}|) + g(\vec{r}, \vec{p}), \quad (663)$$

где f_0 зависит лишь от модуля импульса, и, следовательно, $I_0[f_0] = 0$, а g является малой поправкой. Получающемуся кинетическому уравнению

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} = \int d^3\vec{p}_1 w(\vec{p}_1, \vec{p}) [g(\vec{p}_1) - g(\vec{p})] \quad (664)$$

удовлетворяет функция

$$g(\vec{r}, \vec{p}) = -\vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} \tau(|\vec{p}|), \quad (665)$$

где

$$\tau^{-1}(|\vec{p}|) = \int d^3\vec{p}_1 w(\vec{p}_1, \vec{p}) [1 - \cos \theta], \quad (666)$$

а θ – угол между импульсами \vec{p} и \vec{p}_1 . По порядку величины τ – время свободного пробега нейтрона между столкновениями.

Поскольку нас интересует функция распределения нейтронов $f(\vec{r}, \varepsilon)$ по энергиям ε и координатам \vec{r} , в кинетическом уравнении (661) нужно усреднить функцию $f(\vec{r}, \vec{p})$ по всем направлениям импульсов:

$$f(\vec{r}, \varepsilon) = \langle f(\vec{r}, \vec{p}) \rangle = \int \frac{d\Omega_p}{4\pi} f(\vec{r}, \vec{p}). \quad (667)$$

Тогда при усреднении в левой части кинетического уравнения от члена $\langle \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \rangle$ останется лишь вклад от g :

$$\langle \vec{v} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}} \rangle = \langle \vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(-\tau \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} \right) \rangle = -\tau v^2 \frac{\partial^2 f_0}{\partial r_i \partial r_j} \int \frac{d\Omega_p}{4\pi} \frac{p_i p_j}{p^2} = -\frac{\tau v^2}{3} \frac{\partial^2 f_0}{\partial r^2}. \quad (668)$$

Представив вероятность перехода в единицу времени $w(\vec{p}_1, \vec{p}) d^3 \vec{p}_1 = v N d\sigma$, где N – плотность числа рассеивающих нейтроны ядер, $d\sigma$ – дифференциальное сечение рассеяния, выражение для τ можно переписать в виде

$$\tau^{-1}(|\vec{p}|) = \int d^3 \vec{p}_1 w(\vec{p}_1, \vec{p}) [1 - \cos \theta] = \int v N d\sigma [1 - \cos \theta] = v N \sigma_{tr} \equiv \frac{v}{\lambda}, \quad (669)$$

где величину $\sigma_{tr} \equiv \int d\sigma [1 - \cos \theta]$ называют транспортным сечением столкновений, а $\lambda \equiv 1/N\sigma_{tr}$ – длина свободного пробега нейтрона. Тогда коэффициент диффузии нейтронов D равен $\tau v^2/3 = \lambda v/3$.

Учтем теперь в интеграле столкновений небольшое изменение энергии нейтрона при рассеянии на тяжелых ядрах ($\Delta\varepsilon/\varepsilon \sim m/M$). Для этого выделим явно из вероятности перехода $w(\vec{p}_1, \vec{p})$ дельта-функцию, учитывающую законы сохранения энергии и импульса при упругом рассеянии нейтрона на ядрах:

$$w(\vec{p}_1, \vec{p}) = W \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \Delta), \quad w(\vec{p}, \vec{p}_1) = W \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \Delta), \quad (670)$$

где $\Delta = (\vec{p} - \vec{p}_1)^2/2M$ – энергия отдачи ядра при рассеянии нейтрона, а W зависит от $|\vec{p}|$, $|\vec{p}_1|$ и θ – угла между импульсами и симметрична относительно перестановки \vec{p} и \vec{p}_1 . (Например, по теории возмущений

$$dw(\vec{p}_1, \vec{p}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{p}_1 | \hat{V} | \vec{p} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_f) d^3 \vec{p}_1, \quad (671)$$

где \hat{V} – рассеивающий потенциал ядра, $\varepsilon_i, \varepsilon_f$ – начальная и конечная энергия системы “нейтрон + ядро”.)

Тогда часть интеграла столкновений I_1 , связанная с изменением энергии нейтрона при рассеянии, есть

$$I_1 = \int d^3\vec{p}_1 W [-f_0(\varepsilon)\delta(\varepsilon - \varepsilon' - \Delta) + f_0(\varepsilon')\delta(\varepsilon - \varepsilon' + \Delta)]. \quad (672)$$

Здесь в функции распределения взят только основной вклад f_0 . Разлагая выражение в квадратных скобках по малому параметру Δ , получаем

$$I_1 = \int d^3\vec{p}_1 W \Delta \left[2f_0(\varepsilon)\delta'(\varepsilon - \varepsilon') + \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \right]. \quad (673)$$

Первый член запишем как

$$\begin{aligned} 2f_0 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int d^3\vec{p}_1 W \Delta \delta(\varepsilon - \varepsilon') - 2f_0 \int d^3\vec{p}_1 W \delta(\varepsilon - \varepsilon') \frac{\partial \Delta}{\partial \varepsilon} = \\ = 2f_0 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\frac{2m\varepsilon v}{M} \frac{1}{\lambda} \right] - 2f_0 \frac{m}{M} \frac{v}{\lambda} = \frac{4f_0 m v}{M \lambda}, \end{aligned} \quad (674)$$

где использовано $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$ и

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon') \Delta = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \frac{2m\varepsilon}{M} (1 - \cos \theta), \quad \delta(\varepsilon - \varepsilon') \frac{\partial \Delta}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \frac{m}{M} (1 - \cos \theta). \quad (675)$$

Второй член в I_1 дает вклад

$$\frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \int d^3\vec{p}_1 W \Delta \delta(\varepsilon - \varepsilon') = \frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \frac{2m\varepsilon v}{M} \frac{1}{\lambda}. \quad (676)$$

Суммируя вклады, получаем

$$I_1 = \frac{2m}{M\lambda} \left(2f_0 v + v\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) = \frac{2\sqrt{2m}}{M\lambda} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (f_0 \varepsilon^2). \quad (677)$$

Более общий способ приведения интеграла столкновений к дивергентному виду приведен в приложении.

Для стационарного распределения, с учетом $\lambda = Const$, $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$, получаем

$$-\frac{\lambda}{3} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \frac{\partial^2 f_0}{\partial r^2} = \frac{2\sqrt{2m}}{M\lambda} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (f_0 \varepsilon^2). \quad (678)$$

После умножения этого уравнения на $\varepsilon^{3/2}$, имеем

$$-\frac{\lambda^2}{6} \frac{M}{m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (\varepsilon^2 f) = \varepsilon \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\varepsilon^2 f). \quad (679)$$

Вводя обозначения

$$q \equiv \varepsilon^2 f, \quad \tau \equiv \frac{\lambda^2}{6} \frac{M}{m} \ln \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}, \quad (680)$$

где ε_0 – начальная энергия нейтрона, так что значение $\varepsilon = \varepsilon_0$ соответствует $\tau = 0$, получаем окончательно уравнение типа теплопроводности:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 q}{\partial r^2}. \quad (681)$$

Начальному условию при $\tau = 0$ (т. е. $\varepsilon = \varepsilon_0$) $f(\varepsilon_0, r) \sim \delta(r)$ – точечный источник моноэнергетических нейтронов в начале координат – соответствует решение

$$q = A \exp \left(-\frac{r^2}{4\tau} \right). \quad (682)$$

Возвращаясь к исходным обозначениям, имеем

$$f(\varepsilon, r) = \frac{A}{\varepsilon^2} \exp \left[-\frac{3r^2}{2\lambda^2(M/m) \ln(\varepsilon_0/\varepsilon)} \right]. \quad (683)$$

Из этого выражения следует, что вероятность найти нейтрон с энергией ε заметно отлична от нуля на расстояниях, не превышающих

$$r_\varepsilon \sim \lambda \sqrt{\frac{M}{m} \ln(\varepsilon_0/\varepsilon)}. \quad (684)$$

Вблизи начала координат плотность потока нейтронов в единичном энергетическом интервале $\Phi(\varepsilon)$, равная произведению скорости на плотность числа нейтронов, есть

$$\Phi(\varepsilon) = f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)v \sim \frac{1}{\varepsilon^2}\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\varepsilon} \sim \frac{1}{\varepsilon}, \quad (685)$$

что выражает хорошо известный “закон” Ферми.

Естественно, что гауссово распределение устанавливается на расстоянии от источника $r > \lambda$. Однако оно нарушается и на достаточно больших расстояниях, так как там доминируют нейтроны, пролетевшие расстояние r без столкновений, поскольку вероятность этого пропорциональна $\exp(-r/\lambda)$ и спадает гораздо медленнее гауссового распределения. Приравнивая показатели экспонент для этих двух распределений, получаем оценку максимального расстояния от источника, где еще применимо диффузионное приближение

$$r_{max} \sim \lambda \frac{M}{m} \ln(\varepsilon_0/\varepsilon). \quad (686)$$

Отметим, что $r_{max} \gg r_\varepsilon$ для $M \gg m$, $\varepsilon_0 \gg \varepsilon$.

Приложение

Полезно рассмотреть в общем виде вывод интеграла столкновений в “Фоккер-Планковской” форме. Обозначим функцию распределения по переменной x (которую пока не конкретизируем) через $f(x, t)$, нормированную условием

$$\int f(x, t) dx = 1. \quad (687)$$

Функции распределения в два момента времени связаны соотношением

$$f(x, t + \tau) = \int f(z, t) w(x, t + \tau; z, t) dz, \quad (688)$$

где $w(x, t + \tau; z, t)$ – вероятность изменения переменной от значения z до значения x за время τ . Если вероятность перехода w быстро убывает с ростом $|z - x|$, подынтегральное выражение можно

разложить и для малых значений τ получается уравнение

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} \approx -\frac{\partial}{\partial x} \left(f(x, t) \int (z-x) w dz \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(f(x, t) \int \frac{(z-x)^2}{2} w dz \right). \quad (689)$$

Отметим, что в правой части этого уравнения оба члена имеют одинаковый порядок, поскольку величина $(z-x)$ в общем случае знакопеременная, а в подынтегральном выражении второго члена стоит положительная величина. Окончательно имеем уравнение типа Фоккера – Планка:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x, t) A(x)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [f(x, t) B(x)], \quad (690)$$

где

$$A(x) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\int (z-x) w dz}{\tau}, \quad B(x) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\int (z-x)^2 w dz}{2\tau}. \quad (691)$$

В нашем случае мы используем нормировку

$$\int f_0(|\vec{p}|) d^3 \vec{p} = \int f_0(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 1, \quad (692)$$

где $\rho(\varepsilon)$ – плотность состояний, и поэтому уравнение Фоккера – Планка в дивергентном виде, выражающем закон сохранения числа частиц, записывается для функции $f_0(\varepsilon) \rho(\varepsilon)$ и имеет вид

$$\frac{\partial f(\varepsilon, t) \rho(\varepsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \varepsilon} [f(\varepsilon, t) \rho(\varepsilon) A(\varepsilon)] + \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} [f(\varepsilon, t) \rho(\varepsilon) B(\varepsilon)] = -\frac{\partial j_\varepsilon}{\partial \varepsilon}, \quad (693)$$

где плотность потока частиц в энергетическом пространстве j_ε есть

$$j_\varepsilon = f(\varepsilon, t) \rho(\varepsilon) A(\varepsilon) - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [f(\varepsilon, t) \rho(\varepsilon) B(\varepsilon)]. \quad (694)$$

