ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

М. В. Садовский
Институт Электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, 620016, Россия,
E-mail: sadovski@iep.uran.ru

Предисловие

Излагаемый ниже материал представляет собой несколько расширенный конспект лекций по односеместровому курсу "Статистическая физика", читаемых автором на физическом факультете Уральского Государственного Университета, начиная с 1992 года. Курс предназначен для всего потока студентов, специализирующихся по физике, и составляет часть общего курса теоретической физики. В этом смысле он ориентирован не только на студентов–теоретиков, но содержит в себе тот минимум знаний, который необходим, в настоящее время, и физикам–экспериментаторам. Нужно отметить, что особенности программы обучения студентов на физическом факультете УрГУ таковы, что статистической физике отводится весьма незначительное время. Поэтому перед автором стояла задача дать достаточно компактное изложение материала, которое, тем не менее, содержало бы основные принципы и приложения статистической физики к задачам теории конденсированного состояния. Хотя сам автор придерживается точки зрения, впервые высказанной в фундаментальном курсе Ландау и Лифшица, о необходимости преподавания термодинамики в составе курса статистической физики, здесь эта схема отброшена, опять же в связи с особенностями программы обучения в УрГУ, где читается отдельный курс феноменологической термодинамики.

Данные лекции не являются оригинальными и практически полностью основаны на известных фундаментальных учебниках и монографиях [1, 2, 3, 4]. Автору принадлежит только отбор материала, кроме того здесь добавлено обсуждение ряда отдельных вопросов, основанное на использовании материала, взятого из других источников, которые будут цитироваться по ходу изложения. Ввиду упомянутого недостатка времени, изложение ограничено рассмотрением достаточно традиционных задач. Некоторой особенностью является только попытка дать элементарное и краткое введение в методы современной теории конденсированного состояния, предпринятая в самом конце курса.

Основной материал, предназначенный для студентов всех специализаций, излагается последовательно. Ряд более специальных вопросов, более ориентированных на студентов–теоретиков, вынесен в Приложения и в разделы, отмеченные "звездочкой". Фактически, эти вопросы рассматриваются автором на лекциях–семинарах с группой теоретиков. Тот факт, что курс основан на ряде разных источников, неизбежно привел к некоторому "разнобою" в стиле изложения и обозначениях, использованных в разных разделах. Автор особенно не старался навести тут достаточный порядок. В этом смысле, представлен именно материал лекций, а не дано формально строгое изложение, более принятое в учебниках. Некоторой особенностью данных лекций является также наличие довольно большого числа ссылок на оригинальные монографии, в которых можно найти более детальное изложение ряда упоминаемых в курсе вопросов.

Разумеется, чтение данного материала не может заменить углубленного изучения предмета, которое имеет смысл вести, пользуясь упомянутыми классическими книгами. Тем не менее, автор надеется, что предлагаемое читателю краткое изложение может представить некоторый самостоятельный интерес и облегчит понимание более фундаментальных учебников и монографий.

М.В.Садовский, Екатеринбург, 1999 г.

Оглавление

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИКИ

Мы можем представить себе большое число систем одинаковой природы, но различных по конфигурациям и скоростям, которыми они обладают в данный момент и различных не только бесконечно мало, но так, что охватывается каждая мыслимая комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить себе задачей не прослеживать определенную систему через всю последовательность ее конфигураций, а установить, как будет распределено все число систем между различными возможными конфигурациями и скоростями в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени. Основным утверждением при таком исследовании является уравнение, дающее скорость изменения числа систем, заключенных внутри определенных малых границ конфигурации и скорости. Такие исследования Максвелл называл статистическими. Они принадлежат к отрасли механики, обязанной своим происхождением стремлению объяснить законы термодинамики исходя из механических принципов, и основанной, главным образом, Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом.

Джозайа Виллард Гиббс, Нью-Хэйвен, 1901 г. [5]

1.1 Введение.

Традиционно подразумевается, что статистическая физика (статистическая механика) рассматривает системы, состоящие из большого числа частиц, движущихся согласно законам классической или квантовой механики. Исторически она возникла в конце XIX века из попыток провести механистическое обоснование законов термодинамики в работах Дж.Максвелла и Л.Больцмана. Практически полное завершение формальный аппарат статистической механики получил в фундаментальном труде Дж.В.Гиббса [6], появившимся в самом начале XX века. Замечательной особенностью метода Гиббса, созданного задолго до появления современной квантовой теории, оказалась применимость его и к квантовым системам. В настоящее время статистическая физика вышла далеко за рамки первоначальных задач обоснования термодинамики и ее методы и идеология пронизывают, фактически, все основные разделы современной теоретической физики. Понимаемая узко, как теория систем многих (взаимодействующих) частиц, она имеет глубокие связи с современной квантовой теорией поля, являющейся наиболее фундаментальной теорией материи. В тоже время, оказалось, что и при описании механического движения систем, состоящих из сравнительно небольшого числа частиц, даже в рамках классической механики, мы зачастую должны использовать статистические методы, что связано с крайне сложным (неустойчивым) характером движения в большинстве нетривиальных случаев. Идеи и методы статистической механики являются основой для понимания процессов в твердых телах, газах, жидкостях и плазме, а современная теория взаимодействия элементарных частиц (упомянутая выше квантовая теория поля) является, с самого начала, теорией систем с бесконечным числом степеней свободы, где статистические методы играют основополагающую роль. К сожалению, в рамках данного курса мы лишены возможности сколько-нибудь подробного обсуждения всех этих связей и ограничимся лишь достаточно традиционными проблемами описания простых моделей статистической механики [1, 2, 4], которые, тем не менее, являются основой современного понимания и гораздо более сложных задач.

