

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ	5
1.1. Оценки характерных параметров физической кинетики газов	5
1.2. Уравнение Больцмана	6
1.3. Свойства интеграла столкновений	12
1.4. Принцип детального равновесия	18
1.5. Уравнения переноса (Уравнения Грэда). Вывод уравнений гидродинамики из кинетического уравнения.	21
1.6. τ — приближение и локально равновесное распределение Максвелла - Больцмана	24
1.7. Вычисление коэффициентов вязкости в τ — приближении методом Грэда.	26
1.8. Вычисление коэффициентов теплопроводности в τ — приближении методом Грэда.	30
1.9. Линеаризация уравнения Больцмана по малому параметру отклонения от локально-равновесного распределения.	32
1.10. Левая часть кинетического уравнения	33
1.11. Линеаризация интеграла столкновений по малому отклонению от локально-равновесного распределения. Оператор столкновения и его свойства. Обоснование τ —приближения.	35
1.12. Вычисление вязкости методом Чепмена-Энскога.	38
1.13. Обоснование метода Чепмена-Энскога	40
1.14. Одномоментное приближение	42
1.15. Вычисление теплопроводности	45
1.16. Явления переноса в газе максвелловских молекул	46
2. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ	51
2.1. Колебания кристаллической решетки	51
2.2. Кинетическое уравнение для фононов. Теплопроводность диэлектриков	54
2. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности диэлектриков от температуры	56

2. 4. Явления переноса в металлах. Электропроводность.	58
2. 5. Зависимость коэффициентов переноса в металлах от температуры.	66
2. 6. Остаточное сопротивление.	69
3. КИНЕТИКА АМОРФНЫХ СИСТЕМ	71
3.1. Туннельная модель	72
3. 2. Взаимодействие ДУС с фононами.	74
3.3. Однофононная релаксация ДУС.	77
3.4. Релаксация фононов на ДУС.	79
3.5. Низкотемпературная теплопроводность аморфных систем.	81
3.6. Зависимость теплоемкости аморфных систем от времени.	82
3.7. Насыщение резонансного поглощения.	83
3.8. Диэлектрическая проницаемость аморфных систем.	84
3.9. Прыжковая проводимость.	85
3.10. Закон Мотта.	87
3.11. Кулоновская щель.	88
3.12. Закон Эфроса Шкловского.	89
4. ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА	91
4.1. Матрица плотности.	91
4.2. Отклик на механическое возмущение.	93
4.3. Двухвременные запаздывающие функции Грина и флуктуационно-диссипационная теорема.	96
4.4. Отклик на электрическое поле. Электропроводность.	98
4.5. Броуновское движение.	100
4.6. Уравнения Блоха и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).	103
5. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ	109
5.1. Уравнение Власова.	109
5.2. Решение уравнения Власова.	111
5.3. Собственные колебания плазмы.	114
5.4. Физический смысл собственных колебаний плазмы.	116
5.5. Затухание Ландау.	116

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время опубликовано много хороших учебников по физической кинетике. Венцом этой пирамиды является 10 том знаменитого курса Ландау и Лифшица (Лифшиц, Питаевский, Физическая кинетика). Несмотря на свой основательный характер, этот курс, в первую очередь, предназначен для тех, кто активно занимается физикой, а многие его главы доступны лишь специализирующимся по теоретической физике.

В предлагаемой книге в основу исследования кинетических явлений в различных средах положено кинетическое уравнение Больцмана, качественный вывод которого дается в книге. Вначале, уравнение Больцмана применяется для исследования кинетических явлений в нейтральных газах. Большинство затронутых вопросов исследовано в приближении времени релаксации (τ — приближении). Излагается метод моментов, позволяющий обосновать это приближение. Наряду с кинетикой нейтральных газов рассмотрены вопросы кинетики конденсированного состояния. Эта часть книги затрагивает как идеальные кристаллы, так и аморфные системы. Насколько нам известно в отечественной учебной литературе кинетика аморфных систем излагается впервые. Природа кинетических явлений в системах, содержащих свободные электроны зависит от концентрации последних. При большой концентрации электронов их следует описывать в рамках статистики Ферми. В сильно нагретой плазме можно ограничиться статистикой Больцмана. Мы рассматриваем оба предельных случая - кинетические явления (электро- и теплопроводность) в металлах и кинетические явления в бесстолкновительной плазме. В последнем случае мы опираемся на систему уравнений Власова. И наконец, в книге даются основные понятия теории линейного отклика, одного из современных методов расчета кинетических характеристик с систем многих частиц.

Читатель практически не встретит в книге фразу "можно показать". Мы старались приводить все выкладки максимально подробно.

Частично содержание этой книги пересекается с курсом лекций Максимов Ильин "Физическая кинетика", опубликованной более 30 лет назад. В то время знаменитый курс Ландау и Лифшица не был завершен. В частности, не содержал тома, посвященного физической кинетике. Ассортимент имеющихся книг по физической кинетике был весьма беден и фактически исчерпывался книгами, представляющими библиографическую редкость. Как и любой дефицит в Советском Союзе, эти книги практически были недоступны простому советскому студенту (Свидетелем тому является один из авторов предлагаемой книги, который в те

годы был студентом Максимова и слушал его лекции по физической кинетике). В то время публикация пособия Максимов Ильин "Физическая кинетика" была не только полезной, но и восполняла пробел в физической литературе.

К сожалению, в настоящее время число студентов физтеха, мечтающих посвятить свою жизнь теоретической физике уменьшается пропорционально росту ВВП РФ. Одновременно уменьшается число студентов, способных за отведенное время (как правило за семестр) изучить основы физической кинетики по 10 тому. В то же время знание основ физической кинетики необходимо не только чистым физикам, но и тем, кто будет работать в прикладных областях физики, в частности в входящей в моду нанотехнологии.

Именно поэтому на кафедре было решено издать *практический* курс лекций, который в течение нескольких десятков лет (естественно, с различными модификациями) читался авторами.

1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

1.1. Оценки характерных параметров физической кинетики газов

Характерными параметрами физической кинетики газов являются следующие:

$r_0 \simeq 10^{-8}$ см – характерный размер молекулы (характерный радиус взаимодействия);

$r_1 \simeq 10^{-6} \simeq n^{-1/3}$ см – характерное расстояние между молекулами в газе при нормальных температурах и давлениях; $n = 2.7 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$ – число Лошмидта;

$r_2 \simeq 10^{-5}$ см – средняя длина свободного пробега молекулы при нормальных температурах и давлениях;

r_3 – характерный размер, на котором меняются макроскопические параметры $n(\mathbf{r}, t)$ – плотность, $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ – скорость, $T(\mathbf{r}, t)$ – температура газа.

Приведем еще оценку характерных времен, с которыми приходится иметь дело в кинетической теории газов. Мы делаем, при этом, естественное предположение, что характерной скоростью движения молекулы является ее тепловая скорость $v_T \sim \left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \sim 10^5 \text{см/сек}$. Тот же порядок имеет скорость распространения макроскопических возмущений в газе, то есть скорость звука (если, разумеется, речь не идет об ударной волне). Тогда

$\tau_0 \sim \frac{r_0}{v_T} \sim 10^{-13}$ сек – время взаимодействия сталкивающихся молекул;

$\tau_2 \sim \frac{r_2}{v_T} \sim 10^{-10}$ сек – время свободного пробега молекул, которое как будет ясно из дальнейшего, по порядку величины сравнимо с так называемым временем релаксации, то есть временем установления термодинамического равновесия;

$\tau_3 \sim \frac{r_3}{v_T}$ – характерный период изменения макроскопических параметров газа.

Мы будем рассматривать только парные столкновения молекул пренебрегая тройными и т.д. столкновениями. Действительно, тройное столкновение происходит, когда налетающая частица рассеивается сразу на двух молекулах, отстоящих друг от друга на расстоянии, равном или меньшем радиуса взаимодействия (размера молекулы). Вероятность обнаружения в объеме порядка r_0^3 одновременно двух частиц равна $\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^3 \sim 10^{-5}$, и при нормальных температурах и давлениях тройными столкновениями можно пренебречь.

В кинетике газов нас будут интересовать явления переноса, для которых $r_3 \gg r_2$, или $\tau_3 \gg \tau_2$. В этом случае можно считать, что имеет место локальное термодинамическое равновесие, то есть распределение молекул близко к распределению Больцмана, но параметры этого распределения $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ являются функциями координат и времени.

1.2. Уравнение Больцмана

Рассмотрим разреженный газ в отсутствие внешних полей. Разреженность газа нам нужна для того, чтобы в дальнейшем рассматривать только двойные соударения, пренебрегая тройными и т.д. Полный набор квантово - механических величин, определяющих состояние отдельной молекулы такого газа, можно считать состоящим из скорости \mathbf{v} движения центра масс молекулы и вращательного и колебательного квантовых чисел (M, n) , описывающих внутренние степени свободы¹. Совокупность всех этих величин обозначим буквой Γ : $\Gamma = (\mathbf{v}, M, n)$, а о молекуле, обладающей таким набором, будем говорить: молекула находится в Γ -состоянии.

Основным понятием кинетической теории газов является так называемая функция распределения $f(\mathbf{r}, \Gamma, t)$, которую мы определим следующим образом. Выделим в газе некоторый объем dV с координатой \mathbf{r} . Этот объем должен содержать такое количество частиц, чтобы его хватило для статистического описания газа. С другой стороны, он должен быть столь малым, чтобы можно было считать все статистические величины постоянными на протяжении этого объема. Объем, удовлетворяющим этим условиям, называют физически бесконечно-малым.

Одночастичная функция распределения определяет число молекул газа, находящихся в состояниях между Γ и $\Gamma + d\Gamma$ внутри физически бесконечно малого объема dV в момент времени t :

$$dN = f(\mathbf{r}, \Gamma, t) d\Gamma dV. \quad (1.1)$$

Подчеркнем еще раз, что координата \mathbf{r} , входящая в определение функции распределения, не есть координата отдельной молекулы, а является координатой выделенного физически бесконечно - малого объема. Таким образом, совокупность (\mathbf{r}, Γ) образует точку фазового пространства, все

¹Условие квазиклассичности вращения $\hbar^2/2I \ll T$. Это условие может нарушаться только для легких H_2 , HD , D_2 . Поэтому вращение для них надо рассматривать квантово-механически.

компоненты которого независимы друг от друга и принципиально не зависят от времени. Из определения функции распределения видно, что она является плотностью числа частиц в таком фазовом пространстве в момент времени t .

Через одночастичную функцию распределения выражаются все основные физические величины, характеризующие макроскопическое состояние газа: плотность числа частиц $n(\mathbf{r}, t) = \int d\Gamma f$; скорость в точке \mathbf{r} $\mathbf{V} = \frac{1}{n} \int d\Gamma f \mathbf{v}$; средняя энергия молекулы $\varepsilon = \frac{1}{n} \int d\Gamma f \left(\frac{mv^2}{2} + \varepsilon_{in} \right)$ (здесь ε_{in} — внутренняя энергия молекулы); поток энергии $\mathbf{q} = \int d\Gamma f \left(\frac{mv^2}{2} + \varepsilon_{in} \right) \mathbf{v}$; поток импульса $\Pi_{ik} = \int d\Gamma f m v_i v_k$. Интегрирование по Γ , вообще говоря, включает в себя суммирование по колебательным квантовым числам.

Эволюция функции распределения f во времени описывается кинетическим уравнением. Впервые подобное уравнение получил и исследовал Л. Больцман в 1872 г. на основе наглядных физических соображений о балансе числа частиц в Γ -состоянии в элементе фазового объема с учетом парных столкновений между ними. Успехи современной кинетики в значительной степени связаны с уравнением Больцмана или с различными его модификациями.

В кинетической теории существует целое большое направление "Теория кинетических уравнений". Задача нашего курса много скромнее — дать общее представление о применимости идей кинетики (на основании уравнения Больцмана) к разреженному газу, плазме и твердому телу. Поэтому для нас уравнение Больцмана — это постулат, и мы лишь поясним физический смысл каждого члена этого уравнения (кстати, такова концепция и самого Больцмана) и перечислим критерии его применимости (одни — обоснованно, другие — со ссылкой на подобный анализ).

Выделим в газе некоторый объем ΔV и проследим за скоростью изменения $\frac{\partial \Delta N_\Gamma}{\partial t}$ числа частиц ΔN_Γ , находящихся в Γ -состоянии внутри такого объема: $\Delta N_\Gamma = \int_{\Delta V} dV f(\mathbf{r}, \Gamma, t)$. Это изменение может происходить как за счет того, что часть частиц в Γ -состоянии уходит из ΔV через границы этого объема (благодаря наличию потока $f\mathbf{v}$), так и за счет столкновений (в результате чего может наблюдаться как приход в Γ -состояние из других состояний внутри выделенного объема, так и уход из него). Поэтому для скорости изменения числа частиц в Γ -состоянии внутри объема ΔV имеем:

$$\frac{\partial \Delta N_\Gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta V} dV f = - \oint d\mathbf{S} f \mathbf{v} - \int_{\Delta V} dV \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}; \quad (1.2)$$

здесь справа первый член выражает уход частиц из Γ -состояния из объема ΔV , второй — уход из Γ -состояния за счет столкновений.

По теореме Гаусса:

$$\oint d\mathbf{S} f \mathbf{v} = \int_{\Delta V} dV \nabla \cdot (f \mathbf{v}), \quad (1.3)$$

а вследствие произвольности выделенного объема:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f \mathbf{v}) = - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}. \quad (1.4)$$

Обратим внимание на то, что скорость \mathbf{v} можно выносить из-под знака ∇ , поскольку \mathbf{r} и \mathbf{v} являются независимыми компонентами фазового пространства:

$$\nabla \cdot (f \mathbf{v}) = \mathbf{v} \nabla f. \quad (1.5)$$

Член $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st}$ описывает изменение числа частиц в Γ — состоянии в единице объема в единицу времени благодаря столкновениям. Найдём эту величину.

Будем считать, что для разреженного газа играют роль только бинарные столкновения, а вероятность тройных и т.д. взаимодействий ничтожно мала, и, кроме того, что взаимодействия между парами частиц независимы (то есть, как говорят, такие взаимодействия никак не скоррелированы).

Пусть в единичном объеме находятся молекулы в состояниях Γ и Γ_1 , и $w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1)$ — есть вероятность того, что в единицу времени при взаимодействии этих молекул они перейдут в состояния Γ' и Γ'_1 . Тогда

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{st} = \sum_{\Gamma_1, \Gamma', \Gamma'_1} w f f_1 - \sum_{\Gamma_1, \Gamma', \Gamma'_1} w' f' f'_1. \quad (1.6)$$

Здесь и в дальнейшем принимаем обозначения:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \Gamma, t) &= f; \\ f(\mathbf{r}, \Gamma', t) &= f'; \\ f(\mathbf{r}, \Gamma_1, t) &= f_1; \\ f(\mathbf{r}, \Gamma'_1, t) &= f'_1; \\ w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1) &= w; \\ w(\Gamma'\Gamma'_1 \rightarrow \Gamma\Gamma_1) &= w'. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Первая сумма в (1.6) характеризует уход частиц из Γ —состояния, вторая сумма — приход в него.

Действительно, в единице объема в Γ — состоянии содержится f молекул, в Γ_1 — состоянии — f_1 молекул. Поэтому в единицу времени в единице объема в результате столкновений из состояний Γ и Γ_1 в состояния Γ' и Γ'_1

попадут $w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1) f f_1$ молекул. Если просуммировать это произведение по $\Gamma_1, \Gamma', \Gamma'_1$, то получим общий уход из Γ – состояния за единицу времени в единице объема. Смысл второй суммы – общий приход в Γ – состояние.

Если Γ – состояния непрерывны, то

$$\sum_{\Gamma} \rightarrow \int d\Gamma \rightarrow \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{M} \sum_n, \quad (1.8)$$

где n означает суммирование по колебательным степеням свободы, коль скоро они играют роль.

Таким образом, для $f(\mathbf{r}, \Gamma, t)$ получаем уравнение, открытое Больцманом и носящее его имя:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) f = - \int d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 \{w f f_1 - w' f' f'_1\} = -I_{st}, \quad (1.9)$$

где I_{st} – так называемый интеграл столкновений в форме Больцмана.

Обобщим левую часть уравнения Больцмана на случай присутствия внешних полей. Ясно, что Γ – состояние в процессе движения между столкновениями во внешнем поле изменяется (например, $m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}_{ext}$) и мы учтем это изменение, введя в левую часть члены $\dot{\mathbf{v}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \dot{\mathbf{M}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}}$ (не учитывая при этом изменение колебательных квантовых чисел n):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) f + \dot{\mathbf{v}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \dot{\mathbf{M}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{M}} = -I_{st}.$$

Покажем, что любая функция от энергии E обращает левую часть уравнения Больцмана в тождественный нуль.

Действительно,

$$\frac{\partial f(E)}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) f(E) + \dot{\mathbf{v}} \frac{\partial f(E)}{\partial \mathbf{v}} + \dot{\mathbf{M}} \frac{\partial f(E)}{\partial \mathbf{M}} = \frac{\partial f(E)}{\partial E} \left\{ \frac{\partial E}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) E + \dot{\mathbf{v}} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{v}} + \dot{\mathbf{M}} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}} \right\} \equiv \frac{\partial f(E)}{\partial E} \frac{dE}{dt},$$

так как полная энергия молекулы сохраняется и в присутствии внешних полей.

Интеграл столкновений в виде (1.9) зачастую оказывается не очень удобным для практических вычислений, когда более полезно введение дифференциального сечения рассеяния $d\sigma$. Эта величина определяется как количество частиц в единице объема, рассеянных в фиксированное конечное состояние за единицу времени:

$$\frac{dN}{dt} = N_1 Q d\sigma. \quad (1.10)$$

Здесь Q — поток налетающих частиц, N_1 — число рассеивателей в единице объема.

Взяв в качестве N_1 величину $f_1 d\Gamma_1$ — число частиц в единице объема, находящихся в состояниях от Γ_1 до $\Gamma_1 + d\Gamma_1$, а в качестве Q величину gf — поток частиц в Γ — состоянии (обладающих скоростью \mathbf{v}) и налетающих на частицы, находящиеся Γ_1 — состоянии (обладающих скоростью \mathbf{v}_1) с относительной скоростью

$$g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|, \quad (1.11)$$

получаем, что

$$\frac{dN}{dt} = gf f_1 d\Gamma_1 d\sigma; \quad d\sigma = d\sigma(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1). \quad (1.12)$$

Выше было показано, что

$$\frac{dN}{dt} = wf f_1 d\Gamma_1 d\Gamma'_1, \quad w = w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1). \quad (1.13)$$

Сравнение (1.12) и (1.13) дает

$$wd\Gamma' d\Gamma'_1 = gd\sigma,$$

и интеграл столкновений принимает форму

$$I_{st} = \int d\Gamma_1 \{gd\sigma f f_1 - g'd\sigma' f' f'_1\}. \quad (1.14)$$

Упростим последнюю формулу. Запишем законы сохранения импульса и энергии для столкновения двух одинаковых частиц вдали от радиуса их взаимодействия

$$\begin{cases} \mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1 \\ \mathbf{v}^2 + \mathbf{v}_1^2 = \mathbf{v}'^2 + \mathbf{v}'_1{}^2. \end{cases}$$

Перейдем к другим переменным: скоростям центра инерции частиц — $\mathbf{G} = \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1)$ и $\mathbf{G}' = \frac{1}{2}(\mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1)$ и относительным скоростям сталкивающихся частиц $\mathbf{g} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$ и $\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1$. В этих переменных законы сохранения выглядят особенно просто:

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \mathbf{G}' \\ \mathbf{g}^2 &= \mathbf{g}'^2. \end{aligned}$$

Если, к тому же считать (что не всегда так), что для дифференциального сечения рассеяния справедливо

$$d\sigma' = d\sigma,$$

то интеграл столкновений принимает особенно простой вид

$$I_{st} = \int d\Gamma_1 g d\sigma \{f f_1 - f' f_1'\}. \quad (1.15)$$

Используя для интеграла столкновений форму (1.15), оценим его величину.

Мы заведомо увеличим интеграл столкновений, если отбросим член, описывающий "приход" в Γ — состояние:

$$I_{st} \leq I_{es} = f \int d\Gamma_1 g d\sigma f_1 = \frac{f}{\tau}.$$

Величина τ^{-1} является полным числом столкновений в единицу времени частицы в состоянии Γ со всеми остальными частицами.

По порядку величины

$$\begin{aligned} g &\sim v_T \sim 10^5 \text{ см/сек}; \\ \int d\sigma &= \sigma_{tot} \sim a^2 \sim 10^{-14} \text{ см}^2; \\ \int d\Gamma_1 f_1 &\approx n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}. \end{aligned}$$

(здесь σ_{tot} — полное сечение; a — размер молекулы)

Поэтому

$$\tau^{-1} \sim v_T \sigma_{tot} n \sim 10^{10} \text{ сек}^{-1}.$$

Величина $\tau \sim 10^{-10}$ сек, по смыслу, является, следовательно, средним временем между двумя столкновениями, то есть временем свободного пробега τ_2 .

В заключение обсудим границы применимости уравнения Больцмана для молекулярных газов.

1. В дальнейшем мы убедимся, что распределение Максвелла обращает одновременно в нуль и левую, и правую части уравнения Больцмана. С другой стороны, распределение Максвелла есть термодинамически - равновесное распределение идеального газа, то есть газа, для которого можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия по сравнению со средней кинетической энергией $c_V T$, где c_V — теплоемкость на одну молекулу, T — температура. Средняя потенциальная энергия частицы газа по порядку величины равна произведению характерной энергии U_0 взаимодействия данной частицы с другой частицей на вероятность того, что вторая частица находится вблизи первой внутри области взаимодействия, $(r_0/r_1)^3$, где r_0 — радиус взаимодействия частиц, r_1 — среднее

расстояние между частицами. Таким образом, газ можно считать идеальным, когда

$$U_0 (r_0/r_1)^3 \ll c_V T.$$

Это условие выполняется в двух случаях. Либо когда взаимодействие U_0 между молекулами достаточно мало, либо когда газ достаточно разрежен. В газе нейтральных молекул $U_0 \simeq T_c$, где T_c — критическая температура перехода жидкость - пар. Поскольку обычно $T < T_c$, то условие идеальности сводится к требованию

$$r_0 \ll r_1. \quad (1.16)$$

2. Баланс частиц при столкновении мы подсчитывали, опираясь на понятие вероятности парных столкновений частиц в единице объема в единицу времени W . Это понятие можно ввести только в том случае, когда каждая молекула газа большую часть времени проводит в свободном состоянии, не взаимодействуя с остальными молекулами, а для этого необходимо потребовать, чтобы время τ_2 (длина r_2) свободного пробега было много больше времени τ_0 (радиуса r_0) взаимодействия:

$$\tau_0 \ll \tau_2, \quad r_0 \ll r_2. \quad (1.17)$$

Имея в виду эти неравенства, часто говорят, что уравнение Больцмана "сглажено", "огрублено" по интервалам времени τ_0 и пространства r_0 .

3. Одночастичная функция распределения f введена нами для физически бесконечно-малого объема, то есть $r_0 \ll r_3$. Если бы это было не так, то построение интеграла столкновений значительно бы усложнилось. Поэтому мы считаем заведомо выполненными неравенства

$$\tau_0 \ll \tau_3, \quad r_0 \ll r_3. \quad (1.18)$$

4. В интеграле столкновений в форме Больцмана не учтены ни парные корреляции между молекулами, ни тройные столкновения. Анализ цепочки Боголюбова, скажем, показывает, что эти эффекты взаимосвязаны, и ими можно пренебречь, если $r_0 \ll r_1$

5. Наконец, при наличии внешних полей характер столкновений, вообще говоря меняется. Однако, такими изменениями характера столкновений можно пренебречь, поскольку в газах практически всегда внешние силы слабы, по сравнению с силами молекулярного взаимодействия

1.3. Свойства интеграла столкновений

Закон унитарности столкновений в применении к парным столкновениям имеет вид

$$\int w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w(\Gamma'\Gamma'_1 \rightarrow \Gamma\Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma'_1,$$

или, в более краткой записи,

$$\int w d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w' d\Gamma' d\Gamma'_1. \quad (1.19)$$

Словами это можно сказать так: вероятность того, что при столкновении двух молекул в состояниях Γ и Γ_1 в результате получатся любые другие состояния Γ' и Γ'_1 , равна вероятности того, что молекулы, находящиеся в любых состояниях Γ' и Γ'_1 , столкнувшись, окажутся в состояниях Γ и Γ_1 .

Докажем закон унитарности столкновений

Вывод соответствующих соотношений удобнее проводить в терминах квантовой механики, рассматривая вероятности перехода между состояниями системы, образующими дискретный спектр. Из квантовой механики известно, что амплитуды вероятностей перехода между различными состояниями системы образуют унитарную матрицу S , для которой справедливо условие $SS^+ = 1$. Условие унитарности можно переписать в виде

$$\sum_n S_{in} S_{nk}^+ = \sum_n S_{in} S_{kn}^* = \delta_{ik}. \quad (1.20)$$

В частности, при $i = k$ имеем

$$\sum_n |S_{in}|^2 = 1. \quad (1.21)$$

Величина $|S_{in}|^2$ имеет смысл вероятности перехода из состояния n в состояние i , а соотношение (1.21) означает, что сумма вероятностей перехода из состояния n в данное состояние i равна единице.

Условие унитарности можно также переписать в виде $S^+S = 1$, откуда, в частности, следует, что

$$\sum_n S_{in}^+ S_{ni} = \sum_n |S_{ni}|^2 = 1. \quad (1.22)$$

Последнее соотношение означает, что сумма вероятностей перехода из данного состояния i в любое состояние n равна единице. Вычитая из обеих частей равенств (1.21) и (1.22) величину $|S_{ii}|^2$ – вероятность системе

остаться в состоянии i – и, приравнявая левые части полученных выражений, находим

$$\sum_{n \neq i} |S_{in}|^2 = \sum_{n \neq i} |S_{ni}|^2.$$

Это и есть искомое равенство, которое в терминах функции w имеет вид (1.19).

С использованием закона унитарности столкновений, интеграл столкновений запишется намного проще:

$$I_{st} = \int d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 w' \{f f_1 - f' f'_1\}. \quad (1.23)$$

Это видно из следующего. Рассмотрим цепочку:

$$\begin{aligned} \int d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 w f f_1 &= \int d\Gamma_1 f f_1 \int d\Gamma' d\Gamma'_1 w = \\ &= \int d\Gamma_1 f f_1 \int d\Gamma' d\Gamma'_1 w' = \int d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 w' f f_1. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Закон унитарности столкновений использован при переходе от первой строки ко второй в формуле (1.24).

Свойство 1.

Представим, что газ находится в локально-равновесном состоянии, т.е.,

$$f = f^{(0)} = C e^{-\frac{E(\Gamma)}{T}}; \quad C = C(\mathbf{r}, t); \quad T = T(\mathbf{r}, t).$$

Вычислим фигурную скобку в интеграле столкновений (1.23).

$$\{f f_1 - f' f'_1\} = C^2 \left(e^{-\frac{E+E_1}{T}} - e^{-\frac{E'+E'_1}{T}} \right) = 0.$$

При получении последнего равенства мы воспользовались тем, что рассматриваемая фигурная скобка входит в выражение для интеграла столкновений, домноженной на вероятность w . Последняя же отлична от нуля только при условии $E+E_1 = E'+E'_1$, означающем закон сохранения энергии при столкновении. Таким образом, мы приходим к первому свойству интеграла столкновений: локально равновесное распределение обращает его в нуль $I_{st}(f^{(0)}) = 0$.

Свойство 2.

Пусть $A = A(\Gamma)$ – какая-то функция состояния одной молекулы. Рассмотрим интеграл

$$\int d\Gamma I_{st} A(\Gamma) = \int d^4\Gamma A(\Gamma) \{w f f_1 - w' f' f'_1\}.$$

Здесь мы ввели обозначение $d^4\Gamma = d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1$. Сделаем замену переменных $\Gamma \longleftrightarrow \Gamma_1$. Тогда $A(\Gamma) \rightarrow A(\Gamma_1)$, а w и w' переходят сами в себя при таком преобразовании так как являются симметричными функциями по параметрам сталкивающихся (рассеянных) частиц. Поэтому

$$\int d\Gamma I_{st} A(\Gamma) = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma \left\{ (A + A_1) w f f_1 - (A + A_1) w' f' f'_1 \right\}.$$

В первом слагаемом в фигурных скобках сделаем замену переменных:

$$\Gamma \longleftrightarrow \Gamma', \quad \Gamma_1 \longleftrightarrow \Gamma'_1.$$

При такой замене

$$A \rightarrow A', \quad A_1 \rightarrow A'_1, \quad f \rightarrow f', \quad f_1 \rightarrow f'_1, \quad w \rightarrow w'.$$

В результате окончательно имеем

$$\int d\Gamma I_{st} A(\Gamma) = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma \left\{ (A' + A'_1 - A - A_1) w' f' f'_1 \right\}. \quad (1.25)$$

Поскольку интеграл столкновений $-I_{st}$ есть изменение *только за счет столкновений* числа частиц в состоянии Γ в единице объема за единицу времени (то есть без учета градиентных членов в уравнении Больцмана), то $-\int d\Gamma I_{st} A(\Gamma)$ есть изменение величины $\int d\Gamma f A(\Gamma)$ благодаря столкновениям.

Итак:

1. $-\int d\Gamma I_{st}$ – изменение за счет столкновений плотности числа частиц $n = \int d\Gamma f$;

2. $-\int d\Gamma I_{st} m\mathbf{v}$ – изменение за счет столкновений импульса единицы объема газа $nm\mathbf{V} = \int d\Gamma f m\mathbf{v}$;

3. $-\int d\Gamma I_{st} E$ – изменение за счет столкновений энергии единицы объема газа $\bar{E} = \int d\Gamma f E$ (\bar{E} – средняя энергия молекулы).

Из формулы (1.25) следует, что изменение аддитивных интегралов движения за счет столкновений равно нулю. Поэтому

$$1. \int d\Gamma I_{st} = 0;$$

$$2. \int d\Gamma I_{st} m\mathbf{v} = 0;$$

$$3. \int d\Gamma I_{st} E = 0.$$

Последние два равенства следуют из закона сохранения энергии и импульса при столкновении, поскольку w' отлично от нуля только при этом условии.

Свойство 3.

Покажем, что *благодаря столкновениям* энтропия газа может только возрастать (H-теорема Больцмана). По определению, полная энтропия газа

$$S = \int dV d\Gamma f_{\Gamma} \ln \frac{e}{f_{\Gamma}} = \int dV s,$$

где s — плотность энтропии.