Условие обращения j_ε в ноль в тепловом равновесии, когда $f \sim e^{-\varepsilon/T}$, дает связь коэффициентов A и B :

$$\rho(\varepsilon) A(\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [\rho(\varepsilon) B(\varepsilon)] - \frac{\rho(\varepsilon) B(\varepsilon)}{T}. \quad (695)$$

Используя эту связь, уравнение Фоккера – Планка окончательно записывается в виде

$$\frac{\partial f(\varepsilon, t) \rho(\varepsilon)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[\rho(\varepsilon) B(\varepsilon) \left(\frac{f(\varepsilon)}{T} + \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \right]. \quad (696)$$

Коэффициент диффузии в энергетическом пространстве при рассеянии нейтрона на тяжелых ядрах, имеющих максвелловское распределение по скоростям с температурой T , равен

$$B(\varepsilon) = \frac{1}{2} \langle \int (\varepsilon - \varepsilon')^2 N_0 v d\sigma(\varepsilon \rightarrow \varepsilon') \rangle, \quad (697)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по максвелловскому распределению по скоростям ядер, на которых упруго рассеиваются нейтроны (N_0 – число ядер в единице объема); $d\sigma(\varepsilon \rightarrow \varepsilon')$ – дифференциальное сечение рассеяния для изменения энергии нейтрона от ε до ε' . Для вычисления величины $B(\varepsilon)$ рассмотрим столкновение нейтрона массой m с тяжелым ядром массой $M \gg m$. Из закона сохранения импульса

$$m\vec{v} + M\vec{V} = m\vec{v}' + M\vec{V}' \quad (698)$$

получим

$$V'^2 = V^2 + \frac{2m}{M} \vec{V} \cdot (\vec{v} - \vec{v}') + \frac{m^2}{M^2} (\vec{v} - \vec{v}')^2. \quad (699)$$

Пренебрегая последним членом при подстановке в закон сохранения энергии

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} = \frac{mv'^2}{2} + \frac{MV'^2}{2}, \quad (700)$$

получим

$$v^2 - v'^2 = \frac{M}{m} (V'^2 - V^2) \approx 2\vec{V} \cdot (\vec{v} - \vec{v}'). \quad (701)$$

Откуда

$$(\varepsilon - \varepsilon')^2 \approx m^2 [\vec{V} \cdot (\vec{v} - \vec{v}')]^2. \quad (702)$$

Усредним это выражение сначала по максвелловской функции распределения f_0 по скоростям ядер

$$\int (\varepsilon - \varepsilon')^2 f_0 d\vec{V} = m^2 \left(\int V_i V_j f_0 d\vec{V} \right) (\vec{v} - \vec{v}')_i (\vec{v} - \vec{v}')_j = \frac{m^2 T}{M} (\vec{v} - \vec{v}')^2, \quad (703)$$

где $\int V_i V_j f_0 d\vec{V} = \delta_{ij} (T/M)$. Тогда, считая рассеяние нейтронов на тяжелых ядрах изотропным ($\overline{\cos \theta} \sim m/M \ll 1$) и упругим, получим

$$B(\varepsilon) = \frac{1}{2} \left(\int (\vec{v} - \vec{v}')^2, N_0 v d\sigma(\varepsilon \rightarrow \varepsilon') \right) \frac{m^2 T}{M} \approx \frac{m^2 T}{M} v^3 \sigma N_0 = \frac{m^2 T v^3}{\lambda M}, \quad (704)$$

где $\lambda = 1/(N_0 \sigma)$ – длина свободного пробега нейтрона, не зависящая от его энергии ε . Теперь, с учетом пространственной диффузии нейтронов, уравнение Фоккера – Планка при рассеянии нерелятивистских нейтронов ($\rho(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$) на неподвижных ядрах ($T \rightarrow 0$) принимает вид

$$\frac{\partial f(\varepsilon, r, t)}{\partial t} = \frac{\lambda v}{3} \Delta f(\varepsilon, r, t) + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\sqrt{\varepsilon} m^2 v^3 f(\varepsilon, r, t)}{\lambda M} \right), \quad (705)$$

эквивалентный использованному выше.

7. Уравнение Смолуховского для полярных жидкостей

Задача

Найти диэлектрическую проницаемость полярной жидкости и декремент затухания электромагнитных волн.

Решение

Потенциальная энергия U молекулы жидкости с дипольным моментом p в электрическом поле E

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta, \quad (706)$$

поэтому уравнение Смолуховского для функции распределения $f(\theta)$ диполей по ориентациям имеет вид

$$\frac{\partial f(\theta, t)}{\partial t} = D \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{f}{T} \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) \right], \quad (707)$$

где D – коэффициент диффузии по углам ориентации полярной молекулы. Для слабого поля ($E p \ll T$) функция распределения мало отличается от равновесного значения $f_0 = 1/4\pi$, поэтому ищем решение в виде $f = f_0 + f_1 \cos \theta$, где $f_1/f_0 \sim U/T$. Для периодически меняющегося электрического поля $E \sim e^{-i\omega t}$ из уравнения Смолуховского для $f_1 = a e^{-i\omega t}$ находим

$$(-i\omega)a \cos \theta = \frac{D}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[-a \sin^2 \theta + \frac{pE}{4\pi T} \sin^2 \theta \right]. \quad (708)$$

Следовательно,

$$f_1 = \frac{DpE}{2\pi T(2D - i\omega)} e^{-i\omega t}. \quad (709)$$

Дипольный момент единицы объема P равен

$$P = n\bar{p} = n \int_{-1}^{+1} p \cos \theta f_1 \cos \theta \frac{d \cos \theta}{2} = \frac{nDp^2 E e^{-i\omega t}}{6\pi T(2D - i\omega)}, \quad (710)$$

где n – число молекул в единице объема. Диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi P}{E} = 1 + \frac{2nDp^2}{3T(2D - i\omega)}. \quad (711)$$

Для электромагнитной волны волновой вектор k связан с частотой ω соотношением $k = \sqrt{\varepsilon} \omega / c$. Тогда мнимая часть волнового вектора равна

$$Im k = \frac{nDp^2 \omega^2}{3cT(4D^2 + \omega^2)}. \quad (712)$$

Характерная длина затухания l_d электромагнитной волны в полярной жидкости равна

$$l_d \sim \frac{1}{\text{Im}k} = \frac{3cT(4D^2 + \omega^2)}{nDp^2\omega^2}. \quad (713)$$

Для $\omega \gg D$

$$l_d \sim \frac{3cT}{nDp^2}. \quad (714)$$

8. Эволюция шарового скопления звезд

Задача

Шаровое скопление состоит из N гравитационно связанных звезд массы m , имеющих среднеквадратичную скорость v^2 . В результате взаимодействия звезд некоторые из них приобретают скорости, превышающие скорость вылета из скопления, и улетают (испаряются) из системы.

Используя теорему вириала, оценить скорость испарения звезд и эволюцию параметров скопления – характерного размера скопления $\bar{R}(t)$, числа звезд в скоплении $N(t)$, среднеквадратичной скорости $v^2(t)$.

Решение

Основной вклад в изменение импульса звезд дают столкновения с большими прицельными параметрами, поэтому эти изменения невелики и эволюция функции распределения звезд по импульсам описывается уравнением Фоккера – Планка. Однако это уравнение не имеет простого аналитического решения и мы рассмотрим упрощенную качественную кинетику эволюции шарового скопления звезд.

В гравитационно связанных звездных системах состояние полного статистического равновесия не достигается, что проявляется в испарении звезд из системы. Скорость испарения можно оценить как

$$\frac{dN}{dt} = -\alpha \frac{N}{\tau}, \quad (715)$$

где α – доля звезд, имеющих скорости больше параболической, τ – время релаксации.

Величина α существенно зависит от детального распределения плотности числа звезд в скоплении. Приведем грубую оценку α . По теореме вириала для гравитационно связанной системы $\bar{U} = -2\bar{T}$, где $\bar{U} = GN^2m^2/\bar{R}$ – средняя потенциальная энергия, $\bar{T} = Nmv^2/2$ – средняя кинетическая энергия. Откуда $v^2 = GNm/\bar{R}$. Обозначим среднюю кинетическую энергию на одну звезду, необходимую для ее удаления из скопления $mv_p^2/2$. Эта величина должна быть равна изменению потенциальной энергии скопления после удаления одной звезды:

$$\delta \left(\frac{GN^2m^2}{\bar{R}} \right) = -\frac{2\bar{U}}{N}, \quad (716)$$

поскольку энергия улетающей звезды на бесконечности близка к нулю. Таким образом,

$$\frac{mv_p^2}{2} = -\frac{2\bar{U}}{N} = \frac{4\bar{T}}{N} = \frac{4mv^2}{2} \quad (717)$$

и параболическая скорость $v_p = 2v$. Тогда, предполагая, что распределение звезд по скоростям является максвелловским, получим

$$\alpha = \frac{\int_{v_p}^{\infty} \exp(-\gamma u^2) u^2 du}{\int_0^{\infty} \exp(-\gamma u^2) u^2 du} \approx 0,007, \quad (718)$$

где $\gamma = 3/2v^2$. Поскольку доля испаряющихся звезд мала, можно ожидать, что использование равновесного максвелловского распределения по скоростям звезд не приводит к заметным погрешностям.

Оценим теперь время релаксации τ . Рассмотрим столкновение двух звезд (1) и (2) в системе покоя звезды (2).

Если найти изменение кинетической энергии звезды в единицу времени $d\Delta\varepsilon_1/dt$, то время релаксации τ можно оценить как $\tau = \varepsilon_1/(d\Delta\varepsilon_1/dt)$. При одном столкновении

$$\Delta\varepsilon_1 = \frac{\Delta p_2^2}{2m} = \frac{(F\Delta t)^2}{2m} \sim \frac{G^2 m^3}{r^2 v^2}, \quad (719)$$

где $F = Gm^2/r^2$. Суммируя по числу столкновений за единицу времени и по всем прицельным параметрам, получим

$$\frac{d\Delta\varepsilon_1}{dt} \sim vn \int \frac{G^2m^3}{r^2v^2} 2\pi r dr \sim \frac{nG^2m^3}{v} 2\pi \ln \frac{r_{max}}{r_{min}}, \quad (720)$$

где $n = N/\bar{R}^3$ – плотность числа звезд в скоплении, $r_{max} \sim \bar{R}$ – максимальный прицельный параметр. Минимальный прицельный параметр оцениваем из условия, что при $r = r_{min}$ изменение импульса порядка самого значения импульса звезды $F\Delta t \sim mv$. Откуда $r_{min} \sim Gm/v^2$. Окончательно

$$\tau \sim \frac{v^3 \bar{R}^3}{NG^2m^2 \ln N} \approx \frac{N\bar{R}}{v \ln N}. \quad (721)$$

Сравним время релаксации τ с характерным динамическим временем пролета звезды по всему скоплению $t_d \sim \bar{R}/v$:

$$\frac{\tau}{t_d} = \frac{N}{\ln N} \gg 1. \quad (722)$$

Эта оценка показывает, что звезда много раз проходит по всему скоплению, прежде чем покинуть его, что гарантирует применимость теоремы вириала.