1.2 Функции распределения.

Рассмотрим систему из N одинаковых (для простоты) взаимодействующих частиц, находящихся в конечном, но макроскопически достаточно большом объеме V. Для простоты также считаем, что частицы не обладают внутренними степенями свободы. Если движение частиц описывается законами классической механики, то состояние k-ой частицы задается значениями ее координат $\mathbf{q}_k$ и импульса $\mathbf{p}_k$, а состояние всей системы — заданием значений всех координат $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, ..., \mathbf{q}_N$ и импульсов $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N$. Таким образом состояние системы может быть описано заданием точки в $6N$–мерном *фазовом* пространстве: $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, ..., \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N)$ — *фазовой точки*. Динамическая эволюция системы определяется уравнениями движения Гамильтона: [1]

$$\frac{d\mathbf{q}_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k} \qquad \frac{d\mathbf{p}_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_k}, \tag{1.1}$$

где

$$H = H(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, ..., \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, ..., \mathbf{p}_N) \equiv H(p, q) \tag{1.2}$$

[1] Интересно заметить, что метод Гиббса полностью основан на использовании именно гамильтоновой, а не лагранжевой формулировки классической механики.

полный гамильтониан системы. Рассмотрим простейший случай, когда частицы взаимодействуют посредством парного центрально-симметричного потенциала $U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|)$, так что гамильтониан системы имеет вид:

$$H = \sum_{k=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq k} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|) \tag{1.3}$$

Тогда уравнения движения имеют вид:

$$\dot{\mathbf{q}}_k = \frac{\mathbf{p}_k}{m} \qquad \dot{\mathbf{p}}_k = -\sum_{i\neq k} \frac{\partial U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_k|)}{\partial \mathbf{q}_k} = \mathbf{F}_k, \tag{1.4}$$

где $\mathbf{F}_k$–сила, с которой на k-ю частицу действуют все остальные. Ясно, что для сколько-нибудь заметного значения N решение системы уравнений (1.4) не представляется возможным, даже численными методами. Кроме того, даже если бы мы могли найти такое решение, то и пользы от него было бы не так уж много. Дело в том, что реальная траектория движения каждой из частиц скорее всего оказалась бы весьма запутанной. Более того, решать уравнения (1.4) нужно, естественно, с некоторыми начальными условиями, а решение, как правило, оказывается крайне чувствительным к выбору этих условий, точное знание которых в реальной ситуации отсутствует. В силу развивающейся в большинстве случаев неустойчивости движения, решения (траектории), соответствующие даже весьма близким начальным условиям, в течение весьма короткого времени начинают экспоненциально отличаться и не имеют ничего общего. В результате, из таких решений мы мало что можем узнать о *макроскопических* свойствах системы из большого числа N частиц, которые, собственно говоря, нас и интересуют. Фактически, проблемы, связанные с неустойчивостью траекторий возникают уже в случае систем, состоящих всего из нескольких частиц. Именно эти обстоятельства и вынуждают нас прибегнуть к статистическому анализу.

Итак, уравнения движения (1.4) определяют движение фазовой точки в фазовом пространстве, что и определяет механическое состояние системы. Траектория фазовой точки в фазовом пространстве называется *фазовой траекторией.* Для консервативных систем энергия сохраняется, так что:

$$H(q,p) = E \tag{1.5}$$

Следовательно, фазовая траектория должна лежать на поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве, определяемой условием (1.5) — так называемой *эргодической поверхности.* [2]

Когда макроскопическая система находится в (термодинамическом) равновесии, ее макроскопические характеристики остаются постоянными во времени (температура, объем, давление и т.п.), однако с микроскопической точки зрения ее состояние все время меняется и мы не знаем, в каком конкретно микросостоянии система находится в данный момент (т.е. где конкретно в данный момент находится фазовая

[2]Важную роль в определении структуры фазового пространства играет теорема Коши о единственности решений системы обыкновенных дифференциальных уравнений. При довольно мягких условиях на правые части уравнений (1.4), существует единственное в любой момент времени решение. Эта теорема автоматически исключает пересечение двух *разных* траекторий в любой регулярной точке фазового пространства (кроме неподвижных точек, соответствующих равенству нулю правых частей (1.4)).

точка на эргодической поверхности). Статистический подход заключается в том, что мы можем попытаться определить *вероятность* реализации совокупности всех возможных микросостояний системы, отвечающих данному ее макросостоянию. Следуя Гиббсу, принято рассматривать не данную конкретную систему, а совокупность большого (в пределе $N \to \infty$ бесконечного!) числа ее копий, находящихся в макроскопически тождественных условиях, представляющих так называемый *ансамбль Гиббса*, описывающий макроскопическое состояние системы. Тождественность внешних условий в макроскопическом смысле означает, что все экземпляры ансамбля характеризуются одинаковыми значениями соответствующих макроскопических параметров (с точностью до достаточно малых флуктуаций) и одинаковыми типами контактов с окружающими телами (резервуарами энергии или частиц, поршнями, стенками и т.п.). В результате возникают определенные ограничения на координаты и импульсы частиц, которые в остальном достаточно произвольны.