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \int dV d\Gamma \frac{\partial}{\partial t} f_{\Gamma} \ln \frac{e}{f_{\Gamma}} = \int dV \left(\int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} \ln \frac{e}{f_{\Gamma}} - \int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} \right) = \\ &= \int dV \left(\int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} \ln \frac{e}{f_{\Gamma}} - \int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} \right) = - \int dV \int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} \ln f_{\Gamma}. \end{aligned}$$

Из кинетического уравнения следует, что

$$\frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} = -\dot{\mathbf{r}} \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial \mathbf{r}} - \dot{\mathbf{p}} \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial \mathbf{p}} - I_{st}.$$

Имеем

$$\int dV \int d\Gamma \dot{\mathbf{r}} \ln f_{\Gamma} \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial \mathbf{r}} = \int d\Gamma \int dV \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} f_{\Gamma} \ln \frac{f_{\Gamma}}{e}.$$

Последний интеграл преобразуется в интеграл по поверхности, которая может быть выбрана вне объема, занимаемого газом, где функция распределения равна нулю. Аналогично в нуль обращается производная связанная с потоком энтропии в импульсном пространстве. Итак, энтропия может изменяться только за счет столкновений. Согласно (1.25), изменение плотности энтропии в единицу времени из-за столкновений равно:

$$\dot{s} = \int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} \ln \frac{e}{f_{\Gamma}} - \int d\Gamma \frac{\partial f_{\Gamma}}{\partial t} = \int d\Gamma I_{st} \ln f_{\Gamma} = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma f' f_1' w' \ln \frac{f' f_1'}{f f_1}.$$

Добавим к правой части полученного соотношения тождественный нуль, воспользовавшись свойством (1.23),

$$0 = \frac{1}{2} \int d\Gamma I_{st} \cdot 1 = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma w' \{ f f_1 - f' f_1' \}.$$

Поэтому

$$\dot{s} = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma w' f f_1 \left\{ 1 - \frac{f' f_1'}{f f_1} + \frac{f' f_1'}{f f_1} \ln \frac{f' f_1'}{f f_1} \right\}.$$

Рассмотрим функцию $y = x \ln x + 1 - x$. При положительных x эта функция имеет минимум в точке $\ln x = 0$, то есть при $x = 1$ $y_{\min} = y(1) = 0$. Следовательно функция y положительно определена. Полагая $x = \frac{f' f_1'}{f f_1}$, получаем, что выражение в фигурных скобках в последнем выражении

неотрицательно. Поэтому $\dot{s} = \int d\Gamma I_{st} \ln f_{\Gamma} \geq 0$. Согласно *свойству 1* интеграла столкновений равновесная функция распределения обращает его в нуль. Поэтому, как и должно быть, в соответствии со вторым началом термодинамики энтропия равновесного состояния не изменяется. Важно отметить, что при выводе свойств 1 – 3 мы не использовали никаких дополнительных предположений относительно поведения w , за исключением свойства унитарности столкновений. Обратим внимание, что *за счет столкновений* энтропия возрастает в *локально* в любой выделенной части системы. Если же вычислять полное изменение энтропии в выделенном объеме, то его энтропия может и уменьшаться за счет "перетекания" энтропии. Разумеется, для всей системы энтропия может только возрастать.

В статистической физике закон возрастания энтропии вводится как постулат. В кинетической же теории этот закон является следствием уравнения Больцмана и закона унитарности столкновений. Спрашивается, какой постулат заменяет в кинетической теории 2-е начало термодинамики? Таким постулатом в кинетической теории служит *гипотеза о молекулярном хаосе*. В самом деле, при построении интеграла столкновений мы без доказательства приняли, что при подсчете числа сталкивающихся частиц можно использовать одночастичные функции распределения и полностью пренебрегли корреляциями между сталкивающимися частицами.

Н.Н. Боголюбов показал, что фактически для вывода интеграла столкновений в форме Больцмана требуется еще меньше: достаточно потребовать выполнение *принципа ослабления корреляций*, согласно которому двухчастичная функция распределения, то есть вероятность найти одну частицу в точке \mathbf{r}_1 , когда вторая находится в точке \mathbf{r}_2 , стремится к произведению вероятностей нахождения одной частицы нахождения в точке \mathbf{r}_1 , а другой в точке \mathbf{r}_2 (то есть корреляционная функция стремится к нулю), когда расстояние между частицами $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ стремится к бесконечности.

Таким образом, можно сказать, что принцип ослабления корреляций является тем постулатом, который в кинетической теории заменяет второе начало термодинамики и который приводит к необратимости статистических процессов, описываемых в рамках уравнения Больцмана.

Докажем, что для газа, находящегося в сосуде с зеркальными стенками, столкновения молекул являются единственно возможным источником производства энтропии.

Вместо явного введения граничных условий, описывающих зеркальное отражение молекул от стенок, удобнее ввести потенциальную энер-

гию

$$U = \begin{cases} 0 & \text{внутри сосуда} \\ \infty & \text{вне сосуда} \end{cases}. \quad (1.26)$$

Этот профиль энергии порождает силу $\mathbf{F} = -\nabla U$, которая отлична от нуля только на стенке и запрещает частице выйти из сосуда. В отсутствие других внешних сил уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) f + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -I_{st}.$$

Изменение энтропии во времени равно

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} S &= \int dV d\Gamma \frac{\partial}{\partial t} \left(f \ln \frac{e}{f} \right) = - \int dV d\Gamma \frac{\partial f}{\partial t} \ln f = \\ &= \int dV d\Gamma \left((\mathbf{v}\nabla) f + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + I_{st} \right) \ln f. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Преимущество введения (1.26) состоит в том, что в выражении (1.27) интегрирование можно проводить по всему пространству, имея в виду, что вне сосуда $f = 0$ в силу того, что там потенциальная энергия равна бесконечности.

Интегрирование по частям дает

$$\begin{aligned} \int dV d\Gamma \ln f (\mathbf{v}\nabla) f &= - \int dV d\Gamma \mathbf{v} f \left(\frac{\nabla f}{f} \right) = \\ &= - \int dV d\Gamma \mathbf{v} \nabla f = - \int dV d\Gamma \operatorname{div} (\mathbf{v} f) = 0 \\ \int dV d\Gamma \ln f \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\mathbf{F} f) &= - \int dV d\Gamma \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = - \int dV d\Gamma \operatorname{div}_{\mathbf{p}} (\mathbf{F} f) = 0. \end{aligned}$$

Откуда, как и требовалось доказать,

$$\frac{\partial}{\partial t} S = \int dV d\Gamma I_{st} \ln f.$$

1.4. Принцип детального равновесия

Закон унитарности столкновений

$$\int w d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w' d\Gamma' d\Gamma'_1$$

является интегральным соотношением между w и w' .

В кинетической теории одноатомного газа используется так называемый принцип детального равновесия, согласно которому $w = w'$. Для

многоатомного газа это равенство, вообще говоря, несправедливо. Однако, имеет место обобщенный принцип детального равновесия, который следует из симметрии уравнений классической и квантовой механики относительно обращения времени. Действительно, уравнение $m\ddot{\mathbf{r}} = -\mathbf{F}$ сохраняет свой вид при замене $t \rightarrow -t$. В квантовой механике при такой замене надо перейти к комплексно-сопряженному состоянию. Поэтому

$$w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1) = w(\Gamma'^T\Gamma_1'^T \rightarrow \Gamma^T\Gamma_1^T)$$

или короче

$$w = w^T. \quad (1.28)$$

Так, если $\Gamma = (\mathbf{v}, \mathbf{M})$, то $\Gamma^T = (-\mathbf{v}, -\mathbf{M})$.

Во многих случаях, кроме симметрии обращения по времени имеет место симметрия уравнений движения относительно инверсии. При этом, если $\Gamma = (\mathbf{v}, \mathbf{M})$, то $\Gamma^I = (-\mathbf{v}, \mathbf{M})$. Тогда

$$w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1) = w(\Gamma'^I\Gamma_1'^I \rightarrow \Gamma^I\Gamma_1^I).$$

Вместе равенства $w = w^T$ и $w = w^I$ дают $w = w^{TI}$, то есть

$$w(\Gamma\Gamma_1 \rightarrow \Gamma'\Gamma'_1) = w(\Gamma'^{TI}\Gamma_1'^{TI} \rightarrow \Gamma^{TI}\Gamma_1^{TI}), \quad (1.29)$$

причем $\Gamma^{TI} = (+\mathbf{v}, -\mathbf{M})$. Принцип детального равновесия в форме (1.29) имеет место во всех случаях, кроме стереоизомерных (оптически активных) молекул, для которых преобразование инверсии переводит молекулы в стереоизомерные формы. Очевидно, что для *одноатомных* газов формула (1.29) принимает особенно простой вид

$$w(\mathbf{v}\mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}'\mathbf{v}'_1) = w(\mathbf{v}'\mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}\mathbf{v}_1). \quad (1.30)$$

Заметим, что в квантовой механике большинство взаимодействий являются четными по моменту. Исключение составляют взаимодействия типа спин-орбита, которые относительно малы. Если ими пренебречь, то вероятность столкновений становится четной функцией по моментам, и принцип детального равновесия принимает свой простейший вид $w = w'$ и для многоатомных молекул.

Проследим, какую форму приобретает принцип детального равновесия при столкновении молекулы с макроскопическим телом, например при столкновении молекулы со стенкой.

Если состояния тела до столкновения γ и после столкновения γ' строго заданы, то принцип детального равновесия имеет прежний вид

$$w(\Gamma\gamma \rightarrow \Gamma'\gamma') = w(\Gamma'^T\gamma'^T \rightarrow \Gamma^T\gamma^T). \quad (1.31)$$

Согласно статистической механике, макроскопическая система находится в состоянии γ с вероятностью

$$\rho_\gamma = e^{\frac{F-E_\gamma}{T}}.$$

Поэтому статистически усредненная вероятность прихода молекулы из состояния Γ в состояние Γ' при столкновении с макроскопическим телом равна

$$w(\Gamma \rightarrow \Gamma') = \sum_{\gamma\gamma'} \rho_\gamma w(\Gamma\gamma \rightarrow \Gamma'\gamma'). \quad (1.32)$$

Используя "*механическое*" равенство (1.31) получаем

$$w(\Gamma \rightarrow \Gamma') = \sum_{\gamma\gamma'} \rho_\gamma w(\Gamma'^T \gamma'^T \rightarrow \Gamma^T \gamma^T).$$

Энергии состояний, симметричных по времени, совпадают:

$$E_\gamma = E_{\gamma^T}, \rho_\gamma = \rho_{\gamma^T}. \quad (1.33)$$

Кроме того, суммирование по γ и γ' идет по всем состояниям, и его можно заменить на суммирование по всем состояниям γ^T и γ'^T . Это дает

$$w(\Gamma \rightarrow \Gamma') = \sum_{\gamma^T \gamma'^T} \rho_{\gamma^T} w(\Gamma'^T \gamma'^T \rightarrow \Gamma^T \gamma^T).$$

Из закона сохранения энергии при столкновении следует, что

$$\rho_{\gamma^T} = e^{\frac{F-E(\gamma^T)}{T}} = e^{\frac{F-E(\gamma'^T)}{T}} e^{\frac{E(\Gamma^T)-E(\Gamma'^T)}{T}}.$$

Поэтому

$$w(\Gamma \rightarrow \Gamma') = e^{\frac{E(\Gamma^T)-E(\Gamma'^T)}{T}} \sum_{\gamma^T \gamma'^T} \rho_{\gamma'^T} w(\Gamma'^T \gamma'^T \rightarrow \Gamma^T \gamma^T).$$

Справа, с точностью до обозначений стоит выражение (1.32). Следовательно,

$$w(\Gamma \rightarrow \Gamma') = e^{\frac{E(\Gamma^T)-E(\Gamma'^T)}{T}} w(\Gamma'^T \rightarrow \Gamma^T).$$

Это означает, что при описании столкновений молекулы с макроскопическим объектом принцип детального равновесия сохраняет свой *механический* вид только в случае упругого столкновения.

1.5. Уравнения переноса (Уравнения Грэда). Вывод уравнений гидродинамики из кинетического уравнения.

Функция распределения молекул не является непосредственно измеряемой величиной. На самом деле, измеряются плотность газа $n(\mathbf{r}, t)$, его скорость $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$, температура $T(\mathbf{r}, t)$ и другие макроскопические величины \bar{A} , которые принято называть моментами функции распределения, поскольку они связаны с функцией распределения соотношениями типа

$$n\bar{A}(\mathbf{r}, t) = \int d\Gamma f(\mathbf{r}, \Gamma, t) A(\Gamma).$$

Эта связь позволяет вывести из уравнения Больцмана уравнение движения макроскопических величин, т.е. уравнения переноса.

Проинтегрируем уравнение Больцмана по всем состояниям молекулы Γ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\Gamma f + \int d\Gamma (\mathbf{v} \nabla) f = - \int d\Gamma I_{st}.$$

По определению, $\int d\Gamma f = n(\mathbf{r}, t)$ – плотность числа частиц.

Операцию дифференцирования по координатам можно вынести из под знака интеграла по состояниям. Поэтому

$$\int d\Gamma (\mathbf{v} \nabla) f = \nabla \int d\Gamma \mathbf{v} f = \nabla (n\mathbf{V}),$$

где \mathbf{V} – скорость физически бесконечно малого объема газа.

Согласно **свойству 2** интеграла столкновений

$$\int d\Gamma I_{st} = 0.$$

Таким образом, мы получили уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla_\alpha (V_\alpha n) = 0, \text{ или } \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(n\mathbf{V}) = 0.$$

Умножим теперь кинетическое уравнение Больцмана на некоторую функцию состояния молекулы $A(\Gamma)$ и проинтегрируем по всем Γ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\Gamma f A + \int d\Gamma A (\mathbf{v} \nabla) f = - \int d\Gamma I_{st} A.$$

По определению,

$$\int d\Gamma f A = n\bar{A}.$$

Далее

$$\int d\Gamma A (\mathbf{v} \nabla) f = \nabla \int d\Gamma A \mathbf{v} f,$$

так как оператор ∇ на \mathbf{v} и A не действует.

Пусть $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{V}$ – скорость молекулы в системе координат, в которой элемент газа, содержащий эту молекулу, покоится. Тогда

$$\begin{aligned} \int d\Gamma f A \mathbf{v} &= \int d\Gamma f A (\mathbf{u} + \mathbf{V}) = \mathbf{V} \int d\Gamma f A + \int d\Gamma f A \mathbf{u} = \\ &= n \bar{A} \mathbf{V} + \int d\Gamma f A \mathbf{u}. \end{aligned}$$

Очевидно, что первый член в последнем равенстве описывает перенос величины A вместе с газом, второй – перенос этой величины в системе, где данный элемент газа покоится.

Таким образом, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} n \bar{A} + \nabla \left(n \bar{A} \mathbf{V} + \int d\Gamma f A \mathbf{u} \right) = - \int d\Gamma I_{st} A. \quad (1.34)$$

Распишем подробнее первые два члена:

$$\begin{aligned} \bar{A} \frac{\partial}{\partial t} n + n \frac{\partial}{\partial t} \bar{A} + \bar{A} \nabla (n \mathbf{V}) + n (\mathbf{V} \nabla \bar{A}) = \\ n \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \bar{A} + (\mathbf{V} \nabla \bar{A}) \right\} \stackrel{def}{=} n \frac{d}{dt} \bar{A}, \end{aligned}$$

(при выводе последнего соотношения использовано уравнение непрерывности).

Таким образом, величина A обязана удовлетворять уравнению, которое можно трактовать как уравнение переноса величины \bar{A} :

$$n \frac{d}{dt} \bar{A} + \nabla \int d\Gamma f A \mathbf{u} = - \int d\Gamma I_{st} A. \quad (1.35)$$

Действительно, первый член этого уравнения есть перенос величины \bar{A} вместе с данным элементом газа, второй – перенос величины A в той системе координат, где данный элемент газа покоится, а справа стоит изменение величины $n \bar{A}$ за счет столкновений.

Если имеется полный набор физических величин $\{\bar{A}_n\}$, то совокупность уравнений (1.35) для этих величин эквивалентна уравнению Больцмана.

Иногда уравнение (1.35) удобно записывать в форме

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\Gamma f A + \nabla \left(\mathbf{V} \int d\Gamma f A \right) + \nabla \int d\Gamma f A \mathbf{u} = - \int d\Gamma I_{st} A. \quad (1.36)$$

Из всей совокупности подобных уравнений выделенную роль играют уравнения для интегралов движения, для которых, согласно свойству (2) интеграла столкновений, правая часть обращается в нуль.

Пусть $A(\Gamma) = mv_i$ – импульс молекулы. Тогда

$$nm \frac{d}{dt} V_i + \nabla_k \int d\Gamma f m v_i u_k = 0$$

и

$$\int d\Gamma f m v_i u_k = \int d\Gamma f m (V_i + u_i) u_k = \int d\Gamma f m u_i u_k = \Pi_{ik},$$

поскольку $V_i \int d\Gamma f u_k = 0$ по смыслу величины \mathbf{u} . В терминах гидродинамики

$$\Pi_{ik} = p\delta_{ik} - \sigma_{ik},$$

где, как будет показано ниже, коэффициент p – имеет смысл давления, а σ_{ik} – тензор вязких напряжений, причем $Spr = 0$.

Таким образом, мы получили еще одно уравнение гидродинамики (уравнение Навье-Стокса):

$$nm \frac{d}{dt} V_i + \nabla_k \Pi_{ik} = 0. \quad (1.37)$$

В гидродинамике вид тензора σ_{ik} получается из феноменологических соображений. В кинетической теории газов вид этого тензора будет получен из решения кинетического уравнения. Одновременно будет найдено выражение для коэффициента вязкости через микроскопические характеристики взаимодействия молекул.

Пусть теперь

$$A(\Gamma) = E = \frac{mv^2}{2} + \varepsilon_{in}.$$

Тогда

$$n \frac{d\bar{E}}{dt} + \nabla_i \int d\Gamma f E u_i = 0, \\ \bar{E} = \frac{1}{n} \int d\Gamma f \left(\frac{mv^2}{2} + \varepsilon_{in} \right).$$

Подставляя в это уравнение выражение $\mathbf{v} = \mathbf{V} + \mathbf{u}$, получим

$$\bar{E} = \frac{mV^2}{2} + \frac{1}{n} \int d\Gamma f \left(\frac{mu^2}{2} + \varepsilon_{in} \right).$$

По определению, температура неравновесного газа определяется как

$$c_V T = \frac{1}{n} \int d\Gamma f \left(\frac{mu^2}{2} + \varepsilon_{in} \right).$$

Далее,

$$\begin{aligned} \int d\Gamma f E u_i &= \int d\Gamma f u_i \left(\frac{mV^2}{2} + \frac{mu^2}{2} + mu_k V_k + \varepsilon_{in} \right) = \\ mV_k \int d\Gamma f u_i u_k &+ \int d\Gamma f u_i \left(\frac{mu^2}{2} + \varepsilon_{in} \right) = V_k \Pi_{ik} + q_i, \end{aligned}$$

где

$$q_i = \int d\Gamma f u_i \left(\frac{mu^2}{2} + \varepsilon_{in} \right)$$

— плотность потока энергии в той системе отсчета, где рассматриваемый элемент газа покоится, т.е. поток тепла.

Итак,

$$n \frac{d}{dt} \left(\frac{mV^2}{2} + c_V T \right) + \nabla_i (V_k \Pi_{ik} + q_i) = 0.$$

Используя уравнение Навье - Стокса, получим уравнение переноса тепла в газе

$$nc_V \frac{dT}{dt} + \Pi_{ik} \nabla_i V_k + \nabla_i q_i = 0. \quad (1.38)$$

Если в рассматриваемой задаче газ покоится, т.е. $\mathbf{V} = \mathbf{0}$, то $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}$ и, следовательно,

$$nc_V \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla_i q_i = 0,$$

что является обычным уравнением теплопроводности.

В гидродинамике выражение для потока тепла определяется феноменологически. В кинетической теории газов оно следует из уравнения Больцмана.

1.6. τ — приближение и локально равновесное распределение Максвелла - Больцмана.

Обычно при решении кинетических задач наибольшую трудность представляет вычисление правой части уравнения Больцмана. Более того, интеграл столкновений точно вычисляется только в некоторых весьма специальных случаях, и поэтому приходится прибегать к его модельному представлению. Наиболее популярно так называемое τ — приближение. В этом приближении интеграл столкновений записывается в виде

$$I_{st} = \frac{f - f^0}{\tau},$$

где τ — константа, имеющая размерность времени, f^0 — локально-равновесное распределение.

Локально-равновесным является распределение вида

$$f^0 = n(\mathbf{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi T(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{V}(\mathbf{r}, t))^2}{2T(\mathbf{r}, t)}}.$$

в котором, в отличие от распределения Максвелла, параметры n, \mathbf{V}, T являются функциями координат и времени и в точности совпадают соответственно с плотностью, скоростью и температурой неравновесного состояния

$$\begin{aligned} \int d\Gamma f^0 &= \int d\Gamma f = n(\mathbf{r}, t); \quad d\Gamma = d^3\mathbf{v}; \\ \int d\Gamma f^0 \mathbf{v} &= \int d\Gamma f \mathbf{v} = n(\mathbf{r}, t) \mathbf{V}(\mathbf{r}, t); \\ \int d\Gamma f^0 \frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{V}(\mathbf{r}, t))^2}{2} &= \int d\Gamma f \frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{V}(\mathbf{r}, t))^2}{2} = \frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) T(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (1.39)$$

Подчеркнем, что температурой неравновесного газа мы называем (с точностью до $c_V = 3/2$) среднюю энергию молекулы газа в системе координат, где выбранный элемент газа покоится. Такое определение удобно тем, что оно позволяет считать справедливым уравнение состояния газа

$$p = nT$$

в отсутствие термодинамического равновесия. Действительно, механическое определение давления задается равенством

$$p = \frac{1}{3} \Pi_{ii},$$

то есть давление есть сферическая часть тензора напряжений $\Pi_{ik} = \int d\Gamma f m u_i u_k$. Поэтому

$$p = \frac{1}{3} \int d\Gamma f m u^2 = \frac{2}{3} \int d\Gamma f \frac{m u^2}{2} = nT.$$

Представление интеграла столкновений в τ -приближении удовлетворяет всем трем основным свойствам реального интеграла столкновений:

$$\begin{aligned} 1. I_{st}(f^0) &= 0; \\ 2. \int d\Gamma I_{st} A &= \frac{1}{\tau} \left\{ \int d\Gamma f A - \int d\Gamma f^0 A \right\} = 0, \quad \text{если } A = 1, \mathbf{v}, E; \\ 3. \dot{s} &= \int d\Gamma I_{st} \ln f = \frac{1}{\tau} \int d\Gamma (f - f^0) \ln f = \frac{1}{\tau} \int d\Gamma (f - f^0) \ln \frac{f}{f^0} \geq 0. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Равенство 2. обусловлено выбором параметров локально-равновесного распределения. При доказательстве равенства 3. мы воспользовались тождеством

$$\int d\Gamma (f - f^0) \ln f^0 = 0,$$

которое доказывается подстановкой явного выражения для f^0 и соотношений (1.39) и неравенством $(x - 1) \ln x \geq 0$ при любых положительных x . Смысл константы τ становится очевидным, если найти решение пространственно-однородного уравнения Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} (f - f^0).$$

Это решение имеет вид

$$f - f^0 = \varphi e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где φ — начальное отклонение от локально-равновесного распределения.

Таким образом, τ — имеет смысл времени релаксации распределения к своему локально-равновесному значению. Позже мы покажем, что τ — приближение является вполне приличным приближением, когда отклонение от равновесия имеет вид, близкий к одной из собственных функций так называемого оператора столкновений.

Следует оговорить, что τ — приближение нужно с осторожностью применять в нестационарных задачах (распространение звука, собственные колебания плазмы), в которых зависимость n, \mathbf{V}, T от \mathbf{r} и t диктуется не внешними условиями, а самим решением кинетического уравнения. В этих случаях n, \mathbf{V}, T являются функционалами от вида решения f и простота вида τ — приближения весьма обманчива.

1.7. Вычисление коэффициентов вязкости в τ — приближении методом Грэда.

Перейдем к вычислению тензора вязких напряжений σ_{ik} применительно к одноатомному газу.

Найдем уравнение переноса тензора вязких напряжений

$$\sigma_{ik} = - \int d\Gamma f m u_i u_k + p \delta_{ik}.$$

Прежде всего, перепишем это уравнение в виде

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= - \int d\Gamma f m \{u_i u_k\} - \int d\Gamma f m \frac{1}{3} u^2 \delta_{ik} + p \delta_{ik}, \\ \{a_i b_k\} &\equiv \frac{1}{2} (a_i b_k + b_i a_k) - \frac{1}{3} \delta_{ik} \mathbf{a} \mathbf{b}; Sp \{ \dots \} = 0 \end{aligned}$$

Для одноатомного газа, по определению,

$$\int d\Gamma f \frac{m u^2}{2} = \frac{3}{2} n T.$$

Поэтому

$$\sigma_{ik} = - \int d\Gamma f m \{u_i u_k\} + \delta_{ik} (-nT + p).$$

Чтобы $Spr = 0$, необходимо чтобы выбранный коэффициент $p = nT$. Согласно уравнению состояния (для локально-равновесного распределения), $p = nT$. Поэтому в случае локально равновесного распределения диагональную часть тензора Π можно интерпретировать как давление. Итак,

$$\sigma_{ik} = - \int d\Gamma f m \{u_i u_k\}.$$

В уравнении (см. (1.36))

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\Gamma f A + \nabla \left(\mathbf{V} \int d\Gamma f A \right) + \nabla \int d\Gamma f A \mathbf{u} = - \int d\Gamma I_{st} A. \quad (1.41)$$

сделаем подстановку $A(\Gamma) = m \{v_i v_k\}$. Получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int d\Gamma f m \{v_i v_k\} + \nabla_l (V_l \int d\Gamma f m \{v_i v_k\}) + \\ \nabla_l \int d\Gamma m \{v_i v_k\} f u_l = - \int d\Gamma I_{st} m \{v_i v_k\}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Преобразуем первый интеграл (равный второму)

$$\int d\Gamma f m \{(V_i + u_i)(V_k + u_k)\} = mn \{V_i V_k\} - \sigma_{ik}.$$

Здесь $\int d\Gamma f m \{V_i u_k + u_i V_k\} = 0$ от того, что газ как целое покоится в системе отсчета, движущейся со скоростью \mathbf{V} , то есть, $\int d\Gamma f m u_k = 0$.

Рассмотрим третий интеграл в левой части уравнения (1.42)

$$\begin{aligned} \int d\Gamma m f \{(V_i + u_i)(V_k + u_k)\} u_l = V_i V_k \int d\Gamma m f u_l + \\ \int d\Gamma f m \{V_i u_k + u_i V_k\} u_l + \int d\Gamma f m \{u_i u_k\} u_l. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Первый член тождественно равен нулю, второй равен

$$\begin{aligned} \int d\Gamma f m (V_i u_k u_l + u_i V_k u_l - \frac{2}{3} \delta_{ik} V_m u_m u_l) = \\ V_i (p \delta_l - \sigma_{kl}) + V_k (p \delta_{il} - \sigma_{il}) - \frac{2}{3} \delta_{ik} V_m (p \delta_{ml} - \sigma_{ml}). \end{aligned} \quad (1.44)$$

Из гидродинамики известно, что тензор вязких напряжений пропорционален производным от скорости $\sigma_{ik} \sim \frac{\partial V_k}{\partial x_i}$, то есть обратно пропорционален масштабу неодородности. Поэтому в выражении (1.44) можно пренебречь членами, содержащими σ_{ik} по сравнению с членами, содержащими давление p , если ограничиться крупномасштабными неоднородными состояниями газа. По этой же причине, можно опустить последний член

в выражении (1.43). Мы не будем доказывать это обстоятельство строго, но заметим, что в случае локально-равновесного распределения этот член обращается в нуль в силу нечетности подинтегрального выражения. Это соответствует отсутствию вязкого потока при локально-равновесном распределении. Итак, третий интеграл в левой части уравнения Греда (1.41) равен

$$p \left(V_i \delta_{kl} + V_k \delta_{il} - \frac{2}{3} \delta_{ik} V_l \right).$$

В τ -приближении правая часть уравнения Греда равна

$$\begin{aligned} & - \int d\Gamma I_{st} m \{v_i v_k\} = \\ & = - \int d\Gamma \Gamma \frac{f-f^0}{\tau} (\{V_i V_k\} + 2 \{V_i u_k\} + \{u_i u_k\}) = \frac{\sigma_{ik}}{\tau} \end{aligned}$$

При получении последнего равенства мы воспользовались свойством 2 (см. (1.40)) и тем, что

$$\int d\Gamma f^0 \{u_i u_k\} = \frac{1}{3} \delta_{ik} \int d\Gamma f^0 \{u_l u_l\} = 0,$$

непосредственно проверяемым и означающим отсутствие вязкого потока при локально-равновесном распределении.

Собирая все члены получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (mn \{V_i V_k\} - \sigma_{ik}) + \nabla_l (mn V_l \{V_i V_k\} - V_l \sigma_{ik}) + \\ & + \nabla_l [p (V_i \delta_{kl} + V_k \delta_{il} - \frac{2}{3} \delta_{ik} V_l)] = \frac{\sigma_{ik}}{\tau}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Преобразуем первые два члена следующим образом

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (mn \{V_i V_k\} - \sigma_{ik}) = m \{V_i V_k\} \frac{\partial n}{\partial t} + 2mn \left\{ V_i \frac{\partial V_k}{\partial t} \right\} - \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial t}, \\ & \nabla_l mn V_l \{V_i V_k\} - \nabla_l V_l \sigma_{ik} = m \{V_i V_k\} \nabla_l n V_l + mn V_l \nabla_l \{V_i V_k\} - \\ & - \nabla_l V_l \sigma_{ik} = m \{V_i V_k\} \nabla_l n V_l + 2mn V_l \{V_i \nabla_l V_k\} - \nabla_l V_l \sigma_{ik} \end{aligned}$$

В силу уравнения непрерывности первые члены этих соотношений в сумме дают нуль. Оставшиеся члены переписываются в виде

$$2mn \left\{ V_i \frac{dV_k}{dt} \right\} - \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial t} - \nabla_l (V_l \sigma_{ik}).$$

Далее преобразуем оставшийся в левой части (1.45) член

$$\begin{aligned} & \nabla_l [p (V_i \delta_{kl} + V_k \delta_{il} - \frac{2}{3} \delta_{ik} V_l)] = \nabla_k (p V_i) + \nabla_i (p V_k) - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla_l (p V_l) = \\ & = p (\nabla_k V_i + \nabla_i V_k - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla_l V_l) + (V_i \nabla_k p + V_k \nabla_i p - \frac{2}{3} \delta_{ik} V_l \nabla_l p) = \\ & = 2p \{\nabla_i, V_k\} + 2 \{V_i, \nabla_k p\}. \end{aligned}$$

В результате находим

$$2mn \left\{ V_i, \frac{dV_k}{dt} \right\} + 2 \{ V_i, \nabla_k p \} - \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial t} - \nabla_l (V_l \sigma_{ik}) + 2p \{ \nabla_i, V_k \} = \frac{\sigma_{ik}}{\tau}.$$

Первые два члена преобразуем, используя уравнение Навье-Стокса (1.37). Тогда окончательно находим

$$2mn \{ V_i, \nabla_l \sigma_{lk} \} - \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial t} - \nabla_l (V_l \sigma_{ik}) + 2p \{ \nabla_i, V_k \} = \frac{\sigma_{ik}}{\tau}. \quad (1.46)$$

Если скорость газа медленно меняется и почти однородна, так что можно пренебречь производными от тензора вязких напряжений, то

$$\sigma_{ik} = 2p\tau \{ \nabla_i, V_k \} = \eta \left(\frac{\partial V_k}{\partial x_i} + \frac{\partial V_i}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla_l V_l \right).$$

Это – обычное гидродинамическое выражение для тензора вязких напряжений. При выводе этого выражения был еще отброшен член $\sim \sigma_{ik} \nabla_l V_l$. Это можно сделать, когда

$$\frac{V}{r_3} \ll \frac{1}{\tau},$$

где r_3 – характерный масштаб неоднородности скорости. С помощью длины свободного пробега $r_2 = v_T \tau$ это неравенство переписывается в виде

$$\frac{V}{r_3} \frac{r_2}{v_T} \ll 1. \quad (1.47)$$

Поскольку почти всегда можно перейти в систему отсчета, где скорость газа V мала по сравнению со скоростью звука $c \sim v_T$ (за исключением случая ударной волны), то последнее условие почти всегда выполняется, и, следовательно, практически всегда можно записывать уравнение переноса для σ_{ik} в виде

$$\tau \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial t} + \sigma_{ik} = \eta \left(\frac{\partial V_k}{\partial x_i} + \frac{\partial V_i}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla_l V_l \right).$$

Если скорость меняется периодически: $V \sim e^{-i\omega t}$, то

$$\sigma_{ik} = \frac{\eta}{1 - i\omega\tau} \left(\frac{\partial V_k}{\partial x_i} + \frac{\partial V_i}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla_l V_l \right).$$

Отсюда видно, что обычное выражение для тензора вязких напряжений справедливо при $\omega\tau \ll 1$, то есть для достаточно медленно изменяющихся движений. При этом же условии справедливо уравнение Навье-Стокса.

Обратим внимание, что попутно с построением уравнения переноса для σ_{ik} мы вычислили коэффициент динамической вязкости $\eta = p\tau$, который как и в элементарной теории явлений переноса, известной из общей физики, оказывается пропорциональным времени релаксации.