Найдем изменение параметров скопления за время $t \geq \tau$, вызванного испарением звезд. Из теоремы вириала следует, что полная энергия E есть

$$E = \bar{T} + \bar{U} = \frac{1}{2}\bar{U} = -\frac{GN^2m^2}{2\bar{R}}. \quad (723)$$

Откуда изменение энергии со временем \dot{E} равно

$$\dot{E} = -\frac{GN\dot{N}m^2}{\bar{R}} + \frac{GN^2m^2\dot{\bar{R}}}{2\bar{R}^2}. \quad (724)$$

Следовательно,

$$\frac{\dot{E}}{E} = \frac{2\dot{N}}{N} - \frac{\dot{\bar{R}}}{\bar{R}}. \quad (725)$$

При испарении звезды улетают из скопления с энергией, близкой к нулевой, поэтому $\dot{E} = 0$ и из

$$\frac{2\dot{N}}{N} = \frac{\dot{\bar{R}}}{\bar{R}} \quad (726)$$

следует

$$\frac{N^2(t)}{N_0^2} = \frac{\bar{R}(t)}{\bar{R}_0}, \quad v^2(t) = \frac{GNm}{\bar{R}} = v^2(0) \frac{N_0}{N(t)}. \quad (727)$$

Тогда из (721) для времени релаксации имеем

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{N(t)}{N_0} \right)^{7/2} \frac{1}{\ln(N(t)/N_0)}. \quad (728)$$

Интегрируя уравнение для скорости испарения звезд (715), пренебрегая слабой логарифмической зависимостью, получаем закон уменьшения числа звезд и характерного размера скопления:

$$N(t) = N_0 \left(1 - \frac{7\alpha}{2\tau_0} t \right)^{2/7}, \quad \bar{R}(t) = \bar{R}_0 \left(1 - \frac{7\alpha}{2\tau_0} t \right)^{4/7}, \quad (729)$$

тогда как плотность числа звезд и их среднеквадратичная скорость растут как

$$n(t) = \frac{n_0}{\left(1 - \frac{7\alpha}{2\tau_0} t \right)^{10/7}}, \quad v^2(t) = \frac{v^2}{\left(1 - \frac{7\alpha}{2\tau_0} t \right)^{2/7}}. \quad (730)$$

Из-за роста плотности числа звезд следует принять во внимание возможность непосредственного столкновения звезд. Число звезд, столкнувшихся за единицу времени, определяется как

$$\dot{N}_{col} = \frac{N}{t_{col}} = Nvn\sigma = \frac{N^2 v \pi r_*^2}{\bar{R}^3}, \quad (731)$$

где r_* – удвоенный радиус звезды (гравитационной фокусировкой пренебрегаем). Время между столкновениями звезд изменяется с изменением размера скопления как

$$t_{col}(t) = \frac{1}{nv\sigma} = t_{col}(0) \left(\frac{\bar{R}(t)}{\bar{R}(0)} \right)^{11/7}, \quad (732)$$

тогда как время релаксации из (728) равно

$$\tau(t) \approx \tau_0 \left(\frac{\bar{R}(t)}{\bar{R}_0} \right)^{7/4}. \quad (733)$$

Отсюда следует, что на более поздней стадии эволюция звездного скопления будет определяться непосредственным столкновением звезд. Приравнявая время релаксации τ ко времени между столкновениями t_{col} , найдем размер скопления R_{col} , для которого начинают доминировать столкновения

$$\frac{N\bar{R}}{v \ln N} = \frac{1}{nv\sigma}, \quad (734)$$

откуда

$$\frac{N^2}{R_{col}^2 \ln N} = \frac{1}{\pi r_*^2}, \quad (735)$$

следовательно,

$$R_{col} = r_* \frac{N(t)}{\ln^{1/2} N(t)}. \quad (736)$$

Этот размер довольно мал.

9. Теория чайника

В качестве конкретного примера кинетики фазовых переходов 1-го рода рассмотрим кипение чистой жидкости.

Для процесса кипения в поле тяжести важную роль играет всплывание пузырьков из-за градиента давления в жидкости. Всплывающие пузырьки переносят энергию, поэтому вместе с двумерным кинетическим уравнением, описывающим изменение функции распределения по размерам пузырьков и их высоте, следует использовать уравнение, описывающее перенос энергии.

Задача

Найти изменение температуры перегретой жидкости в невесомости.

Решение

Рассмотрим эволюцию функции распределения $f(r, t)$ по размерам пузырьков r без силы тяжести:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{dr}{dt} f(r, t) \right] = 0. \quad (737)$$

При слабом перегреве жидкости критический размер r_c зародышей новой фазы – пузырьков – является большим по сравнению с размерами молекул и в кинетическом уравнении можно пренебречь диффузией по размерам пузырьков, радиус которых не очень близок к критическому.

Скорость роста размера пузырька dr/dt определяется из микроскопического описания потока частиц внутри пузыря. Результирующая плотность потока частиц j в пузырек определяется как разность плотности потока частиц с поверхности жидкости j_1 и из газовой фазы j_2 :

$$j_1 = \frac{\beta}{4} \bar{v} n_0, \quad (738)$$

где β – коэффициент конденсации, $\bar{v} = \sqrt{8T/\pi m}$ – средняя тепловая скорость молекул пара массой m , n_0 – плотность насыщенного пара при данной температуре T . Плотность потока частиц из газовой фазы

$$j_2 = \frac{\beta}{4} \bar{v} n, \quad (739)$$

n – плотность молекул пара в пузырьке. Таким образом,

$$j = \frac{\beta}{4} \bar{v} (n_0 - n). \quad (740)$$

Полный поток частиц I выразим через давление пара:

$$I = 4\pi r^2 j = \frac{\pi r^2 \beta \bar{v}}{T} (P_0 - P_r) = \frac{\pi r^2 \beta \bar{v}}{T} \left(\delta P - \frac{2\sigma}{r} \right), \quad (741)$$

где мы использовали выражение для давления пара в пузырьке $P_r = P_0 - \delta P + 2\sigma/r$, P_0 – равновесное давление насыщенного

пара, σ – коэффициент поверхностного натяжения, δP – отклонение от равновесного давления, определяемое степенью перегрева жидкости.

С другой стороны, полный поток частиц определяется выражением

$$I = \frac{d}{dt}N = \frac{d}{dt} \frac{4\pi r^3 n}{3} = \frac{d}{dt} \frac{4\pi r^3 P_0}{3T}. \quad (742)$$

Приравнивая эти два выражения для I , получаем скорость роста радиуса пузырька

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\beta \bar{v}}{4} \left(\frac{\delta P}{P_0} - \frac{2\sigma}{P_0 r} \right) \equiv A \left(\Delta - \frac{R_0}{r} \right). \quad (743)$$

Здесь введены обозначения $A = \beta \bar{v}/4$, $\Delta = \delta P/P_0$ – степень отклонения от равновесия, $R_0 = 2\sigma/P_0$.

Связь величины Δ с перегревом δT находится из уравнения Клайперона – Клаузиуса:

$$\frac{\delta P}{\delta T} = \frac{\delta S}{\delta V} = \frac{\lambda P}{NT^2} \rightarrow \Delta = \frac{\delta P}{P} = \frac{q\delta T}{T^2}, \quad (744)$$

где $q = \lambda/N$ – скрытая теплота перехода, отнесенная к одной частице.

Изменение потенциала Гиббса $\Delta\Phi$ при переходе n частиц в новую фазу равно

$$\delta\Phi = -|\Delta\mu|n + 4\pi r^2\sigma, \quad (745)$$

где

$$|\Delta\mu|n = v_g \delta P \frac{4\pi r^3}{3v_g}, \quad (746)$$

где v_g – объем, приходящийся на одну молекулу в газовой фазе. Значение критического размера пузырька находится из условия экстремума потенциала Гиббса:

$$\frac{\partial}{\partial r} \delta\Phi = -\delta P 4\pi r_c^2 + 8\pi\sigma r_c = 0, \text{ откуда } r_c = \frac{2\sigma}{\delta P}. \quad (747)$$

Таким образом,

$$\delta\Phi = 4\pi\sigma \left(r^2 - \frac{2r^3}{3r_c} \right) = \frac{4\pi r_c^3}{3} \left(1 - 3(r - r_c)^2 - \frac{2(r - r_c)^3}{r_c} \right) \equiv \varepsilon \quad (748)$$

есть энергия пузырька – минимальная работа, которую нужно совершить для образования пузырька радиуса r .

Пусть в начальный момент мы перегрели жидкость на δT и пузырьки имеют распределение по размерам, описываемое некой заданной функцией. Найдём теперь, как будет меняться температура жидкости, если ее теплоизолировать в отсутствие поля тяжести.

Полная энергия E определяется выражением

$$E = CT + \int dr \varepsilon f(r, t), \quad (749)$$

где первый член – энергия жидкости с теплоемкостью C , которую считаем постоянной для небольшой степени перегрева; второй член – энергия пузырьков. Из условия теплоизолированности получаем уравнение

$$\begin{aligned} 0 &= C \frac{dT}{dt} + \int dr \varepsilon \frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = C \frac{dT}{dt} - \int dr \varepsilon \frac{\partial}{\partial r} \left(f \frac{dr}{dt} \right) = \\ &= C \frac{dT}{dt} + \int dr f \frac{dr}{dt} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r}, \end{aligned} \quad (750)$$

где мы использовали кинетическое уравнение и один раз проинтегрировали по частям с учетом, что $\varepsilon f dr/dt|_0^\infty = 0$. Используя выражения для энергии и скорости роста пузырьков, получим

$$\frac{dr}{dt} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} = A\Delta \left(1 - \frac{r_c}{r} \right) 8\pi\sigma \left(r - \frac{r^2}{r_c} \right) = -\frac{8\pi\sigma A\Delta}{r_c} (r - r_c)^2. \quad (751)$$

Подставляя это выражение в предыдущее уравнение, находим скорость изменения температуры жидкости:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{C} \int dr f \frac{8\pi\sigma A\Delta}{r_c} (r - r_c)^2 > 0. \quad (752)$$

Это означает, что появившиеся в перегретой жидкости пузырьки как при схлопывании (для пузырьков с $r < r_c$), так и при росте (для $r > r_c$) выделяют энергию и разогревают окружающую жидкость. Здесь наблюдается качественное отличие от эволюции зародышей (капелек жидкости) при конденсации, в процессе которой зародыши с $r > r_c$ уменьшают степень отклонения от равновесия (концентрацию пересыщенного пара), а с $r < r_c$ — увеличивают.

Получим теперь критерий, определяющий условие пренебрежимости диффузией по размерам пузырьков в кинетическом уравнении.

С учетом диффузии поток j_r в пространстве размеров пузырьков определяется выражением

$$j_r = f \frac{dr}{dt} + D_r \frac{\partial f}{\partial r}. \quad (753)$$

Коэффициент диффузии D_r по размерам пузырьков находится из условия, что для равновесной функции распределения f_0 поток $j_r = 0$. Поскольку

$$f_0 \sim \exp\left(-\frac{\delta\Phi}{T}\right) \sim \exp\left(\frac{4\pi\sigma}{T}(r - r_c)^2\right), \quad (754)$$

то мы имеем

$$D_r = \frac{dr/dt}{\partial \ln f_0 / \partial r} = \frac{T dr/dt}{8\pi\sigma(r - r_c)}. \quad (755)$$

Теперь условие пренебрежимости диффузионным членом в потоке можно записать в виде

$$\left|f \frac{dr}{dt}\right| \gg D_r \frac{\partial f}{\partial r}, \quad \text{откуда } |r - r_c| \gg \frac{T}{8\pi\sigma} \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial r}. \quad (756)$$

Оценивая $\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial r}$ как $1/r_c$, так как именно вблизи r_c существенна диффузия, получаем критерий возможности ею пренебречь:

$$\left|\frac{r - r_c}{r_c}\right| \gg \frac{T}{8\pi\sigma r_c^2}. \quad (757)$$

Для воды при $r_c = 10^{-5}$ см получаем $|(r - r_c)/r_c| \gg 10^{-7}$; даже для $r_c = 10^{-7}$ см получаем $|(r - r_c)/r_c| \gg 10^{-3}$.