Статистический ансамбль задается *функцией распределения* $\rho(p,q,t)$, имеющей смысл плотности вероятности распределения систем в фазовом пространстве, так что:

$$dw = \rho(p,q,t)dpdq \tag{1.6}$$

представляет собой вероятность найти систему (из ансамбля Гиббса!) в момент времени t в элементе фазового объема $dpdq$ вблизи точки $(p,q) \equiv (\mathbf{p}_1,...,\mathbf{p}_N,\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_N)$. Функция распределения должна удовлетворять очевидному условию нормировки:

$$\int dpdq\rho(p,q,t) = 1, \tag{1.7}$$

поскольку сумма вероятностей всех возможных состояний должна равняться единице. Именно такая нормировка функции распределения используется в курсе Ландау и Лифшица. Очень часто пользуются другим вариантом условия нормировки. Фактически, мы заранее понимаем, что классическая статистика есть предельный случай квантовой (как мы увидим позднее, этот переход происходит при достаточно высоких температурах, когда квантовыми эффектами можно пренебречь). Из квантовой механики известно [7], что понятие координаты и импульса классической механики можно ввести только в рамках квазиклассического приближения. Минимальный размер фазовой ячейки для одномерного движения i-й частицы в квазиклассическом приближении равен $h = 2\pi\hbar$:[3]

$$\Delta q_i^x \Delta p_i^x \geq h \tag{1.8}$$

Следовательно, минимальный размер ячейки в фазовом пространстве одной частицы равен $h^3 = (2\pi\hbar)^3$, а в фазовом пространстве N частиц он равен $(2\pi\hbar)^{3N}$. Величина $(2\pi\hbar)^{3N}$ является естественной единицей для фазового объема. Поэтому часто бывает удобным ввести функцию распределения, нормированную на единицу при интегрировании по безразмерному фазовому объему $\frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}}$.

[3]Квазиклассическое условие квантования Бора-Зоммерфельда в одномерном случае имеет вид: $\oint pdq = (n+\frac{1}{2})h$. Интеграл здесь представляет площадь, охватываемую замкнутой классической фазовой траекторией. Разделив эту площадь на клеточки площадью $2\pi\hbar$, получим n клеток. Но n здесь — число квантовых состояний, с энергиями не превышающими заданного ее значения, соответствующего рассматриваемой траектории. Таким образом, каждому квантовому состоянию соответствует клетка в фазовом пространстве площадью $2\pi\hbar$. Если ввести волновой вектор частицы $k = p/\hbar$, то получим $\frac{\Delta p \Delta q}{2\pi\hbar} = \frac{\Delta k \Delta q}{2\pi}$, что соответствует известному выражению для числа собственных колебаний волнового поля [8].

Кроме того, при рассмотрении системы N одинаковых частиц следует учесть, что перестановка тождественных частиц в квантовой механике не меняет состояния системы. Поскольку число перестановок для N тождественных частиц равно $N!$, то элемент фазового объема нужно уменьшить в $N!$ раз, так как нужно учитывать только физически различные состояния.

Таким образом, функцию распределения часто удобнее определять с помощью соотношения:

$$dw = \rho(p,q,t)\frac{dpdq}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}, \tag{1.9}$$

а условие нормировки записывать в виде:

$$\int d\Gamma\rho(p,q,t) = 1, \tag{1.10}$$

где:

$$d\Gamma = \frac{dpdq}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \tag{1.11}$$

– *безразмерный* элемент фазового объема. Интегрирование в (1.10) соответствует суммированию по всем различным квантовым состояниям системы. [4]

Если функция распределения $\rho(p,q,t)$ известна, то мы можем, в принципе, вычислить вероятности и средние значения любых физических величин, зависящих от координат и импульсов частиц, составляющих рассматриваемую систему. Среднее значение такой физической величины $f(p,q)$ определяется как:

$$< f >= \int d\Gamma\rho(p,q,t)f(p,q) \tag{1.12}$$

– *фазовое* среднее. Усреднение с помощью функции распределения освобождает нас от необходимости следить за изменением истинного значения физической величины $f(p,q)$ со временем с последующим определением ее среднего значения по времени. Последнее означало бы, что следя за изменением нашей величины со временем (проводя ее измерения в разные моменты времени), мы должны были бы построить функцию $f = f(t)$, после чего искомое среднее определялось бы как:

$$\widetilde{f} = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T dtf(t) \tag{1.13}$$

– *временное* среднее. Вообще говоря, доказательство эквивалентности фазового и временного усреднения представляет собой весьма сложную (и не решенную до конца) проблему, составляющую содержание так называемой *эргодической* теории, являющейся одним из разделов современной *математики* [10, 11]. В последние десятилетия здесь достигнуты большие успехи, но соответствующий материал выходит далеко за рамки нашего курса. Тем не менее, ниже мы еще вернемся к *элементарному* обсуждению этих вопросов.

Физический смысл подхода Гиббса можно качественно пояснить следующим образом. Выделим из нашей замкнутой системы некоторую подсистему, малую по

[4] Отметим замечательный факт, что множитель $N!$ в знаменателе фазового объема, задолго до появления квантовой механики, вводил еще Гиббс, чтобы избежать термодинамического парадокса, носящего его имя — возрастания энтропии при смешении *одинаковых* газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении [9].