1.8. Вычисление коэффициентов теплопроводности в τ -приближении методом Грэда.

Перейдем теперь к построению уравнения переноса потока тепла

$$q_i = \int d\Gamma f \frac{mu^2}{2} u_i.$$

Подставим в уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\Gamma f A + \nabla \left(\mathbf{v} \int d\Gamma f A \right) + \nabla \int d\Gamma f A \mathbf{u} = - \int d\Gamma I_{st} A.$$

выражение

$$A = q_i = \int d\Gamma f \frac{mv^2}{2} v_i.$$

и перейдем в систему отсчета в которой газ как целое покоится (это означает, что везде вместо v можно писать u). тогда

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \nabla_k \int d\Gamma f \frac{mu^2}{2} u_k u_i = - \int d\Gamma I_{st} \frac{mu^2}{2} u_i.$$

Ограничимся локально-равновесным распределением при вычислении второго члена

$$\begin{aligned} \int d\Gamma f \frac{mu^2}{2} u_k u_i &= \frac{1}{3} \delta_{ik} \int d\Gamma f \frac{mu^4}{2} = \\ &= \frac{1}{3} \delta_{ik} \frac{mnv_T^4}{2} 5!! = \frac{5}{2} \frac{mnT^2}{m^2} \delta_{ik} = \frac{5}{2} \frac{pT}{m} \delta_{ik}. \end{aligned}$$

Здесь мы вначале воспользовались тем, что при усреднении по сферически симметричному распределению усреднение по направлениям эквивалентно замене

$$u_k u_i \rightarrow \frac{1}{3} \delta_{ik} u^2,$$

а затем формулой

$$\int d\Gamma f v^{2k} = nv_T^{2k} (2k+1)!!, v_T = \sqrt{T/m}.$$

Правую часть уравнения переноса тепла вычислим в τ -приближении

$$- \int d\Gamma I_{st} \frac{mu^2}{2} u_i = - \frac{1}{\tau} \int d\Gamma (f - f^0) \frac{mu^2}{2} u_i = - \frac{q_i}{\tau}.$$

Здесь мы воспользовались тем, что в равновесном состоянии поток тепла равен нулю. Таким образом,

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \nabla_i \left(\frac{5 p T}{2 m} \right) = -\frac{q_i}{\tau}.$$

В покоящемся газе давление постоянно, а $5/2$ есть теплоемкость c_p . Поэтому уравнение переноса потока тепла переписывается в виде

$$\tau \frac{\partial q_i}{\partial t} + q_i = -\kappa \nabla_i T, \quad \kappa = c_p \frac{p \tau}{m}.$$

Если температура меняется по закону $T \sim e^{-i\omega t}$, то

$$q_i = -\frac{\kappa}{1 - i\omega\tau} \nabla_i T.$$

Мы видим, что выражение для потока тепла принимает свой гидродинамический вид

$$q_i = -\kappa \nabla_i T$$

только случае, когда период температурных колебаний велик по сравнению с временем релаксации

$$\omega\tau \ll 1.$$

Опять попутно с выяснением пределов применимости гидродинамического приближения мы нашли величину кинетического коэффициента, коэффициента теплопроводности κ .

Метод вычисления кинетических коэффициентов, опирающийся на систему уравнений переноса, называется методом Греда. Посмотрим, что из себя представляет система уравнений гидродинамики вместе с входящими туда кинетическими коэффициентами с точки зрения метода Греда.

Напомним определение момента функции распределения:

$$n\bar{A}(\mathbf{r}, t) = \int d\Gamma f(\mathbf{r}, \Gamma, t) A(\Gamma).$$

При выводе уравнений гидродинамики для получения уравнения непрерывности нам понадобился один момент: $A(\Gamma) = 1$; вывод уравнения Навье-Стокса потребовал еще три момента: $A(\Gamma) = mv_i$ (при этом, однако, мы не получили замкнутой системы уравнений: появились новые величины – тензоры Π_{ik} , и, соответственно, σ_{ik}); уравнение переноса тепла получилось при рассмотрении переноса величины $A(\Gamma) = E = \frac{mv^2}{2} + \varepsilon_{in}$ (то есть еще один момент, но, опять без явного вида q_i). В этой лекции

при вычислении тензора σ_{ik} мы ввели еще 5 моментов $A(\Gamma) = m \{u_i u_k\}$. (след тензора равен нулю); и, наконец, при вычислении q_i – еще 3 момента $A(\Gamma) = \frac{mu^2}{2} u_i$.

Общее число введенных таким образом моментов равно 13. Такое приближение претендует на более детальное описание природы, чем это делает гидродинамика, которая получается из 13 моментного приближения как частный случай решения дисперсионных уравнений для σ_{ik} и q_i .

1.9. Линеаризация уравнения Больцмана по малому параметру отклонения от локально-равновесного распределения.

В предыдущем разделе мы нашли в τ -приближении кинетические коэффициенты, исходя из уравнений переноса. Сейчас мы обратимся к изучению наиболее употребительного в настоящее время метода вычисления кинетических коэффициентов – метода Чепмена-Энскога.

Напомним кратко связь гидродинамики с кинетической теорией. Уравнения гидродинамики описывают плотность числа частиц $n(\mathbf{r}, t)$, скорость газа $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ и температуру $T(\mathbf{r}, t)$ как функцию координат и времени. Система гидродинамических уравнений является замкнутой только в том случае, когда тензор вязких напряжений и поток тепла выражаются через градиенты n, \mathbf{V}, T .

В гидродинамике доказывается, что

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} &= \eta \left(\frac{\partial V_k}{\partial x_i} + \frac{\partial V_i}{\partial x_k} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \text{div} \mathbf{V} \right) + \zeta \text{div} \mathbf{V}; \\ q_i &= -\kappa \nabla_i T\end{aligned}$$

причем кинетические коэффициенты η, ζ, κ рассматриваются как эмпирические параметры.

Вычисление кинетических коэффициентов является основной задачей кинетической теории газов, то есть их выражение через микроскопические характеристики взаимодействия молекул.

При решении такой задачи необходимо помнить, что характерные размеры и времена, на которых меняются макроскопические величины $n(\mathbf{r}, t), \mathbf{V}(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t)$ велики по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул. Это означает, что функция распределения f близка к локально равновесной f^0 , и поэтому вместо решения нелинейного уравнения Больцмана достаточно решать задачу, линеаризованную по малому отклонению χ от f^0 :

$$\begin{aligned}f &= f_0 (1 + \chi), |\chi| \ll 1 \\ f^0 &= n(\mathbf{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi T(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\mathbf{v} - \mathbf{V}(\mathbf{r}, t))^2}{2T(\mathbf{r}, t)}}.\end{aligned}$$

χ — мера отклонения состояния газа от равновесного состояния.

Реальная и локально-равновесная функции распределения дают точные значения плотности, скорости и температуры:

$$\begin{aligned} n &= \int d\Gamma f_0 = \int d\Gamma f_0 (1 + \chi), \\ n\mathbf{V} &= \int d\Gamma f_0 \mathbf{v} = \int d\Gamma f_0 (1 + \chi) \mathbf{v}, \\ nc_v T &= \int d\Gamma f_0 \frac{mu^2}{2} = \int d\Gamma f_0 (1 + \chi) \frac{mu^2}{2}. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Условие для неравновесной добавки может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \langle \chi, 1 \rangle &= \int d\Gamma f_0 \chi = 0, \\ \langle \chi, u \rangle &= \int d\Gamma f_0 \chi u = 0, \\ \left\langle \chi, \frac{mu^2}{2} \right\rangle &= \int d\Gamma f_0 \chi \frac{mu^2}{2} = 0. \end{aligned}$$

То есть функция χ ортогональна интегралам движения если при определении скалярного произведения иметь ввиду весовой множитель f^0 .

1.10. Левая часть кинетического уравнения.

Левая часть уравнения Больцмана в нулевом приближении по χ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) f &\approx \frac{\partial f_0}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) f_0 = f_0 N \\ N &= \frac{\partial \ln f_0}{\partial t} + (\mathbf{v}\nabla) \ln f_0 \end{aligned}$$

Величина N не равна нулю поскольку параметры $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ локально-равновесного распределения зависят от времени и координат.

При термодинамическом равновесии плотность газа, скорость и температура являются постоянными величинами, и, следовательно, функция χ есть мера отклонения состояния газа от равновесного состояния, выраженная через градиенты $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$.

Введя скорость $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{V}$, в которой данный элемент газа покоится, получим

$$\begin{aligned}
N &= \left[\frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \right] \left\{ \ln n - \frac{3}{2} \ln T - \frac{m}{2T} (\mathbf{v} - \mathbf{V})^2 \right\} = \\
&= \left[\frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) \right] \{ \} + (\mathbf{u} \nabla) \{ \} = \\
&= \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} - \frac{3}{2} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{m}{2T^2} (\mathbf{v} - \mathbf{V})^2 \frac{dT}{dt} + \frac{m}{T} (\mathbf{v} - \mathbf{V}) \frac{d\mathbf{V}}{dt} + \\
&+ \frac{1}{n} (\mathbf{u} \nabla) n + \left(\frac{mu^2}{2T^2} - \frac{3}{2T} \right) (\mathbf{u} \nabla) T + \frac{m}{T} u_\alpha (\mathbf{u} \nabla) V_\alpha
\end{aligned}$$

Заменим в последнем выражении полные производные по времени по времени величин $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$, $T(\mathbf{r}, t)$ их градиентами согласно уравнениям гидродинамики, записанным в линейном по градиентам приближении.

Уравнения непрерывности имеет вид.

$$\frac{dn}{dt} = -n \operatorname{div} \mathbf{V}$$

Уравнение

$$nC_v \frac{dT}{dt} + \Pi_{ik} \nabla_i V_k + \nabla_i q_i = 0 \quad (1.49)$$

в линейном по градиентам приближении получится если Π_{ik} и q_i вычислять в нулевом порядке, так как сама операция ∇_i дает первый порядок, а учет χ дает еще один порядок по градиентам. Поэтому

$$\begin{aligned}
\nabla_i q_i &= \nabla_i \int d\Gamma f u_i \frac{mu^2}{2} = \nabla_i \int d\Gamma f_0 u_i \frac{mu^2}{2} = 0 \\
\Pi_{ik} &= \int d\Gamma f m u_i u_k = \int d\Gamma f_0 m u_i u_k
\end{aligned}$$

По определению, $p = 1/3 \Pi_{ii} = \frac{1}{3} \int d\Gamma f_0 m u_i u_i = \frac{2}{3} \int d\Gamma f_0 \frac{mu^2}{2} = \frac{2}{3} n c_V T = nT$. Симметричный тензор

$$\Pi_{ik} = a \delta_{ik} \int d\Gamma f_0 m u^2 = 3a \delta_{ik} p;$$

откуда

$$3p = \Pi_{ii} = 9ap \rightarrow a = 1/3.$$

Поэтому

$$\Pi_{ik} = \delta_{ik} p$$

Тогда уравнение для переноса тепла (1.49) перепишется

$$nC_v \frac{dT}{dt} + p \operatorname{div} \mathbf{V} = 0$$

Перепишем уравнение Навье-Стокса

$$nm \frac{d}{dt} V_i + \nabla_k \Pi_{ik} = 0.$$

в линейном по градиентам приближении. В этом приближении

$$\nabla_k \Pi_{ik} \approx \nabla_k p \delta_{ik} = \nabla_i p$$

Поэтому

$$\begin{aligned} mn \frac{d\mathbf{V}}{dt} &= -\nabla p = -n \nabla T - T \nabla n \\ \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} - \frac{3}{2} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{m}{2T^2} (v - V)^2 \frac{dT}{dt} + \frac{m}{T} (\mathbf{v} - \mathbf{V}) \frac{d\mathbf{V}}{dt} &= \\ -\operatorname{div} \mathbf{V} + \operatorname{div} \mathbf{V} - \frac{m}{2T^2} u^2 \frac{2p \operatorname{div} \mathbf{V}}{3n} + \frac{m}{nmT} \mathbf{u} (-n \nabla T - T \nabla n) &= \\ = -\frac{m}{3T} u^2 \operatorname{div} \mathbf{V} - \frac{1}{nT} \mathbf{u} (n \nabla T + T \nabla n) \end{aligned}$$

К полученному выражению следует добавить

$$+\frac{1}{n} (u \nabla) n + \left(\frac{mu^2}{2T^2} - \frac{3}{2T} \right) (u \nabla) T + \frac{m}{T} u_\alpha (u \nabla) V_\alpha$$

Члены, пропорциональные ∇n , взаимно уничтожаются. Итак

$$N = \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) (u \nabla) \ln T + \frac{m}{T} \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} u^2 \right) \nabla_\beta V_\alpha$$

1.11. Линеаризация интеграла столкновений по малому отклонению от локально-равновесного распределения. Оператор столкновения и его свойства. Обоснование τ -приближения.

Определим вид интеграла столкновений (см. (1.23))

$$I_{st} = \int d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 w' \{f f_1 - f' f'_1\}$$

в линейном приближении по малому отклонению от равновесного распределения

$$I_{st} = \int d^3\Gamma w' \{f^0 f_1^0 (1 + \chi) (1 + \chi_1) - f^{0'} f_1^{0'} (1 + \chi') (1 + \chi'_1)\} \approx$$

$$\approx f^0 \int d^3\Gamma w' f_1^0 \{\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1\}; \text{ поскольку } f^0 f_1^0 = f^{0'} f_1^{0'}$$

здесь $d^3\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1$. Введем обозначение $I_{st} = f_0 \hat{\Omega}\chi$, где

$$\hat{\Omega}\chi = \int d^3\Gamma w' f_1^0 \{\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1\}$$

Скалярное произведение уже было определено выше следующим образом.

$$\langle a, b \rangle = \int d\Gamma f_0 ab.$$

Поэтому

$$\langle \varphi, \hat{\Omega}\chi \rangle = \int d\Gamma f_0 \varphi \hat{\Omega}\chi$$

Для одноатомных газов $w = w'$. Отсюда следует самосопряженность оператора $\hat{\Omega}$.

В самом деле, представим исследуемое скалярное произведение в виде

$$\begin{aligned} \langle \varphi, \hat{\Omega}\chi \rangle &= \int d^4\Gamma f^0 f_1^0 \varphi w' \{\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1\} = (\Gamma \leftrightarrow \Gamma_1) = \\ &= \int d^4\Gamma f^0 f_1^0 w' \varphi_1 \{\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1\} = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma f^0 f_1^0 w' (\varphi + \varphi_1) \{\chi + \chi_1\} - \\ &- \frac{1}{2} \int d^4\Gamma f^{0'} f_1^{0'} w' (\varphi + \varphi_1) \{\chi' + \chi'_1\} \end{aligned} \quad (1.50)$$

Первый интеграл в правой части (1.50) симметричен относительно замены $\varphi \longleftrightarrow \chi$. В последнем интеграле делаем замену $\Gamma \leftrightarrow \Gamma'$; $\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma'_1$. Учитывая, что $w = w'$ и $f^0 f_1^0 = f^{0'} f_1^{0'}$, находим

$$\int d^4\Gamma f^0 f_1^0 w' (\varphi' + \varphi'_1) \{\chi + \chi_1\} = \frac{1}{2} \int d^4\Gamma f^{0'} f_1^{0'} w' (\chi + \chi_1) \{\varphi' + \varphi'_1\}.$$

Поэтому последний интеграл также не изменяется при преобразовании $\varphi \longleftrightarrow \chi$, что доказывает самосопряженность оператора $\hat{\Omega}$:

$$\langle \varphi, \hat{\Omega}\chi \rangle = \langle \chi, \hat{\Omega}\varphi \rangle.$$

Докажем неотрицательность диагональных матричных элементов этого оператора. Воспользуемся законом возрастания энтропии (см. Свойство 3 интеграла столкновений).

$$\int d\Gamma I_{st} \ln f \geq 0,$$

который представим в виде

$$\begin{aligned}\int d\Gamma I_{st} \ln f &= \int d\Gamma I_{st} \ln f^0 + \int d\Gamma I_{st} \ln (1 + \chi) \approx \\ &\approx \int d\Gamma I_{st} \chi = \int d\Gamma \chi f_0 \hat{\Omega} \chi = \langle \chi, \hat{\Omega} \chi \rangle \geq 0\end{aligned}$$

Пусть

$$\hat{\Omega} \psi_n = \Omega_n \psi_n,$$

где ψ_n — полный набор ортогональных функций.

$$\chi = \sum_m c_m \psi_m; c_m = c_m(r, t), \psi_m = \psi_m(\Gamma) \quad (1.51)$$

$$\begin{aligned}\langle \chi, \hat{\Omega} \chi \rangle &= \sum c_n c_m \langle \psi_m, \hat{\Omega} \psi_n \rangle = \sum c_n c_m \Omega_n \langle \psi_m, \psi_n \rangle = \\ &= \sum_n c_n^2 \langle \psi_n, \psi_n \rangle \Omega_n \geq 0\end{aligned}$$

Откуда следует, что $\Omega_n \geq 0$, так как $c_n^2 \langle \psi_n, \psi_n \rangle \geq 0$. Если функция ψ_n — интеграл движения, то собственное значение $\Omega_n = 0$. Покажем, что ненулевые Ω_n имеют смысл частот релаксации.

Пространственно однородное уравнение Больцмана с линеаризованным интегралом столкновений имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} (f_0 (1 + \chi)) = -f_0 \hat{\Omega} \chi. \quad (1.52)$$

Для стационарного локально-равновесного распределения имеем

$$f_0 \frac{\partial}{\partial t} \chi = -f_0 \hat{\Omega} \chi.$$

Перепишем его в форме

$$\sum_m \psi_m \frac{\partial c_m}{\partial t} = - \sum_m c_m \Omega_m \psi_m$$

Поскольку ψ_m — ортогональный набор, то

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = -c_m \Omega_m, c_m = c_m(0) e^{-\Omega_m t}$$

Если предположить, что все Ω_n равны, то

$$I_{st} = f_0 \hat{\Omega} \chi = \sum_m f_0 c_m \Omega_m \psi_m = \Omega f_0 \chi = \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (1.53)$$

Величина Ω обозначена, как τ^{-1} , а такое приближение называется приближением времени релаксации или τ — приближением. τ — приближение можно применять и в случае неравных друг другу значений Ω_n , если в приличном приближении можно ограничиться одним членом ряда (1.51).

1.12. Вычисление вязкости методом Чепмена-Энскога.

Пусть температура газа однородна ($\nabla T = 0$). Тогда неравновесность газа обусловлена неоднородным распределением скорости потока \mathbf{V} . В этом случае

$$N = \frac{m}{T} \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} u^2 \right) \nabla_\beta V_\alpha \quad (1.54)$$

Любой тензор второго ранга есть суперпозиция своих неприводимых частей $T^{(0)}, T_\gamma^{(1)}, \{T_{\alpha\beta}\}$, определенных следующим образом:

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= \delta_{\alpha\beta} T^{(0)} + e_{\alpha\beta\gamma} T_\gamma^{(1)} + \{T_{\alpha\beta}\} \\ T^{(0)} &= \frac{1}{3} T_{\gamma\gamma}; \quad T_\gamma^{(1)} = \frac{1}{2} e_{\gamma\delta\omega} T_{\delta\omega}; \\ \{T_{\alpha\beta}\} &= \frac{1}{2} \left(T_{\alpha\beta} + T_{\beta\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} T_{\gamma\gamma} \right) \end{aligned} \quad (1.55)$$

Применим это представление к тензору $\nabla_\beta V_\alpha$

$$\nabla_\beta V_\alpha = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \text{div} \mathbf{V} + e_{\alpha\beta\gamma} (\text{rot} V)_\gamma + \{\nabla_\beta V_\alpha\}$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} u^2 \right) \delta_{\alpha\beta} &= 0, \\ \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} u^2 \right) e_{\alpha\beta\gamma} &= u_\alpha u_\beta e_{\alpha\beta\gamma} = \\ -u_\alpha u_\beta e_{\beta\alpha\gamma} &= -u_\beta u_\alpha e_{\beta\alpha\gamma} = -u_\alpha u_\beta e_{\alpha\beta\gamma} = 0, \end{aligned}$$

то

$$N = \frac{m}{T} \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} u^2 \right) \{\nabla_\beta V_\alpha\} = \frac{m}{T} \{u_\alpha u_\beta\} \{\nabla_\beta V_\alpha\}$$

так как $\left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} u^2 \right)$ и $\{\nabla_\beta V_\alpha\}$ – симметричные тензоры.

Таким образом, линеаризованное уравнение Больцмана принимает вид:

$$\Omega \chi + \frac{m}{T} \{u_\alpha u_\beta\} \{\nabla_\beta V_\alpha\} = 0 \quad (1.56)$$

Оператор Ω действует только на Γ и не действует на координаты. Поэтому легко избавиться от функции $\{\nabla_\beta V_\alpha\}$. Ищем решение в виде

$$\chi = \frac{m}{T} \{\nabla_\beta V_\alpha\} \chi_{\alpha\beta} \rightarrow \Omega \chi_{\alpha\beta} + \{u_\alpha u_\beta\} = 0$$

Если решение χ известно, то

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= p \delta_{ik} - \Pi_{ik} = p \delta_{ik} - \int d\Gamma f^0 (1 + \chi) m u_i u_k = \\ &= p \delta_{ik} - \int d\Gamma f^0 m u_i u_k - \int d\Gamma f^0 \chi m u_i u_k \end{aligned}$$

Второй интеграл уже счислся выше и равен $p\delta_{ik}$. Поэтому

$$\sigma_{ik} = - \int d\Gamma f^0 \chi m u_i u_k$$

В силу известного свойства скалярного произведения $\langle u^2 \chi \rangle = 0$ можно в подинтегральном выражении заменить $u_i u_k$ на $\{u_i u_k\}$. Поэтому

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= - \int d\Gamma f^0 \chi m \{u_i u_k\} = -m \langle \{u_i u_k\} \chi \rangle = \\ &= -\frac{m^2}{T} \langle \nabla_\beta V_\alpha \rangle \langle \{u_i u_k\} \chi_{\alpha\beta} \rangle = \eta_{ik\alpha\beta} \langle \nabla_\beta V_\alpha \rangle \\ \eta_{ik\alpha\beta} &= -\frac{m^2}{T} \langle \{u_i u_k\} \chi_{\alpha\beta} \rangle = \frac{m^2}{T} \langle \chi_{\alpha\beta} \Omega \chi_{ik} \rangle \end{aligned} \quad (1.57)$$

Выражение (1.57) определяет связь между тензором вязких напряжений и градиентом скорости. Следовательно тензор $\eta_{ik\alpha\beta}$ является обобщенным кинетическим коэффициентом вязкости. Ниже мы увидим, что в изотропном случае он сводится к скаляру – коэффициенту первой вязкости η .

Покажем на примере тензора $\eta_{ik\alpha\beta}$, каким образом принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера непосредственно следует из уравнения Больцмана. Если справедлив принцип детального равновесия $w = w'$ то оператор Ω является самосопряженным

$$\langle \chi_{\alpha\beta} \Omega \chi_{ik} \rangle = \langle \chi_{ik} \Omega \chi_{\alpha\beta} \rangle \rightarrow \eta_{ik\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta ik},$$

что является содержанием принципа Онсагера.

Вследствие H теоремы Больцмана диагональные элементы оператора Ω неотрицательны

$$\eta_{ikik} \geq 0.$$

Это условие означает, что диагональные кинетические коэффициенты всегда неотрицательны. Заметим, что положительность кинетических коэффициентов в термодинамике доказывается из постулата возрастания энтропии, а в кинетической теории и закон возрастания энтропии, и положительность кинетических коэффициентов является следствиями уравнения Больцмана и закона унитарности столкновений.

Итак, задача вычисления любого кинетического коэффициента \varkappa сводится к решению уравнения

$$\hat{\Omega} \chi + N = 0, \quad (1.58)$$

причем, с точностью до множителя, $\varkappa = \langle \chi, \Omega \chi \rangle$.

Интегрирование этого уравнения может быть точно проведено в простейших модельных случаях. В общем случае оно решается приближенно, и наиболее употребительным приближенным методом решения является так называемый метод моментов, или метод Чепмена-Энскога.

1.13. Обоснование метода Чепмена-Энскога.

Обоснование этого метода проводится с помощью вариационного принципа.

Домножим уравнение (1.58) на $f^0 \chi$ и проинтегрируем по Γ .

$$\langle \chi, \Omega \chi \rangle + \langle N, \chi \rangle = 0$$

Рассмотрим класс функций, определенных условием

$$\langle \varphi, \Omega \varphi \rangle + \langle N, \varphi \rangle = 0. \quad (1.59)$$

легко проверить, что таких функций бесконечно много поскольку **любая** функция

$$-\psi \frac{\langle N \psi \rangle}{\langle \psi, \Omega \psi \rangle}$$

удовлетворяет этому уравнению:

$$\frac{\langle N \psi \rangle^2}{\langle \psi, \Omega \psi \rangle^2} \langle \psi, \Omega \psi \rangle - \frac{\langle N \psi \rangle^2}{\langle \psi, \Omega \psi \rangle} = 0.$$

Покажем, что из всех функций, удовлетворяющих условию (1.59), максимальное значение для функционала $\langle \varphi, \Omega \varphi \rangle$ дает точное решение кинетического уравнения (1.58). В самом деле, из закона возрастания энтропии следует, что

$$A = \langle (\varphi - \chi), \Omega (\varphi - \chi) \rangle \geq 0.$$

Раскроем это выражение, считая оператор Ω самосопряженным, и, учитывая соотношения (1.58) и (1.59):

$$\begin{aligned} & \langle \varphi, \Omega \varphi \rangle - \langle \varphi, \Omega \chi \rangle - \langle \chi, \Omega \varphi \rangle + \langle \chi, \Omega \chi \rangle = \\ & \langle \varphi, \Omega \varphi \rangle + \langle \chi, \Omega \chi \rangle - 2 \langle \varphi, \Omega \chi \rangle = \\ & \langle \varphi, \Omega \varphi \rangle + \langle \chi, \Omega \chi \rangle + 2 \langle \varphi, N \rangle = \\ & \langle \chi, \Omega \chi \rangle - \langle \varphi, \Omega \varphi \rangle \geq 0. \end{aligned}$$

причем знак равенства имеет место при условии $\chi = \varphi$. Отсюда следует, что уравнение (1.58) можно представить как решение вариационной задачи на условный экстремум функционала $\langle \varphi, \Omega \varphi \rangle$ при условии (1.59).

Приближенное решение уравнения (1.58) будем искать в виде конечного разложения

$$\varphi = \sum_{n=1}^{n=n_0} c_n \psi_n(\Gamma),$$

где $\{\psi_n(\Gamma)\}$ – некоторый набор линейно-независимых функций.

Тогда, как следствие вариационного принципа, наилучшим приближением функции такого вида к точному решению будет функция, коэффициенты c_n которой приводят к максимальному значению величины

$$\langle \varphi, \Omega \varphi \rangle = \sum_{n=1}^{n=n_0} c_n c_m \Omega_{mn}$$

и удовлетворяют условию (1.59)

$$\sum_{n,m} c_n c_m \Omega_{mn} + \sum_k c_k N_k = 0, \quad (1.60)$$

где $\Omega_{mn} = \langle \psi_m, \Omega \psi_n \rangle$, $N_k = \langle \psi_k, N \rangle$.

Коэффициенты c_n будем искать методом неопределенных множителей Лагранжа. Для этого составим функцию

$$\Phi = \sum_{n,m} c_n c_m \Omega_{mn} - \lambda \left\{ \sum_{n,m} c_n c_m \Omega_{mn} + \sum_k c_k N_k \right\}.$$

Согласно методу Лагранжа,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial c_n} = 2(1 - \lambda) \sum_m c_m \Omega_{mn} - \lambda N_k = 0. \quad (1.61)$$

Умножим последнее выражение на c_k и просуммируем по $n = 1 \div n_0$:

$$2(1 - \lambda) \sum_{km} c_k c_m \Omega_{mn} - \lambda \sum_k c_k N_k = 0.$$

Используя то, что обе суммы в последнем выражении равны между собой с точностью до знака (см. (1.60)) и не равны нулю, получаем

$$2(1 - \lambda) + \lambda = 0; \quad \lambda = 2.$$

Найденное значение λ подставим в выражение (1.61). Тогда

$$\sum_m c_m \Omega_{kn} + N_k = 0. \quad (1.62)$$

Таким образом, для определения n_0 коэффициентов c_k мы имеем систему линейных алгебраических неоднородных уравнений.

Если число коэффициентов n_0 стремиться к бесконечности, то система уравнений (1.62) эквивалентна исходному интегральному уравнению

(1.58) и определяет точное решение задачи в виде разложения по полному набору функций $\{\psi_n(\Gamma)\}$.

В случае конечного числа n_0 эта система уравнений определяет приближенное решение уравнения (1.58), причем, как следует из вариационного принципа, это решение дает значение кинетического коэффициента $k_{n_0} = \langle \varphi, \Omega \varphi \rangle$, которое меньше точного значения этого коэффициента.

Вариационный принцип не дает возможности определить точность вычисления кинетического коэффициента, но гарантирует, что

$$k_1 \leq k_2 \leq \dots \leq k_{n_0} \leq \dots k_\infty.$$

Приближенное решение тем ближе к точному значению (при заданном n_0), чем меньше недиагональные матричные элементы Ω_{mn} по сравнению с диагональными. В частности, если система функций $\{\psi_n(\Gamma)\}$ совпадает с системой собственных функций оператора столкновений, т.е.

$$\hat{\Omega}\psi_n = \Omega_n\psi_n,$$

то матрица Ω_{mn} диагональна и метод моментов сразу приводит к точному решению задачи:

$$c_k = -\frac{N_k}{\Omega_k}.$$

Обычно решение задачи на собственные значения оператора неизвестно, и в качестве функций ψ_n выбирают набор ортогональных полиномов от скорости, причем в качестве ψ_1 берут неоднородность N , так что

$$N_k = \langle \psi_k, N \rangle = \langle N, N \rangle \delta_{k1}.$$

Практика показывает, что метод моментов дает хорошее приближение уже для достаточно небольшого n_0 . Физической причиной этого является то, что в нейтральных газах потенциал взаимодействия молекул – короткодействующий и вероятность столкновения слабо зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц.

Обычно уже одномоментное приближение оказывается достаточно удовлетворительным, двухмоментное приближение меняет кинетические коэффициенты не более, чем на 10%, а последующие приближения дают поправку не более 1%. Исключением из этого правила является применение метода моментов к плазме. В этом случае хороший результат получается только при $n \approx 10$. Это связано с тем, что вероятность столкновения при кулоновском взаимодействии сильно зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц ($\sim 1/v_{\text{отн}}^4$ – формула Резерфорда).

1.14. Одномоментное приближение.

Повторим решение задачи

$$\hat{\Omega}\chi + N = 0$$

в одномоментном приближении. Ищем χ в виде $\chi = cN$. Умножим исходное уравнение на N и проинтегрируем по всем Γ :

$$c\Omega_{NN} + \langle N, N \rangle = 0.$$

Отсюда следует, что

$$c = -\frac{\langle N, N \rangle}{\Omega_{NN}},$$

Интеграл столкновений равен

$$I_{st} = f^0 \hat{\Omega}\chi = -f^0 N = -\frac{1}{c} f^0 \chi = -\frac{1}{c} (f - f^0),$$

откуда

$$\tau = - = \frac{\langle N, N \rangle}{\Omega_{NN}}.$$

В этом приближении оператор Ω сводится к умножению на $\frac{1}{\tau}$.