Таким образом, только для очень малой окрестности r_c важен учет диффузионного члена в кинетическом уравнении.

Задача

Найти стационарную функцию распределения пузырьков в перегретой жидкости, находящейся в поле тяжести. Жидкость подогревается снизу, степень перегрева считать постоянной.

Решение

Рассмотрим теперь более реальную ситуацию, когда жидкость находится в поле тяжести, тепло подается ко дну сосуда и уходит через верхнюю границу поверхности жидкости. Пузырьки рождаются на дне с достаточно произвольным распределением по размерам (определяемым шероховатостью дна, адсорбированным на дне газом и т. д.) и всплывают вверх со скоростью dz/dt , определяемой равенством сил Стокса $F_C \sim r dz/dt$ и Архимеда $F_A \sim r^3$, т. е.

$$\frac{dz}{dt} = \alpha r^2, \quad (758)$$

где α – константа. Теперь эволюция функции распределения по размерам и высоте пузырьков описывается кинетическим уравнением (диффузией пренебрегаем)

$$\frac{\partial f(z, r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{dz}{dt} f(z, r, t) \right] + \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{dr}{dt} f(r, t) \right] = 0, \quad (759)$$

а постоянство потока тепла Q записывается в виде (пренебрегая теплопроводностью жидкости и уходом тепла через боковые стенки)

$$Q = \int dr f(r) \varepsilon(r) \frac{dz}{dt} = Const. \quad (760)$$

Для стационарного кипения, предполагая, что степень перегрева жидкости (и, следовательно, величины Δ и r_c) не зависит от высоты, получаем из (743) и (758), что $dr/dt = A\Delta(1 - r_c/r)$ и

$dz/dt = \alpha r^2$ не зависят от z . Обозначим

$$u(r) = \frac{dr/dt}{dz/dt} = \frac{A\Delta}{\alpha r^2} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right). \quad (761)$$

Тогда стационарным решением (759) является

$$f(z, r) = \frac{1}{A\Delta(1 - r_c/r)} F \left(z - \int_0^r \frac{dr'}{u(r')} \right). \quad (762)$$

Здесь функция F определяется начальной функцией распределения по размерам пузырьков при $z = 0$, т. е. на дне

$$F \left(- \int_0^r \frac{dr'}{u(r')} \right) = A\Delta(1 - r_c/r) f(0, r). \quad (763)$$

Это начальное значение для фиксированного начального размера пузырька r_0 переносится вдоль характеристик:

$$z - \int_0^r \frac{dr'}{u(r')} = Const = - \int_0^{r_0} \frac{dr'}{u(r')}. \quad (764)$$

Для $r_0 < r_c$, используя выражение для $u(r)$, получаем

$$z = \int_r^{r_0} \frac{\alpha r'^3 dr'}{A\Delta(r_c - r')} = \frac{\alpha r_c^3}{A\Delta} \int_{r/r_c}^{r_0/r_c} \frac{x^3 dx}{1 - x}. \quad (765)$$

Отсюда следует, что с ростом высоты z радиус пузырька r должен уменьшаться и он схлопывается на типичной высоте

$$z \sim \frac{\alpha r_c^3}{A\Delta}. \quad (766)$$

Для $r_0 > r_c$ получаем

$$z = \frac{\alpha r_c^3}{A\Delta} \int_{r_0/r_c}^{r/r_c} \frac{x^3 dx}{x - 1} \approx \frac{\alpha r_c^3}{A\Delta} \left(\frac{r}{r_c} \right)^3, \quad (767)$$

т. е. для $r \gg r_c$ асимптотически радиус пузырька растет с высотой как

$$r \sim z^{1/3}. \quad (768)$$

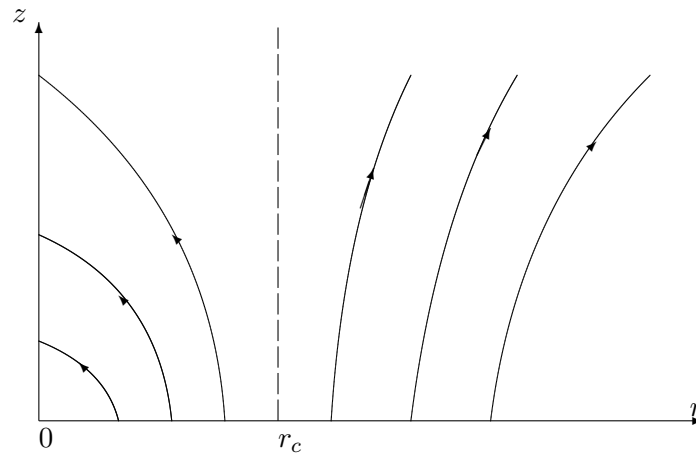


Рис. 14. Качественная картина эволюции пузырьков при всплывании. Пузырьки, радиус r которых меньше критического (r_c), схлопываются на конечной высоте. Пузырьки, радиус r которых больше критического, растут

Качественно картина кипения в рассматриваемом приближении такова: при небольшой степени перегрева критический размер пузырьков большой и образовавшиеся на дне пузырьки в основном схлопываются при всплывании (рис. 14). По мере роста перегрева значение критического радиуса падает и уже заметное число пузырьков при всплывании увеличивают свои размеры. Наконец, при сильной степени перегрева подавляющее число пузырьков растет и происходит бурное кипение жидкости.

В общем случае степень перегрева Δ и, следовательно, критический радиус пузырьков r_c меняются с высотой z . Получающаяся в результате система уравнений при произвольном значении параметров требует численного анализа, однако можно качественно рассмотреть асимптотический режим кипения, в котором основной поток тепла переносится пузырьками. Для стационарной функции распределения $f(r, z)$ ищем автомодельное (скейлинго-

вое) решение в виде

$$f(r, z) = r_c^\gamma(z) F[r/r_c(z)], \quad (769)$$

предполагая, что зависимость от высоты z заключена в критическом размере пузырьков $r_c(z)$. Теперь условие $Q = \text{Const}$ позволяет определить показатель γ в скейлинговом решении.

10. Модель Глаубера

Задача

Найти среднее значение спина, взаимодействующего с термостатом.

Решение

Рассмотрим релаксацию параметра порядка в рамках микроскопической модели Глаубера для изинговских спинов.

Для начала рассмотрим один спин S , который может принимать два значения $S = +1$ и $S = -1$, взаимодействующий с термостатом. Если обозначить через w вероятность переворота спина в единицу времени, то для вероятности $p(S, t)$ найти спин в состоянии S в момент времени t можно написать кинетическое уравнение

$$\frac{d}{dt}p(S, t) = -wp(S, t) + wp(-S, t). \quad (770)$$

Для среднего значения спина

$$\langle S(t) \rangle = \sum_{S=\pm 1} S \cdot p(S, t) = p(1, t) - p(-1, t) \quad (771)$$

получаем уравнение

$$\frac{d}{dt}\langle S(t) \rangle = -w \sum_{S=\pm 1} S \cdot p(S, t) + w \sum_{S=\pm 1} S \cdot p(-S, t) = -2w\langle S(t) \rangle. \quad (772)$$

Таким образом,

$$\langle S(t) \rangle = \langle S(0) \rangle e^{-2wt}, \quad (773)$$

т. е. время релаксации $\tau = 1/2w$.

Задача

Рассмотрим теперь систему из N изинговских спинов с гамильтонианом $H = -\sum_{n,l} J_{nl} S_n S_l$, взаимодействующих с термостатом. Найти $\langle S(t) \rangle$ в приближении среднего поля.

Решение

Кинетическое уравнение для вероятности $p(S_1, \dots, S_N)$ иметь конфигурацию (S_1, \dots, S_N) записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p(S_1, \dots, S_N, t) = & - \sum_{l=1}^N w(S_l \rightarrow -S_l) p(S_1, \dots, S_l, \dots, S_N, t) + \\ & + \sum_{l=1}^N w(-S_l \rightarrow S_l) p(S_1, \dots, -S_l, \dots, S_N, t), \end{aligned} \quad (774)$$

где $w(S_l \rightarrow -S_l)$ – вероятность переворота l -го спина в единицу времени из состояния S_l в состояние $-S_l$ за счет взаимодействия с термостатом. Можно найти соотношение между вероятностями переворота спинов, используя принцип детального равновесия:

$$w(S_l \rightarrow -S_l) p_0(S_1, \dots, S_l, \dots, S_N) = w(-S_l \rightarrow S_l) p_0(S_1, \dots, -S_l, \dots, S_N), \quad (775)$$

где $p_0(S_1, \dots, S_l, \dots, S_N)$ есть вероятность равновесной конфигурации с заданным значением спинов, которая пропорциональна

$$\exp(-\beta S_l h_l) \quad (776)$$

где $h_l = -\sum_m J_{lm} S_m$ – эффективное поле, действующее на l -й спин со стороны своего окружения, а β – обратная температура. Тогда получим

$$\frac{w(S_l \rightarrow -S_l)}{w(-S_l \rightarrow S_l)} = \frac{\exp(-\beta S_l h_l)}{\exp(+\beta S_l h_l)} = \frac{1 - S_l \tanh(\beta h_l)}{1 + S_l \tanh(\beta h_l)}. \quad (777)$$

При отсутствии взаимодействия между спинами эффективное поле $h_l = -\sum_m J_{lm} S_m = 0$, тогда каждый спин независим и мы возвращаемся к предыдущему результату:

$$w(S_l \rightarrow -S_l) = w(-S_l \rightarrow S_l) = \frac{1}{2\tau}. \quad (778)$$

Для ненулевого эффективного поля выберем вероятности перехода в простейшем виде:

$$w(S_l \rightarrow -S_l) = \frac{1}{2\tau} (1 - S_l \tanh(\beta h_l)), \quad (779)$$

чтобы из кинетического уравнения (774) для скорости изменения среднего значения спина $\langle S_l \rangle$ получить уравнение

$$\frac{d}{dt} \langle S_l(t) \rangle = -\frac{1}{\tau} \langle S_l(t) \rangle + \frac{1}{\tau} \langle \tanh(\beta h_l) \rangle, \quad (780)$$

которое в стационарном случае в приближении среднего поля воспроизводит известный результат. Действительно, в приближении среднего поля $h_l = J\langle S \rangle$, где $J = \sum_m J_{lm} S_m$. Тогда

$$\langle S_l \rangle = \langle S \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{S_l=\pm 1} S_l e^{-\beta H} = \tanh(\beta J \langle S \rangle), \quad (781)$$

где

$$Z = \sum_{S_l=\pm 1} e^{-\beta H}. \quad (782)$$

Разлагая $\tanh(\dots)$ вблизи критической температуры T_c (считаем, что взаимодействие между спинами таково, что приводит к ферромагнитному упорядочиванию), где $\langle S \rangle$ мало, получим

$$\langle S \rangle = \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}}, \quad T_c = J. \quad (783)$$