сравнению со всей системой, но все еще макроскопическую. Подсистема представляет собой опять механическую систему, но уже незамкнутую, а испытывающую всевозможные воздействия со стороны остальных частей большой системы. Поэтому состояние рассматриваемой подсистемы будет меняться со временем весьма запутанным образом. В силу этой сложности и запутанности, за достаточно большой промежуток времени выделенная подсистема побывает достаточно много раз во всех своих возможных состояниях. Точнее, обозначим $\Delta p \Delta q$ некоторый малый участок объема фазового пространства подсистемы. Можно полагать, что в течение достаточно длительного времени T чрезвычайно запутанная фазовая траектория подсистемы много раз пройдет через всякий такой участок фазового пространства. Пусть Δt есть та часть полного времени T, в течение которого подсистема находилась в данном объеме фазового пространства $\Delta p \Delta q$. При неограниченном увеличении T отношение $\Delta t/T$ будет стремиться к некоторому пределу:

$$\Delta w = \lim_{T \to \infty} \frac{\Delta t}{T} \tag{1.14}$$

который и можно рассматривать как вероятность того, что при наблюдении подсистемы в некоторый произвольный момент времени мы обнаружим ее находящейся в данном участке фазового пространства. Переходя к пределу бесконечно малого элемента объема фазового пространства мы вводим функцию распределения $\rho(p,q,t)$ и в силу самого определения (1.14) статистическое (фазовое) усреднение (1.12) представляется вполне эквивалентным усреднению по времени (1.13). Физикам, обычно, достаточно таких простых соображений. В частности, Ландау считал [1], что значение эргодической проблемы вообще преувеличивается математиками. Несмотря на продолжающиеся дискуссии на эту тему, с прагматической точки зрения подход Гиббса не вызывает никаких сомнений, так как все основные выводы, полученные в рамках статистической механики получают полное *экспериментальное* подтверждение.

В заключение отметим еще одно качественное обстоятельство, имеющее большое значение для понимания основ статистической механики. Статистическое распределение данной подсистемы, как правило, не зависит от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, так как влияние этого начального состояния в течение достаточно большого промежутка времени совершенно вытесняется влиянием множества других частей системы. Оно не зависит также от начального состояния самой выделенной нами подсистемы, поскольку она с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального (потеря “памяти”).

1.3 Статистическая независимость.

Рассмотрим некоторые простые результаты математической статистики, которые пригодятся в дальнейшем. Во многих случаях, замкнутая макроскопическая система может быть “разбита” на ряд подсистем, которые достаточно слабо взаимодействуют друг с другом, и в течение достаточно больших промежутков времени ведут себя приблизительно как замкнутые системы, т.е. являются квазизамкнутыми. Статистическая независимость таких подсистем означает, что состояние, в котором находится одна из подсистем, никак не влияет на вероятности различных состояний других подсистем.

Рассмотрим две такие подсистемы, и пусть $dp^{(1)}dq^{(1)}$ и $dp^{(2)}dq^{(2)}$ – элементы объема их фазовых пространств. Если рассматривать совокупность обеих подсистем как одну составную систему, то с математической точки зрения статистическая независимость подсистем означает, что вероятность того, что составная система находится в элементе ее фазового объема $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)}dp^{(2)}dq^{(2)}$ разбивается на произведение вероятностей:

$$\rho_{12}dp^{(12)}dq^{(12)} = \rho_1 dp^{(1)}dq^{(1)}\rho_2 dp^{(2)}dq^{(2)}, \tag{1.15}$$

так что

$$\rho_{12} = \rho_1\rho_2, \tag{1.16}$$

где ρ_{12} – функция распределения составной системы, а ρ_1 и ρ_2 – функции распределения отдельных подсистем.

Можно утверждать и обратное — *факторизация* функции распределения означает, что система состоит из статистически независимых подсистем. Если f_1 и f_2 – две физические величины, относящиеся к двум различным подсистемам, то из (1.15) и (1.12) сразу же следует, что среднее значение произведения $f_1 f_2$ равно произведению средних:

$$< f_1 f_2 >=< f_1 >< f_2 > . \tag{1.17}$$

Рассмотрим какую-либо физическую величину f, относящуюся к макроскопическому телу или его части. С течением времени она меняется (флуктуирует) вокруг своего среднего значения $< f >$. В качестве меры флуктуаций нельзя взять просто $\Delta f = f - < f >$, поскольку из-за возможности флуктуаций обоих знаков всегда имеем $< \Delta f >= 0$. В качестве такой меры обычно рассматривают величину $< (\Delta f)^2 >$. При этом имеем $< (\Delta f)^2 >\geq 0$, причем это среднее стремится к нулю только при $f \to < f >$, т.е. когда отклонения f от $< f >$ обладают малой вероятностью. Величина:

$$\sqrt{< (\Delta f)^2 >} = \sqrt{< (f - < f >)^2 >} \tag{1.18}$$

называется *среднеквадратичной* флуктуацией величины f. Легко видеть, что:

$$\begin{aligned} < (\Delta f)^2 > &=< f^2 - 2f < f > + < f >^2 > \\ &=< f^2 > -2 < f >< f > + < f >^2 =< f^2 > - < f >^2, \end{aligned} \tag{1.19}$$