Раньше мы показали, что тензор вязких напряжений равен

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= \eta_{ik\alpha\beta} \{ \nabla_\beta V_\alpha \}, \\ \eta_{ik\alpha\beta} &= -\frac{m^2}{T} \langle \{ u_i u_k \} \chi_{\alpha\beta} \rangle, \end{aligned}$$

где $\chi_{\alpha\beta}$ удовлетворяет уравнению

$$\Omega\chi_{\alpha\beta} + \{ u_\alpha u_\beta \} = 0.$$

В τ - приближении

$$\frac{1}{\tau} \chi_{\alpha\beta} + \{ u_\alpha u_\beta \} = 0.$$

Следовательно

$$\chi_{\alpha\beta} = -\tau \{ u_\alpha u_\beta \}.$$

Таким образом,

$$\eta_{ik\alpha\beta} = \frac{m^2 \tau}{T} \langle \{ u_i u_k \}, \{ u_\alpha u_\beta \} \rangle = \frac{m^2 \tau}{T} \int d^3 \mathbf{v} f^0 \{ u_i u_k \}, \{ u_\alpha u_\beta \}. \quad (1.63)$$

Для вычисления этого интеграла следует заметить, что он обращается в нуль если хотя бы одна из компонент повторяется нечетное число раз.

В силу симметрии подынтегрального выражения интеграл можно представить в виде

$$\eta_{ik\alpha\beta} = A\delta_{ik}\delta_{\alpha\beta} + B\delta_{i\alpha}\delta_{k\beta} + C\delta_{i\beta}\delta_{k\alpha}.$$

Поскольку

$$\{u_i u_k\} = u_i u_i - \frac{1}{3}\delta_{ii}u^2 = 0.$$

Поэтому

$$\eta_{ii\alpha\beta} = 3A\delta_{\alpha\beta} + B\delta_{\alpha\beta} + C\delta_{\alpha\beta},$$

или

$$3A + B + C = 0.$$

Далее из явного вида интеграла следует (симметрия кинетических коэффициентов), что $\eta_{ik\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta ik}$; поэтому $B = C$. Отсюда следует, что

$$B = C = -\frac{3}{2}A$$

и

$$\eta_{ik\alpha\beta} = B \left(-\frac{2}{3}\delta_{ik}\delta_{\alpha\beta} + \delta_{i\alpha}\delta_{k\beta} + \delta_{i\beta}\delta_{k\alpha} \right). \quad (1.64)$$

Упростим правую часть соотношения (1.63) по парам индексов i, α и k, β

$$\begin{aligned} \langle \{u_i u_k\}, \{u_i u_k\} \rangle &= \langle (u_i u_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}u^2), (u_i u_k - \frac{1}{3}\delta_{ik}u^2) \rangle = \\ &= \langle u^4 + \frac{1}{3}u^4 - \frac{2}{3}u^4 \rangle = \frac{2}{3}u^4. \end{aligned}$$

С другой стороны из (1.64) следует, что $\eta_{ikik} = 10B$. Отсюда следует, что

$$\frac{m^2\tau}{T} \int d^3\mathbf{u} f \frac{2}{3}u^4 = 10B.$$

Поскольку

$$\langle u^k \rangle = u_T^k (k+1)!!$$

В результате получаем

$$B = \frac{m^2\tau}{T} n \left(\frac{T}{m} \right)^2 \frac{2}{30} * 3 * 5 = \tau T n = \tau p.$$

Таким образом,

$$\eta_{ik\alpha\beta} = \tau p \left(-\frac{2}{3}\delta_{ik}\delta_{\alpha\beta} + \delta_{i\alpha}\delta_{k\beta} + \delta_{i\beta}\delta_{k\alpha} \right)$$

и

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} &= \tau p \left(-\frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{\alpha\beta} + \delta_{i\alpha} \delta_{k\beta} + \delta_{i\beta} \delta_{k\alpha} \right) \{ \nabla_\beta V_\alpha \} = \\ &= \tau p \left(-\frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{\alpha\beta} + \delta_{i\alpha} \delta_{k\beta} + \delta_{i\beta} \delta_{k\alpha} \right) \frac{1}{2} \left(\nabla_\beta V_\alpha + \nabla_\alpha V_\beta - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{V} \right) = \\ &= \eta \left(\nabla_i V_k + \nabla_k V_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} \operatorname{div} \mathbf{V} \right).\end{aligned}$$

Обратим внимание, что выражение для коэффициента вязкости в точности совпадает с выражением, которое может быть получено из элементарных соображений.

1.15. Вычисление теплопроводности.

Перейдем к вычислению коэффициента теплопроводности методом Чепмена - Энскога. Будем считать, что газ как целое покоится, а его неравновесность обусловлена исключительно неоднородным стационарным распределением температуры $T(\mathbf{R})$, то есть в газе создан градиент температуры. В этом случае неоднородность

$$N = \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) (u_\alpha \nabla_\alpha) \frac{1}{T} \ln T$$

и линеаризованное уравнение Больцмана имеет вид

$$\Omega \chi = - \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha \frac{1}{T} \nabla_\alpha \ln T. \quad (1.65)$$

Ищем решение этого уравнения в виде

$$\chi = \chi_\alpha \nabla_\alpha \ln T.$$

Тогда

$$\Omega \chi_\alpha + \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha = 0. \quad (1.66)$$

Пусть решение уравнения (1.65) известно. Вычислим поток энергии

$$q_\alpha = \int d\Gamma f \frac{mu^2}{2} u_\alpha = \int d\Gamma f_0 (1 + \chi) \frac{mu^2}{2} u_\alpha.$$

Поскольку при локально равновесном распределении тепловой поток отсутствует, то

$$\begin{aligned}q_\alpha &= \int d\Gamma f_0 \chi \frac{mu^2}{2} u_\alpha = \int d\Gamma f_0 \chi \left(\frac{mu^2}{2} - \frac{5}{2} T \right) u_\alpha = \\ &= \int d\Gamma f_0 \left(\frac{mu^2}{2} - \frac{5}{2} T \right) u_\alpha \chi_\beta \nabla_\beta \ln T = \int d\Gamma f_0 \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha \chi_\beta \nabla_\beta T = \\ &= \left\langle \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha, \chi_\beta \right\rangle \nabla_\beta T = -\kappa_{\alpha\beta} \nabla_\beta T.\end{aligned}$$

Здесь, добавляя в интеграл член мы $\frac{5}{2}T$, мы воспользовались тем, что $\langle \chi, u_\alpha \rangle = 0$. Поэтому коэффициент теплопроводности

$$\kappa_{\alpha\beta} = - \left\langle \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha, \chi_\beta \right\rangle. \quad (1.67)$$

В τ -приближении уравнение (??) переписывается как

$$\frac{1}{\tau} \chi_\alpha + \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha = 0$$

и имеет решение

$$\chi_\alpha = \tau \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right) u_\alpha.$$

Вычисление интеграла производится элементарно

$$\kappa_{\alpha\beta} = \tau \int d\Gamma f_0 \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right)^2 u_\alpha u_\beta = A \delta_{\alpha\beta}.$$

След тензора

$$\begin{aligned} \kappa_{\alpha\alpha} &= 3A = \tau \int d\Gamma f_0 \left(\frac{mu^2}{2T} - \frac{5}{2} \right)^2 u^2 = \\ &= \tau n \left\{ \left(\frac{m}{2T} \right)^2 \frac{1}{n} \int d\Gamma f_0 u^6 - 2 \frac{m}{T} \frac{5}{2} \frac{1}{n} \int d\Gamma f_0 u^4 + \frac{25}{4} \frac{1}{n} \int d\Gamma f_0 u^2 \right\} = \\ &= \tau n \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{m}{T} \right)^2 \left(\frac{T}{m} \right)^3 7!! + \frac{5}{2} \left(\frac{m}{T} \right) \left(\frac{T}{M} \right)^2 5!! + \frac{25}{4} \left(\frac{T}{M} \right) 3!! \right\} = \\ &= \frac{p\tau}{m} \frac{15}{2} \rightarrow A = \frac{p\tau}{m} \frac{5}{2} = \frac{p\tau c_p}{m}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta}, \quad \kappa = \frac{p\tau c_p}{m}.$$

1.16. Явления переноса в газе максвелловских молекул.

Покажем, что линеаризованное кинетическое уравнение

$$\hat{\Omega}\chi + N = 0$$

может быть точно решено в одном очень важном частном случае, когда вероятность столкновений $gd\sigma$ не зависит от относительной скорости сталкивающихся частиц. Этот случай был обнаружен Максвеллом, и газ, в котором взаимодействие между молекулами приводит к подобной ситуации, называется максвелловским.

Из механики известно, что при рассеянии в поле $U \sim r^{-n}$ дифференциальное сечение рассеяния имеет вид

$$d\sigma = \Phi(\theta) g^{-\frac{4}{n}} dO,$$

где θ – угол рассеяния; элемент телесного угла $dO = \sin\theta d\theta d\varphi$; g – скорость частицы на бесконечности, а в случае взаимодействия двух молекул – относительная скорость их движения в системе центра инерции. Нетрудно видеть, что при $n = 4$ вероятность столкновений не зависит от g и имеет наиболее простой вид

$$gd\sigma = \Phi(\theta) dO. \quad (1.68)$$

Таким образом, максвелловские молекулы взаимодействуют друг с другом по закону

$$U \sim \frac{1}{r^4}.$$

Запишем оператор столкновений через дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma$ аналогично тому, как мы это делали для интеграла столкновений. Для этого достаточно вспомнить, что $w'd\Gamma'\Gamma'_1 = gd\sigma$. Поэтому

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}\chi &= \int d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 f_1^0 (\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1) w' = \\ &= \int d\Gamma_1 g d\sigma f_1^0 (\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1), \end{aligned}$$

и для газа максвелловских молекул (1.68) оператор столкновений принимает вид

$$\hat{\Omega}\chi = \int d\Gamma_1 \Phi(\theta) dO f_1^0 (\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1). \quad (1.69)$$

При определении коэффициента вязкости см. ((1.63)) мы показали, что он может быть найден, если вычислить скалярное произведение:

$$\eta_{ik\alpha\beta} = -\frac{m^2}{T} \langle \{u_i, u_k\}, \chi_{\alpha\beta} \rangle, \quad (1.70)$$

при этом $\{u_i, u_k\}$ – неприводимый тензор, а $\chi_{\alpha\beta}$ – является решением уравнения

$$\hat{\Omega}\chi_{\alpha\beta} + \{u_i, u_k\} = 0. \quad (1.71)$$

Если мы докажем теперь, что функция $\{u_i, u_k\}$ является собственной функцией оператора столкновений (1.69), то тем самым мы точно решим уравнение (1.71).

Итак, вычислим

$$\hat{\Omega} \{u_\alpha, u_\beta\} = \int d\Gamma_1 d\Omega \Phi(\theta) f_1^0 \cdot \left[\{u_\alpha, u_\beta\} + \{u_{\alpha 1}, u_{\beta 1}\} - \{u'_\alpha, u'_{\beta'}\} - \{u'_{\alpha 1}, u'_{\beta 1}\} \right] \quad (1.72)$$

В квадратных скобках этого интеграла перейдем к новым переменным – скорости движения центра инерции сталкивающихся частиц \mathbf{G} и к относительным скоростям сталкивающихся частиц \mathbf{g} и \mathbf{g}' . Подобная процедура нам уже знакома из Лекции 1:

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \mathbf{G} + \frac{\mathbf{g}}{2} \\ \mathbf{u}_1 = \mathbf{G} - \frac{\mathbf{g}}{2} \end{cases}, \begin{cases} \mathbf{u}' = \mathbf{G} + \frac{\mathbf{g}'}{2} \\ \mathbf{u}'_1 = \mathbf{G} - \frac{\mathbf{g}'}{2} \end{cases}, |\mathbf{g}| = |\mathbf{g}'| \quad (1.73)$$

В этих переменных квадратная скобка в (1.72) принимает вид:

$$\frac{1}{2} [\{g_\alpha g_\beta\} - \{g'_\alpha g'_\beta\}].$$

Выражение (1.72) содержит интегрирование по азимутальному углу φ . Единственной подинтегральной функцией, зависящей от него, является $\{g'_\alpha g'_\beta\}$. Поэтому имеет смысл усреднить ее по этому углу, тем более, что из соображений симметрии понятно, что от него ничего не должно зависеть.

Неприводимый тензор

$$\overline{\{g'_\alpha g'_\beta\}}^\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \{g'_\alpha g'_\beta\} d\varphi$$

является, очевидно, функцией угла рассеяния θ .

В самом общем случае тензор второго ранга $T_{\alpha\beta}$, являющийся функцией вектора \mathbf{A} , может быть представлен в форме

$$T_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} f_1(A^2) + e_{\alpha\beta\gamma} A_\gamma f_2(A^2) + \{A_\alpha A_\beta\} f_3(A^2),$$

где $e_{\alpha\beta\gamma}$ – совершенно антисимметричный единичный тензор третьего ранга, а f_1, f_2, f_3 – произвольные функции.

Если $T_{\alpha\beta}$ – неприводимый симметричный тензор, то $f_1 = f_2 = 0$. Действительно, условие $f_2 = 0$ следует из симметрии тензора $T_{\alpha\beta}$, а условие $f_1 = 0$ следует из требования $T_{\alpha\alpha} = 0$.

Применяя эти соображения к тензору $\overline{\{g'_\alpha g'_\beta\}}^\varphi$, являющемуся функцией вектора \mathbf{g} , получим

$$\overline{\{g'_\alpha g'_\beta\}}^\varphi = f(g^2) \{g_\alpha g_\beta\}.$$

Вспоминая, что $\{g'_\alpha g'_\beta\} = g'_\alpha g'_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}g^2$, и, домножая обе части на , получим

$$\overline{\left\{g'_\alpha g'_\beta g_\alpha g_\beta - \frac{1}{3}g^4\right\}}^\varphi = f(g^2) \frac{2}{3}g^4.$$

Но $g'_\alpha g_\alpha = g^2 \cos \theta$, где θ – угол рассеяния в системе центра масс. Поэтому

$$f(g^2) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1).$$

Подставляя все это в (1.72), получим

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}\{u_\alpha, u_\beta\} &= \frac{1}{2} \int d\Gamma_1 f_1^0 \{g_\alpha g_\beta\} \int \Phi(\theta) dO \left[1 - \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)\right] = \\ &= \frac{3}{4} \int d\Gamma_1 f_1^0 \{g_\alpha g_\beta\} \int \Phi(\theta) \sin^2 \theta dO. \end{aligned}$$

В соответствии с формулами (1.73) в интеграле по Γ_1 перейдем к старым переменным (в лабораторную систему координат)

$$\begin{aligned} \int d\Gamma_1 f_1^0 \{g_\alpha g_\beta\} &= \int d\Gamma_1 f_1^0 \{(u_\alpha - u_{\alpha 1})(u_\beta - u_{\beta 1})\} = \\ &= \int d\Gamma_1 f_1^0 (\{u_\alpha u_\beta\} + \{u_{\alpha 1} u_{\beta 1}\} - \{u_\alpha u_{\beta 1}\} - \{u_{\alpha 1} u_\beta\}) = n \{u_\alpha u_\beta\} \end{aligned}$$

Здесь второй член в круглых скобках при $\alpha \neq \beta$ обращается в нуль, в силу нечетности подинтегрального выражения, а при $\alpha = \beta$ обращение в нуль следует из того, интеграл от $\{u_{\alpha 1} u_{\beta 1}\}$ совпадает с интегралом от $\frac{1}{3}\{u_{\alpha 1} u_{\alpha 1}\} = 0$. Обращение в нуль последних двух членов следует из нечетности подинтегрального выражения.

Таким образом, для газа максвелловских молекул $\chi_{\alpha\beta} = \{u_\alpha, u_\beta\}$ является собственной функцией оператора столкновений:

$$\hat{\Omega}\{u_\alpha, u_\beta\} = \frac{3}{4}n \int \Phi(\theta) \sin^2 \theta dO \cdot \{u_\alpha u_\beta\} = \Omega_\eta \{u_\alpha u_\beta\},$$

и тем самым точно нашли частоту релаксации вязкого потока

$$\Omega_\eta = \frac{3}{4}n \int \Phi(\theta) \sin^2 \theta dO. \quad (1.74)$$

Подставляя время релаксации вязкого потока $\tau_\eta = \Omega_\eta^{-1}$ в окончательную формулу для вязкости, получим

$$\eta = \tau_\eta p.$$

Аналогично можно сосчитать коэффициент теплопроводности максвелловского газа.

Газ максвелловских молекул представляет собой случай, когда

$$gd\sigma = \Phi(g, \cos \theta) \sin \theta d\theta d\phi$$

не зависит от g . В общем случае это не так. Однако при вычислении матричных элементов оператора столкновений наибольшую роль играют столкновения, относительная скорость которых порядка тепловой скорости молекул v_T .

Покажем это:

$$\begin{aligned} \langle \varphi, \hat{\Omega} \chi \rangle &= \int d^3v d^3v_1 f^0 f_1^0 g d\sigma \varphi(\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1) = \\ &\text{переходим к координатам центра инерции} \\ &= \int d^3G d^3g f^0(\sqrt{2}\mathbf{G}) f^0(\mathbf{g}/\sqrt{2}) g d\sigma \varphi(\chi + \chi_1 - \chi' - \chi'_1). \end{aligned}$$

Вид матричного элемента показывает, что в сферических координатах интегрирование по g входит с весом $g^2 e^{-\frac{mg^2}{4T}}$. Эта функция имеет достаточно острый максимум в точке $g = 2\sqrt{T/m} = 2v_T$ и основной вклад в матричный элемент вносят значения $g = 2v_T$. При условии, что вероятность столкновения является плавной функцией g , матричный элемент может быть вычислен с помощью теории возмущений по отклонению от истинного сечения рассеяния максвелловских молекул.

2. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Цель данного раздела дать студентам хотя бы общее представление о кинетических явлениях в твердых телах и методах их исследования. Мы ограничимся простейшими моделями структуры кристаллической решетки в диэлектриках и электронной структуры в металлах. Как и в кинетической теории газов основной задачей будет рассмотрение стационарных процессов переноса в твердых телах, таких как теплопроводность, электропроводность, эффект Холла, термоЭДС. При этом мы будем использовать кинетическое уравнение в его простейшей форме – τ -приближении.

2.1. Колебания кристаллической решетки

Изучение кинетики твердого тела начнем с диэлектриков. Свойства таких материалов определяются колебаниями кристаллической решетки. Напомним основные положения квантовой теории твердого тела.

В идеальном кристалле атомы колеблются около положений равновесия, которые расположены в узлах строго периодической решетки. Выбрав начало координат в одном из узлов, множество положений определяется векторами вида

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ – основные периоды решетки, n_1, n_2, n_3 – целые числа. Положение атома, колеблющегося около узла \mathbf{R} , запишем в форме

$$\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}, t),$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$ – смещение от положения равновесия.

Зависимость смещений от времени определяется системой уравнений Ньютона

$$m \ddot{u}_R^\alpha = F_R^\alpha; \quad \alpha = x, y, z. \quad (2.2)$$

Здесь F_R^α – силы, действующие на атом, колеблющийся около узла \mathbf{R} , со стороны остальных атомов. В кристалле, состоящем из N атомов, имеется $3N$ таких уравнений. Обычно амплитуда колебаний мала, поэтому силы можно рассматривать в линейном по амплитудам приближении. Тогда система $3N$ линейных уравнений (2.2) имеет $3N$ независимых решений. Эти решения называются собственными колебаниями решетки. Они имеют вид, очень похожий на плоские волны в сплошной среде:

$$u^\alpha(\mathbf{R}, t) = u^\alpha e^{i\mathbf{k}\mathbf{R} - i\omega t}. \quad (2.3)$$

В отличие от случая сплошной среды, волновой вектор \mathbf{k} определен неоднозначно. Векторы \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{V}$ определяют одно и то же собственное колебание, если

$$\mathbf{V} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3. \quad (2.4)$$

причем

$$\mathbf{b}_i \mathbf{a}_k = 2\pi \delta_{ik}. \quad (2.5)$$

Здесь m_1, m_2, m_3 – целые числа. Векторы \mathbf{V} задают положения узлов обратной решетки, основные периоды которой есть $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. В силу условия (2.5) колебания с волновыми векторами \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{V}$ неразличимы.

Для простоты будем считать, что положения равновесия атомов образуют простую кубическую решетку с периодом a . Тогда обратная решетка тоже – простая кубическая решетка с периодом $2\pi/a$. При этом волновой вектор \mathbf{k} всегда можно поместить внутрь куба

$$-\pi/a \leq k_\alpha \leq \pi/a; \alpha = x, y, z. \quad (2.6)$$

Этот элементарный куб в пространстве волновых векторов называют зоной Бриллюэна.

Строго говоря, периодичность конечного кристалла нарушается на границах. Чтобы не заниматься свойствами кристалла, связанными с его границами, на колебания кристалла накладываются условия **Борна-Кармана**. Согласно этим условиям кристалл имеет форму куба размера L , причем атомы на противоположных гранях колеблются одинаково:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}\left(-\frac{L}{2}, y, z\right) &= \mathbf{u}\left(\frac{L}{2}, y, z\right); \\ \mathbf{u}\left(y, -\frac{L}{2}, z\right) &= \mathbf{u}\left(y, \frac{L}{2}, z\right); \\ \mathbf{u}\left(y, z, -\frac{L}{2}\right) &= \mathbf{u}\left(y, z, \frac{L}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ясно, что для кристалла достаточно больших размеров искусственный характер этих условий роли не играет. Волны вида (2.3) удовлетворяют условиям Борна-Кармана, если волновой вектор принимает одно из $3N$ значений вида

$$k_i = \frac{2\pi}{L} l_i, l_i - \text{целые числа.}$$

Фазовый объем обратного пространства, приходящийся на одно колебание, равен $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$. В элементе куба (2.6) объема $d^3\mathbf{k}$ находится

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3k$$

состояний вида (??) и суммирование по этим состояниям можно заменить на интегрирование по объему зоны Бриллюэна (2.6):

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}, \quad \sum_{\mathbf{k}} 1 = N. \quad (2.8)$$

Таким образом, в простом идеальном кристалле, состоящем из N атомов, возможны собственные колебания с различными значениями волнового вектора, причем, как можно показать, для каждого \mathbf{k} имеется три ветви колебаний, различающихся значениями частоты и направлением поляризации амплитуды \mathbf{u}_α — всего $3N$ колебаний.

Согласно квантовой механике энергия каждого колебания может принимать лишь дискретные значения, равные

$$E_{\mathbf{k},s} = \hbar\omega_{\mathbf{k},s} \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

(s — номер ветви). Это означает, что энергия колебаний кристалла полностью определяется указанием номера n возбуждения для каждого собственного колебания с волновым вектором \mathbf{k} и номером ветви s :

$$n = n(\mathbf{k}, s).$$

В целях наглядности, вместо слов "номер n возбуждения собственного колебания" принято говорить "число фононов с заданными \mathbf{k}, s ". Если кристалл находится в состоянии термодинамического равновесия, то это число задается распределением Бозе

$$n(\mathbf{k}, s) = \left(e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},s}}{T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (2.9)$$

Аналогию между номером возбуждения и числом бозе-частиц можно распространить и на случай неравновесного состояния кристалла, описывая это состояние функцией распределения фононов

$$n = n(\mathbf{k}, s, \mathbf{r}, t). \quad (2.10)$$

Такая функция показывает, сколько фононов с заданным "импульсом" $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ и энергией $\varepsilon = \hbar\omega_{\mathbf{k},s}$ имеется в данный момент в данном месте. Строгое обоснование возможности такого описания опирается на теорию неравновесной матрицы плотности и выходит за рамки курса. Стоит лишь заметить, что одновременное задание положения и импульса фонона в (2.10) предполагает классический характер поступательного движения,

как и в случае обычного газа, состоящего из молекул. Последнее имеет место, если распределение мало меняется на расстояниях порядка длины волны характерных колебаний λ .

Оценим ее. Характерная энергия колебаний по порядку величины совпадает с температурой T . Если c – характерная скорость звука, то

$$\lambda = \frac{c}{\omega} = \frac{\hbar c}{k_B T} = \frac{10^{-6}}{T} \text{ (cm)},$$

и, следовательно, распределением (2.10) можно пользоваться практически во всех кинетических задачах.

2.2. Кинетическое уравнение для фононов. Теплопроводность диэлектриков.

Нарисуем кинетическое уравнение для фононов. Если фононы не рассеиваются, то их распределение должно быть непрерывным в фазовом пространстве (\mathbf{k}, \mathbf{r}) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v}n) = 0. \quad (2.11)$$

Скорость распоространиения фононов в квазиклассическом пределе определяется, очевидно, скоростью распространения волновых пакетов, то есть групповой скоростью колебаний

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \omega}{\partial \kappa} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \kappa}. \quad (2.12)$$

Если фононы рассеиваются друг на друге или на примесях, то в правую часть уравнения (2.11) следует добавить интеграл столкновений в виде

$$I_{st} = \frac{1}{\tau} (n - n_0),$$

где τ – время релаксации, а n_0 – равновесная функция распределения фононов. В результате кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v}n) = -\frac{1}{\tau} (n - n_0). \quad (2.13)$$

Найдем теплопроводность диэлектрика. Один фонон дает вклад в поток энергии равный $\mathbf{v}\varepsilon$. Полная плотность потока энергии фононов кристалла равна

$$\mathbf{q} = \sum_{\mathbf{k}, s} \mathbf{v} \varepsilon n, \quad (2.14)$$

где суммирование идет по всем состояниям кристалла единичного объема (в формуле (2.8) Нужно принять $V = 1$).

Умножая (2.13) на $\mathbf{v}\varepsilon$, и суммируя, получим

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \sum v_\alpha v_\beta \varepsilon n_0 = -\frac{q_\alpha}{\tau}. \quad (2.15)$$

Здесь мы воспользовались тем, что равновесное распределение вклада в поток энергии не дает. Кроме того, в левой части тензор потока энергии записан в нулевом приближении по отклонению от термодинамического равновесия (в духе кинетической теории газов). Поскольку равновесное (точнее локально-равновесное) распределение зависит от координат только через температуру, то

$$\frac{\partial}{\partial x_\beta} \sum v_\alpha v_\beta \varepsilon n_0 = \frac{1}{\tau} \kappa_{\alpha\beta} \nabla_\beta T,$$

причем тензор теплопроводности имеет вид

$$\kappa_{\alpha\beta} = \tau \frac{\partial}{\partial T} \sum v_\alpha v_\beta \varepsilon n_0. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.15) принимает вид

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \kappa_{\alpha\beta} \nabla_\beta T = -\frac{q_\alpha}{\tau}, \quad (2.17)$$

и для стационарного случая получим знакомую из кинетической теории газов формулу

$$q_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \nabla_\beta T. \quad (2.18)$$

Мы видим, что в общем случае теплопроводность кристалла описывается тензором теплопроводности (2.16). В кубических кристаллах все три главные оси кристалла эквивалентны, и интегрирование по направлениям, так же как и в случае газа, сводится к замене

$$v_\alpha v_\beta = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} v^2.$$

Благодаря этому обстоятельству тензор $\kappa_{\alpha\beta}$ диагонален

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta}, \text{ где } \kappa = \frac{1}{3} \tau \frac{\partial}{\partial T} \sum v^2 \varepsilon n_0.$$

В дебаевском приближении все три акустические ветви совпадают и равны $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = ck$ для всех k ; c – скорость звука. Это дает

$$\kappa = \frac{1}{3} \tau^2 \frac{\partial}{\partial T} \sum \varepsilon n_0 = \frac{1}{3} \tau^2 \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{3} \tau^2 C. \quad (2.19)$$

Здесь E – энергия фононов в единице объема, C – удельная теплоемкость кристалла. Как и следовало ожидать, коэффициент теплопроводности кристалла очень похож по виду на коэффициент теплопроводности газов

$$\kappa = \frac{C_p p}{m \Omega} = \frac{C_p n T \tau}{m} = \tau v_T^2 C_p.$$

2.3. Зависимость коэффициента теплопроводности диэлектриков от температуры..

Для определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности диэлектриков от температуры проанализируем величины, входящие в формулу (2.19).

Температурная зависимость теплоемкости от температуры известна из курса статистической физики: при высоких температурах (температура $T \gg T_D$, где T_D – температура Дебая кристалла) $C = 3N$, где N – число атомов в единице объема, при низкой температуре $C \sim T^3$, $T \ll T_D$. Для определения температурной зависимости времени релаксации вернемся к системе уравнений, определяющих движение атомов кристалла:

$$m \ddot{u}_R^\alpha = F_R^\alpha.$$

До сих пор мы ограничивались в разложении сил F по смещениям линейным приближением и нашли, что атомы совершают чисто гармонические колебания, которые мы интерпретировали как свободное движение фононов. Если в разложении F удержат квадратичные по u члены, то движение атомов кристалла становится ангармоничным. С точки зрения фононов ангармонизм выглядит как взаимодействие фононов, приводящее к тому, что один фонон может развалиться на два, и, наоборот, два фонона могут слиться в один. Например, перемножение двух колебаний вида (2.3):

$$e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{R} - i\omega_1 t} e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{R} - i\omega_2 t} = e^{i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) \mathbf{R} - i(\omega_1 + \omega_2) t} = e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{R} - i\omega_1 t}$$

в квантовой механике интерпретируется, как процесс слияния двух фононов в один, причем выполняются законы сохранения импульса и энергии :

$$\begin{aligned} \hbar \mathbf{k}_1 + \hbar \mathbf{k}_2 &= \hbar \mathbf{k}; \\ \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 &= \hbar \omega. \end{aligned} \tag{2.20}$$

Если при столкновении фононов импульс сохраняется, то полный импульс фононов

$$P = \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}, s}$$

является интегралом движения. Это значит, что поток фононов может быть отличен от нуля в состоянии равновесия, то есть при отсутствии градиента температуры. Поскольку поток фононов неизбежно сопровождается переносом энергии, то мы получаем, отличный от нуля поток энергии \mathbf{q} , когда $\nabla T = 0$. Согласно определению коэффициента теплопроводности, $\mathbf{q} = -\kappa T$, и из этих рассуждений следует, что $\kappa = \infty$. Это находится в очевидном противоречии с реальным положением вещей, на что впервые обратил внимание Пайерлс.

Разрешение парадокса Пайерлса заключается в том, что импульс фонона не является однозначно определенной величиной: векторы \mathbf{k} и $(\mathbf{k} + \mathbf{V})$ определяют одно и то же колебание, если вектор \mathbf{V} – вектор обратной решетки. Поэтому закон сохранения импульса должен выполняться с точностью до вектора вида \mathbf{V} , и наряду с процессами типа (2.20), которые называют нормальными процессами, возможны так называемые "процессы переброса", при которых полный импульс фононов меняется на некоторый вектор обратной решетки $\hbar\mathbf{V}$:

$$\begin{aligned}\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 &= \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{V}; \\ \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 &= \hbar\omega.\end{aligned}\tag{2.21}$$

При столкновениях с перебросом излишний импульс фононов передается решетке в целом, и полный импульс фононов перестает быть интегралом движения.

Ясно, что время релаксации полного импульса фононов определяется частотой процессов с перебросом. Минимальное значение отличного от нуля волнового вектора \mathbf{V} равно $\frac{2\pi}{a}$. Следовательно, процесс (2.21) возможен, если хотя бы один из векторов $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ близок к $\frac{\pi}{a}$. Отсюда можно заключить, что частота процессов переброса пропорциональна числу фононов с большим волновым вектором, и, как следствие этого:

$$\frac{1}{\tau} \sim \sum_{|\mathbf{k}| \simeq \frac{\pi}{a}} n_{\mathbf{k}}.$$

Итак, нас интересуют фононы с импульсом $|\mathbf{k}| \simeq \frac{\pi}{a}$, то есть с энергией $\varepsilon \approx T$. Число таких фононов определяется распределением Бозе:

$$n_{|\mathbf{k}| \simeq \frac{\pi}{a}} = (e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1)^{-1} \approx \begin{cases} \frac{T}{\varepsilon}, & (T \geq T_D) \\ e^{-\frac{\varepsilon}{T}}, & (T \ll T_D) \end{cases}$$

Теплоемкость фононов зависит от температуры как

$$c \sim \begin{cases} const, & (T \geq T_D) \\ T^3 & (T \leq T_D) \end{cases}.$$

Таким образом, при высоких температурах теплопроводность

$$\kappa \sim \frac{1}{T}, \quad (T \geq T_D).$$

При низких температурах ($T \ll T_D$) теплопроводность экспоненциально велика. Эксперимент же при низких температурах приводит к зависимости T^3 . Для объяснения этого обстоятельства вспомним, что, наряду с рассеянием друг на друге, фононы могут рассеиваться на примесях и границах кристалла. Если считать эти процессы рассеяния независимыми, то полная вероятность рассеяния является суммой вероятностей каждого процесса, и, следовательно:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{ангармонизм}} + \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{границы}} + \left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{примеси}}$$

Частоты релаксации, связанные со столкновениями с границами и примесями от температуры не зависят. Поэтому при достаточно низких температурах, когда ролью ангармонизма можно пренебречь, время релаксации перестает зависеть от температуры, и зависимость теплопроводности от температуры сводится к температурной зависимости теплоемкости, что и объясняет наблюдаемое уменьшение теплопроводности при очень низких температурах:

$$\kappa = \frac{1}{3} \tau^2 C \sim T^3.$$

Если кристалл достаточно чистый, и рассеянием на примесях можно пренебречь, то низкотемпературное поведение коэффициента теплопроводности будет целиком обусловлено целиком столкновениями фононов со стенками. Если L – размер кристалла, то в этом случае

$$\tau \simeq \frac{L}{c}, \text{ и } \kappa \sim L.$$

Теплопроводность зависит от размеров кристалла. Этот результат аналогичен случаю кнудсеновского газа.