Релаксация неравновесного значения $\langle S \rangle$ вблизи критической точки определяется уравнением

$$\begin{aligned} \tau \frac{d}{dt} \langle S(t) \rangle &\approx -\langle S(t) \rangle + \beta J \langle S(t) \rangle - \frac{1}{3} (\beta J \langle S(t) \rangle)^3 \approx \\ &\approx -\langle S(t) \rangle \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) - \frac{1}{3} \langle S(t) \rangle^3. \end{aligned} \quad (784)$$

Линеаризуя это уравнение по малому отклонению $\langle S(t) \rangle$ от равновесного значения $\langle S \rangle_0$, найденному выше, получим для $T < T_c$

$$\tau \frac{d}{dt} (\langle S(t) \rangle - \langle S \rangle_0) \approx -\frac{2}{T_c} (T_c - T) (\langle S(t) \rangle - \langle S \rangle_0), \quad (785)$$

т. е. время релаксации τ_{rel} равно:

$$\tau_{rel} = \frac{\tau T_c}{2(T_c - T)}. \quad (786)$$

Для $T > T_c$, где $\langle S \rangle_0 = 0$,

$$\tau \frac{d}{dt} \langle S(t) \rangle \approx -\frac{1}{T_c} (T - T_c) \langle S(t) \rangle, \quad (787)$$

т. е. время релаксации τ_{rel} записывается как

$$\tau_{rel} = \frac{\tau T_c}{(T - T_c)}. \quad (788)$$

Видно, что времена релаксации при приближении к критической температуре стремятся к бесконечности (так называемое критическое замедление), что указывает на возможность существования макросостояний, отвечающих неполному равновесию при заданном неравновесном значении параметра порядка. При $T > T_c$ и $T < T_c$ релаксация $\langle S(t) \rangle$ имеет экспоненциальный характер. Однако при $T = T_c$ получаем

$$\tau \frac{d}{dt} \langle S(t) \rangle = -\frac{1}{3} \langle S(t) \rangle^3, \quad (789)$$

откуда

$$\langle S(t) \rangle = \frac{\langle S(0) \rangle}{(1 + \langle S(0) \rangle^2 t / 3\tau)^{1/2}}, \quad (790)$$

т. е. релаксация в критической точке носит степенной характер.

В случае, если начальное значение средней намагниченности пространственно неоднородно, удобно перейти к фурье-компонентам.

В линейном приближении выше критической точки уравнение релаксации для фурье-компонент принимает вид

$$\tau \frac{d}{dt} \langle S_k(t) \rangle = - \left(1 - \frac{J_k}{T} \right) \langle S_k(t) \rangle, \quad (791)$$

где

$$\langle S_k(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}_l} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} S_l(t), \quad J_k = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}_l, \vec{r}_m} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_l - \vec{r}_m)} J_{lm}. \quad (792)$$

Типичная зависимость J_k для малых значений волнового вектора k имеет вид $J_k \approx J_0(1 - k^2 R^2)$ (R – характерный радиус взаимодействия спинов). Время релаксации τ_k для $T > T_c$

$$\tau_k = \frac{\tau T_c}{(T - T_c) + T_c k^2 R^2} \quad (793)$$

велико для длинноволновых возмущений.

11. Распад метастабильной фазы

Задача

Для магнитной системы во внешнем магнитном поле h свободная энергия равна

$$F = \int d\mathbf{r} \left[\frac{a}{2} \phi^2 + \frac{c}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{u}{4} \phi^4 - h \phi \right], \quad (794)$$

где $a = 2\alpha(T - T_c)$ при $T < T_c$; $c, u - \text{Const.}$ В отсутствие поля для однородной намагниченности свободная энергия имеет два одинаковых минимума при $\phi = \pm \phi_0 = \pm \sqrt{-a/u}$. При включении слабого поля значения свободной энергии в минимумах становится разным и система должна в конце концов перейти в однородное состояние с наименьшей свободной энергией. Если в начальный момент система находилась чуть выше критической точки, а затем ее резко охладили в слабом внешнем магнитном поле, то

переход в термодинамически устойчивое состояние не происходит мгновенно. Сразу после охлаждения система разбивается на домены с разными значениями $\langle\phi\rangle = \pm\phi_0$, поскольку эти состояния являются локальными минимумами, и лишь за счет медленной эволюции система перейдет в состояние однородной намагниченности $\langle\phi\rangle = +\phi_0$.

Найти скорость роста границы домена с $\langle\phi\rangle = +\phi_0$ для одно-, двух- и трехмерной задачи, используя кинетическое уравнение

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta\phi}. \quad (795)$$

Решение

Перепишем кинетическое уравнение в виде

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -a\phi - u\phi^3 + c\Delta\phi + h, \quad (796)$$

измеряя время в единицах $1/\Gamma$.

Сначала рассмотрим одномерную задачу и найдем скорость движения доменной стенки v , предполагая ее толщину много меньшей характерного размера доменов. Ищем решение в виде $\phi = \phi(\xi)$, где $\xi \equiv x - vt$. Тогда получаем уравнение

$$-v\phi' = -a\phi - u\phi^3 + c\phi'' + h, \quad (797)$$

где $'$ означает дифференцирование по ξ . Умножая на ϕ' и интегрируя по ξ в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ (что эквивалентно интегрированию по x), получаем

$$-v \int_{-\infty}^{+\infty} (\phi')^2 dx = - \left(\frac{a}{2} \phi^2 + \frac{u}{4} \phi^4 - h\phi \right)_{-\infty}^{+\infty} + \left[\frac{c}{2} (\phi')^2 \right]_{-\infty}^{+\infty}. \quad (798)$$

Используя граничные условия $\phi \rightarrow \pm\phi_0$, $d\phi/dx \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \pm\infty$, находим

$$v = \frac{-2h\phi_0}{\int_{-\infty}^{+\infty} (\phi')^2 dx}. \quad (799)$$

Знаменатель можно вычислить в приближении нулевого поля. Решением уравнения

$$c \frac{d^2 \phi}{dx^2} = a\phi + u\phi^3 \quad (800)$$

с теми же граничными условиями является

$$\phi = \phi_0 \tanh \left(\sqrt{\frac{-a}{2c}} x \right). \quad (801)$$

Тогда получаем выражение для скорости движения доменной стенки

$$v = -h(2cu)^{1/2}a^{-1}. \quad (802)$$

Рассмотрим теперь двумерный случай. Обозначим через R локальный радиус кривизны доменной стенки. Найдем скорость движения доменной стенки в этой области, считая $R \gg \lambda \sim \sqrt{-c/a}$ характерной толщины стенки. Теперь уравнение

$$\partial_t \phi = c\Delta\phi + f(\phi), \quad (803)$$

где введено обозначение $f(\phi) \equiv h - a\phi - u\phi^3$, записывается как

$$\partial_t \phi = \frac{c}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + f(\phi). \quad (804)$$

Поскольку $\partial\phi/\partial r$ отлична от нуля только в области перехода шириной $\sim \lambda \ll R$, то уравнение принимает вид

$$\partial_t \phi \approx \frac{c}{R} \frac{\partial \phi}{\partial r} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + f(\phi), \quad (805)$$

решение которого ищем в виде

$$\phi = \phi(r - v(R)t). \quad (806)$$

Получаем уравнение

$$-\left(v(R) + \frac{c}{R}\right) \phi' = c\phi'' + f(\phi), \quad (807)$$

совпадающее с одномерным случаем. Тогда скорость роста доменной стенки с радиусом кривизны R равна

$$v(R) = -\frac{c}{R} + \frac{h(2cu)^{1/2}}{|a|}. \quad (808)$$

Видно, что для $R < R_c = (|a|c^{1/2})/(h(2u)^{1/2})$ скорость роста отрицательна, тогда как области с $R > R_c$ будут расти. Это приведет к тому, что домен, в котором $\phi = \phi_0$, будет сглаживать свои границы, принимая форму круга. В трехмерном случае скорость движения доменной стенки находится аналогично, и результат имеет вид

$$v = -c \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{h(2cu)^{1/2}}{|a|}, \quad (809)$$

где R_1, R_2 – главные радиусы кривизны.

12. Квантовые методы описания реакционной кинетики

При описании процессов, в которых число частиц не сохраняется (как, например, в ядерных или химических реакциях), удобно использовать развитый в квантовой теории метод вторичного квантования. При этом вовсе не обязательно, чтобы рассматриваемая система была квантовой. Предлагаемый метод позволяет учитывать корреляции и флуктуации реагирующих частиц, а также дает возможность использовать приближенные методы теории возмущений, развитые в квантовой теории. Познакомимся с формализмом на простом примере ядерной реакции.

Задача

Пусть в начальный момент времени было некоторое количество ядер N_0 . Найти количество радиоактивных ядер n в момент времени t , образованных в результате облучения нейтронами с плотностью потока Φ . Радиоактивные ядра образуются из исходных в результате реакции захвата нейтрона с сечением σ :



а затем распадаются с постоянной распада λ .

Решение

Кинетическое уравнение для вероятности $P(n, t)$ найти в момент времени t определенное число ядер n имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n, t) = g [P(n-1, t) - P(n, t)] + \lambda [(n+1)P(n+1, t) - nP(n, t)], \quad (811)$$

где $g = \Phi \sigma N_0$ – скорость образования радиоактивных ядер (активация) при облучении нейтронами (уменьшением числа исходных ядер пренебрегаем, что можно сделать при временах облучения $t \ll 1/(\Phi \sigma)$); λ – скорость распада радиоактивных ядер. Первый член есть произведение вероятности $P(n-1, t)$ найти $n-1$ число радиоактивных ядер на вероятность g захвата нейтрона нерадиоактивным ядром в единицу времени и описывает переход из состояния с $n-1$ к состоянию с n радиоактивными ядрами. Аналогично второй член описывает переход $n \rightarrow n+1$ за счет активации. Третий член есть произведение вероятности $P(n+1, t)$ найти $n+1$ радиоактивное ядро на вероятность λ распада радиоактивного ядра в единицу времени на число имеющихся радиоактивных ядер и описывает переход из состояния с $n+1$ к состоянию с n радиоактивными ядрами. Последний член описывает переход $n \rightarrow n-1$ в результате распада.

Поскольку число ядер в результате активации и распада меняется, удобно описывать этот процесс с помощью операторов рождения a^\dagger и уничтожения a . Состоянию системы, когда имеется n радиоактивных ядер, ставится в соответствие вектор состояния

$$|n\rangle = (a^\dagger)^n |0\rangle, \quad (812)$$

где вакуумное состояние $|0\rangle$ определяется условием $a|0\rangle = 0$ (и, следовательно, $\langle 0|a^\dagger = 0$). Операторы a^\dagger, a являются бозе-операторами, подчиняющимися коммутационным соотношениям $[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1$.