так что среднеквадратичная флуктуация определяется разностью между средним квадратом величины и квадратом ее среднего значения. При этом отношение $\sqrt{< (\Delta f)^2 >}/ < f >$ называется *относительной* флуктуацией величины f. Нетрудно убедиться, что относительные флуктуации большинства физических величин быстро уменьшаются с ростом размеров (числа частиц) тела. В самом деле, большинство физических величин являются аддитивными, что является следствием квазизамкнутости отдельных частей тела: значение такой величины для всего тела является суммой значений этой величины для отдельных его частей. Пусть f есть такая аддитивная величина. Разобьем тело на большое число N примерно одинаковых частей (часто это может быть просто число частиц, из которых состоит система). Тогда:

$$f = \sum_{i=1}^{N} f_i, \tag{1.20}$$

где f_i относится к отдельным частям. Очевидно, что для среднего значения имеем:

$$< f >= \sum_{i=1}^{N} < f_i > . \tag{1.21}$$

С ростом N величина $< f >$ растет примерно пропорционально N: $< f >\sim N$. Подсчитаем среднеквадратичную флуктуацию f:

$$< (\Delta f)^2 >=< (\sum_i \Delta f_i)^2 > . \tag{1.22}$$

В силу статистической независимости различных частей тела:

$$< \Delta f_i \Delta f_k >=< \Delta f_i >< \Delta f_k >= 0 \qquad (i \neq k) \tag{1.23}$$

поскольку каждое $< \Delta f_i >= 0$. Тогда:

$$< (\Delta f)^2 >= \sum_{i=1}^{N} < (\Delta f_i)^2 > \tag{1.24}$$

Отсюда ясно, что с ростом N имеем также и $< (\Delta f)^2 >\sim N$. Тогда, относительная флуктуация:

$$\frac{\sqrt{< (\Delta f)^2 >}}{< f >} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{1.25}$$

Видим, что относительная флуктуация любой аддитивной величины убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частей (частиц) макроскопического тела, а потому при достаточно большом значении N (например $N \sim 10^{22}$) сама величина f может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению. Если N не слишком велико, например $N \sim 10^6$, то относительные флуктуации уже не так малы и вполне наблюдаемы. Такие системы принято называть мезоскопическими.

1.4 Теорема Лиувилля.

Возможность введения функции распределения как плотности вероятности основана на теореме Лиувилля — чисто механической теореме, не содержащей каких-либо статистических соображений. Согласно этой теореме для систем, подчиняющихся уравнениям Гамильтона:

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k} \qquad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \tag{1.26}$$

фазовый объем системы остается постоянным в процессе движения. То есть, если в начальный момент времени фазовые точки (p^0, q^0), составляющие ансамбль Гиббса, непрерывно заполняли некоторую область начальных значений G_0 в фазовом пространстве, а в момент t они заполняют область G_t, то соответствующие фазовые объемы равны между собой:

$$\int_{G_0} dp^0 dq^0 = \int_{G_t} dp dq \tag{1.27}$$

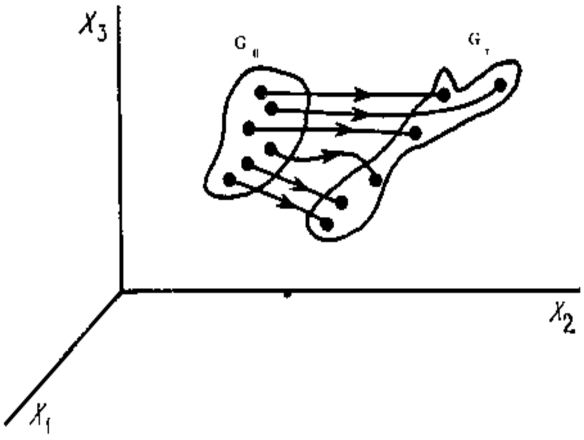

Рис. 1.1: Изменение начального объема G_0 в фазовом пространстве, обусловленное движением входящих в этот объем изображающих точек ансамбля, в соответствии с теоремой Лиувилля.

или, для бесконечно малых элементов фазового объема:

$$dp^0 dq^0 = dpdq \tag{1.28}$$

Другими словами, *движение фазовых точек, изображающих системы в фазовом пространстве, подобно движению несжимаемой жидкости*, как это показано на Рис.1.1 – "капля", образованная фазовыми точками, представляющими системы из ансамбля может как угодно деформироваться в процессе движения, но ее объем сохраняется.