2.4. Явления переноса в металлах. Электропроводность.

Рассмотрим кинетику электронов проводимости в металлах.

Электроны проводимости в хороших металлах можно рассматривать в хорошем приближении как свободный идеальный газ, обладающий следующими особенностями:

1. Электроны подчиняются статистике Ферми и при всех температурах, при которых металл находится в твердом состоянии (т.е. ниже температуры плавления), электроны образуют почти вырожденный Ферми-газ, в равновесии описываемый распределением Ферми:

$$f_0 = \left\{ e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{T}} + 1 \right\}^{-1}.$$

2. Роль импульса играет квазиимпульс, который так же, как и импульс фононов определен неоднозначно: квазиимпульс \mathbf{p} и квазиимпульс $\mathbf{p} + \hbar\mathbf{B}$ отвечают одному и тому же состоянию (\mathbf{B} – любой вектор обратной решетки).

3. Энергетический спектр электронов состоит из зон. Энергия электрона, принадлежащего одной из зон, является периодической функцией квазиимпульса

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{B}).$$

Поскольку состояния, имеющие энергию меньше энергии ε_F , полностью заняты, а состояния лежащие выше – совершенно пусты, то основную роль в явлениях переноса играют электроны, энергия которых близка к ε_F . Уравнение

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_F$$

в пространстве квазиимпульсов образует поверхность, называемую ферми-поверхностью. Движение электронов, приводящее к переносу заряда (электрический ток) и переносу энергии (поток тепла), в пространстве импульсов определяется перераспределением электронов вблизи поверхности Ферми. Обычно поверхность Ферми почти целиком лежит внутри одной зоны.

Поэтому в дальнейшем мы будем учитывать только одну зону и для простоты будем полагать, что спектр внутри этой зоны имеет вид спектра свободных электронов:

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m}.$$

Так же, как и в случае кинетики фононов, кинетическое уравнение для электронов будем записывать в τ -приближении:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla(\mathbf{v}f) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}(\dot{\mathbf{p}}f) = -\frac{1}{\tau}(f - f_0). \quad (2.22)$$

Левая часть этого уравнения, как всегда, есть уравнение непрерывности в фазовом пространстве (\mathbf{r}, \mathbf{p}) :

$$v_\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\alpha}, \quad \dot{p}_\alpha = eE_\alpha + \frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]_\alpha.$$

Так же, как и в случае газа и газа фононов, интеграл столкновений обращается в нуль, когда распределение электронов f есть распределение Ферми f .

Здесь $f_0(p)$ - распределение Ферми. Коэффициент τ имеет смысл среднего времени свободного пробега электрона и одновременно – времени релаксации электронного газа. Действительно, если функция распределения однородна ($\frac{\partial f}{\partial r_\alpha} = 0$), но имеет неравновесную зависимость от импульса, то в отсутствие внешнего поля ($\dot{p}_\alpha = 0$) эволюция распределения описывается простейшим уравнением релаксации

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (2.23)$$

Пусть в начальный момент времени $f = f_{in}(p)$. Тогда

$$(f(t, p) - f_0(p)) = (f_{in}(p) - f_0(p))e^{-t/\tau}$$

и распределение электронов за время порядка τ становится равновесным.

1) Рассмотрим в этом приближении задачу электропроводности. В постоянном однородном электрическом поле функция распределения стационарна и не зависит координаты. В этом случае уравнение (2.22) принимает вид

$$eE_\alpha \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (2.24)$$

В металлах электрическое поле не может быть большим. В противном случае поле сильно разгоняет электроны, создается большой электрический ток, выделяется много омического тепла, и металл плавится. Решение уравнения (2.24) в слабом электрическом поле мало отличается от равновесного, и его можно искать в форме разложения по слабому отклонению от равновесного распределения

$$f = f_0 + f_1$$

Поэтому в левой части уравнения (2.24) можно заменить f на f_0 :

$$eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (2.25)$$

Отсюда имеем

$$f = f_0 - \tau eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} \quad (2.26)$$

Это решение можно рассматривать как два первых члена разложения по степеням τeE_α сдвинутой функции Ферми

$$f = f_0(p_\alpha - \tau eE_\alpha) \quad (2.27)$$

Это выражение имеет наглядный физический смысл: В электрическом поле импульс электрона линейно растет и за время свободного пробега изменяется на величину $\tau e E_\alpha$, а затем электрон отдает это приращение примеси. Чтобы найти создаваемую электрическим полем плотность тока, необходимо вычислить интеграл

$$j_\alpha = \sum_p e v_\alpha f(p) \quad (2.28)$$

Подставим сюда решение (2.26) и воспользуемся тем, что в равновесии электрический ток обращается в нуль

$$j_\alpha = - \sum_p e v_\alpha \tau e E_\beta \frac{\partial f_0}{\partial p_\beta} \quad (2.29)$$

Интегрируя по частям, находим

$$j_\alpha = \tau e^2 E_\beta \sum_p \frac{\partial v_\alpha}{\partial p_\beta} f_0 \quad (2.30)$$

так как $\frac{\partial v_\alpha}{\partial p_\beta} = (1/m) \delta_{\alpha\beta}$, то интеграл с точностью до множителя равен плотности электронов n , и мы получаем

$$j_\alpha = \frac{\tau e^2 n}{m} E_\alpha$$

Коэффициент пропорциональности между плотностью тока и напряженностью электрического поля есть коэффициент электропроводности

$$\sigma = \frac{n e^2}{m} \tau \quad (2.31)$$

Это - формула Друде.

2) Если электрическое поле меняется с частотой ω , то с такой же частотой совершает колебания функция распределения. Поэтому первый член в (2.22) отличен от нуля и в левой части уравнения (2.25) добавляется еще один член

$$-i\omega f_1 + e E_\alpha e^{-i\omega t} \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau} f_1 \quad (2.32)$$

Если переписать это уравнение в форме

$$e E_\alpha e^{-i\omega t} \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\left(\frac{1}{\tau} - i\omega\right) f_1, \quad (2.33)$$

то становится очевидным, что величину (2.31) следует заменить τ на $\frac{\tau}{1-i\omega\tau}$

$$\sigma = \frac{ne^2}{m(\frac{1}{\tau} - i\omega)} = \left(\frac{ne^2}{m} \tau \right) \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (2.34)$$

Таким образом, частотная дисперсия электропроводности характеризуется безразмерным параметром $\omega\tau$.

С увеличением частоты поля проводимость падает и появляется сдвиг фаз между полем и током.

3) Пусть теперь к металлу приложено постоянное электрическое поле и, перпендикулярное к нему постоянное магнитное поле. В этом случае на электроны действует сила Лоренца ($\dot{p}_\alpha = eE_\alpha + \frac{e}{c}[\mathbf{v}, \mathbf{B}]_\alpha$) и уравнение (2.22) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial p_\alpha} (eE_\alpha + \frac{e}{c}[\mathbf{v}, \mathbf{B}]_\alpha) f = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (2.35)$$

Умножим обе части этого уравнения на ev_β и просуммируем по импульсу:

$$\sum_p ev_\beta \frac{\partial}{\partial p_\alpha} (eE_\alpha + \frac{e}{c}[\mathbf{v}, \mathbf{B}]_\alpha) f = -\frac{1}{\tau} j_\beta$$

(равновесное распределение вклада в правую часть этого уравнения не дает). Слева снова интегрируем по частям

$$-\sum_p \frac{e}{m} (eE_\beta + \frac{e}{c}[\mathbf{v}, \mathbf{B}]_\beta) f = -\frac{1}{\tau} j_\beta$$

Суммирование по импульсу первого члена образует плотность электронов, а второго - плотность электрического тока:

$$-\frac{e}{m} (eE_\beta n + \frac{1}{c}[\mathbf{j}, \mathbf{B}]_\beta) = -\frac{1}{\tau} j_\beta$$

Это уравнение удобно переписать в форме

$$E_\beta = \frac{1}{\sigma} j_\beta + R[\mathbf{B}, \mathbf{j}]_\beta \quad (2.36)$$

Коэффициент

$$R = \frac{1}{nec} \quad (2.37)$$

называется константой Холла. Пусть электрический ток в вытянутом вдоль оси \mathbf{x} металлическом параллелипипеде течет вдоль этого направления, а магнитное поле направлено по оси \mathbf{z} . Тогда три компоненты

векторного уравнения (2.36) имеют вид

$$E_x = \frac{1}{\sigma} j, \quad (2.38)$$

$$E_y = RBj, \quad (2.39)$$

$$E_z = 0. \quad (2.40)$$

Поперечное Холловское поле E_y возникает из-за закручивания электронных траекторий в направлении, перпендикулярном магнитному полю и току.

4) Теперь вычислим в тау-приближении теплопроводность металла.

Для решения этой задачи рассмотрим стационарное кинетическое уравнение Больцмана с учетом слабой неоднородности, обусловленной неоднородностью температуры $T(\mathbf{r})$

$$\frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\dot{r}_\alpha f_0) + eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (2.41)$$

В левой части уравнения функция распределения заменена на локально равновесное распределение Ферми

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})}} + 1},$$

в котором температура и химический потенциал являются функциями температуры. Преобразуем первый член

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_\alpha}(\dot{r}_\alpha f_0) &= (\mathbf{v} \nabla) f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial(\varepsilon/T)} (\mathbf{v} \nabla) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \\ &= -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (\mathbf{v} \nabla \mu) - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\varepsilon - \mu}{T} (\mathbf{v} \nabla T) \end{aligned}$$

Уравнение (2.41) принимает вид

$$\left(-\frac{\varepsilon - \mu}{T} (\mathbf{v} \nabla T) + e\mathbf{E}' \cdot \mathbf{v} \right) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) \quad (2.42)$$

где $e\mathbf{E}' = e\mathbf{E} - \nabla \mu$ - эффективная электрическая сила.

Для краткости введем обозначения для локального электрического тока и локального потока энергии

$$\mathbf{J} = e \mathbf{v}, \quad \mathbf{Q} = (\varepsilon - \mu) \mathbf{v}$$

и получим рабочую форму кинетического уравнения:

$$(-(\mathbf{Q} \nabla \ln T) + \mathbf{j} \mathbf{E}') \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\tau} f_1 \quad (2.43)$$

Отсюда сразу находим решение

$$f_1 = \tau ((\mathbf{Q}\nabla \ln T) - \mathbf{jE}') \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon},$$

которое используем для расчета плотности потока энергии и плотности электрического тока:

$$\mathbf{q} = \sum_p \mathbf{Q} f_1 = \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \mathbf{Q} (\mathbf{Q}\nabla \ln T) - \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \mathbf{Q} (\mathbf{jE}'), \quad (2.44)$$

$$\mathbf{j} = \sum_p \mathbf{J} f_1 = \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \mathbf{J} (\mathbf{Q}\nabla \ln T) - \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \mathbf{J} (\mathbf{jE}'). \quad (2.45)$$

Последний интеграл дает вычисленный выше коэффициент электропроводности

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} J_\alpha J_\beta = \delta_{\alpha\beta} \sigma, \quad \sigma = -\frac{1}{3} e^2 \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^2 = \frac{ne^2 \tau}{m}. \quad (2.46)$$

Напомним, что усреднение тензора по углам приводит к замене вида

$$J_\alpha J_\beta \rightarrow \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{3} J^2.$$

Первый интеграл в (2.44) определяет коэффициент теплопроводности

$$\begin{aligned} q_\alpha &= -\kappa_{\alpha\beta} (\nabla T)_\beta, \quad \kappa_{\alpha\beta} = -\frac{1}{T} \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} Q_\alpha Q_\beta = -\frac{1}{T} \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_\alpha v_\beta (\varepsilon - \mu)^2 = \delta_{\alpha\beta} \kappa, \\ \kappa &= -\frac{1}{3T} \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^2 (\varepsilon - \mu)^2 = -\frac{2}{3Tm} \tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \end{aligned} \quad (2.47)$$

Интегралы этого вида вычисляются с помощью разложения в ряд, известного из курса статистической физики

$$\begin{aligned} -\sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} F(\varepsilon) &\simeq -\sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (F(\mu) + \frac{1}{2} (\varepsilon - \mu)^2 F''(\mu)) \\ &= g(\mu) [F(\mu) + \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu)], \quad g(\mu) = \frac{3n}{2\mu} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Отсюда получаем коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{2}{3Tm} \tau g(\mu) \frac{\pi^2 T^2}{6} 2\mu = \frac{1}{3} \pi^2 \frac{\tau n T}{m}$$

В тау-приближении отношение этого коэффициента к коэффициенту электропроводности не зависит от сорта металла и линейно растет с температурой

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 T}{3e^2}$$

Это - закон Видемана-Франца. Несмотря на приближенный характер теоретического вывода этого закона, он хорошо выполняется в простых металлах. Степень выполнения этого закона характеризует степень применимости τ -приближения.

Соотношения (2.44), (2.45) содержат перекрестные члены, определяемые интегралом

$$\begin{aligned}\gamma_{\alpha\beta} &= -\tau \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} Q_\alpha J_\beta = \gamma \delta_{\alpha\beta} \\ \gamma &= -\frac{1}{3} \tau e \sum_p \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \mu) v^2 = \frac{1}{3} \tau e g(\mu) \frac{\pi^2 T^2}{3m} = \frac{\pi^2 T^2 n \tau e}{6m\mu}\end{aligned}$$

Таким образом, термодинамика необратимых процессов в металле описывается системой уравнений

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T + \gamma \mathbf{E}' \quad (2.49)$$

$$\mathbf{j} = -\frac{\gamma}{T} \nabla T + \sigma \mathbf{E}' \quad (2.50)$$

Тот факт, что перекрестные процессы определяются одним коэффициентом является отражением общего закона термодинамики необратимых процессов - принципа симметрии Онзагера.

В изолированном металле тока нет. Возникает компенсирующее электрическое поле. Из (2.50) находим

$$\mathbf{E}' = \frac{\gamma}{T\sigma} \nabla T$$

Это поле называется термоэлектрической силой или термоЭДС. Подставляя это поле в (2.49) находим поток тепла в изолированном теле

$$\mathbf{q} = -\left(\kappa - \frac{\gamma^2}{T\sigma}\right) \nabla T$$

Отношение второго коэффициента к первому мало

$$\frac{\gamma^2}{T\sigma\kappa} = \frac{\pi^2 T^2}{12\mu^2} \ll 1$$

и его можно не учитывать.

В присутствие внешнего магнитного поля имеется поток тепла в направлении, перпендикулярном градиенту температуры. Это явление называется эффектом Ледюка - Реги и аналогично эффекту Холла.

2.5. Зависимость коэффициентов переноса в металлах от температуры

Для полного определения кинетических коэффициентов нам осталось выяснить зависимость времени релаксации от температуры.

Электроны в металле, могут сталкиваться друг с другом, с примесями, с фононами. Эти процессы можно считать независимыми и определять полную вероятность рассеяния электрона как сумму вероятностей рассеяния на остальных электронах W_{e-e} , рассеяния на примесях и других статических неоднородностях решетки W_{e-imp} и рассеяния на колеблющихся ионах, образующих кристаллическую решетку, W_{e-ph} :

$$W = W_{e-e} + W_{e-imp} + W_{e-ph}.$$

Следовательно, полная частота столкновений есть сумма частот столкновений

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-imp}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}}.$$

Обычно рассеянием электронов на электронах можно пренебречь по сравнению с рассеянием на примесях и фононах. Поэтому

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-imp}}. \quad (2.51)$$

Подставляя (2.51) в выражения для проводимости (??), находим

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{Ne^2} \left(\frac{1}{\tau_{e-imp}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} \right) = \rho_{imp} + \rho_{ph}. \quad (2.52)$$

Мы видим, что полное сопротивление складывается по правилу сложения последовательных сопротивлений из сопротивления на примесях, пропорционального числу примесей и не зависящего от температуры

$$\rho_{imp} = c \cdot const$$

(c – концентрация примесей) и из сопротивления на фононах, которое пропорционально числу фононов N_{ph} , и, следовательно,

$$\rho_{ph} \sim N_{ph} \sim \begin{cases} T, & T \geq T_D \\ T^3, & T \ll T_D \end{cases}. \quad (2.53)$$

Когда примесей нет (идеальный кристалл), то сопротивление целиком определяется рассеянием на фононах:

$$\rho_{id} = \rho_{ph},$$

а для реального металла с примесями можно написать

$$\rho_{real} = \rho_{id} + \rho_{imp}.$$

Это равенство, согласно которому сопротивление реального металла, равно сопротивлению идеального металла, обращающемуся в нуль при нуле температур, плюс независящее от температуры сопротивление на примесях, называется правилом Маттисена.

Рассмотрим сопротивление идеального металла подробнее.

На эксперименте при высоких температурах сопротивление металла пропорционально температуре в полном соответствии с (2.53). Но при низких температурах вместо ожидаемого закона T^3 на эксперименте наблюдается зависимость

$$\rho_{id} \sim T^5. \quad (2.54)$$

Анализ этого противоречия приводит к тому, что при рассеянии важен не только сам факт рассеяния (характеристикой этого факта является время между "соударениями" электрона с фононами τ), но и то, на какой угол при этом рассеивается электрон. Действительно, интересующая нас величина – время релаксации определяется тем временем, за которое электрон эффективно затормозится, то есть потеряет компоненту импульса, направленную по полю.

Напомним, что даже при очень низких температурах T электронный газ сильно "разогрет" в том смысле, что большая часть электронов имеет энергию порядка $\varepsilon_F \approx 1\text{eV} \approx 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}$. Возбуждение вырожденного при низких температурах электронного газа представляет собой перенос электрона с заполненного состояния на вакантное. При этом перенос имеет место только между состояниями с импульсами вблизи поверхности Ферми, $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ – импульс Ферми. Поэтому изменение состояния представляет собой *поворот* импульса с величиной p_F на некоторый угол. Разница между энергиями начального и конечного состояний и есть энергия возбуждения, равная по порядку величины температуре $T \ll \varepsilon_F$. Изменение состояния электрона, то есть изменение импульса связано с поглощением или испусканием *одного* фонона с энергией порядка температуры (при температурах $T \leq T_D$). Изменение импульса электрона за одно столкновение по порядку величины равно $T/c \ll p_F$, где c – скорость звука. Итак за одно столкновение импульс электрона поворачивается *случайным образом* на угол T/ε_F . Этот поворот происходит за одно столкновение, то есть за время τ . Случайный знак угла поворота позволяет считать, что угол поворота меняется диффузионным образом и зависит от времени как $t^{1/2}$. Поворот на угол порядка единицы

происходит за время

$$\tau_{eff} \sim \left(\frac{cp_F}{T}\right)^2 \tau_{ph} \simeq \tau_{ph} \left(\frac{T_D}{T}\right). \quad (2.55)$$

Здесь мы воспользовались тем, что число электронов в единице объема есть

$$N \simeq p_F^3 = a^{-3},$$

где a – объем элементарной ячейки, а дебаевская температура $T_D = \hbar\omega_{\max} \simeq \hbar cp_{\max} \simeq \frac{\hbar c}{a}$. Поэтому $cp_F \simeq T_D$.

Итак при низких температурах

$$\rho = \frac{m}{Ne^2\tau} \sim N_{ph} \cdot T^2 \sim T^5.$$

При высоких температурах "эффект поворота" также имеет место. Однако, за одно столкновение угол поворота равен ω_D/ck_F и не зависит от температуры.

И наконец, обратимся к явлению теплопроводности. Прежде всего заметим, что в металлах тепло переносится по двум каналам – электронами проводимости и, как в диэлектриках, фононами. Поэтому имеет место сложение проводимостей. Электроны распространяются со скоростью v_F , а фононы со скоростью звука c . Поскольку

$$\frac{v_F}{c} \simeq \frac{p_F^2}{m} \frac{1}{p_F c} \simeq \frac{\varepsilon_F}{T_D} \gg 1,$$

то электроны распространяются значительно быстрее и решеточной теплопроводностью можно пренебречь. Итак, можно считать, что (см. (??))

$$\kappa^{-1} = \frac{3}{\pi^2} \frac{m}{NT\tau}.$$

Ограничимся рассмотрением теплопроводности идеальных кристаллов. При высоких температурах, очевидно,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} \sim T,$$

и, следовательно, теплосоппротивление не зависит от температуры.

Чему же равно время релаксации потока тепла при низких температурах $T \ll T_D$?

Напомним, что поток тепла определяется формулой

$$\mathbf{q} = \sum \mathbf{v} (\varepsilon - \mu) f, \quad \mu = \varepsilon_F. \quad (2.56)$$

Значит, с каждым электроном связан элементарный поток тепла $\mathbf{v}(\varepsilon - \mu)$. Характерное значение величины $(\varepsilon - \mu) \sim T$. И за одно столкновение с фононом эта величина изменяется на величину порядка энергии одного теплового фонона, то есть T . Мы видим, что торможение элементарного потока происходит за одно столкновение и описанный выше диффузионный процесс релаксации не имеет места и следует положить $\tau = \tau_{ph}$.

Таким образом, имеем:

$$\frac{1}{\kappa} \sim \frac{1}{T\tau} \sim \begin{cases} const, & T \geq T_D \\ T^2, & T \ll T_D. \end{cases}$$

Такое поведение теплосоппротивления находит свое подтверждение на опыте.

2.6. Остаточное сопротивление.

Покажем, что задача вычисления коэффициента электропроводности в рамках кинетического уравнения Больцмана в случае рассеяния электронов на примесях имеет точное решение.

С учетом анализа задачи в τ -приближении запишем кинетическое уравнение с реальным интегралом столкновений (??) в форме

$$eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = - \sum_{p'} W_{p'p} [f(1 - f') - f'(1 - f)] \quad (2.57)$$

Нелинейные слагаемые подинтегрального выражения сокращаются, и интеграл столкновений упрощается.

$$eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial p_\alpha} = - \sum_{p'} W_{p'p} (f_1 - f'_1) \quad (2.58)$$

Будем искать решение этого уравнения в том виде, который оно имело в тау-приближении (2.26):

$$f_1 = -\tau e E_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (2.59)$$

где $v_\alpha = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_\alpha}$. Но теперь τ - искомый параметр. Подстановка последнего выражения в (2.58) дает

$$eE_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \tau e E_\alpha \sum_{p'} W_{p'p} (v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - v'_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon'}) \quad (2.60)$$

Существенно, что рассеяния электронов на примесях является упругим процессом. Это позволяет производную по энергии вынести из под знака интеграла по p' :

$$eE_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \tau eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \int g(\varepsilon') d\varepsilon' \int \frac{d\Omega}{4\pi} W_{p'p}(v_\alpha - v'_\alpha) \quad (2.61)$$

Здесь $g(\varepsilon) = \frac{2^{1/2} m^{3/2} \varepsilon^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3}$ - плотность состояний. Напомним, что при низких температурах

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$$

Поэтому все импульсы в уравнении (2.61) принадлежат поверхности Ферми, и интеграл в (2.61) сводится к интегралу по углу рассеяния θ ($\mathbf{p}\mathbf{p}' = p^2 \cos \theta$). Выделим из вероятности столкновений закон сохранения

$$W_{p'p} = w(\theta) \delta(\varepsilon - \varepsilon')$$

Получаем

$$eE_\alpha v_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \tau eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon_F) \int d\varepsilon' \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) \delta(\varepsilon - \varepsilon') (v_\alpha - v'_\alpha) \quad (2.62)$$

Интегрируя по ε' и опуская $eE_\alpha \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$, приходим к простому уравнению

$$v_\alpha = \tau g(\varepsilon_F) \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) (v_\alpha - v'_\alpha) \quad (2.63)$$

Из соображений симметрии следует, что интеграл справа направлен по v_α и, фактически, это скалярное уравнение. Стандартным приемом решения такого уравнения является умножение этого уравнения на v_α и сокращение на $v_\alpha^2 = v_F^2$

$$1 = \tau g(\varepsilon_F) \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) (1 - \cos \theta) \quad (2.64)$$

Таким образом, точное решение уравнения Больцмана показывает, что величина $1/\tau$, введенная в рамках тау-приближения как феноменологический параметр, связана с вероятностью столкновений соотношением

$$\frac{1}{\tau} = g(\varepsilon_F) \int \frac{d\Omega}{4\pi} w(\theta) (1 - \cos \theta) \quad (2.65)$$

Эта величина отличается от суммарной вероятности столкновений электрона с примесями $\sum_{p'} W_{p'p}$ множителем $(1 - \cos \theta)$, который отражает влияние обратных столкновений ("приход").

3. КИНЕТИКА АМОРФНЫХ СИСТЕМ

Термодинамика и кинетика кристаллических диэлектриков связана с элементарными возбуждениями, называемыми фононами. При низких температурах основную роль играют акустические фононы, для которых частота ω и волновой вектор q связаны соотношением

$$\omega = v_s q, \quad (3.1)$$

где v_s — скорость звука, одинаковая для всех акустических фононов. При температурах $T < T_D$ ($T_D = \hbar\omega_D$ — температура Дебая, определяемая максимальной частотой ω_D акустических фононов) звуковой спектр элементарных возбуждений (3.1) приводит к кубической температурной зависимости теплоемкости системы

$$C \sim T^3. \quad (3.2)$$

Такая температурная зависимость теплоемкости позволяет объяснить кубическую температурную зависимость теплопроводности диэлектриков при низких температурах. Это легко понять, используя качественную газокинетическую оценку для теплопроводности

$$\kappa = \frac{1}{3} C v_s \ell, \quad (3.3)$$

где ℓ — длина свободного пробега фононов, которые переносят энергию (тепло). При низких температурах число фононов мало и столкновениями между ними можно пренебречь. Поэтому длина свободного пробега ℓ связана лишь с рассеянием фононов на примесях или на границах образца и, таким образом, не зависит от температуры. Это обстоятельство и объясняет закон $\kappa \sim T^3$ для теплопроводности кристалла. Кубические зависимости для теплоемкости и теплопроводности были экспериментально подтверждены.

Следует отметить, что в области низких температур, когда свойства конденсированных систем определяются длинноволновыми фононами, кристаллическая структура (дальний порядок) является несущественным обстоятельством для описания элементарных возбуждений с помощью фононов. Поэтому подобные температурные зависимости следует ожидать и для аморфных диэлектриков (отсутствует дальний порядок). Однако экспериментально было обнаружено, что при низких температурах $T < 1\text{ K}$ теплоемкость и теплопроводность в таких системах ведут себя совершенно другим образом. Теплоемкость ведет себя линейно с температурой, а теплопроводность квадратично:

$$C \sim T, \quad \kappa \sim T^2. \quad (3.4)$$

Линейная температурная зависимость теплоемкости характерна для вырожденного Ферми-газа. Однако в диэлектриках свободных электронов нет.

Среди множества моделей, предложенных для объяснения этих аномалий, наиболее плодотворной оказалась модель двухуровневых систем. В этой модели предполагается, что атом или группа атомов совершают квантово-механическое туннелирование между двумя энергетически близкими положениями равновесия. Пусть разница энергий между этими положениями равновесия есть E . Предполагается, что в аморфных диэлектриках этот параметр равномерно распределен в некоторой широкой области энергий порядка 1 К .

Из курса статистической физики известно, что с двухуровневыми системами (ДУС), имеющими энергию возбуждения E , связана теплоемкость Шоттки, которая в расчете на один ДУС имеет вид

$$c(E) = \frac{E^2}{4T^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2T}\right). \quad (3.5)$$

Если считать, что P характеризует равномерную функцию распределения ДУС по энергиям, то число ДУС в интервале энергий dE равно

$$dP(E) = P dE. \quad (3.6)$$

Тогда теплоемкость ансамбля двухуровневых систем дается выражением

$$C(T) = \int_0^\infty P \frac{E^2}{4T^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2T}\right) dE. \quad (3.7)$$

Ввиду быстрой сходимости интеграла, верхний предел заменен на бесконечность. Оценивая этот интеграл, получим

$$C(T) = \left(\frac{\pi^2}{6}\right) PT. \quad (3.8)$$

Таким образом, линейная температурная зависимость теплоемкости может быть объяснена в рамках модели ДУС с распределением (3.6).

3.1. Туннельная модель

Для описания теплопроводности нам потребуется более детальное описание туннельного движения. Предположим, что туннелирующая частица движется в двухъямном потенциале. Пусть гамильтониан частицы массы m , описывающий движение в одной изолированной яме, есть

$$H_1 = \hat{p}^2/2m + V_1, \quad (3.9)$$

\hat{p} — оператор импульса частицы, движущейся в гармоническом потенциале V_1 . Аналогичное выражение можно записать для той же частицы в другой яме:

$$H_2 = \hat{p}^2/2m + V_2. \quad (3.10)$$

Пусть E_1 и E_2 и ϕ_1 и ϕ_2 — соответственно собственные значения и собственные функции, отвечающие основному состоянию частицы в каждой из ям, рассматриваемых как изолированные. При достаточно низких температурах можно ограничиться рассмотрением лишь основных состояний в обеих ямах. Поэтому движение частицы может быть описано в рамках модели двухуровневых систем (ДУС). Если две ямы расположены достаточно близко, то ямы не могут считаться изолированными, движение происходит в суммарном потенциале $V = V_1 + V_2$ и описывается полным гамильтонианом:

$$H_0 = H_1 + (V - V_1) = H_2 + (V - V_2). \quad (3.11)$$

В базисе ϕ_1 и ϕ_2 гамильтониан частицы, движущейся в двухъямном потенциале V , есть

$$H_0 = \begin{vmatrix} E_1 + \langle \phi_1 | (V - V_1) | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle \\ \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle & E_2 + \langle \phi_2 | (V - V_2) | \phi_2 \rangle \end{vmatrix}. \quad (3.12)$$

В области, где ϕ_1 не мало, малым оказывается выражение $(V - V_1)$. Поэтому можно пренебречь матричным элементом $\langle \phi_1 | (V - V_1) | \phi_1 \rangle$ по сравнению с E_1 . По этой же причине в (3.12) можно выбросить матричный элемент $\langle \phi_2 | (V - V_2) | \phi_2 \rangle$. Тогда, если за нуль энергии принять значение $(E_1 + E_2)/2$, гамильтониан системы принимает вид

$$H_0 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -\Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & +\Delta \end{vmatrix}. \quad (3.13)$$

Параметр

$$\Delta_0 = 2 \langle \phi_2 | H_0 | \phi_1 \rangle = 2 \langle \phi_1 | H_0 | \phi_2 \rangle \quad (3.14)$$

характеризует расщепление уровней, обусловленное возможностью туннелирования. Мы полагаем ямы одинаковыми, но положение дна этих ям отличается на величину $\Delta = (E_1 - E_2)$. В квантовой механике доказывается, что если две ямы разделены потенциальным барьером высотой V_0 и шириной d , то

$$\Delta_0 = \hbar \Omega e^{-\lambda}, \quad (3.15)$$

где туннельный параметр

$$\lambda = d \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (3.16)$$

а Ω — частота колебаний частицы в яме. Итак, каждый ДУС характеризуется двумя параметрами Δ и λ . Эти параметры в неупорядоченной системе флуктуируют.