В общем случае, даже если в некоторый момент времени было определенное число радиоактивных ядер, в последующие моменты из-за вероятностного характера процессов активации и рас-

пада можно указать лишь вероятность найти то или иное число ядер. Такую ситуацию удобно характеризовать вектором состояния $|\Psi(t)\rangle$, который определяется соотношением

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P(n, t) (a^\dagger)^n |0\rangle. \quad (813)$$

Уравнение, описывающее изменение этого вектора со временем, очень похоже на уравнение Шредингера, которое в нашем примере имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} P(n, t) (a^\dagger)^n |0\rangle = \\ &= g \left[a^\dagger \sum_n P(n-1, t) (a^\dagger)^{n-1} |0\rangle - \sum_n P(n, t) (a^\dagger)^n |0\rangle \right] + \\ &+ \lambda \left[a \sum_n P(n+1, t) (a^\dagger)^{n+1} |0\rangle - a^\dagger a \sum_n P(n, t) (a^\dagger)^n |0\rangle \right] = \\ &= [g(a^\dagger - 1) + \lambda(a - a^\dagger a)] |\Psi(t)\rangle, \end{aligned} \quad (814)$$

т. е.

$$\hat{H} = g(a^\dagger - 1) + \lambda(a - a^\dagger a) \quad (815)$$

и были использованы соотношения

$$a^\dagger a (a^\dagger)^n |0\rangle = n (a^\dagger)^n |0\rangle, \quad a (a^\dagger)^{n+1} |0\rangle = (n+1) (a^\dagger)^n |0\rangle, \quad (816)$$

которые получаются с помощью правил коммутации бозе-операторов. Формальное решение кинетического уравнения записывается в виде

$$|\Psi(t)\rangle = e^{\hat{H}t} |\Psi(0)\rangle. \quad (817)$$

Нормировка вектора состояния достигается необычным для квантовой теории способом. Понятно, что $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle \neq Const$, поэтому, вспоминая, что $\sum_n P(n, t) = 1$, нужно найти такой вектор $\langle \alpha |$, чтобы выполнялось условие $\langle \alpha | (a^\dagger)^n |0\rangle = 1$ для любых n . Как легко проверить, $\langle \alpha | = \langle 0 | e^a$.

Среднее значение \bar{F} произвольного оператора $\hat{F}(a, a^\dagger)$, отвечающего наблюдаемой величине, находится как

$$\bar{F} = \langle 0 | e^a \hat{F}(a, a^\dagger) | \Psi(t) \rangle = \langle 0 | e^a \hat{F}(a, a^\dagger) e^{\hat{H}t} | \Psi(0) \rangle. \quad (818)$$

Найдем $\bar{n}(t)$ – среднее значение числа радиоактивных ядер в момент времени t , при условии, что в начальный момент времени их не было, т. е. $|\Psi(0)\rangle = |0\rangle$. Оператор числа частиц $\hat{n} = a^\dagger a$, так что

$$\bar{n}(t) = \langle 0 | e^a (a^\dagger a) e^{\hat{H}t} | 0 \rangle = \langle 0 | e^a a e^{\hat{H}t} | 0 \rangle, \quad (819)$$

поскольку $\langle 0 | e^a a^\dagger = \langle 0 | e^a$.

Для вычисления \bar{n} рассмотрим операторную функцию

$$\hat{a}(t) = e^{-\hat{H}t} a e^{\hat{H}t}. \quad (820)$$

Дифференцируя ее по времени, получим

$$\frac{d\hat{a}(t)}{dt} = e^{-\hat{H}t} (a\hat{H} - \hat{H}a) e^{\hat{H}t} = e^{-\hat{H}t} (g - \lambda a) e^{\hat{H}t} = g - \lambda \hat{a}(t). \quad (821)$$

Решение этого уравнения ищем в виде $\hat{a}(t) = \hat{C}(t) e^{-\lambda t}$ и, с учетом начального условия $\hat{a}(t=0) = a$, находим

$$\hat{a}(t) = \frac{g}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + a e^{-\lambda t}. \quad (822)$$

Тогда

$$a e^{\hat{H}t} | 0 \rangle = e^{\hat{H}t} \hat{a}(t) | 0 \rangle = \frac{g}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) e^{\hat{H}t} | 0 \rangle, \quad (823)$$

и, с учетом нормировки $\langle 0 | e^a e^{\hat{H}t} | 0 \rangle = 1$, получаем

$$\bar{n}(t) = \frac{g}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}), \quad (824)$$

что очевидно. Однако напомним, что эта задача лишь знакомит с формализмом. Более удобно для вычисления средних значений \bar{F} операторов вида $\hat{F}(a^\dagger, a)$ использовать формулу

$$\frac{\partial \bar{F}(t)}{\partial t} = \langle 0 | e^a [\hat{F}(a^\dagger, a), \hat{H}] | \Psi(t) \rangle. \quad (825)$$

Для ее получения заметим, что из условия нормировки $\langle 0|e^a|\Psi(t)\rangle = 1$ следует

$$\langle 0|e^a \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \langle 0|e^a \hat{H} |\Psi(t)\rangle = 0 \quad (826)$$

и ввиду произвольности $|\Psi(t)\rangle$ получаем $\langle 0|e^a \hat{H} = 0$.

Флуктуации числа ядер в стационарном состоянии находятся из уравнения

$$\frac{\partial \overline{n^2}(t)}{\partial t} = \langle 0|e^a [\hat{n}^2, \hat{H}] |\Psi(t)\rangle. \quad (827)$$

Используя коммутационные правила, имеем

$$\begin{aligned} [\hat{n}^2, \hat{H}] &= \hat{n}[\hat{n}, \hat{H}] + [\hat{n}, \hat{H}]\hat{n} = \hat{n}(ga^\dagger - \lambda a) + (ga^\dagger - \lambda a)\hat{n} = \\ &= g(a^\dagger + 2a^\dagger \hat{n}) - \lambda(-a + 2a\hat{n}). \end{aligned} \quad (828)$$

Тогда

$$\frac{\partial \overline{n^2}(t)}{\partial t} = g[1 + 2\bar{n}(t)] - \lambda[-\bar{n}(t) + 2\overline{n^2}(t)]. \quad (829)$$

В стационарном состоянии получаем

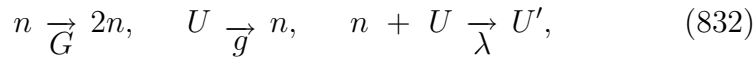
$$\overline{n^2} = \frac{\bar{n}(2g + \lambda) + g}{2\lambda} = \bar{n} + \bar{n}^2. \quad (830)$$

Относительные флуктуации равны

$$\frac{\overline{n^2} - \bar{n}^2}{\bar{n}^2} = \frac{1}{\bar{n}} = \frac{\lambda}{g}. \quad (831)$$

Задача

Рассмотрим предельно упрощенную модель цепной реакции деления урана в ядерном реакторе. Будем интересоваться только нейтронами и условно запишем реакцию деления ими ядер урана (считая число ядер урана постоянным), реакцию спонтанного деления и реакцию поглощения нейтронов соответственно в виде



где G, g, λ – скорости соответствующих реакций (число превращений в единицу времени).

Найти число n нейтронов в момент времени t .

Решение

Кинетическое уравнение для вероятности $P(n, t)$ найти n нейтронов в момент времени t имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n, t) = G[(n-1)P(n-1, t) - nP(n, t)] + g[P(n-1, t) - P(n, t)] + \lambda[(n+1)P(n+1, t) - nP(n, t)], \quad (833)$$

где первый член есть произведение вероятности $P(n-1, t)$ найти $n-1$ нейтронов на вероятность G одному нейтрону вызвать реакцию деления в единицу времени на число имеющихся нейтронов $n-1$, в результате чего появляется n нейтронов. Другие члены имеют столь же очевидную физическую интерпретацию. Тогда уравнение для функции $|\Psi(t)\rangle = \sum_n P(n, t)(a^\dagger)^n|0\rangle$ принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (834)$$

где

$$\hat{H} = G(a^\dagger - 1)a^\dagger a + g(a^\dagger - 1) + \lambda(a - a^\dagger a). \quad (835)$$

Если в начальный момент времени нейтронов не было, т. е. $|\Psi(0)\rangle = |0\rangle$, то выражение для среднего числа $\bar{n}(t)$ нейтронов есть

$$\bar{n}(t) = \langle 0 | e^a e^{-\hat{H}t} (a^\dagger a) e^{\hat{H}t} | 0 \rangle = \langle 0 | e^a e^{-\hat{H}t} \hat{n} e^{\hat{H}t} | 0 \rangle, \quad (836)$$

откуда

$$\frac{\partial \bar{n}(t)}{\partial t} = \langle 0 | e^a [\hat{n}, \hat{H}] |\Psi(t)\rangle. \quad (837)$$

Поскольку $[\hat{n}, a] = -a$, $[\hat{n}, a^\dagger] = a^\dagger$, мы находим, что

$$[\hat{n}, \hat{H}] = Ga^\dagger \hat{n} + ga^\dagger - \lambda a. \quad (838)$$

Тогда, используя равенства $\langle 0 | e^a a^\dagger = \langle 0 | e^a$, $\langle 0 | e^a a = \langle 0 | e^a a^\dagger a = \langle 0 | e^a \hat{n}$, получаем

$$\frac{\partial \bar{n}(t)}{\partial t} = -(\lambda - G)\bar{n}(t) + g = -\frac{\bar{n}(t)}{\tau} + g, \quad (839)$$

где введено обозначение $\tau = 1/(\lambda - G)$. Решением этого уравнения с начальным условием $\bar{n}(0) = 0$ является

$$\bar{n}(t) = g\tau (1 - e^{-t/\tau}). \quad (840)$$

В случае $\tau > 0$, т. е. $\lambda > G$, имеется стационарное решение

$$\bar{n}(t \rightarrow \infty) \equiv n_0 = g\tau = \frac{g}{\lambda - G}. \quad (841)$$

Видно, что при $\lambda \rightarrow G$ сверху число нейтронов в стационарном состоянии будет расти. Для $\lambda < G$ будет происходить неограниченный экспоненциальный рост числа нейтронов – произойдет взрыв.

Найдем теперь флуктуации числа нейтронов в стационарном состоянии, для чего рассмотрим уравнение для $\bar{n}^2(t)$:

$$\frac{\partial \bar{n}^2(t)}{\partial t} = \langle 0 | e^a [\hat{n}^2, \hat{H}] | \Psi(t) \rangle. \quad (842)$$

Используя коммутационные правила, находим

$$\begin{aligned} [\hat{n}^2, \hat{H}] &= \hat{n}[\hat{n}, \hat{H}] + [\hat{n}, \hat{H}]\hat{n} = \\ &= G(\hat{n}a^\dagger\hat{n} + a^\dagger\hat{n}^2) + g(\hat{n}a^\dagger + a^\dagger\hat{n}) - \lambda(\hat{n}a + a\hat{n}) = \\ &= G(a^\dagger\hat{n} + 2a^\dagger\hat{n}^2) + g(a^\dagger + 2a^\dagger\hat{n}) - \lambda(-a + 2a\hat{n}). \end{aligned} \quad (843)$$

Тогда

$$\frac{\partial \bar{n}^2(t)}{\partial t} = G [\bar{n}(t) + 2\bar{n}^2(t)] + g [1 + 2\bar{n}(t)] - \lambda [-\bar{n}(t) + 2\bar{n}^2(t)]. \quad (844)$$

В стационарном состоянии получаем

$$\bar{n}^2 = \frac{\bar{n}(G + 2g + \lambda) + g}{2(\lambda - G)} = \bar{n}^2 + \frac{\bar{n}\lambda}{\lambda - G}, \quad (845)$$

откуда для относительных флуктуаций имеем неравенство

$$\frac{\bar{n}^2 - \bar{n}^2}{\bar{n}^2} = \frac{\lambda}{g} > \frac{1}{\bar{n}}, \quad (846)$$

которое показывает отличие распределения по числу нейтронов в стационарном состоянии от пуассоновского.