Чтобы доказать теорему Лиувилля, преобразуем интеграл в правой части (1.27) с помощью замены переменных интегрирования p^0, q^0 на p, q. Тогда, согласно известным правилам преобразования кратных интегралов:

$$\int_{G_t} dpdq = \int_{G_0} \frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)} dp^0 dq^0, \tag{1.29}$$

где $\frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)}$ – соответствующий якобиан преобразования. Напомним, что якобианом называют детерминант вида (ограничимся двумерным случаем, обобщение на многомерный очевидно):

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \tag{1.30}$$

Он обладает следующими очевидными свойствами:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} \tag{1.31}$$

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial u}{\partial x} \tag{1.32}$$

Имеют место также следующие соотношения:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)} \tag{1.33}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(\frac{du}{dt},v)}{\partial(x,y)} + \frac{\partial(u,\frac{dv}{dt})}{\partial(x,y)}. \tag{1.34}$$

Покажем, что якобиан в (1.29) в силу уравнений Гамильтона равен единице:

$$\frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)} = 1. \tag{1.35}$$

Для этого докажем, что полная производная этого якобиана по времени равна нулю:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)} = 0. \tag{1.36}$$

Отсюда будет следовать, что якобиан равен постоянной, а именно единице, т.к. он был равен единице в начальный момент времени. Для краткости проведем доказательство для случая двумерного фазового пространства, когда имеется только одна координата q и один импульс p. Согласно свойству (1.34) можем написать:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} = \frac{\partial(\dot{p},q)}{\partial(p_0,q_0)} + \frac{\partial(p,\dot{q})}{\partial(p_0,q_0)}. \tag{1.37}$$

Далее, согласно (1.32) и (1.33) имеем:

$$\frac{\partial(p,\dot{q})}{\partial(p_0,q_0)} = \frac{\partial(p,\dot{q})}{\partial(p,q)}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} = \frac{\partial\dot{q}}{\partial q}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} \tag{1.38}$$

$$\frac{\partial(\dot{p},q)}{\partial(p_0,q_0)} = \frac{\partial(\dot{p},q)}{\partial(p,q)}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} = \frac{\partial\dot{p}}{\partial p}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} \tag{1.39}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} = (\frac{\partial\dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial\dot{q}}{\partial q})\frac{\partial(p,q)}{\partial(p_0,q_0)} \tag{1.40}$$

Видно, что сумма в скобках в правой части равна нулю в силу уравнений движения:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}; \qquad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \tag{1.41}$$

так, что

$$\frac{\partial\dot{q}}{\partial q} = \frac{\partial^2 H}{\partial q\partial p} = -\frac{\partial\dot{p}}{\partial p} \tag{1.42}$$

и, соответственно

$$(\frac{\partial\dot{p}}{\partial p} + \frac{\partial\dot{q}}{\partial q}) = 0 \tag{1.43}$$

что и доказывает сделанные выше утверждения.

Теорема Лиувилля – чисто механическая теорема и статистическая функция распределения пока еще нигде не фигурировала. Однако, фактически, с помощью функции распределения можно дать другую формулировку теоремы Лиувилля.

При движении в фазовом пространстве "капли", представляющей ансамбль Гиббса (Рис.1.1), число фазовых точек в ней (число систем в ансамбле), естественно, не изменяется – все фазовые точки, находящиеся в момент t в элементе объема $dpdq$, перейдут в момент t' в элемент $dp'dq'$. Соответственно, можем написать:

$$\rho(p,q,t)dpdq = \rho(p',q',t')dp'dq', \tag{1.44}$$

а поскольку в силе теоремы Лиувилля имеем $dpdq = dp'dq'$, то получаем:

$$\rho(p,q,t) = \rho(p',q',t') \tag{1.45}$$

так, что функция распределения ρ *постоянна вдоль фазовых траекторий* – это и есть альтернативный вариант формулировки теоремы Лиувилля, использующий понятие функции распределения, но по прежнему являющийся чисто механическим утверждением.

Используя доказанные положения, можно вывести *уравнение* Лиувилля, фактически являющееся уравнением движения для функции распределения. Полагая момент времени t бесконечно близким к $t' = t + dt$ из (1.45) имеем:

$$\rho(p,q,t) = \rho(p+\dot{p}dt, q+\dot{q}dt, t+dt) \tag{1.46}$$

Предполагая дифференцируемость ρ, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p_k}\dot{p}_k + \frac{\partial\rho}{\partial q_k}\dot{q}_k\right) = 0 \tag{1.47}$$

что с учетом уравнений Гамильтона сводится к:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \sum_k\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial\rho}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial\rho}{\partial q_k}\right) \tag{1.48}$$

Сумма в правой части (1.48) представляет собой *скобку Пуассона* для H и ρ:

$$\{H,\rho\} = \sum_k\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial\rho}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial\rho}{\partial q_k}\right) \tag{1.49}$$

так, что уравнение Лиувилля можно записать в виде:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H,\rho\}. \tag{1.50}$$

Это уравнение является основным *уравнением движения* для функции распределения, остающимся справедливым как в равновесном, так и в неравновесном случаях. В принципе, оно дает возможность вычислить ρ в любой момент времени t, если она известна в момент времени $t = t_0$, оно же, как мы увидим впоследствии, позволяет найти реакцию статистических систем на *внешнее возмущение*.