Сделаем дополнительное предположение относительно распределения туннельных параметров $P(\Delta, \lambda)$. Будем считать, что параметры Δ и λ равномерно распределены. Тогда выражение

$$dP(\Delta, \lambda) = P d\Delta d\lambda \quad (3.17)$$

определяет число ДУС в интервале параметров $d\Delta d\lambda$. Равномерное распределение Δ в неупорядоченной системе кажется естественным предположением, а равномерное распределение туннельного параметра λ можно обосновать, предположив, что высота туннельного барьера одинакова для всех ДУС, в то время, как расстояние d между ямами двухямого потенциала распределено равномерно в некотором интервале. Из (3.15) и (3.17) следует, что распределение для параметров Δ, Δ_0 может быть записано в виде

$$dP(\Delta, \Delta_0) = \frac{P}{\Delta_0} d\Delta d\Delta_0. \quad (3.18)$$

3.2. Взаимодействие ДУС с фононами

Пусть \hat{u} — есть оператор смещения узлов кристаллической решетки. Энергия двухуровневой системы $\Delta(u)$ зависит от смещений окружающих атомов. Пусть введенный выше параметр Δ соответствует значению u , отвечающему положению равновесия колеблющихся атомов. Понятно, что энергия ДУС может зависеть только от относительного смещения узлов решетки друг от друга (должна меняться плотность кристалла вблизи ДУС). В длинноволновом приближении можно ввести поле смещений $u(r)$ для узлов с координатой r . Поэтому энергия взаимодействия ДУС с колебаниями зависит лишь от производных величины $u(r)$. Поскольку гамильтониан взаимодействия есть скаляр, то интересующая нас скалярная величина, характеризующая зависимость энергии ДУС от производных оператора смещения, имеет вид

$$H_{int} = \gamma \operatorname{div} \hat{u}, \quad (3.19)$$

где γ — константа взаимодействия.

Из статфизики известно, что оператор смещения в узле x , выраженный через операторы рождения и уничтожения фононов, имеет вид

$$\hat{u} = \sum_k \vec{e}_k \left(\frac{\hbar}{2\rho\omega_k} \right)^{1/2} (\hat{a}_k e^{ikx} + \hat{a}_k^+ e^{-ikx}). \quad (3.20)$$

Здесь \vec{e}_k — единичный вектор в направлении поляризации фонона с волновым вектором k , ω_k — частота такого фонона, \hat{a}_k и \hat{a}_k^+ — операторы рождения и уничтожения фонона, ρ — плотность вещества. Из последнего соотношения следует, что

$$\text{div} \hat{u} = i \sum_k k \left(\frac{\hbar}{2\rho\omega_k} \right)^{1/2} (\hat{a}_k e^{ikx} - \hat{a}_k^+ e^{-ikx}). \quad (3.21)$$

Двухуровневые системы по существу являются точечными дефектами. Поэтому если ДУС находится в начале координат, то в (3.21) можно положить $x = 0$. Для акустических фононов $\omega_k = v_s k$. Поэтому взаимодействие фонона с ДУС в базисе функций ϕ_1 и ϕ_2 может быть представлено в виде

$$V = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -\delta & 0 \\ 0 & +\delta \end{vmatrix}. \quad (3.22)$$

Это выражение описывает изменение энергии ДУС Δ за счет поглощения и испускания фононов. Причем матричные элементы имеют операторную природу относительно операторов рождения и уничтожения фононов:

$$\delta = i\gamma \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\rho v_s^2} \right)^{1/2} (a_k - a_k^+). \quad (3.23)$$

Возможной зависимостью недиагональных матричных элементов Δ_0 от длинноволновых акустических колебаний мы пренебрегаем.

Функции ϕ_1 и ϕ_2 не являются собственными для оператора (3.13). В то же время поглощение и испускание фонона происходит между собственными состояниями гамильтониана (3.13). Найдем эти собственные состояния. Пусть нормированная собственная функция *основного* состояния ДУС имеет вид

$$\psi_1 = \phi_1 \cos \theta + \phi_2 \sin \theta. \quad (3.24)$$

Тогда собственная функция *возбужденного* состояния ДУС ψ_2 , ортогональная ψ_1 (как собственная функция эрмитового оператора, соответствующего другому собственному значению) имеет вид

$$\psi_2 = \phi_1 \sin \theta - \phi_2 \cos \theta.$$

В отсутствие туннелирования ψ_1 и ψ_2 должны переходить в ϕ_1 и ϕ_2 . Поэтому потребуем, чтобы при $\Delta_0 \rightarrow 0$ ψ_1 переходило в ϕ_1 , а ψ_2 — в ϕ_2 . Иными словами, необходимо, чтобы при

$$\Delta_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \theta \rightarrow 0. \quad (3.25)$$

В базисе ϕ_1 и ϕ_2 можно записать

$$\psi = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Секулярное уравнение для изолированного ДУС имеет вид

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} -\Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & +\Delta \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Из (3.27) получаем уравнение на собственные значения E :

$$(-\Delta/2 - E)(-\Delta/2 - E) = \Delta_0^2/4. \quad (3.28)$$

Откуда следует, что

$$E_{1,2} = \pm \frac{E}{2}, E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}. \quad (3.29)$$

Из двух найденных решений нас интересует то, которое удовлетворяет условию (3.25). Значению $-E/2$ отвечает собственная функция, удовлетворяющая условию

$$-\Delta \cos \theta + \Delta_0 \sin \theta = -E \cos \theta. \quad (3.30)$$

Тогда получаем

$$\tan \theta = \frac{-E + \Delta}{\Delta_0}, \quad (3.31)$$

что удовлетворяет условию (3.25), так как при $\Delta_0 \rightarrow 0$

$$\tan \theta \sim \frac{\Delta_0}{\Delta} \rightarrow 0.$$

Найдем вид оператора взаимодействия в базисе собственных функций $\Psi_{1,2}$:

$$\begin{aligned} V_{11} = -V_{22} &= \langle \cos \theta \phi_1 + \sin \theta \phi_2 | V | \cos \theta \phi_1 + \sin \theta \phi_2 \rangle = \\ &= -\frac{\delta}{2} \cos^2 \theta + \frac{\delta}{2} \sin^2 \theta = -\frac{\delta}{2} \cos 2\theta, \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned}
V_{12} = V_{21} &= \langle \cos \theta \phi_1 + \sin \theta \phi_2 | V | \sin \theta \phi_1 - \cos \theta \phi_2 \rangle = \\
&= -\frac{\delta}{2} \cos \theta \sin \theta - \frac{\delta}{2} \sin \theta \cos \theta = -\frac{\delta}{2} \sin 2\theta.
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Заметим, что

$$\begin{aligned}
\sin 2\theta &= \frac{2 \tan \theta}{1 + \tan^2 \theta} = \frac{2 \frac{-E+\Delta}{\Delta_0}}{1 + \left(\frac{-E+\Delta}{\Delta_0} \right)^2} = -\frac{\Delta_0}{E}, \\
\cos 2\theta &= \frac{\Delta}{E}.
\end{aligned}$$

Итак, в базисе собственных функций оператора (3.13) гамильтониан ДУС, взаимодействующего с фононами, имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} -E & 0 \\ 0 & E \end{vmatrix} + \frac{\delta}{2} \begin{vmatrix} \frac{\Delta}{E} & \frac{\Delta_0}{E} \\ \frac{\Delta_0}{E} & \frac{\Delta}{E} \end{vmatrix}. \tag{3.34}$$

Напомним, что δ — есть оператор, выраженный через фононные операторы a и a^+ . Отсюда следует, что матричный элемент перехода ДУС из возбужденного состояния 2 в основное состояние 1 с испусканием резонансного фонона, имеющего энергию E , при условии, что в начальном состоянии имеется n_k фононов, равен

$$\langle 1, n_k + 1 | H_{\text{int}} | 2, n_k \rangle = \gamma \frac{\Delta_0}{E} \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s} \right)^{1/2} \sqrt{n_k + 1}. \tag{3.35}$$

Здесь мы воспользовались тем, что в H_{int} входит оператор a_k^+ , имеющий ненулевой матричный элемент

$$\langle n_k + 1 | a_k^+ | n_k \rangle = \sqrt{n_k + 1}. \tag{3.36}$$

Аналогично для поглощения фонона имеем

$$\langle 2, n_k - 1 | H_{\text{int}} | 1, n_k \rangle = \gamma \frac{\Delta_0}{E} \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s} \right)^{1/2} \sqrt{n_k}. \tag{3.37}$$

Фактически в системе имеются и другие фононы, число которых не изменяется при однофононном процессе и поэтому отличен от нуля лишь диагональный матричный элемент, взятый по состояниям остальных фононов, который равен единице.

3.3. Однофононная релаксация ДУС

Пусть p_1 и p_2 есть вероятность двухуровневой системе находиться в основном и возбужденном состоянии соответственно с энергиями $-E/2$ и $E/2$. При этом

$$p_1 + p_2 = 1. \quad (3.38)$$

Эволюция заселенностей может быть описана кинетическим уравнением

$$\dot{p}_1 = -\omega_{21}p_1 + \omega_{12}p_2. \quad (3.39)$$

Здесь ω_{21} — вероятность перехода из **основного** состояния 1 в **возбужденное** состояние 2, и ω_{12} — вероятность перехода из **возбужденного** состояния 2 в **основное** состояние 1.

Из золотого правила Ферми и (3.35) и (3.37) следует, что

$$\omega_{21} = \frac{2\pi}{\hbar} \gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s} \right) n_k, \quad (3.40)$$

$$\omega_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} \gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s} \right) (n_k + 1). \quad (3.41)$$

Пусть фононная подсистема находится в равновесии, отвечающем температуре T , а подсистема ДУС выведена из равновесия. Поэтому в (3.40) и (3.41) число фононов n_k можно заменить их равновесным значением \bar{n}_k при температуре T . Тогда

$$\dot{p}_1 = \tau_0^{-1} (-\bar{n}_k p_1 + (\bar{n}_k + 1) p_2), \quad (3.42)$$

где введено обозначение

$$\tau_0^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E} \right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s} \right). \quad (3.43)$$

В состоянии теплового равновесия при температуре T заселенности p_1 и p_2 не зависят от времени и совпадают со своими равновесными значениями p_1^0 и p_2^0 :

$$\frac{p_2^0}{p_1^0} = \frac{\bar{n}_k}{(\bar{n}_k + 1)} = \exp \left(-\frac{E}{T} \right). \quad (3.44)$$

Из этого соотношения и соотношения (3.42), как и ожидалось, следует, что в состоянии равновесия $\dot{p}_1 = 0$.

Из (3.38) и (3.39) получаем, что

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 &= \tau_0^{-1} (-\bar{n}_k p_1 + (\bar{n}_k + 1) (1 - p_1)) = \\ &= -\tau_0^{-1} [(2\bar{n}_k + 1) p_1 - (\bar{n}_k + 1)]. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Если $p_1 = p_1^0$, то правая часть (3.45) обращается в нуль. Поэтому

$$\dot{p}_1 = \frac{\partial (p_1 - p_1^0)}{\partial t} = -\tau_0^{-1} (2\bar{n}_k + 1) (p_1 - p_1^0). \quad (3.46)$$

Определим время релаксации как

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} (2\bar{n}_k + 1). \quad (3.47)$$

Эта величина определяет скорость возбуждения (релаксации) ДУС при поглощении (испускании) одного фонона с заданным волновым вектором k . Полную скорость релаксации получим, просуммировав (3.47) по всем волновым векторам, для которых фононы имеют резонансную энергию E , отвечающую энергии возбуждения ДУС.

Фоонная плотность состояний в модели Дебая дается выражением

$$g(E) = \frac{E^2}{2\pi^2 \hbar^3 v_s^2}, \quad (3.48)$$

а Бозе фактор имеет вид

$$\bar{n}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{T}} - 1}. \quad (3.49)$$

Таким образом, для скорости релаксации ДУС, учитывающей однофононные процессы, имеем.

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(E, \Delta_0) &= \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \gamma^2 \frac{\Delta_0^2}{E^2} \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\rho v_s^2} \right) \frac{E^2}{2\pi^2 \hbar^3 v_s^3} \left(\frac{2}{e^{\frac{E}{T}} - 1} + 1 \right) = \frac{\gamma^2}{v_s^5} \frac{\Delta_0^2 E}{2\pi\rho\hbar^4} \coth\left(\frac{E}{2T}\right). \end{aligned} \quad (3.50)$$

При температуре T наибольшую концентрацию (наибольший фазовый объем) имеют так называемые тепловые ДУС, для которых

$$\Delta_0 \approx E \approx T. \quad (3.51)$$

Отсюда следует, что для таких ДУС

$$\tau^{-1}(T) \sim T^3, \quad (3.52)$$

что наблюдается во многих релаксационных экспериментах.

3.4. Релаксация фононов на ДУС

Считаем, что система ДУС находится в равновесном состоянии, отвечающем температуре T , а фононная подсистема выведена из равновесия.

Запишем для фононов кинетическое уравнение, аналогичное (3.39):

$$\dot{n}_k = -\frac{2\pi}{\hbar}\gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s}\right) [n_k p_1^0 - (n_k + 1) p_2^0]. \quad (3.53)$$

Здесь первый член учитывает уход фононов и пропорционален числу ДУС в основном состоянии, когда происходит поглощение фонона, вероятность которого определяется матричным элементом (3.37). Второй член отвечает за приход фононов и пропорционален числу ДУС в возбужденном состоянии p_2 и определяется матричным элементом (3.41). Множитель $(n_k + 1)$ учитывает возможность спонтанного и вынужденного испускания фононов, а уравнение (3.53) аналогично известному уравнению теории излучения Эйнштейна. Воспользуемся тем, что для двухуровневой системы с энергией возбуждения E

$$p_1^0 = \frac{1}{e^{-\frac{E}{T}} + 1}, \quad p_2^0 = \frac{1}{e^{\frac{E}{T}} + 1}. \quad (3.54)$$

Тогда

$$\dot{n}_k = -\frac{2\pi}{\hbar}\gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s}\right) [n_k (p_1^0 - p_2^0) - p_2^0]. \quad (3.55)$$

При $n_k = n_k^0$ правая часть этого уравнения обращается в нуль, то есть

$$p_2^0 = n_k^0 (p_1^0 - p_2^0). \quad (3.56)$$

Поэтому

$$\dot{n}_k = -\frac{2\pi}{\hbar}\gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s}\right) (p_1^0 - p_2^0) [n_k - n_k^0]. \quad (3.57)$$

Определим скорость поглощения фононов в единицу времени одним ДУС с параметрами E , Δ_0 следующим образом:

$$\begin{aligned} \tau_k^{-1} &= \frac{2\pi}{\hbar}\gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s}\right) (p_1^0 - p_2^0) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\gamma^2 \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \left(\frac{\hbar k}{2\rho v_s}\right) \left(\frac{1 - e^{-\frac{E}{T}}}{1 + e^{\frac{E}{T}}}\right) = \frac{\pi\gamma^2\omega}{\rho v_s^2} \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2 \tanh \frac{E}{2T}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Эту величину можно интерпретировать так же, как обратное время свободного пробега фононов относительно поглощения одним ДУС с туннельными параметрами Δ_0 , E .

3.5. Низкотемпературная теплопроводность аморфных систем

Перейдем теперь к вычислению теплопроводности в модели, когда тепло переносится фононами, рассеиваемыми на двухуровневых системах. Полную скорость релаксации (обратное время свободного пробега фононов) получим, усреднив выражение (3.58) по распределению (3.18).

Для дальнейшего удобно в распределении (3.18) перейти к переменным

$$E = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}, \quad \Delta_0. \quad (3.59)$$

Имеем

$$dE = \frac{\Delta d\Delta}{E}.$$

Поэтому распределение ДУС по параметрам E, Δ_0 принимает вид

$$dP(E, \Delta_0) = P \frac{E}{\Delta \Delta_0} dE d\Delta_0 = P \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2} \Delta_0} dE d\Delta_0. \quad (3.60)$$

Усредним (3.58) по ДУС с заданной энергией E и различным допустимым при этом E значениям $|\Delta_0| \leq E$:

$$\begin{aligned} \tau_{ph}^{-1}(\omega) &= P E \frac{\pi \gamma^2 \omega}{E^2 \rho v_s^2} \tanh e^{\frac{E}{2T}} \int_{-E}^E \frac{d\Delta_0 \Delta_0^2}{\Delta_0 \sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} = \\ &= P \frac{\pi \gamma^2 \omega}{\rho v_s^2} \tanh e^{\frac{E}{2T}} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = P \frac{\pi^2 \gamma^2 \omega}{2 \rho v_s^3} \tanh \frac{\hbar \omega}{2T}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Для обратной длины свободного пробега фононов с заданной частотой получим

$$\ell_{ph}^{-1}(\omega) = \frac{\pi^2 \gamma^2 \omega}{2 \rho v_s^3} \tanh \frac{\hbar \omega}{2T}. \quad (3.62)$$

Теплопроводность оценивается из газокинетических соображений суммированием по всем фононам:

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} \sum_{\omega_k} C(\omega_k) v \ell_{ph}(\omega_k), \quad (3.63)$$

где $C(\omega_k)$ — теплоемкость фононов заданной частоты. Из физических соображений ясно, что основную роль играют тепловые фононы. Их теплоемкость пропорциональна T^3 , а длина свободного пробега теплового фонона, как это следует из (3.62), обратно пропорциональна энергии фонона $\hbar \omega \sim T$, если для тепловых фононов пренебречь зависимостью множителя $\tanh \frac{\hbar \omega}{2T}$ от температуры. Поэтому коэффициент теплопроводности для механизма, когда тепло переносится фононами, рассеиваемыми на ДУС, имеет температурную зависимость

$$\kappa(T) \sim T^2, \quad (3.64)$$

что и наблюдается в эксперименте.

3.6. Зависимость теплоемкости аморфных систем от времени

В рассматриваемой модели распределение туннельных параметров допускает большое значение высоты потенциального барьера. Это означает, что не все ДУС релаксируют одинаково быстро и число ДУС, вовлекаемых в релаксацию, зависит от времени. Это, в частности, должно проявляться в зависимости от времени теплоемкости системы. Для исследования этого явления найдем вначале распределение ДУС с заданной энергией возбуждения по времени туннелирования $\tau(E, \Delta_0)$.

Из (3.50) имеем

$$\tau(E, \Delta_0) = \frac{\gamma^2}{v_s^5} \frac{\Delta_0^2 E}{2\pi\rho\hbar^4} = \tau_{\min}(E) \left(\frac{E}{\Delta_0} \right)^2, \quad (3.65)$$

где

$$\tau_{\min}^{-1}(E) = \frac{\gamma^2}{v_s^5} \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4}. \quad (3.66)$$

Откуда следует соотношение

$$d\tau = -2\tau_{\min}(E) E^2 \frac{d\Delta_0}{\Delta_0^3}, \quad (3.67)$$

которое удобно переписать в виде

$$\frac{d\Delta_0}{\Delta_0} = -\frac{\Delta_0^2 d\tau}{2\tau_{\min}(E) E^2}. \quad (3.68)$$

Тогда

$$P \frac{E}{\Delta \Delta_0} dE d\Delta_0 = -P \frac{E}{\Delta} \frac{\Delta_0^2}{2\tau_{\min}(E) E^2} d\tau dE = -P \frac{E}{\Delta} \frac{1}{2\tau} d\tau dE. \quad (3.69)$$

Воспользуемся тем, что

$$\frac{E}{\Delta} = \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\Delta_0}{E}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau}}}. \quad (3.70)$$

Поэтому распределение параметров ДУС по энергиям и временам релаксации имеет вид

$$P(\tau, E) = -P \frac{1}{2\tau \sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau}}} d\tau dE. \quad (3.71)$$

Тогда распределение по скоростям релаксации τ^{-1} запишется как

$$P(\tau^{-1}, E) = P \frac{1}{2\tau^{-1}\sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau}}} d\tau^{-1} dE. \quad (3.72)$$

Замечательной особенностью полученного распределения является его резкое возрастание для малых скоростей (больших времен) релаксации. За время эксперимента $t_0 > \tau_{\min}$ число ДУС, испытавших релаксацию, например, перешедших из основного в возбужденное состояние дается выражением

$$\begin{aligned} N(E) &= \frac{P}{2} \int_{t_0^{-1}}^{\tau_{\min}^{-1}} \frac{1}{\tau^{-1}\sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}}{\tau}}} d\tau^{-1} = \\ &= \int_{\frac{\tau_{\min}}{t_0}}^1 \frac{dx}{x\sqrt{(1-x)}} = \int_1^{\frac{t_0}{\tau_{\min}}} \frac{dx}{\sqrt{x(1-x)}}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Поскольку

$$\int_1^a \frac{d\tau}{\sqrt{\tau(\tau-1)}} = \ln(2a + 2\sqrt{a(a-1)} - 1) \approx \ln(4a), \quad (3.74)$$

то

$$N(E) = \frac{P}{2} \ln\left(\frac{4t_0}{\tau_{\min}(E)}\right). \quad (3.75)$$

Отсюда следует, что число ДУС с данной энергией E , испытавших релаксацию, логарифмически растет со временем. Отсюда, в частности, следует, что теплоемкость зависит от времени эксперимента логарифмически:

$$\begin{aligned} C(t_0) &= \frac{P}{2} \ln\left(\frac{4t_0}{\tau_{\min}(E)}\right) \int_0^\infty \frac{E^2}{4T^2} \operatorname{sech}^2\left(\frac{E}{2T}\right) dE \approx \\ &\approx \frac{\pi^2}{12} PT \ln\left(\frac{4t_0}{\tau_{\min}(T)}\right), \end{aligned} \quad (3.76)$$

демонстрируя тем самым неэргодичное поведение аморфной системы.

3.7. Насыщение резонансного поглощения

Если звуковая волна обладает достаточно малой амплитудой, то она не влияет на заселенность уровней ДУС. По мере увеличения этой амплитуды заселенность возбужденного состояния возрастает и достигает своего максимального значения $p_2 = p_1 = 1/2$. Это связано с тем, что подсистема ДУС находится в квазиравновесии с фононным термостатом, что обеспечивает положительность температуры, когда максимальная заселенность верхнего уровня не превышает $1/2$. Из (3.45) и (3.38) следует, что

$$-\dot{p}_2 = \tau_0^{-1} [(\bar{n}_k + 1)p_2 - \bar{n}_k(1 - p_2)], \quad (3.77)$$

скорость заселения возбужденного состояния действительно достигает своего максимального значения при $p_2 = 1/2$ (в режиме насыщения) и равна

$$-\dot{p}_{2\max} = \frac{1}{2\tau_0}. \quad (3.78)$$

Тогда максимальная поглощаемая мощность при резонансном поглощении равна

$$\dot{Q}_s = \hbar\omega \sum_{j, |E_j - \hbar\omega| < \Gamma} \dot{p}_{2\max}. \quad (3.79)$$

Здесь суммирование проводится по всем ДУС, находящимся в резонансе с поглощаемым звуком, при этом Γ — ширина линии поглощения. Полная поглощаемая мощность равна

$$\begin{aligned} \dot{Q}_s &= P\hbar\omega \cdot \frac{1}{2} 2\Gamma \int_0^{\tau_{\min}^{-1}(\hbar\omega)} P \frac{1}{\tau} \frac{1}{2\tau^{-1}\sqrt{1-\frac{\tau}{\tau_{\min}}}} d\tau^{-1} = \\ &= P\hbar\omega \cdot \Gamma \frac{1}{2} \tau_{\min}^{-1}(\hbar\omega) \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{1-x}} dx = P\hbar\omega \cdot \Gamma \tau_{\min}^{-1}(\hbar\omega) = \\ &= \frac{\gamma^2}{v_s^3} \frac{\Gamma P \omega^4}{2\pi\rho}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

3.8. Диэлектрическая проницаемость аморфных систем

До сих пор мы рассматривали только акустические свойства диэлектрических стекол. Если туннелирующая частица обладает некоторым эффективным зарядом q , то ДУС может обладать дипольным моментом. В состоянии ϕ_1 ДУС обладает дипольным моментом

$$p_0 = q \int \phi_1^* x \phi_1 dx. \quad (3.81)$$

В состоянии ϕ_2 дипольный момент равен

$$\int \phi_2^* x \phi_2 = -p_0.$$

Тогда дипольный момент в состоянии ψ_1 равен

$$\begin{aligned} p_1 &= \int \psi_1^* x \psi_1 dx = \\ &= \int (\phi_1^* \cos \theta + \phi_2^* \sin \theta) x (\phi_1 \cos \theta + \phi_2 \sin \theta) dx \approx \\ &\approx \int \phi_1^* x \phi_1 \cos^2 \theta + \phi_2^* x \phi_2 \sin^2 \theta = p_0 \cos 2\theta = p_0 \frac{\Delta}{E}. \end{aligned} \quad (3.82)$$

(Здесь мы пренебрегли перекрестным членом $\int \phi_1^* x \phi_2 \approx 0$). В состоянии ψ_2 дипольный момент равен

$$p_2 = \int \psi_2^* x \psi_2 dx = -p_0 \frac{\Delta}{E}.$$

Заметим, что для симметричных ДУС, когда $\Delta = 0$, дипольный момент для собственных состояний $\psi_{1,2}$ отсутствует. Дипольный момент p_1 отвечает состоянию с энергией $-E/2$, дипольный момент p_2 — состоянию с энергией $E/2$. Тогда в состоянии термодинамического равновесия для среднего дипольного момента имеем

$$\bar{p} = p_0 \frac{\Delta}{E} \tanh \left(\frac{E}{2T} \right). \quad (3.83)$$

Во внешнем электрическом поле в состоянии ϕ_1 дипольный момент равен p_0 и частица в электрическом поле ε приобретает дополнительную энергию $p_0\varepsilon$. В состоянии ϕ_2 приобретается энергия $-p_0\varepsilon$. Поэтому вместо разности энергий Δ в гамильтониане следует писать $\Delta + 2\varepsilon p_0$. Поляризуемость определяется как

$$\tilde{\alpha} = \frac{\partial \bar{p}}{\partial \varepsilon} = 2p_0 \frac{\partial \bar{p}}{\partial \Delta}. \quad (3.84)$$

Поскольку

$$\frac{\partial}{\partial \Delta} \frac{\Delta}{E} \tanh \left(\frac{E}{2T} \right) = \frac{\Delta_0^2}{E^3} \tanh \frac{E}{2T} + \frac{\Delta^2}{2E^2T} \operatorname{sech} \frac{E}{2T}, \quad (3.85)$$

то

$$\tilde{\alpha} = \frac{2p_0^2\Delta_0^2}{3E^3} \tanh \frac{E}{2T} + \frac{p_0^2\Delta^2}{3E^2T} \operatorname{sech} \frac{E}{2T}. \quad (3.86)$$

Для аккуратности мы ввели множитель $1/3$, учитывающий произвольную ориентацию дипольных моментов ДУС.

Проанализируем полученное выражение для поляризуемости в двух предельных случаях $\Delta_0 \gg \Delta$ и $\Delta_0 \ll \Delta$. В первом случае поляризуемость определяется слагаемым $\frac{2p_0^2\Delta_0^2}{3E^3} \tanh \frac{E}{2T}$ и обусловлена изменением дипольного момента, связанным с поглощением резонансного фотона. Во втором случае внешнее поле изменяет энергию ДУС и тем самым выводит его из равновесия с окружающей средой. Это приводит к перераспределению энергии между уровнями. Во втором случае электромагнитное поле не должно быть резонансным. Отклик, связанный с описанным процессом называется называется релаксационным, в отличие от первого слагаемого, называемого резонансным откликом.

3.9. Прыжковая проводимость.

Выше была рассмотрены кинетические свойства аморфных диэлектриков. В таких системах отсутствуют перенос заряда и поэтому их электропроводность равна нулю. Обычно проводимость имеет место в кристаллах, в которых электроны коллективизированы. Это металлы. В них

имеются широкие не полностью заполненные зоны, обеспечивающие проводимость. Если вещество не является кристаллом, то зонная картина не имеет места. Электроны локализованы вблизи атомов и обладают большим разбросом энергий при переходе от одного узла к другому. Если перекрытие этих локализованных одноэлектронных волновых функций мало, то проводимости нет. Однако, если перекрытие не мало, то в системе может иметь место прыжковая проводимость, с участием фононов. Перейдем к математическому описанию этого явления.

Определим локализованные состояния электронов как состояния, в которых волновая функция экспоненциально спадает с расстоянием

$$\psi(r) \sim \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right), a_B = \frac{\kappa \hbar^2}{m^* e^2}$$

величина a_B называется радиусом локализации или Боровским радиусом, κ — диэлектрическая проницаемость, m^* — эффективная масса электрона, e — заряд электрона. Пусть концентрация примесей N мала, так что $Na_B^3 \ll 1$. Проводимость в такой системе обусловлена прыжками электрона между локализованными состояниями. Энергия локализованных состояний предполагается разбросанной в некотором интервале энергий так, что два узла с одинаковой энергией находятся на очень большом расстоянии. С одной стороны, вероятность прыжка между двумя узлами, находящимися на расстоянии r_{ij} , пропорциональна квадрату интеграла перекрытия между локализованными состояниями

$$\exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a_B}\right).$$

С другой стороны, прыжок между состояниями, на которых энергия электрона соответственно равна ε_i и ε_j , возможен если при этом разница энергий компенсируется поглощением одного фонона с энергией $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$. Вероятность такого процесса пропорциональна числу таких фононов при температуре T

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{T}\right).$$

Все узлы можно соединить воображаемым сопротивлением R_{ij} , обратно пропорциональным вероятности перехода

$$R = R_0 e^{u_{ij}}, u_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a_B} + \frac{\varepsilon_{ij}}{T}.$$

Такая случайная (в силу случайного разброса ε_{ij}) сетка сопротивлений моделирует изолятор и называется сеткой Абрахамса-Миллера.

3.10. Закон Мотта.

Выше была рассмотрены кинетические свойства аморфных диэлектриков. В таких системах отсутствуют перенос заряда и поэтому их электропроводность равна нулю. Обычно проводимость имеет место в кристаллах, в которых электроны коллективизированы. Это металлы. В них имеются широкие не полностью заполненные зоны, обеспечивающие проводимость. Если вещество не является кристаллом, то зонная картина не имеет места. Электроны локализованы вблизи атомов и обладают большим разбросом энергий при переходе от одного узла к другому. Если перекрытие этих локализованных одноэлектронных волновых функций мало, то проводимости нет. Однако, если перекрытие не мало, то в системе может иметь место прыжковая проводимость, с участием фононов. Перейдем к математическому описанию этого явления.

Определим локализованные состояния электронов как состояния, в которых волновая функция экспоненциально спадает с расстоянием

$$\psi(r) \sim \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_B}\right), a_B = \frac{\kappa \hbar^2}{m^* e^2}$$

величина a_B называется радиусом локализации или Боровским радиусом, κ — диэлектрическая проницаемость, m^* — эффективная масса электрона, e — заряд электрона. Пусть концентрация примесей N мала, так что $Na_B^3 \ll 1$. Проводимость в такой системе обусловлена прыжками электрона между локализованными состояниями. Энергия локализованных состояний предполагается разбросанной в некотором интервале энергий так, что два узла с одинаковой энергией находятся на очень большом расстоянии. С одной стороны, вероятность прыжка между двумя узлами, находящимися на расстоянии r_{ij} , пропорциональна квадрату интеграла перекрытия между локализованными состояниями

$$\exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a_B}\right).$$

С другой стороны, прыжок между состояниями, на которых энергия электрона соответственно равна ε_i и ε_j , возможен если при этом разница энергий компенсируется поглощением одного фонона с энергией $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$. Вероятность такого процесса пропорциональна числу таких фононов при температуре T

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{T}\right).$$

Все узлы можно соединить воображаемым сопротивлением R_{ij} , обратно пропорциональным вероятности перехода

$$R = R_0 e^{u_{ij}}, u_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a_B} + \frac{\varepsilon_{ij}}{T}.$$

Такая случайная (в силу случайного разброса ε_{ij}) сетка сопротивлений моделирует изолятор и называется сеткой Абрахамса-Миллера.

3.11. Кулоновская щель.

Между электронами имеется кулоновское отталкивание. Это взаимодействие может изменять плотность состояний на уровне Ферми. Фактически обращает его в нуль, как это видно из дальнейшего. В предыдущем разделе было показано, что прыжковая проводимость определяется плотностью одноэлектронных состояний вблизи уровня Ферми.