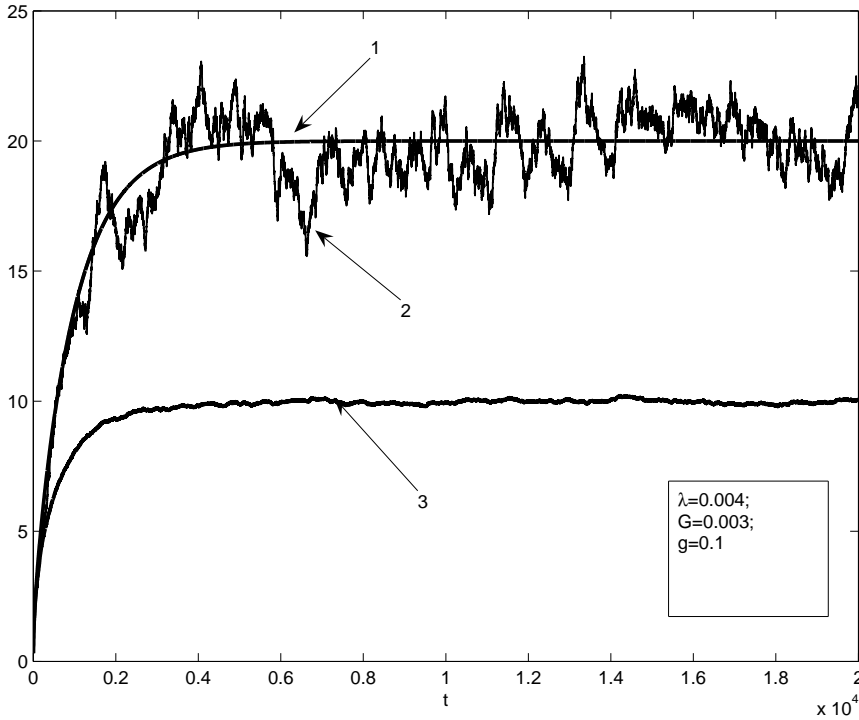


Рис. 15. Зависимость от времени для среднеквадратичных флуктуаций числа нейтронов $\sqrt{n^2 - \bar{n}^2}$, кривая 1 — аналитическое решение ур. (844), кривая 2 — результаты численного моделирования кинетического уравнения. Для сравнения приведены результаты численного моделирования для $\sqrt{\bar{n}(t)}$ — кривая 3, показывающие отличие статистики от пуассоновской

На рис. 15 приведена зависимость от времени для среднеквадратичных флуктуаций числа нейтронов $\sqrt{n^2 - \bar{n}^2}$. Представленные на рисунке результаты численного моделирования являются средними по 100 реализациям для значений скоростей реакций $g = 0, 1$, $\lambda = 0,004$, $G = 0,003$.

Более того, флуктуации числа нейтронов могут быть произвольно велики независимо от их среднего числа. Все это является следствием присутствия в операторе эволюции \hat{H} кубического по операторам a^\dagger, a члена.

Задача

Рассмотрим реакцию двухчастичной аннигиляции $A + A \rightarrow \emptyset$ в случае, когда скорость реакции λ очень мала, а коэффициент диффузии D очень большой. Найти скорость убывания числа частиц, считая, что в начальном состоянии находилось N_0 частиц.

Решение

При указанных условиях скорость уменьшения числа частиц определяется только скоростью реакции и любые неоднородности плотности числа частиц выравниваются за счет быстрой диффузии. Тогда кинетическое уравнение для вероятности $P(N, t)$ найти N частиц в момент времени t имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} P(N, t) = \lambda(N+1)(N+2)P(N+2, t) - \lambda N(N-1)P(N, t), \quad (847)$$

где за λ обозначена для удобства удвоенная вероятность аннигиляции. Определяя вектор состояния

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} P(N, t) (a^\dagger)^N |0\rangle, \quad (848)$$

можно переписать кинетическое уравнение в виде

$$\begin{aligned} \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} &= \lambda a^2 \sum_{N=0}^{\infty} P(N+2, t) (a^\dagger)^{N+2} |0\rangle - \\ &- \lambda (a^\dagger)^2 a^2 \sum_{N=0}^{\infty} P(N, t) (a^\dagger)^N |0\rangle = \lambda \left[a^2 - (a^\dagger)^2 a^2 \right] |\psi\rangle \equiv \hat{H} |\psi\rangle. \end{aligned} \quad (849)$$

Начальному состоянию из N_0 частиц соответствует вектор состояния

$$|\psi(0)\rangle = (a^\dagger)^{N_0} |0\rangle. \quad (850)$$

Тогда зависимость среднего числа частиц $N(t)$ от времени t дается выражением

$$N(t) = \langle 0 | e^a (a^\dagger a) e^{\hat{H}t} (a^\dagger)^{N_0} | 0 \rangle. \quad (851)$$

Теперь удобно, используя соотношения коммутации, перенести действие оператора e^a на вакуумное состояние $|0\rangle$. Легко убедиться, что для произвольной функции $F(a, a^\dagger)$ операторов рождения и уничтожения выполняется свойство

$$e^{\gamma a} F(a, a^\dagger) = F(a, a^\dagger + \gamma) e^{\gamma a}. \quad (852)$$

Значит, используя явный вид оператора \hat{H} , для $\gamma = 1$ получим

$$N(t) = \langle 0 | a e^{-\lambda t [(a^\dagger)^2 a^2 + 2a^\dagger a^2]} (a^\dagger + 1)^{N_0} | 0 \rangle. \quad (853)$$

Используем инвариантность среднего вида $\langle 0 | F(a, a^\dagger) | 0 \rangle$, в том числе и $N(t)$, относительно замены $a \rightarrow N_0 a$, $a^\dagger \rightarrow a^\dagger / N_0$, имеем

$$N(t) = N_0 \langle 0 | a e^{-\lambda t [(a^\dagger)^2 a^2 + 2N_0 a^\dagger a^2]} (1 + a^\dagger / N_0)^{N_0} | 0 \rangle. \quad (854)$$

Считая число частиц N_0 в начальный момент большим, мы можем оставить в операторе \hat{H} только последний член, получая

$$N(t) \approx N_0 \langle 0 | a e^{-\lambda t 2N_0 a^\dagger a^2} e^{a^\dagger} | 0 \rangle. \quad (855)$$

Для дальнейших упрощений подействуем, используя коммутационные соотношения, оператором a на вакуумное состояние $|0\rangle$. Для этого нам нужно вычислить коммутатор $[a, e^{-\lambda t 2N_0 a^\dagger a^2}]$. Для функции

$$f(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger a^2} a e^{-\alpha a^\dagger a^2}, \quad (856)$$

где $\alpha = \lambda t 2N_0$, имеем уравнение

$$\frac{df}{d\alpha} = e^{\alpha a^\dagger a^2} (a^\dagger a^3 - a a^\dagger a^2) e^{-\alpha a^\dagger a^2} = e^{\alpha a^\dagger a^2} (-a^2) e^{-\alpha a^\dagger a^2} = -f^2, \quad (857)$$

решением которого, с учетом начального условия $f(\alpha = 0) = a$, является

$$f(\alpha) = \frac{a}{\alpha a + 1}. \quad (858)$$

Таким образом,

$$\langle 0 | a e^{-\alpha a^\dagger a^2} = \langle 0 | e^{-\alpha a^\dagger a^2} \frac{a}{\alpha a + 1} = \langle 0 | \frac{a}{\alpha a + 1}, \quad (859)$$

где в последнем равенстве учтено, что $\langle 0|a^\dagger = 0$. Функцию $f(\alpha)$ надо понимать как ряд

$$f(\alpha) = \frac{a}{\alpha a + 1} = a [1 - (\alpha a) + (\alpha a)^2 + \dots] . \quad (860)$$

Тогда, действуя этой функцией на $e^{a^\dagger}|0\rangle$, получим

$$f(\alpha)e^{a^\dagger}|0\rangle = \frac{a}{\alpha a + 1}e^{a^\dagger}|0\rangle = \frac{1}{\alpha + 1}e^{a^\dagger}|0\rangle, \quad (861)$$

поскольку $a^n e^{a^\dagger}|0\rangle = e^{a^\dagger}|0\rangle$. Окончательно

$$N(t) = N_0 \langle 0 | \frac{1}{\alpha + 1} e^{a^\dagger} | 0 \rangle = \frac{N_0}{1 + 2\lambda N_0 t}. \quad (862)$$

Отметим, что формальная кинетика, основанная на уравнении для средней концентрации

$$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = -\lambda N^2(t) \quad (863)$$

дает правильную степенную зависимость средней концентрации от времени, но неправильный коэффициент

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + N_0 \lambda t}. \quad (864)$$

На рис. 16 приведена в логарифмическом масштабе зависимость числа частиц от времени. Результаты N_{sim} получены усреднением по пяти реализациям численного моделирования решения кинетического уравнения (847) для начального числа частиц $N_0 = 10^3$ и вероятности аннигиляции $\lambda = 3 \cdot 10^{-5}$. Параметры моделирования подобраны так, чтобы, с одной стороны, подтвердить необходимость описания процесса аннигиляции с помощью кинетического уравнения и некорректность применения уравнения для средних концентраций; с другой стороны, чтобы были видны флуктуации данных моделирования относительно аналитического решения N_{kin} уравнения (862).

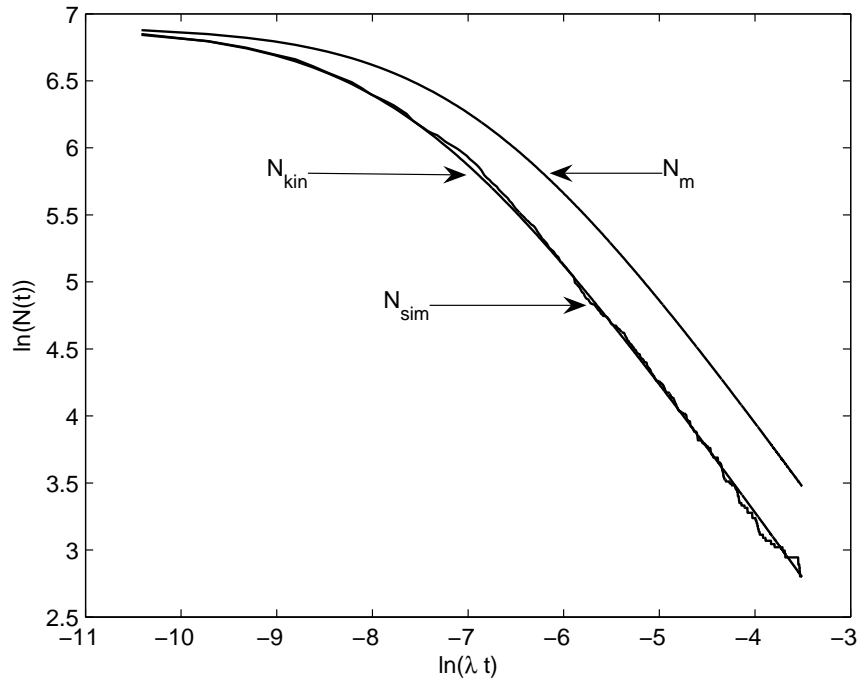


Рис. 16. Логарифмическая зависимость числа частиц от времени, N_{kin} – аналитическое решение (862) кинетического уравнения, N_{sim} – численное моделирование кинетического уравнения (847), N_m – аналитическое решение (864) уравнения для средней концентрации

Даже очень простые примеры, рассмотренные выше, показывают достоинства применения методов квантовой теории для решения кинетического уравнения. Действительно, для нахождения средних значений мы получаем обыкновенные дифференциальные уравнения (а для стационарного случая – алгебраические), тогда как при традиционном использовании производящей функции для решения кинетического уравнения приходится решать дифференциальное уравнение в частных производных.