Нетрудно убедиться, что уравнение Лиувилля имеет вид уравнения непрерывности для движения фазовых точек в фазовом пространстве. В самом деле, рассмотрим движение точек в $6N$-мерном фазовом пространстве как движение "жидкости" с плотностью ρ. Скорость течения представится вектором $(\dot{\mathbf{p}}_1, \dot{\mathbf{p}}_2, ..., \dot{\mathbf{p}}_N; \dot{\mathbf{q}}_1, \dot{\mathbf{q}}_2, ..., \dot{\mathbf{q}}_N)$

в этом пространстве. Следовательно, соответствующее уравнение непрерывности имеет вид:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_k[\frac{\partial}{\partial p_k}(\rho\dot{p}_k)+\frac{\partial}{\partial q_k}(\rho\dot{q}_k)]=0 \tag{1.51}$$

где выражение в скобках представляет собой дивергенцию вектора потока. Раскрывая производные, запишем это слагаемое в виде:

$$\sum_k[\dot{p}_k\frac{\partial\rho}{\partial p_k}+\dot{q}_k\frac{\partial\rho}{\partial q_k}]+\rho\sum_k[\frac{\partial\dot{p}_k}{\partial p_k}+\frac{\partial\dot{q}_k}{\partial q_k}] \tag{1.52}$$

В силу уравнений движения Гамильтона второе слагаемое в этом выражении тождественно равно нулю, так что (1.51) сводится к:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_k[\dot{p}_k\frac{\partial\rho}{\partial p_k}+\dot{q}_k\frac{\partial\rho}{\partial q_k}]=0 \tag{1.53}$$

что совпадает с (1.47). Отсюда, в частности, следует, что движение “жидкости” фазовых точек *несжимаемо.* Для случая систем, находящихся в статистическом (термодинамическом) равновесии, ρ и H не зависят *явно* от времени[5], так что (1.50) превращается в:

$$\{H,\rho\}=0 \tag{1.54}$$

а функция распределения ρ представляет собой *интеграл движения.* Как мы увидим ниже, это обстоятельство радикально упрощает рассмотрение равновесных статистических ансамблей.

1.5 Роль энергии, микроканоническое распределение.

Итак, мы убедились, что для термодинамически равновесной системы функция распределения в фазовом пространстве является интегралом движения, т.е. выражается через такие комбинации переменных p и q, которые при движении замкнутой системы остаются постоянными. Число независимых интегралов движения для замкнутой механической системы с s степенями свободы равно $2s-1$ [8]. Для системы, состоящей из N частиц, совершающих движение в трехмерном пространстве $s=6N$ (число всех компонент координат и импульсов частиц), так что число интегралов движения огромно. Оказывается, однако, что можно радикально сузить число интегралов движения, от которых может зависеть функция распределения. Для этого можно воспользоваться *статистическими* (а не механическими!) соображениями. Выше мы видели, что функция распределения ρ_{12} для совокупности двух независимых (невзаимодействующих) подсистем равна произведению функций распределения ρ_1 и ρ_2 этих подсистем в отдельности: $\rho_{12}=\rho_1\rho_2$. Поэтому:

$$\ln\rho_{12}=\ln\rho_1+\ln\rho_2 \tag{1.55}$$

[5] В этом случае нет явной зависимости от времени и у соответствующих *средних* значений любых физических величин, рассматриваемых как функции координат и импульсов частиц, составляющих систему, что является очевидным свойством равновесного состояния.

т.е. логарифм функции распределения является аддитивной величиной. Соответственно, логарифм функции распределения равновесной системы должен быть не просто интегралом движения, но *аддитивным* интегралом движения.

В механике показывается [8], что из всего множества интегралов движения замкнутой системы только несколько обладает свойством аддитивности. Это интегралы движения, связанные с основными свойствами пространства и времени – его однородностью и изотропностью: энергия, импульс и момент импульса[6]. Обозначим эти величины для a-й подсистемы через $E_a(p,q)$, $\mathbf{P}_a(p,q)$ и $\mathbf{M}_a(p,q)$. Единственная аддитивная комбинация этих величин есть линейная комбинация вида:

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p,q) + \gamma \mathbf{P}_a(p,q) + \delta \mathbf{M}_a(p,q) \tag{1.56}$$

с постоянными коэффициентами α_a, β, γ, δ, причем β, γ, δ должны быть одинаковыми для всех подсистем данной замкнутой системы, т.к. только в этом случае выполняется свойство аддитивности (1.55). Коэффициент α_a при этом является просто нормировочной постоянной, определяемой из условия $\int d\Gamma_a \rho_a = 1$. Постоянные β, γ, δ могут быть аналогично определены по соответствующим постоянным значениям аддитивных интегралов движения всей системы (путем вычисления соответствующих средних с функцией распределения (1.56)).

Таким образом, мы приходим к важнейшему выводу: значения аддитивных интегралов движения – энергии, импульса и момента импульса – *полностью* определяют статистические свойства замкнутой системы и статистические распределения любых ее подсистем, а с ними и средние значения любых их физических величин в состоянии термодинамического (статистического) равновесия. Эти семь (по числу компонент) аддитивных интегралов движения заменяют собой невообразимое множество переменных, от которых может зависеть функция распределения в общем (неравновесном) случае, и которое требуется при "полном" механическом описании многочастичной системы.

Число существенных интегралов движения уменьшается, если с самого начала ограничиться рассмотрением покоящихся систем. Тогда полный импульс и момент импульса системы, очевидным образом, равны нулю, и равновесная функция распределения зависит только от *одной* переменной – полной энергии системы:

$$\rho = \rho(E) \tag{1.57}$$

Таким образом, введение простейших представлений о статистических свойствах равновесных систем действительно приводит к радикальному сокращению числа существенных переменных и возможности последовательного построения равновесной статистической механики. Подчеркнем еще раз, что эти радикальные выводы основаны на введении статистики и, в этом смысле, "не выводимы" из механики. Разумеется, функция распределения может еще зависеть от "внешних" параметров, определяющих макроскопические условия для рассматриваемого ансамбля, и которые считаются постоянными для всех копий системы в ансамбле (например от объема, числа частиц и т.п.).