Покажем, каким образом это кулоновское взаимодействие влияет на плотность состояний, и, как следствие, на прыжковую проводимость. При температуре равной нулю все состояния с $\varepsilon < 0$ заполнены, а с $\varepsilon > 0$ - свободны. Напомним, что энергия состояний отсчитывается от уровня Ферми. Рассмотрим два узла, находящиеся на расстоянии r_{ij} , при этом узел i с энергией $\varepsilon_i < 0$ занят, а узел j с энергией $\varepsilon_j > 0$ свободен.

Унесем электрон с узла i на бесконечность. Тогда энергия уровня на узле j уменьшится и станет равной

$$\varepsilon_j - \frac{e^2}{\kappa r_{ij}}.$$

Эта энергия должна быть больше энергии ε_i . В противном случае, электрону было бы выгодно с самого начала сидеть на узле j . Таким образом, имеем

$$\varepsilon_j - \varepsilon_i - \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} > 0.$$

Рассмотрим узлы из интервала

$$\varepsilon_j - \varepsilon_i < \varepsilon.$$

Тогда имеем ограничение снизу на r_{ij} и сверху для N

$$\varepsilon > \frac{e^2}{\kappa r_{ij}}, \quad N(\varepsilon) = r_{ij}^{-3} < \left(\frac{\kappa \varepsilon}{e^2} \right)^3.$$

Последнему неравенству заведомо удовлетворяет плотность состояний

$$g(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \sim \frac{\kappa^3}{e^6} (\varepsilon - \mu)^2.$$

Видно, что кулоновское взаимодействие приводит к обращению в нуль плотности состояний на уровне Ферми. Этот закон называется мягкой кулоновской щелью.

В двумерном случае из аналогичных рассуждений следует, что

$$N(\varepsilon) = r_{ij}^{-2} < \left(\frac{\varkappa\varepsilon}{e^2}\right)^2, \quad g(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \sim \frac{\varkappa^2}{e^4} |\varepsilon - \mu|.$$

3.12. Закон Эфроса Шкловского.

При выводе закона Мотта плотность состояний на уровне ферми предполагалась постоянной. В случае кулоновской щели

$$g(\varepsilon) \sim \left(\frac{\varkappa}{e^2}\right)^d |\varepsilon|^{d-1}.$$

Тогда

$$N(\varepsilon) = \left(\frac{\varkappa\varepsilon}{e^2}\right)^d.$$

и среднее расстояние между узлами равно

$$\bar{r}_{ij} \approx [N(\varepsilon)]^{-1/d} = \frac{e^2}{\varkappa\varepsilon}$$

Для сетки Миллера-Абрахамса имеем

$$u_{ij} = \frac{2e^2}{a_B \varkappa \varepsilon} + \frac{\varepsilon}{T}.$$

Это выражение имеет минимум при

$$\varepsilon = \varepsilon_{\min} = \left(\frac{e^2 T}{a_B \varkappa}\right)^{1/2} = (T \cdot T_{ES})^{1/2}.$$

Интересно, что проводимость при этом не зависит от размерности системы и равна

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}, \quad T_{ES} = \frac{e^2}{a_B \varkappa}. \quad (3.87)$$

Ширина кулоновской щели определяется из условия

$$g(\Delta) = \left(\frac{\varkappa}{e^2}\right)^d |\Delta|^{d-1} = g_\mu,$$

когда плотность состояний, определяемая кулоновской щелью, становится равной плотности состояний в отсутствие кулоновского взаимодействия. Тогда

$$\Delta = g_\mu^{1/(d-1)} \left(\frac{\varkappa}{e^2}\right)^{-d/(d-1)}.$$

При температурах $T > \Delta$ определяющую роль играют возбуждения вне кулоновской щели и для проводимости имеет место закон Мотта (??). При температурах $T < \Delta$ в проводимости участвуют электроны внутри кулоновской щели и наблюдается зависимость Эфроса-Шкловского (3.87).

4. ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА

Наряду с методом кинетического уравнения для расчета термодинамических и релаксационных характеристик системы широко используется метод расчета кинетических характеристик, основанный на теории линейного отклика. В этом подходе, кинетические характеристики системы выражаются через ее равновесные характеристики. В этом случае рассматривается система, исходно находящаяся в равновесии, медленно выводится из равновесия достаточно слабым внешним возмущением. Для решения задач подобного типа существует хорошо разработанный формализм, основанный на методе функций Грина. Ключевым понятием в этом подходе является матрица плотности, или статистический оператор.

4.1. Матрица плотности.

Рассмотрим квантовомеханическую систему с большим числом степеней свободы. Разделим эту систему на две – подсистему i и подсистему j . Пусть Ψ – полная волновая функция системы, ψ_i – набор базисных векторов подсистемы i , а θ_j – набор базисных функций подсистемы j . Тогда волновая функция Ψ может быть представлена в виде линейной комбинации

$$\Psi = \sum_{ij} C_{ij} \psi_i \theta_j. \quad (4.1)$$

Пусть A – квантовомеханический оператор, действующий в пространстве подсистемы i . Из квантовой механики известно, что если система находится в состоянии с волновой функцией ψ , то значение некоторого квантовомеханического оператора A в этом состоянии определяется как

$$\bar{A} = \langle \psi | A | \psi \rangle. \quad (4.2)$$

Если система является частью большой системы, то

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \left\langle \sum_{i'j'} C_{i'j'} \psi_{i'} \theta_{j'} \left| A \right| \sum_{ij} C_{ij} \psi_i \right\rangle = \sum_{ij} \sum_{i'j'} C_{i'j'} C_{ij} \langle \theta_{j'} | \theta_j \rangle \langle \psi_{i'} | A | \psi_i \rangle = \\ &= \sum_{i'i} \left(\sum_j C_{i'j} C_{ij} \right) \langle \psi_{i'} | A | \psi_i \rangle = \sum_{i'i} \rho_{ii'} A_{i'i} = \text{Sp} \rho A \\ &\text{где } \rho_{ii'} = \sum_j C_{ij} C_{ji'}^+, \quad A_{i'i} = \langle \psi_{i'} | A | \psi_i \rangle. \end{aligned}$$

Здесь мы ввели оператор ρ , называемый матрицей плотности, формально записанный в базисе собственных функций подсистемы i , но параметрически зависящий от переменных подсистемы j . Легко убедиться, что

оператор ρ – эрмитов. Тогда он может быть приведен к диагональному виду с вещественными диагональными элементами.

Пусть $|i(t)\rangle$ – набор зависящих от времени собственных функций оператора ρ также зависящего от времени. Тогда в этом базисе

$$\rho = \sum_i \rho_i |i(t)\rangle \langle i(t)|.$$

Если A – единичный оператор, то $\bar{A} = \langle \Psi | 1 | \Psi \rangle = 1$. Поэтому $Sp \rho = 1$ и

$$\sum_i \rho_i = 1.$$

Если $A = |i'(t)\rangle \langle i'(t)|$, то

$$\bar{A} = \langle \Psi | i'(t) \rangle \langle i'(t) | \Psi \rangle = |\langle i'(t) | \Psi \rangle|^2 \geq 0$$

С другой стороны,

$$\bar{A} = Sp(\rho |i'(t)\rangle \langle i'(t)|) = \rho_{i'}.$$

Поэтому $\rho_i \geq 0$.

Итак,

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \sum_i \rho_i A_i = Sp(\rho A); \\ \rho_i &= \langle i | \rho | i \rangle, A_i = \langle i | A | i \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

Мы видим, что значения диагональных матричных элементов оператора ρ могут быть интерпретированы как *вероятности* нахождения системы в том или ином квантовомеханическом состоянии. Если все ρ_i за исключением одного равны нулю, то система находится в чистом состоянии и описывается волновой функцией. В противном случае говорят, что система находится в смешанном состоянии. В этом случае для нахождения среднего значения величины, определяемой оператором A , используется рецепт, даваемый соотношением (4.3). Легко убедиться, что необходимое и достаточное условие нахождения системы в чистом состоянии есть $\rho = \rho^2$.

Найдем уравнение эволюции для матрицы плотности, аналогичное уравнению Шредингера. Поскольку

$$|i(t)\rangle = e^{-iHt} |i(0)\rangle,$$

где H – гамильтониан системы, то

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_i \rho_i e^{-iHt} |i(0)\rangle \langle i(0)| e^{iHt} = -i(H\rho - \rho H) = i[\rho H].$$

Последнее уравнение называется уравнением Лиувилля.

Пусть подсистема j – есть термостат с температурой T . Тогда в равновесии

$$\rho_0 = e^{-H/T} / Sp(e^{-H/T}).$$

4.2. Отклик на механическое возмущение.

Далее, пусть адиабатически ($\varepsilon \rightarrow +0$) в момент времени $t = -\infty$ включается механическое возмущение, периодически зависящее от времени.

$$V = -[e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} B_\omega + e^{-i(-\omega+i\varepsilon)t} B_{-\omega}], B_\omega^+ = B_{-\omega}, \varepsilon > 0. \quad (4.4)$$

Обратим внимание, что тепловое возмущение (создание градиента температур) не может быть представлено в таком виде.

Чтобы найти временную эволюцию матрицы плотности, воспользуемся уравнением Лиувилля ($\hbar = 1$)

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H + V, \rho],$$

причем для $\rho(t)$

$$\rho(-\infty) = \rho_0 = e^{-H/T} / Sp(e^{-H/T}).$$

В представлении взаимодействия

$$\rho_i = e^{iHt} \rho e^{-iHt}, \rho_i(-\infty) = \rho_0 \quad (4.5)$$

и подчиняется уравнению

$$i \frac{\partial \rho_i(t)}{\partial t} = [V(t), \rho_i(t)], V(t) = e^{iHt} V e^{-iHt}. \quad (4.6)$$

Тогда (4.5), (4.6) эквивалентно интегральному уравнению

$$\rho_i(t) = \rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [V(t'), \rho_i(t')] dt' \quad (4.7)$$

или

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-iH(t-t')} [V, \rho] e^{iH(t-t')} dt' \quad (4.8)$$

В линейном по возмущению приближении, получим

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-iH(t-t')} [V, \rho_0] e^{iH(t-t')} dt' = \quad (4.9)$$

$$\rho_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [V(t' - t), \rho_0] dt' \quad (4.10)$$

Для вычисления коммутатора можно воспользуемся тождеством Кубо ²

$$[A, e^{-\beta H}] = -e^{-\beta H} \int_0^\beta e^{\lambda H} [A, H] e^{-\lambda H} d\lambda = -e^{-\beta H} \int_0^\beta [A(-i\lambda), H] d\lambda$$

Тогда получается еще одна форма представления матрицы плотности в

2

Положим

$$[A, \exp(-\beta H)] = \exp(-\beta H) \cdot S(\beta). \quad (4.11)$$

Перепишем это выражение в виде

$$\exp(\beta H) A \exp(-\beta H) - A = S(\beta). \quad (4.12)$$

Отсюда следует, что

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

Дифференцируем последнее выражение по β

$$\partial S(\beta) / \partial \beta = -\exp(\beta H) [A, H] \exp(-\beta H) \quad (4.14)$$

Интегрируя (4.14) от 0 до β с учетом начального условия (4.13), получим

$$S(\beta) = - \int_0^\beta d\lambda \exp(\lambda H) [A, H] \exp(-\lambda H) \quad (4.15)$$

откуда следует тождество Кубо

$$[A, \exp(-\beta H)] = -\exp(-\beta H) \int_0^\beta d\lambda \exp(\lambda H) [A, H] \exp(-\lambda H) \quad (4.16)$$

линейном по возмущению приближении

$$\begin{aligned}
\rho &= \rho_0 \left(1 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t e^{\lambda H} \frac{1}{i} [V(t' - t), H] e^{-\lambda H} d\lambda \right) = \\
&\rho_0 \left(1 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t \frac{1}{i} [V(t' - t - i\lambda), H] d\lambda \right) \\
&= \rho_0 \left(1 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t \dot{V}(t' - t - i\lambda) dt' d\lambda \right) \quad (4.17)
\end{aligned}$$

Воспользуемся полученными формулами для нахождения в линейном приближении среднего значения любой наблюдаемой величины A

$$\bar{A} = Sp(\rho_0 A) = \bar{A}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t Sp([V(t' - t), \rho_0] A) dt' = \quad (4.18)$$

$$= \bar{A}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{i} \theta(t - t') Sp([A(t), V(t')] \rho_0) dt' \quad (4.19)$$

$$= \bar{A}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A(t), V(t') \rangle\rangle dt' \quad (4.20)$$

где для запаздывающей функции Грина введено обозначение

$$\langle\langle A(t), V(t') \rangle\rangle_0 = -i\theta(t - t') Sp([A(t), V(t')] \rho_0) \quad (4.21)$$

Можно также воспользоваться формулой (4.17) и получить

$$\bar{A} = \bar{A}_0 - \int_0^\beta \int_{-\infty}^t Sp \rho_0 \dot{V}(t' - t - i\lambda) A dt' d\lambda = \quad (4.22)$$

$$= \bar{A}_0 + \int_0^\beta \int_{-\infty}^t \langle V(t' - i\lambda) \dot{A}(t) \rangle dt' d\lambda, \quad (4.23)$$

причем

$$\dot{V} = \frac{1}{i} [V, H].$$

4.3. Двухвременные запаздывающие функции Грина и флуктуационно-диссипационная теорема.

Напомним определение запаздывающей функции Грина и ее спектральное представление

$$\begin{aligned} \langle\langle A(t) | B(t') \rangle\rangle &= -i\theta(t-t') Sp(\rho[A(t), B(t')]) = \\ &= -i\theta(t-t') Z^{-1} \sum_{\mu\nu} (\exp(-\beta E_\mu) - \exp(-\beta E_\nu)) \exp(i(E_\mu - E_\nu)(t-t')) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \end{aligned}$$

где $A(t), B(t)$ – операторы A и B в представлении Гайзенберга, $\rho = \exp(-\beta H)$ – матрица плотности, $Z = Sp \exp(-\beta H)$, μ, ν – собственные состояния гамильтониана H .

Из спектрального представления, в частности, следует, что запаздывающая функция Грина зависит только от разности времен $t - t'$.

Выведем соотношение, называемое флуктуационно - диссипационной теоремой (ФДТ). Для этого вычислим ее фурье-компоненту функции Грина в верхней части комплексной полуплоскости

$$\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) e^{i(\omega+i\varepsilon)t} Sp(\rho[A(t), B(t')]) \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} &= -i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(t) e^{i(\omega+i\varepsilon)t} e^{i(E_\mu - E_\nu)t} dt \dots = - \frac{e^{i(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)t}}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} \Big|_0^\infty \dots = \\ &= Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \frac{1}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} (\exp(-\beta E_\mu) - \exp(-\beta E_\nu)) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \end{aligned}$$

Используя формулу Племяля

$$\frac{1}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} = P \frac{1}{(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon)} - i\pi \delta(\omega+E_\mu-E_\nu+i\varepsilon), \quad (4.25)$$

получим

$$Im \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -\pi Z^{-1} \sum_{\mu\nu} \delta(\omega+E_\mu-E_\nu) \exp(-\beta E_\mu) (1 - \exp(-\beta(E_\nu - E_\mu))) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \quad (4.26)$$

Домножим (4.26) на $\frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) = \frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \frac{1+\exp(-\beta\omega)}{1-\exp(-\beta\omega)}$ и проинтегрируем по ω . В результате получим

$$\begin{aligned} &\int Im \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} \frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) d\omega = \\ &= - \sum_{\mu\nu} e^{-i(E_\nu-E_\mu)t} \exp(-\beta E_\mu) (1 + \exp(-\beta(E_\nu - E_\mu))) A_{\mu\nu} B_{\nu\mu} \\ &\quad - Sp(\rho(A(t)B + BA(t))) = - \langle A(t)B + BA(t) \rangle \end{aligned}$$

Для фурье-компонеты коррелятора $\langle A(t) B + B A(t) \rangle$ получим связь фурье компоненты коррелятора с мнимой частью функции Грина.

$$\int \langle A(t) B + B A(t) \rangle e^{\omega t} = -2 \text{Im} \langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega + i\epsilon} \coth(\beta\omega/2) \quad (4.27)$$

Это один из вариантов записи флуктуационно-диссипационной теоремы, связывающей равновесные флуктуации, определяемые корреляторами, с диссипациями, определяемые мнимой частью этих корреляторов. Таким образом, для использования ФДТ необходимо знать функцию Грина, точнее ее мнимую часть. Получим уравнение эволюции функции Грина. Напомним, что по определению

$$\langle \langle A(t) | B \rangle \rangle = -i\theta(t) \langle [A(t), B] \rangle \quad (4.28)$$

$$\langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \langle A(t) | B \rangle \rangle \exp i(\omega + i\delta)t, \quad (4.29)$$

$$\langle \langle A(t) | B \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega} \exp -i(\omega + i\delta)t \quad (4.30)$$

Из уравнения (4.28) имеем

$$\frac{d}{dt} \langle \langle A(t) | B \rangle \rangle = -i\delta(t) \langle [A, B] \rangle + \left\langle \left\langle \dot{A}(t) | B \right\rangle \right\rangle \quad (4.31)$$

Взяв от соотношения (4.31) Фурье преобразование в соответствии с (4.29) получим уравнение эволюции для фурье-компоненты функции Грина

$$-i\omega \langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega} = -i \langle [A, B] \rangle + \left\langle \left\langle \dot{A} | B \right\rangle \right\rangle_{\omega} \quad (4.32)$$

Первый член в правой части (4.32) есть среднее значение коммутатора операторов A и B . При выводе последнего соотношения в левой части было выполнено интегрирование по частям и учтено, что при $t = -\infty$ подинтегральное выражение обращается в нуль из-за θ -функции, а при $t = \infty$ из-за множителя при $\exp(-\delta\infty) \rightarrow 0$, поскольку ω берется в верхней полуплоскости. Видно, что уравнение для $\langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega}$ содержит функцию Грина $\left\langle \left\langle \dot{A} | B \right\rangle \right\rangle_{\omega}$, где $\dot{A} = \frac{d}{dt} A(t) = \frac{1}{i} [A, H]$. Уравнение (4.32) аналогично таковому, возникающему в цепочке Боголюбова при исследовании эволюции классических функций распределения, когда в уравнение для функции распределения входят функции распределения более высокого порядка.

Покажем, что для эрмитовых операторов запаздывающая функция Грина – вещественна. Это свойство следует из следующей цепочки преобразований:

$$\begin{aligned}\langle\langle A(t), B(t') \rangle\rangle^* &= i\theta(t-t') \langle B^+(t') A^+(t) - A^+(t) B^+(t') \rangle = \\ &= -i\theta(t-t') \langle A^+(t) B^+(t') - B^+(t') A^+(t) \rangle = \\ &= \langle\langle A^+(t), B^+(t') \rangle\rangle = \langle\langle A(t), B(t') \rangle\rangle\end{aligned}\quad (4.33)$$

4.4. Отклик на электрическое поле. Электропроводность.

Рассмотрим реакцию системы на внешнее электрическое поле. В этом случае возмущение имеет вид

Оператор возмущения может явным образом зависеть от времени. Например, в случае переменного внешнего электрического поле)

$$V_t = - \sum e_j (\mathbf{E} \mathbf{x}_j) \cos(\omega t) e^{\varepsilon t} = - (\mathbf{E} \mathbf{P}) \cos(\omega t) e^{\varepsilon t}, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \varepsilon > 0, \quad (4.34)$$

где e_j – заряд j – частицы, \mathbf{x}_j – радиус-вектор ее положения, \mathbf{E} – электрическое поле,

$$\mathbf{P} = \sum e_j \mathbf{x}_j$$

оператор вектора дипольного момента. Под влиянием этого возмущения в системе возникает электрический ток причем V – оператор возмущения, а E – его амплитуда. Подставляя это выражение в (4.20), получим

$$\begin{aligned}\overline{J}_\alpha(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha(t), V_{t'}(t') \rangle\rangle dt', \\ V_{t'}(t') &= - (\mathbf{E} \mathbf{P}) \cos(\omega t') e^{\varepsilon t'}, \\ J_\alpha(t) &= \sum e_j \dot{x}_{j\alpha}(t) = \dot{P}_\alpha(t).\end{aligned}\quad (4.35)$$

В этом выражении нет постоянного слагаемого $\langle J_\alpha \rangle = 0$, так как в равновесии (в отсутствие возмущения) ток равен нулю.

Воспользуемся тем, что для эрмитовых операторов запаздывающая функция Грина вещественна (см. (4.33)). Тогда

$$\begin{aligned}\overline{J}_\alpha(t) &= - \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle\rangle E_\beta \cos(\omega t') e^{\varepsilon t'} dt' = \\ &= -Re \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle\rangle E_\beta e^{-i\omega t'} e^{\varepsilon t'} dt' = \\ &= -Re \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle\rangle E_\beta e^{i(\omega+i\varepsilon)(t-t')} e^{-i(\omega+i\varepsilon)t} dt'\end{aligned}$$

Поэтому

$$\begin{aligned}\overline{J_\alpha}(t) &= -Re(\langle\langle J_\alpha, P_\beta \rangle\rangle_\omega e^{-i\omega t + \varepsilon t} E_\beta) = Re(\sigma_{\alpha\beta} e^{-i\omega t + \varepsilon t} E_\beta) \\ \sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= -\langle\langle J_\alpha, P_\beta \rangle\rangle_\omega = -\int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha, P_\beta(t') \rangle\rangle e^{\varepsilon t' - i\omega t'} dt' \quad (4.36)\end{aligned}$$

Для полноты изложения заметим, что переход к пределу $\varepsilon \rightarrow 0$ осуществляется после перехода к термодинамическому пределу $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $\frac{V}{N} \rightarrow const$.

Итак, адиабатическое включение взаимодействия приводит к возникновению в системе электрического тока с конечной проводимостью, то есть необратимому процессу. Статическая проводимость получается из (4.36) предельным переходом $\omega \rightarrow 0$

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha, P_\beta(t') \rangle\rangle e^{\varepsilon t'} dt'. \quad (4.37)$$

Перепишем (4.37) в виде (сделав циклическую перестановку операторов под знаком Sp):

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = i \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t - i\omega t} Sp \{ [P_\beta(t) \rho] J_\alpha \}$$

и воспользуемся тождеством Кубо:

$$[P_\beta(t) \rho] = -i\rho_0 \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H} \dot{P}_\beta(t) e^{-\lambda H}.$$

В результате получим формулу для проводимости

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}(\omega) &= \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t + i\omega t} \langle e^{\lambda H} J_\beta(-t) e^{-\lambda H} J_\alpha \rangle_0 \\ &= \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t + i\omega t} \langle J_\beta J_\alpha(t + i\lambda) \rangle_0,\end{aligned}$$

которая, собственно и называется формулой Кубо для проводимости.

В статическом пределе имеем:

$$\sigma_{\alpha\beta}(0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \langle J_\beta J_\alpha(t + i\lambda) \rangle_0.$$

Таким образом, задача вычисления проводимости сводится к расчету временных корреляционных функций токов в условиях статистического

равновесия. Существуют различные приближенные методы расчета этих корреляторов, которые однако существенно выходят за рамки курса.

Тем не менее, в качестве примера использования формул Кубо рассмотрим электропроводность, исходя из простейших предположений о поведении временных корреляционных функций.

Исходим из выражения

$$\sigma_{\alpha\beta} = i \int_{-\infty}^0 \langle [J_{\alpha}, P_{\beta}(t)] \rangle_0 e^{\varepsilon t} dt$$

Из физических соображений следует, что корреляция между значениями двух физических величин, взятых в различные моменты времени, ослабевает с ростом разделяющего их временного промежутка. Предположим, что это ослабление имеет экспоненциальную зависимость с характерной временной постоянной τ :

$$\langle [J_{\alpha}, P_{\beta}(t)] \rangle \approx \langle [J_{\alpha}, P_{\beta}] \rangle_0 e^{-\frac{|t|}{\tau}}.$$

Для коррелятора при совпадающих временах имеем:

$$\langle [J_{\alpha}, P_{\beta}] \rangle_0 = \left\langle \left[\sum_i \frac{e}{m} p_i^{\alpha}, \sum_j e x_j^{\beta} \right] \right\rangle = -i \delta_{\alpha\beta} \frac{e^2}{m} N,$$

где N – полное число электронов в системе. В результате имеем

$$\sigma_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \frac{e^2}{m} N \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{|t|}{\tau}} e^{\varepsilon t} dt = \delta_{\alpha\beta} \frac{e^2}{m\tau} N.$$

Это коэффициент пропорциональности между полным током, текущим во всем объеме проводника, и электрическим полем. Для единичного объема получим

$$\sigma_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \frac{e^2 n}{m\tau},$$

где n – плотность электронов. Мы опять получили формулу Друде, ранее найденную с помощью кинетического уравнения. Конечно же задачей микроскопической теории является как раз вычисление этого τ . Для этого и существуют современные методы теоретической физики.

4.5. Броуновское движение.

В качестве еще одного приложения метода функций Грина исследуем смещение броуновской частицы. Даже если мы интересуемся только случаем высоких температур (когда результат является не квантовым, а классическим и постоянная Планка выпадает из ответа) удобнее задачу решать квантовомеханически с самого начала, введя операторы смещения x частицы в гайзенберговском представлении $x(t) = \exp(iHt)x\exp(-iHt)$. Средний квадрат смещения определяется коррелятором

$$\langle (x(t) - x(0))(x(t) - x(0)) \rangle \quad (4.38)$$

$$\langle \dots \rangle = Z^{-1} Sp(\exp(-\beta H) \dots) \quad (4.39)$$

Учтем, что коррелятор от двух одинаковых операторов зависит только от разности времен. Поэтому

$$\langle x(t)x(t) \rangle = \langle x(0)x(0) \rangle \quad (4.40)$$

Поэтому интересующий нас коррелятор имеет вид

$$2\langle x(0)x(0) \rangle - \langle x(t)x(0) + x(0)x(t) \rangle \quad (4.41)$$

Вычислим вначале коррелятор $\langle x(t)x(0) + x(0)x(t) \rangle$. Положим в соотношении (4.32) $A = B = x$

$$-i\omega \langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega = -i \langle [x, x] \rangle + \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega \quad (4.42)$$

Затем положив в соотношении (4.32) $A = \dot{x}, B = x$, получим

$$-i\omega \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega = -i \langle [\dot{x}, x] \rangle + \langle \langle \ddot{x}|x \rangle \rangle_\omega \quad (4.43)$$

Для вычисления $\langle \langle \ddot{x}|x \rangle \rangle_\omega$ воспользуемся уравнением Ланжевена для \ddot{x}

$$\ddot{x} = -\nu\dot{x} + f(t) \quad (4.44)$$

где ν — сила трения, а $f(t)$ — Ланжевеновский источник — случайная сила, такая, что среднее значение коррелятора $\langle f(t)f(t') \rangle \sim \delta(t - t')$. Подставляя (4.43) в (4.44). Тогда возникнут две функции Грина $\langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega$ и $\langle \langle f|x \rangle \rangle_\omega$. Последняя функция Грина определяется коррелятором $\langle f(t)x \rangle$ — координаты в нулевой момент времени и силы в момент времени t . В силу принципа причинности это коррелятор отличен от нуля только при $t < 0$. С другой стороны, в функцию Грина этот коррелятор входит в комбинации с множителем $\theta(t)$. Поэтому $\langle \langle f(t)|x \rangle \rangle = 0$ и, следовательно $\langle \langle f|x \rangle \rangle_\omega = 0$

Учитывая, что $[x, x] = 0$ и $[\dot{x}, x] = -\frac{i}{m}$, (если уж мы полагаем постоянную Планка $\hbar = 1$, ниже положим также $m = 1$). Тогда

$$\begin{aligned} -i\omega \langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega &= \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega \\ i\omega \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega &= 1 + \nu \langle \langle \dot{x}|x \rangle \rangle_\omega \end{aligned} \quad (4.45)$$

Откуда

$$\langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega = \frac{i}{\omega (i\omega - \nu)} \quad (4.46)$$

и

$$Im \langle \langle x|x \rangle \rangle_\omega = -\frac{\nu}{\omega (\nu^2 + \omega^2)} \quad (4.47)$$

Подставим (4.47) в (??)

$$\langle x(t)x + xx(t) \rangle = \int \frac{\nu}{\omega (\nu^2 + \omega^2)} \frac{e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) d\omega \quad (4.48)$$

Тогда для квадрата смещения получим

$$\langle (x(t) - x(0))(x(t) - x(0)) \rangle = \int \frac{\nu}{\omega (\nu^2 + \omega^2)} \frac{1 - e^{-i\omega t}}{\pi} \coth(\beta\omega/2) d\omega \quad (4.49)$$

По своему физическому смыслу, интеграл (4.49) вещественный. Поэтому нас интересует интеграл

$$I(t) = \frac{1}{\pi} \int (1 - \cos(\omega t)) \coth(\beta\omega/2) \frac{\nu}{\omega^2 (\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (4.50)$$

который при высоких температурах когда при $\beta \rightarrow \infty$, $\coth(\beta\omega/2) \rightarrow \frac{2}{\beta\omega}$ сводится к

$$\frac{2}{\beta\pi} \int (1 - \cos(\omega t)) \frac{\nu}{\omega^2 (\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (4.51)$$

Заметим, что $I(0) = 0$ и вычислим производную (фактор $\frac{2}{\beta\pi}$ будет восстановлен в конце)

$$\partial I / \partial t = \int \sin(\omega t) \frac{\nu}{\omega (\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (4.52)$$

При $t = \infty$

$$\partial I / \partial t = \int \sin(\omega t) \frac{\nu}{\omega (\nu^2 + (\omega)^2)} d\omega = \int \sin z \frac{\nu}{z (\nu^2 + (z/t)^2)} dz \quad (4.53)$$

$$1/\nu \int \sin z / z dz = \pi/\nu \quad (4.54)$$

Вторая производная

$$\partial^2 I / \partial t^2 = \int \cos(\omega t) \frac{\nu}{(\nu^2 + \omega^2)} d\omega = \int \exp(i\omega t) \frac{\nu}{(\nu^2 + \omega^2)} d\omega \quad (4.55)$$

Этот интеграл вычисляется замыканием в верхней части комплексной полуплоскости, где подинтегральное выражение имеет простой полюс $\omega = i\varepsilon$. Тогда

$$\int \exp(i\omega t) \frac{\nu}{(\nu^2 + \omega^2)} d\omega = 2\pi i \frac{\exp(-\nu t)}{2i\nu} = \pi \exp(-\nu t) \quad (4.56)$$

Интегрируя с граничным условием на ∞ получим

$$\partial I / \partial t = -\pi / \nu e^{-\nu t} + \pi / \nu \quad (4.57)$$

Интегрируя еще раз с граничным условием в нуле, получим

$$I(t) = \pi / \nu^2 e^{-\nu t} + \pi t / \nu - \pi / \nu^2 \quad (4.58)$$

Восстанавливая опущенный ранее фактор $\frac{2}{\beta\nu}$ и для полного удовлетворения массу броуновской частицы, получим

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{2}{m\beta\nu} t - \frac{2}{m\beta\nu^2} (1 - \exp(-\nu t)) \quad (4.59)$$

В трехмерном случае $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(\Delta y)^2} = \overline{(\Delta z)^2} = \overline{(\Delta r)^2} / 3$

$$\overline{(\Delta r)^2} = 6 \left(\frac{1}{m\beta\nu} t - \frac{1}{m\beta\nu^2} (1 - \exp(-\nu t)) \right) \quad (4.60)$$

На больших временах, как и следовало ожидать,

$$\overline{(\Delta r)^2} = Dt \quad (4.61)$$

где $D = 6m/\nu T$ — коэффициент диффузии. На малых временах

$$\overline{(\Delta r)^2} = \frac{6t^2}{m\beta} = \overline{v^2} t^2 \quad (4.62)$$

Этот результат тоже физически понятен, так как на малых временах имеет место баллистический пробег броуновской частицы с тепловой скоростью.