13. Описание магнитного резонанса методом матрицы плотности

Задача

Используя формализм матрицы плотности, описать прецессию электрона со спином $1/2$, находящегося в смешанном (частично поляризованном) состоянии, во внешнем магнитном поле \vec{B} .

Решение

Гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\vec{\hat{\mu}} \cdot \vec{B} = -\mu_0 \sigma_j B_j, \quad (865)$$

где $\mu_0 = e\hbar/2mc$ – магнитный момент электрона, σ_j – матрицы Паули. Вектор средней поляризации электрона выражается через матрицу плотности

$$P_i = Sp(\hat{\rho} \sigma_i). \quad (866)$$

С учетом нормировки

$$Sp(\hat{\rho}) = 1 \quad (867)$$

можно выразить матрицу плотности через P_i . Для частиц со спином $1/2$ матрица плотности имеет размерность 2×2 и ее можно представить в виде

$$\hat{\rho} = aI + b_k \sigma_k. \quad (868)$$

Поскольку $Sp(\sigma_k) = 0$, сразу находим, что $a = 1/2$. Подставляя искомый вид матрицы плотности в выражение для средней поляризации, имеем

$$P_i = Sp[(aI + b_k \sigma_k) \sigma_i] = b_k Sp(\sigma_k \sigma_i) = b_k 2\delta_{ik} = 2b_i. \quad (869)$$

Следовательно,

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (I + P_k \sigma_k). \quad (870)$$

Изменение вектора средней поляризации P_i со временем описыва-

ется уравнением

$$\begin{aligned}\frac{dP_i}{dt} &= Sp \left(\frac{d\hat{\rho}}{dt} \sigma_i \right) = \frac{1}{i\hbar} Sp \left([\hat{H}, \hat{\rho}] \sigma_i \right) = \frac{(-\mu_0)B_j}{i\hbar} Sp \left([\sigma_j, \frac{1}{2}P_k\sigma_k] \sigma_i \right) = \\ &= \frac{(-\mu_0)B_j P_k i e_{jkm}}{i\hbar} Sp (\sigma_m \sigma_i) = \frac{eB}{mc} [\vec{P} \times \vec{n}]_i, \quad (871)\end{aligned}$$

где $\vec{n} = \vec{B}/|\vec{B}|$ – единичный вектор вдоль направления магнитного поля. Это уравнение описывает вращение вектора средней поляризации \vec{P} вокруг внешнего магнитного поля \vec{B} с угловой частотой eB/mc .

Задача

Рассмотреть поведение спина в магнитном поле $B = B_0 + B_1(t)$, где постоянное магнитное поле B_0 направлено по оси z , а переменное – по оси x . Учесть взаимодействие спина с тепловыми колебаниями решетки.

Решение

Уравнения для элементов матрицы плотности двухуровневой системы, взаимодействующей с термостатом, запишем покомпонентно:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_{00}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left([\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{00} + [\hat{V}, \hat{\rho}]_{00} \right) - \frac{1}{\tau_1} (\rho_{00} - \bar{\rho}_{00}), \\ \frac{d\rho_{01}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \left([\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{01} + [\hat{V}, \hat{\rho}]_{01} \right) - \frac{1}{\tau_2} \rho_{01},\end{aligned} \quad (872)$$

где $\hat{H}_0 = -\mu B_0 \hat{\sigma}_z$, $\hat{V} = -\mu B_1(t) \hat{\sigma}_x$, $\bar{\rho}_{ij}$ – равновесное значение матрицы плотности. Вычисляем коммутаторы:

$$\begin{aligned}[\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{00} &= -\mu B_0 [(\hat{\sigma}_z \hat{\rho})_{00} - (\hat{\rho} \hat{\sigma}_z)_{00}] = 0, \\ [\hat{V}, \hat{\rho}]_{00} &= -\mu B_1(t) [(\hat{\sigma}_x \hat{\rho})_{00} - (\hat{\rho} \hat{\sigma}_x)_{00}] = -\mu B_1(t) (\rho_{10} - \rho_{01}), \\ [\hat{H}_0, \hat{\rho}]_{01} &= -\mu B_0 [(\hat{\sigma}_z \hat{\rho})_{01} - (\hat{\rho} \hat{\sigma}_z)_{01}] = -2\mu B_0 \rho_{01}, \\ [\hat{V}, \hat{\rho}]_{01} &= -\mu B_1(t) [(\hat{\sigma}_x \hat{\rho})_{01} - (\hat{\rho} \hat{\sigma}_x)_{01}] = -\mu B_1(t) (\rho_{11} - \rho_{00}).\end{aligned} \quad (873)$$

Тогда уравнения для элементов матрицы плотности принимают вид

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_{00}}{dt} &= \frac{i\mu B_1(t)}{\hbar} (\rho_{10} - \rho_{01}) - \frac{1}{\tau_1} (\rho_{00} - \bar{\rho}_{00}), \\ \frac{d\rho_{01}}{dt} &= \frac{2i\mu B_0}{\hbar} \rho_{01} + \frac{i\mu B_1(t)}{\hbar} (\rho_{11} - \rho_{00}) - \frac{1}{\tau_2} \rho_{01},\end{aligned}\quad (874)$$

и $\rho_{10} = \rho_{01}^*$. Средние значения магнитных моментов находятся из

$$\begin{aligned}M_x &= \mu Sp(\hat{\rho}\hat{\sigma}_x) = \mu (\rho_{01} + \rho_{10}) = 2\mu Re\rho_{10}, \\ M_y &= \mu Sp(\hat{\rho}\hat{\sigma}_y) = i\mu (\rho_{01} - \rho_{10}) = 2\mu Im\rho_{10}, \\ M_z &= \mu Sp(\hat{\rho}\hat{\sigma}_z) = \mu (\rho_{00} - \rho_{11}).\end{aligned}\quad (875)$$

Используя уравнения для элементов матрицы плотности, получим уравнения Блоха:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \frac{2\mu B_0}{\hbar} M_y - \frac{1}{\tau_2} M_x, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{2\mu B_0}{\hbar} M_x + \frac{2\mu B_1(t)}{\hbar} M_z - \frac{1}{\tau_2} M_y, \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{2\mu B_1(t)}{\hbar} M_y - \frac{1}{\tau_1} (M_z - \bar{M}_z).\end{aligned}\quad (876)$$

Скорость накачки энергии переменным внешним полем в двух-уровневую систему равна

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dt} &= -\frac{d}{dt} \mu B_0 Sp(\hat{\rho}\hat{\sigma}_z) = -\mu B_0 \frac{d}{dt} (\rho_{00} - \rho_{11}) = \\ &= -2\mu B_0 \frac{d\rho_{00}}{dt} = 2\mu B_0 \frac{2\mu B_1(t)}{\hbar} Im(\rho_{10}).\end{aligned}\quad (877)$$

Для периодического магнитного поля $B_1(t) = (B_1 e^{i\omega t} + c. c.)$, с учетом $B_1 \ll B_0$, в уравнении для матричного элемента ρ_{01} можно заменить выражение $(\rho_{11} - \rho_{00})$ его равновесным значением $(\bar{\rho}_{11} - \bar{\rho}_{00}) \approx -(\mu B_0)/(2T)$ (при $T \gg \mu B_0$). Решение ищем в виде $\rho_{01} = r e^{i\omega t} + \bar{r} e^{-i\omega t}$, получая

$$r = \frac{i\tau_2}{i(\omega - \omega_0)\tau_2 + 1} \frac{\mu B_1 \omega_0}{4T}, \quad \bar{r} = \frac{i\tau_2}{i(-\omega - \omega_0)\tau_2 + 1} \frac{\mu B_1 \omega_0}{4T}, \quad (878)$$

где $\omega_0 = 2\mu B_0/\hbar$. Усредняя по времени, имеем

$$\frac{\overline{dE}}{dt} = \frac{(\mu B_1)^2 \omega_0}{2T} \frac{\tau_2}{(\omega - \omega_0)^2 \tau_2^2 + 1} + \frac{(\mu B_1)^2 \omega_0}{2T} \frac{\tau_2}{(\omega + \omega_0)^2 \tau_2^2 + 1}. \quad (879)$$

Первый член в этом выражении имеет резкий максимум при $\omega = \omega_0$, второй же член нерезонансный, и им можно пренебречь.

Список литературы

- [1] Ахиезер А. И., Пелетминский С. В. Методы статистической физики. М.: Наука, 1977.
- [2] Беленичер В. И. Физическая кинетика. Лекции для магистрантов. Новосибирск: НГУ, 1995.
- [3] Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика полимеров. М.: Наука, 1989.
- [4] Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
- [5] Захаров В. Е., Кузнецов Е. А. Гамильтоновский формализм для нелинейных волн // УФН. 1997. Т. 167, С. 1137.
- [6] Ильин А. В., Максимов Л. А., Цымбаленко В. Л. Теория чайника. Кинетика кипения чистой жидкости в поле тяжести // ЖЭТФ, 1993, Т. 103, В. 6, С. 2039.
- [7] Коган Ю. О кинетике кипения чистой жидкости // Журнал физической химии, 1960, Т. 34, № 1, С. 92.
- [8] Лебедев В. В. Флуктуационные эффекты в макрофизике. М.: МЦНМО, 2004.
- [9] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
- [10] Львов В. С. Лекции по волновой и гидродинамической турбулентности. Новосибирск: НГУ, 1978.
- [11] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
- [12] Рубаков В. А. Классические калибровочные поля. М.: Эдиториал УРСС, 1999.
- [13] Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.

- [14] Спитцер Л., мл. Динамическая эволюция шаровых скоплений, М.: Мир, 1990.
- [15] Фриш У. Турбулентность. Наследие А. Н. Колмогорова. М.: ФАЗИС, 1998.
- [16] Bergmann G. Weak localization in thin films // Phys. Reports, 1984, Vol. 107, № 1. P. 1.
- [17] Chertkov M., Connoughton C., Kolokolov I., Lebedev V., Dynamics of energy condensation in two-dimensional turbulence // Physical Review Letters. 2007. Vol. 99, 084501.
- [18] Mattis D. C., Glaser M. L. The uses of quantum field theory in diffusion-limited reactions // Rev. Mod. Phys. 1998. Vol. 70, № 3. P. 978.
- [19] Xia H., Punzmann H., Falkovich G., Shats M. G., Turbulence-Condensate Interaction in Two Dimensions // Physical Review Letters. 2008. Vol. 101, 194504.
- [20] Zacharov V. E., L'vov V. S, Falkovich G. Kolmogorov Spectra of Turbulence I. Wave Turbulence. Springer Verlag, 1992.

Учебное издание

Колоколов Игорь Валентинович,
Образовский Евгений Гелиевич,
Подivilов Евгений Вадимович

ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебное пособие

Редактор

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16. Офсетная печать Уч.-изд.л. Усл. печ. л.

Тираж экз.

Заказ №

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.