4.6. Уравнения Блоха и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Эффект ЭПР является одним из самых мощных инструментов исследования строения твердого тела. ЭПР и другие кинетические явления в разреженных спиновых системах описываются уравнениями Блоха.

Рассмотрим немагнитное твердое тело с малой концентрацией парамагнитных примесей. Парамагнитная примесь - это атом с ненулевым магнитным моментом, который имеется у атома с ненулевым полным моментом электронных оболочек. Для простоты рассмотрим случай, когда полный момент атома есть электронный спин $S = 1/2$. Оператор магнитного момента такого атома описывается матрицами Паули

$$\hat{\mu}^\alpha = \mu_B \hat{\sigma}^\alpha,$$

где μ_B - магнетон Бора. В магнитном поле, направленном по оси Z , при нулевой температуре магнитные моменты всех примесей направлены по магнитному полю. И намагниченность тела - магнитный момент единицы объема - равен $M^z = N_{im}\mu_B$, где N_{im} - плотность парамагнитных примесей. Но при отличной от нуля температуре из-за тепловых флуктуаций часть магнитных моментов направлена против поля и

$$M^z = N_{im}\mu_B(\rho_{++} - \rho_{--}),$$

где ρ_{++} - вероятность направления момента по полю, а ρ_{--} - вероятность направления момента против поля. Одновременно, вообще говоря, становятся отличными от нуля и поперечные компоненты намагниченности. Чтобы такую ситуацию описать, следует обобщить понятие распределения вероятностей (ρ_{++}, ρ_{--}) , введя двухрядную эрмитову матрицу плотности

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{++} & \rho_{+-} \\ \rho_{-+} & \rho_{--} \end{pmatrix}, \quad Sp\rho = \rho_{++} + \rho_{--} = 1, \quad \rho_{-+}^* = \rho_{+-} \quad (4.63)$$

используя которую поперечные компоненты намагниченности записываются в форме

$$M^x = N_{im}\mu_B Sp(\rho \hat{\sigma}^x) = N_{im}\mu_B (\rho_{+-} + \rho_{-+}) = 2N_{im}\mu_B Re\rho_{+-} \quad (4.64)$$

$$M^y = N_{im}\mu_B Sp(\rho \hat{\sigma}^y) = N_{im}\mu_B (i\rho_{+-} - i\rho_{-+}) = -2N_{im}\mu_B Im\rho_{+-} \quad (4.65)$$

При описании статистических свойств системы магнитных примесей можно пренебречь их взаимодействием. Тогда, как в идеальном газе, каждый спин представляет из себя квазизамкнутую подсистему, и матрица плотности этой подсистемы удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + i[H, \rho] = 0 \quad (4.66)$$

Термодинамически равновесная матрица плотности коммутирует с гамильтонианом и имеет вид распределения Гиббса

$$\rho^{(0)} = \frac{\exp(-\beta\hat{H})}{Sp \exp(-\beta\hat{H})}$$

В частности, если система находится в однородном магнитном поле, направленном по оси Z , то

$$\hat{H} = -\mu_B B_0 \hat{\sigma}^z, \quad \rho_{++}^{(0)} = \frac{\exp(\beta\mu_B B_0)}{\exp(\beta\mu_B B_0) + \exp(-\beta\mu_B B_0)} = \frac{1}{\exp(-2\beta\mu_B B_0) + 1} \quad (4.67)$$

Это - распределение Ферми с нулевым химическим потенциалом.

Для описания кинетики системы магнитных моментов следует учесть необратимое взаимодействие спинов с колебаниями решетки, так называемую спин-решеточную релаксацию. По аналогии с описанием кинетики электронов, это взаимодействие вводится в правую часть уравнения (4.66), которое принимает вид уравнения Больцмана

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + i[H, \rho] = St\rho \quad (4.68)$$

Ограничимся общепринятым τ -приближением с двумя временами релаксации для продольной и поперечных компонент матрицы плотности

$$\frac{\partial \rho_{++}}{\partial t} + i(H_{+-}\rho_{-+} - \rho_{+-}H_{-+}) = -\frac{1}{\tau_1} (\rho_{++} - \rho_{++}^{(0)}) \quad (4.69)$$

$$\frac{\partial \rho_{+-}}{\partial t} + i(H_{++} - H_{--})\rho_{+-} + iH_{+-}(\rho_{--} - \rho_{++}) = -\frac{1}{\tau_2} \rho_{+-} \quad (4.70)$$

Эти уравнения называются уравнениями Блоха. В силу нормировки и эрмитовости матрицы плотности уравнения для ρ_{--} и ρ_{-+} самостоятельной роли не играют.

В качестве важнейшего применения уравнений Блоха рассмотрим задачу об электронном парамагнитном резонансе (ЭПР). Пусть большое постоянное магнитное поле направлено по оси Z , а слабое переменное поле - по оси X ($B_1 \ll B_0$):

$$H = -\mu_B B_0 \sigma^z - \mu_B B_1 \sigma^x \cos \omega t,$$

В этой задаче уравнения (4.69), (4.70) имеют вид

$$\frac{\partial \rho_{++}}{\partial t} - (\omega_1 \cos \omega t) Im \rho_{+-} = -\frac{1}{\tau_1} (\rho_{++} - \rho_{++}^{(0)}) \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial \rho_{+-}}{\partial t} - i\omega_0 \rho_{+-} + i \left(\frac{1}{2} \omega_1 \cos \omega t \right) \delta \rho = -\frac{1}{\tau_2} \rho_{+-} \quad (4.72)$$

где $\omega_{0,1} = 2\mu_B B_{0,1}$, $\delta \rho = (\rho_{++} - \rho_{--})$. Предполагается, что частота прецессии спина в постоянном магнитном поле достаточно велика

$$\omega_0 \gg \frac{1}{\tau_1}, \frac{1}{\tau_2} \quad (4.73)$$

При $B_1 = 0$ уравнение (4.71) дает релаксацию к равновесию за время τ_1 , а (4.72) описывают прецессию с частотой ω_0 , которая затухает за время τ_2 .

При $B_1 \neq 0$ уравнения (4.71), (4.72) суть однородная система уравнений с осциллирующими коэффициентами. В классической механике подобные уравнения возникают при исследовании явления, которое называется параметрическим резонансом.

Рассмотрим важный случай малого переменного поля

$$B_1 \ll B_0 \quad (4.74)$$

Как мы увидим ниже, в этом случае параметрический резонанс имеет место, когда частота переменного магнитного поля ω близка к частоте прецессии ω_0 . При условии (4.74) числа заполнения ρ_{++} , ρ_{--} , как это следует из (4.71), меняются на масштабе τ_1 , а поперечная компонента ρ_{+-} , согласно (4.72), заметно меняется за время $1/\omega_0$. Поэтому в уравнении (4.72) можно игнорировать зависимость функции $\delta \rho$ от времени, и искать решение в виде

$$\rho_{+-} = a e^{i\omega t} + b e^{-i\omega t} \quad (4.75)$$

Подставим (4.75) в (4.72)

$$\left(\frac{1}{\tau_2} - i\omega_0 + i\omega \right) a e^{i\omega t} + \left(\frac{1}{\tau_2} - i\omega_0 - i\omega \right) b e^{-i\omega t} + i\omega_1 \delta \rho (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = 0$$

и приравняем нулю суммарные коэффициенты при $e^{i\omega t}$ и $e^{-i\omega t}$:

$$a = -\frac{\omega_1 \delta \rho}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}}, \quad b = \frac{\omega_1 \delta \rho}{\omega + \omega_0 + i\frac{1}{\tau_2}}$$

При условии (4.73) один из этих коэффициентов велик, когда $\omega \simeq \pm \omega_0$. Для определенности будем считать, что $\omega \simeq \omega_0$, и будем пренебрегать коэффициентом b :

$$\rho_{+-} = -\frac{\omega_1 \delta \rho}{\omega - \omega_0 - i\frac{1}{\tau_2}} e^{i\omega t} \quad (4.76)$$

Это решение подставим в (4.71)

$$\frac{\partial \rho_{++}}{\partial t} + \omega_1^2 \delta \rho \cos \omega t \operatorname{Im} \left[\frac{e^{i\omega t}}{\omega - \omega_0 - i \frac{1}{\tau_2}} \right] = -\frac{1}{\tau_1} (\rho_{++} - \rho_{++}^{(0)}) \quad (4.77)$$

Из вида этого уравнения следует, что при временах, больших по сравнению с τ_1 , устанавливается почти стационарное заполнение верхнего и нижнего уровней с небольшими осцилляциями, амплитуда которых пропорциональна B_1^2 . Стационарное заполнение легко найти, усреднив уравнение (4.77) по периоду осцилляций. С учетом того, что

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{++}}{\partial t} \right\rangle = 0, \quad \langle e^{i\omega t} \cos \omega t \rangle = \frac{1}{2}$$

получаем

$$\frac{1}{2} \omega_1^2 \delta \rho \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 - i \frac{1}{\tau_2}} \right] = -\frac{1}{\tau_1} (\rho_{++} - \rho_{++}^{(0)}) \quad (4.78)$$

Поскольку $\rho_{++} = \frac{1}{2}(1 + \delta \rho)$, $\rho_{++} - \rho_{++}^{(0)} = \frac{1}{2}(\delta \rho - \delta \rho^{(0)})$, то

$$\delta \rho - \delta \rho^{(0)} = -\tau_1 \omega_1^2 \delta \rho \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\omega - \omega_0 - i \frac{1}{\tau_2}} \right] = -\frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2} \delta \rho$$

и разность заполнения уровней имеет резонансную зависимость от частоты переменного поля

$$\delta \rho = \delta \rho^{(0)} \frac{1}{1 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}} \quad (4.79)$$

В центре резонанса эффект максимален и имеет зависимость от амплитуды переменного поля вида

$$\min \delta \rho = \delta \rho^{(0)} \frac{1}{1 + \tau_1 \tau_2 \omega_1^2}$$

С увеличением B_1^2 наступает насыщение и заселенности уровней становятся равными друг другу:

$$\delta \rho \rightarrow 0,$$

Экспериментально ЭПР характеризуется видом зависимости от ω интенсивности поглощения энергии переменного магнитного поля. Вычислим интенсивность поглощения магнитной энергии как среднее по периоду осцилляций значение производной от энергии магнитного поля. Согласно электродинамике сплошных сред имеем

$$Q = \frac{1}{4\pi} \left\langle H \frac{\partial B}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \left\langle (B - 4\pi M) \frac{\partial B}{\partial t} \right\rangle = - \left\langle M_x \frac{\partial B_x}{\partial t} \right\rangle$$

Подставим сюда (4.64), (4.76)

$$\begin{aligned} Q &= \omega B_1 2\mu_B N_{im} \langle Re \rho_{+-} \sin \omega t \rangle = -\omega \omega_1 N_{im} Re \left[\frac{\omega_1 \delta \rho}{\omega - \omega_0 - i \frac{1}{\tau_2}} \right] \langle e^{i\omega t} \sin \omega t \rangle \\ &= \frac{1}{2} \omega \omega_1^2 N_{im} \delta \rho \frac{\frac{1}{\tau_2}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2} \delta \rho^{(0)} \frac{1}{1 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2}} \end{aligned}$$

Теперь остается подставить (4.79)

$$Q = \frac{1}{2\tau_2} N_{im} \delta \rho^{(0)} \frac{\omega \omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_2}\right)^2 + \frac{\tau_1}{\tau_2} \omega_1^2}$$

Итак, поглощение энергии переменного магнитного поля имеет вид узкого резонанса, высота и ширина которого растет с ростом B_1^2 . Насыщение в центре резонанса наступает, когда

$$\omega_1 \gg 1/\sqrt{\tau_1 \tau_2}$$

5. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ

5.1. Уравнение Власова

Рассмотрим полностью ионизованную плазму (отсутствуют нейтральные частицы). Считаем, что ионы неподвижны и создают однородный положительно заряженный фон. Такая модель называется моделью желе. Тогда суммарная плотность зарядов запишется

$$\rho = \rho_e + \rho_i, \rho_i = \text{const} \quad (5.1)$$

где ρ_e, ρ_i – плотности электронов и ионов. В силу электронейтральности

$$\rho_i = -\frac{1}{V} \int \rho_e dV \quad (5.2)$$

Функция распределения электронов $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ полностью определяет состояние плазмы. Например,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = e \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \rho_i. \quad (5.3)$$

Функция распределения подчиняется кинетическому уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f + \dot{\mathbf{v}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -I_{st}, \quad (5.4)$$

где I_{st} – интеграл столкновений. В силу дальнегодействующего характера кулоновского взаимодействия в полностью ионизованной плазме функция распределения меняется не только за счет столкновений, но и за счет движения в самосогласованном электрическом поле. В отличие от нейтрального газа, член $\dot{\mathbf{v}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}$ в плазме может быть существенным даже в отсутствие внешнего поля.

Пусть \mathbf{E} – самосогласованное электрическое поле. Тогда

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{e}{m} \mathbf{E}, \text{rot} \mathbf{E} = 0, \text{div} \mathbf{E} = 4\pi \rho, \quad (5.5)$$

где e – заряд электрона. Полная система уравнений, описывающая плазму, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f + \frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} &= -I_{st}, \\ \text{div} \mathbf{E} &= 4\pi (\rho_i + e \int d^3\mathbf{v} f + \rho_{ext}), \\ \text{rot} \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

и называется системой уравнений Власова.

0.1 Равновесное решение уравнения Власова

Стационарное равновесное распределение обращает в нуль интеграл столкновений

$$\begin{aligned} \mathbf{v} \nabla f + \frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi (\rho_i + e \int d^3 \mathbf{v} + \rho_{ext}), \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

При высоких температурах равновесное распределение есть распределение Больцмана

$$f = \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{T} \left(\frac{mv^2}{2} + e\varphi(\mathbf{r}) \right)}, \quad \mathbf{E} = -\nabla \varphi \quad (5.8)$$

где φ – потенциал электрического поля. Как и следует ожидать в этом случае

$$\mathbf{v} \nabla f = f \mathbf{v} \nabla \ln f = \frac{e}{T} \mathbf{v} \mathbf{E} f \quad (5.9)$$

и

$$\frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f = -\frac{e}{T} \mathbf{v} \mathbf{E} f. \quad (5.10)$$

Уравнение Пуассона имеет вид

$$\Delta \varphi = -4\pi (\rho_i + \rho_e + \rho_{ext})$$

Мы рассматриваем случай высоких температур, когда $e\varphi(\mathbf{r}) < T$. В силу электронейтральности $\rho_i + \rho_e^0 = 0$. Тогда, разлагая экспоненту в (5.8) по малому параметру $e\varphi/T$, получим

$$\begin{aligned} \Delta \varphi - 4\pi e^2 n^0 \varphi / T &= -4\pi \rho_{ext}, \\ n_0 &= \int f_0 d^3 \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

где мы ввели в систему уравнений плотность сторонних зарядов ρ_{ext} . Решение этого уравнения может быть записано в виде

$$\varphi(r) = \int d^3 \mathbf{r}' \rho_{ext}(\mathbf{r}') \frac{e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}{r_D}}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (5.12)$$

где введено обозначение $r_D = \left(\frac{T}{4\pi e^2 n^0} \right)^{1/2}$ для дебаевского радиуса. Мы видим, что вклад в потенциал в точке \mathbf{r} дают только сторонние заряды, расположенные внутри сферы радиуса r_D . Неоднородная плотность вблизи заряда следует из (??)

$$n^1 = -\frac{e}{T} n^0 \varphi|_{r \sim r_D}$$

и называется распределением Дебая-Хюккеля. Сторонний заряд можно и не вводить, тогда n^1 интерпретируется как корреляционная функция, определяющая неоднородную функцию распределения зарядов, вблизи некоторого выделенного заряда в плазме. Средняя плотность зарядов в плазме, конечно же, равна нулю. Существование неоднородного распределения на масштабах меньших дебаевского радиуса не противоречит условию электронейтральности, а является следствием последнего: вблизи заряда e существует неоднородно заряженное облако радиуса r_D с суммарным зарядом $-e$.

Дебаевский радиус является равновесным параметром плазмы. Однако, его значение позволяет судить о некоторых характеристиках неравновесной плазмы. Если расстояние между электронами $r_1 \sim n^{-1/3} \ll r_D$, то экранировка слабая и имеет место взаимодействие большого числа зарядов внутри сферы радиуса r_D . Движение частиц носит коллективный характер (электроны движутся в самосогласованном электростатическом поле) и интегралом столкновений можно пренебречь. Уравнение Власова в этом случае имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla f \mathbf{v} + \frac{e}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f \mathbf{E} = 0 \quad (5.13)$$

В другом предельном случае $r_D \ll r_1 \sim n^{-1/3}$ полевым членом вследствие экранировки можно пренебречь и в этом случае плотной плазмы поведение электронного газа близко к идеальному. Критерий разреженной плазмы

$$n^{-1/3} \ll \left(\frac{T}{4\pi e^2 n} \right)^{1/2} \rightarrow T > 4\pi e^2 n^{1/3} \quad (5.14)$$

Случай плотной плазмы

$$T < 4\pi e^2 n^{1/3} \quad (5.15)$$

реализуется в металле.

Обратим внимание, что в первом случае разреженной плазмы средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон, порядка T , а потенциальная $-\frac{e^2}{r_1} \ll T$. Во втором случае потенциальная энергия играет основную роль. В этом случае приближение (??) неприменимо.

Вначале мы рассмотрим случай разреженной плазмы, а случай плотной плазмы рассмотрим позже в разделе, посвященном кинетической теории твердых тел.

5.2. Решение уравнения Власова

Система уравнений Власова имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f + \frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi (\rho_i + e \int d^3 \mathbf{v} f + \rho_{ext}), \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0\end{aligned}$$

Ищем решение в виде $f = f_0 + f_1$, $|f_1| \ll f_0$; f_0 — распределение Максвелла.

Поскольку система в целом электронейтральна, то

$$\rho_i + e \int d^3 \mathbf{v} f_0 = 0$$

Линеаризуем эту систему уравнений

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi \left(e \int d^3 \mathbf{v} f_1 + \rho_{ext} \right) = 4\pi (\rho^1 + \rho_{ext})$$

Самосогласованное поле \mathbf{E} является величиной первого порядка малости. Полевой член $\frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f$ нелинеен по f_1 . Поэтому в линейном приближении полевой член запишется

$$\frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f \approx \frac{e}{m} \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} f_0 = -\frac{e}{T} \mathbf{v} \mathbf{E} f_0.$$

Итак

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f_1 - \frac{e}{T} \mathbf{v} \mathbf{E} f_0 &= -\frac{1}{\tau} f_1, \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= 4\pi (\rho^1 + \rho_{ext}), \\ \rho^1 &= 4\pi e \int d^3 \mathbf{v} f_1, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0.\end{aligned}$$

Хотя мы исследуем свойства бесстолкновительной плазмы, мы добавили столкновительный член в τ -приближении. Этот прием позволяет качественно учесть роль парных столкновений и, кроме того, в дальнейшем избежать проблему обхода полюсов (см. ниже).

Разложим члены первого порядка по плоским волнам

$$f = \int d^3 \mathbf{k} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \mathbf{E} = \int d^3 \mathbf{k} \mathbf{E}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

Подставляя эти разложения в систему уравнений Власова, получим

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{v} f_{\mathbf{k}} - \frac{e}{T} \mathbf{v} \mathbf{E}_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{1}{\tau} f_{\mathbf{k}} &= 0, \\ i\mathbf{k} \mathbf{E}_{\mathbf{k}} &= 4\pi (\rho_{\mathbf{k}}^1 + \rho_{\mathbf{k}}^{ext}), \\ \mathbf{k} \times \mathbf{E}_{\mathbf{k}} &= 0.\end{aligned} \tag{5.16}$$

Из последнего уравнения следует продольность самосогласованного поля. Тогда из второго уравнения имеем

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi\mathbf{k}}{ik^2} \left(\rho_{\mathbf{k}}^1 + \rho_{\mathbf{k}}^{ext} \right)$$

После этого уравнение Власова перепишется

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{v}f_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\tau}f_{\mathbf{k}}^1 = \frac{4\pi ef_0}{ik^2T}\mathbf{k}\mathbf{v} \left(\rho_{\mathbf{k}}^1 + \rho_{\mathbf{k}}^{ext} \right). \quad (5.17)$$

Выполним преобразование Лапласа по времени, используя соотношения

$$\tilde{f}(p) = \int_0^\infty dt e^{-pt} f(t), \quad \frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow p\tilde{f} - f(0). \quad (5.18)$$

В новых переменных

$$\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right) \tilde{f}_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi ef_0}{ik^2T}\mathbf{k}\mathbf{v} \left(\tilde{\rho}_{\mathbf{k}} + \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{ext} \right) + \tilde{f}_{\mathbf{k}}(0).$$

Откуда

$$\tilde{f}_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi ef_0}{ik^2T}\mathbf{k}\mathbf{v} \frac{(\tilde{\rho}_{\mathbf{k}} + \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{ext})}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)} + \frac{f_{\mathbf{k}}(0)}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)}. \quad (5.19)$$

Поскольку $e \int f_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{v} = \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}$, то, интегрируя уравнение (5.19) по скоростям, получим

$$\tilde{\rho} = \frac{4\pi e^2}{ik^2T} (\tilde{\rho} + \tilde{\rho}^{ext}) \int \frac{f_0 \mathbf{k}\mathbf{v} d^3\mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)} + \int \frac{e f_{\mathbf{k}}(0) d^3\mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)}.$$

Введем обозначения

$$\begin{aligned} 1 - \varepsilon &= \frac{4\pi e^2}{ik^2T} \int \frac{f_0 \mathbf{k}\mathbf{v} d^3\mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)} = i \frac{4\pi e^2}{mk^2} \int \frac{\mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} d^3\mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)}, \\ J &= \int \frac{e f_{\mathbf{k}}(0) d^3\mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i\mathbf{k}\mathbf{v} \right)}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\tilde{\rho} = (1 - \varepsilon) (\tilde{\rho} + \tilde{\rho}^{ext}) + J.$$

и

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\varepsilon} (1 - \varepsilon) \tilde{\rho}^{ext} + J.$$

Выясним физический смысл константы ε .

Пусть в начальный момент плазма не возмущена, то есть $f_{\mathbf{k}}(0) = 0$ и, следовательно, $J = 0$. Тогда

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\varepsilon} (1 - \varepsilon) \tilde{\rho}^{ext}.$$

Подставим это в уравнение $i\mathbf{k}\tilde{\mathbf{E}} = 4\pi(\tilde{\rho} + \tilde{\rho}^{ext})$:

$$i\varepsilon\mathbf{k}\tilde{\mathbf{E}} = 4\pi\tilde{\rho}^{ext}. \quad (5.20)$$

Уравнение Максвелла в среде имеет вид

$$div\mathbf{D} = 4\pi\rho^{ext}.$$

После преобразования Фурье-Лапласа оно приобретает вид

$$i\mathbf{k}\tilde{\mathbf{D}} = 4\pi\tilde{\rho}^{ext}. \quad (5.21)$$

Сравнивая (5.20) и (5.21), убеждаемся, что ε – диэлектрическая проницаемость плазмы.

5.3. Собственные колебания плазмы

Выше мы нашли амплитуду колебаний электронной компоненты плазмы

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{\varepsilon} [(1 - \varepsilon) \tilde{\rho}^{ext} + J]. \quad (5.22)$$

В обратном преобразование Лапласа

$$\rho^1(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} dp e^{pt} \tilde{\rho}(p), \sigma > 0 \quad (5.23)$$

интегрирование идет по мнимой оси. Пусть все особенности $\tilde{\rho}(p)$ лежат слева от мнимой оси, по которой идет интегрирование и представляют собой простые полюса в точках $p_s = -i\omega_s - \gamma_s$. Тогда, замыкая контур интегрирования в (??) в левой полуплоскости, получим

$$\rho^1(t) = \sum_s e^{p_s t} R_s, \quad R_s = \frac{1}{2\pi i} \oint dp e^{(p-p_s)t} \tilde{\rho}(p). \quad (5.24)$$

Здесь мы учли, что интеграл по левой полуокружности обращается в нуль, так как подинтегральная функция экспоненциально убывает при $Re p < 0$.

Колебания, связанные с полюсами $\tilde{\rho}^{ext}$, очевидно, определяют *вынужденные* колебания плазмы.

Второй тип колебаний связан с полюсами интеграла J , определяемыми видом начального возмущения

$$J = \int \frac{e f_{\mathbf{k}}(0) d^3 \mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}\right)}. \quad (5.25)$$

Покажем, что полюса этого интеграла описывают "рассасывание" начальной неоднородности функции распределения. Выберем начальное возмущение в виде

$$f_{\mathbf{k}}(0) = a_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0).$$

Тогда

$$J = \frac{e a_{\mathbf{k}}}{p + \frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}_0}.$$

Так как

$$\tilde{\rho}(p) = \frac{J}{\varepsilon},$$

то (см. (кр20))

$$\rho_{\mathbf{k}}(t) = \frac{1}{2\pi i} \oint dp e^{pt} \frac{e a_{\mathbf{k}}}{\varepsilon \left(p + \frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}_0\right)} = \frac{e a_{\mathbf{k}}}{\varepsilon} e^{-\left(\frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}_0\right)t}.$$

В координатном представлении

$$\begin{aligned} \rho^1(\mathbf{r}, t) &= e^{-\frac{t}{\tau}} \int d^3 \mathbf{k} \frac{e a_{\mathbf{k}}}{\varepsilon} e^{-i \mathbf{k} \mathbf{v}_0 t} e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}} = \\ &= e^{-\frac{t}{\tau}} \int d^3 \mathbf{k} \frac{e a_{\mathbf{k}}}{\varepsilon} e^{i \mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{v}_0 t)} = e^{-\frac{t}{\tau}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{v} t). \end{aligned}$$

Начальное возмущение перемещается и рассасывается. Если время релаксации $\tau = \infty$, то происходит только смещение плотности, что соответствует теореме Лиувилля.

Третий тип колебаний связан с нулями диэлектрической проницаемости, полюсами $\varepsilon^{-1}(p, \mathbf{k})$. Положение этих особенностей определяется уравнением

$$1 = i \frac{4\pi e^2}{m k^2} \int \frac{\mathbf{k} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} d^3 \mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}\right)} = \frac{4\pi e^2}{i T k^2} \int \frac{f_0 \mathbf{k} \mathbf{v} d^3 \mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}\right)}.$$

Это уравнение определяет закон дисперсии свободных колебаний плазмы. В длиноволновом пределе ($\mathbf{k} \mathbf{v} \tau \ll 1$)

$$\begin{aligned} \frac{4\pi e^2}{i T k^2} \int d^3 \mathbf{v} \frac{f_0}{\left(p + \frac{1}{\tau}\right)} \mathbf{k} \mathbf{v} \left(1 - \frac{i \mathbf{k} \mathbf{v}}{p + \frac{1}{\tau}}\right) &= -\frac{4\pi e^2}{T \left(p + \frac{1}{\tau}\right)^2} \int v^2 f_0 = \\ &= \frac{4\pi n_0 e^2}{m \left(p + \frac{1}{\tau}\right)^2} = -1. \end{aligned}$$

$p = -\frac{1}{\tau} \pm i \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right)^{1/2}$ – собственная частота $\omega_p = \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right)^{1/2}$, затухание $\gamma_p = -\frac{1}{\tau}$.

5.4. Физический смысл собственных колебаний плазмы

Выясним физический смысл собственных колебаний плазмы. Сторонние заряды формируют вектор электрической индукции:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi \rho^{ext}$$

На электроны в плазме действует поле

$$\mathbf{E} = \mathbf{D} - 4\pi \mathbf{P}$$

Для колебаний с бесконечной длиной волны все электроны движутся с одной фазой. Поэтому полный дипольный момент равен $\mathbf{p} = \sum_i e \mathbf{r}_i = en_0 \mathbf{r}$; \mathbf{r} – отклонение любого электрона от положения равновесия

$$m \ddot{\mathbf{r}} = e \mathbf{E}$$

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{e \mathbf{D}}{m} - \frac{4\pi e^2 n_0}{m} \mathbf{r}.$$

Пусть $\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 e^{i\omega t}$

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\omega_p^2 - \omega^2} \frac{e}{m} \mathbf{D}$$

Отметим резонансный характер этих колебаний. В курсах теории плазмы доказывается, что

$$\frac{1}{\tau} = \omega_p \left(\frac{r_1}{r_D} \right)^3.$$

В разреженной плазме $\frac{r_1}{r_D} \ll 1$. Поэтому, плазменные колебания затухают слабо.

5.5. Затухание Ландау.

Выше были найдены собственные колебания плазмы в пределе $\rightarrow 0$. Найдем собственные колебания плазмы для конечных, хотя и малых значений волнового вектора. Диэлектрическую постоянную плазмы

$$\varepsilon(p) = 1 - \frac{4\pi e^2}{ik^2 T} \int \frac{f_0 \mathbf{k} \mathbf{v} d^3 \mathbf{v}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + i \mathbf{k} \mathbf{v}\right)} \quad (5.26)$$

нельзя вычислить точно. Интеграл можно приближенно взять при $kv_T \ll \omega_{res}$.

$$\begin{aligned}
\varepsilon(p) &= 1 - \frac{4\pi e^2}{ik^2 T} n_0 \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} \int \frac{dv_z k v_z e^{-\frac{mv_z^2}{2T}}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + ikv_z\right)}, \\
z &= v_z/v_T = v_z/\sqrt{T/m}, \\
1 - \frac{4\pi e^2}{ik^2 T} n_0 \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{1/2} k v_T^2 \int \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{\left(p + \frac{1}{\tau} + ikv_z\right)} &= \\
1 + \frac{4\pi e^2}{k^2 T} n_0 \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \int \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} &= 1 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\omega_p}{kv_T}\right)^2 \int \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} \\
z_0 &= i \frac{p + \frac{1}{\tau}}{kv_T}
\end{aligned} \tag{5.27}$$

В преобразовании Лапласа $Re\ p > 0 \rightarrow Im\ z_0 > 0$. Нас интересует $p = -i\omega_p$.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} &= \\
\frac{1}{\sqrt{2\pi}} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} &
\end{aligned} \tag{5.28}$$

Второй интеграл берется по маленькой полуокружности около z_0 .

При малых значениях волнового вектора $|z_0| \gg 1$. Тогда

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{2\pi}} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\frac{z^2}{2}} \frac{z}{z_0} \left(1 + \frac{z}{z_0} + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2 \dots\right) = -\left(\frac{1}{z_0^2} + \frac{3}{z_0^4}\right)
\end{aligned}$$

Интеграл по полуокружности равен половине вычета

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{z dz e^{-\frac{z^2}{2}}}{z - z_0} = \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} z_0 e^{-\frac{z_0^2}{2}}$$

Итак

$$\begin{aligned}
\varepsilon(p) &= 1 + \left(\frac{\omega_p}{kv_T}\right)^2 \left(-\frac{1}{z_0^2} - \frac{3}{z_0^4} + \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} z_0 e^{-\frac{z_0^2}{2}}\right) = 0 \\
z_0^2 &= \left(\frac{\omega_p}{kv_T}\right)^2 \left(1 + \frac{3}{z_0^2} - \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} z_0^3 e^{-\frac{z_0^2}{2}}\right)
\end{aligned}$$

В первом приближении

$$z_0^2 = \left(\frac{\omega_p}{kv_T}\right)^2 \gg 1$$

$z_0^2 = \left(\frac{\omega_p}{kv_T}\right)^2 \left(1 + 3\left(\frac{kv_T}{\omega_p}\right)^2 - \frac{i\pi}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{\omega_p}{kv_T}\right)^3 e^{-\frac{(\frac{\omega_p}{kv_T})^2}{2}}\right)$ Собственная частота и
 затухание связаны с параметром Лапласа соотношением $p = -i\omega - \gamma$

$$\begin{aligned}
 z_0 &= i \frac{p + \frac{1}{\tau}}{kv_T} = \frac{\omega + i/\tau - i\gamma}{kv_T} \\
 z_0^2 &= \frac{\omega^2 - \left(\gamma - \frac{1}{\tau}\right)^2}{(kv_T)^2} - 2i \frac{\omega \left(\gamma - \frac{1}{\tau}\right)}{(kv_T)^2}
 \end{aligned}$$