---

[6] Аддитивность энергии следует из ее общего выражения через функцию Лагранжа $E = \sum_k \dot{q}_k \frac{\partial L}{\partial q_k} - L$ и из аддитивности последней, выражающей тот факт, что уравнения движения каждой из невзаимодействующих частей не могут содержать величины, относящиеся к другим частям системы. Аддитивность импульса системы частиц очевидна $\mathbf{P} = \sum_k m_k \mathbf{v}_k$, причем в отличие от энергии импульс системы равен сумме импульсов отдельных частиц независимо от возможности пренебрежения из взаимодействием друг с другом. Аналогичная ситуация имеет место и для момента импульса системы $\mathbf{M} = \sum_k [\mathbf{r}_k \mathbf{p}_k]$.

Перейдем к явному построению функции статистического распределения *замкнутой* равновесной системы[7]. Впервые вид такого распределения предложил Гиббс. Рассмотрим статистический ансамбль замкнутых *энергетически изолированных* систем с постоянным объемом V, т.е. ансамбль систем с постоянным числом частиц N, находящихся в *адиабатической* (в термодинамическом смысле) оболочке и имеющих одинаковую энергию E с точностью $\Delta E \ll E$. Следуя Гиббсу *предположим*, что функция распределения $\rho(p,q)$ для такого ансамбля постоянна в слое фазового пространства между двумя изоэнергетическими поверхностями, соответствующими энергиям E и $E+\Delta E$, и равна нулю вне этого слоя:

$$\rho(p,q) = \begin{cases} [\Omega(E,N,V)]^{-1} & \text{при} \quad E \le H(p,q) \le E+\Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases} \tag{1.58}$$

Такое распределение (ансамбль) называется *микроканоническим*. Распределение (1.58) выражает принцип *равновероятности* микросостояний замкнутой равновесной системы, соответствующих данному макроскопическому состоянию. Фактически – это простейшее мыслимое предположение, мы считаем, что ни одно из микросостояний не является как-то выделенным, все равноправны, а системы из ансамбля, в ходе своего движения в фазовом пространстве, абсолютно случайно оказываются то в одном, то в другом микросостоянии в пределах слоя шириной ΔE, в котором пребывают их фазовые траектории. Распределение (1.58) по сути представляет статистику "игральной кости" с Ω гранями. Естественно, что *вывести* это распределение из чисто механических соображений практически невозможно, а его оправданием может быть только соответствие его следствий с экспериментом.

Макроскопическое состояние систем в микроканоническом ансамбле определяется тремя экстенсивными параметрами E,N,V. Константа $\Omega(E,N,V)$ называется *статистическим весом* и определяется из условия нормировки:

$$\int \frac{dpdq}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\rho(p,q) = 1$$

$$\int\limits_{E\le H(p,q)\le E+\Delta E} \frac{dpdq}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\frac{1}{\Omega(E,N,V)} = 1 \tag{1.59}$$

представляя собой, таким образом, безразмерный фазовый объем или *число квантовых состояний* в слое ΔE (что и дает, естественно, число граней нашей "игральной" кости):

$$\Omega(E,N,V) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int\limits_{E\le H(p,q)\le E+\Delta E} dpdq \tag{1.60}$$

В случае классической статистики всегда можно перейти к пределу $\Delta E \to 0$ и записать:

$$\rho(p,q) = \Omega^{-1}(E,N,V)\delta(H(p,q)-E) \tag{1.61}$$

где

$$\Omega(E,N,V) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int dpdq\delta(H(p,q)-E) \tag{1.62}$$

[7]Выражение (1.56) фактически уже дает явный вид функции распределения произвольной подсистемы, находящейся внутри большой замкнутой системы и слабо взаимодействующей с окружением. К обсуждению этого важнейшего случая мы вернемся ниже.

Кстати, отсюда видно, что Ω имеет также смысл плотности состояний на поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве. В квантовом подходе подобному предельному переходу мешает известное соотношение неопределенностей энергия–время: $\Delta E \Delta t \sim \hbar$. В дальнейшем мы всегда, даже при рассмотрении классической статистики, будем использовать микроканоническое распределение в виде (1.58), подразумевая квазиклассическое приближение квантовой механики.

Гипотеза о том, что микроканонический ансамбль действительно описывает макроскопическое состояние замкнутой, энергетически изолированной системы, т.е. что средние, вычисленные с помощью функции распределения (1.58), совпадают с наблюдаемыми значениями физических величин, суть один из основных постулатов равновесной статистической механики. Выше уже отмечалось, что наблюдаемые значения физических величин $f(p,q)$ можно вычислять и как средние по некоторому времени наблюдения, а проблема обоснования возможности замены средних по времени средними по фазовому пространству носит название эргодической проблемы. С этой точки зрения, задача обоснования микроканонического распределения состоит в том чтобы доказать, что для замкнутых, энергетически изолированных систем имеет место следующее равенство:

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T dt f(p(t),q(t)) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\int dp dq \rho(p,q) f(p,q) \tag{1.63}$$

где $\rho(p,q)$ определяется микроканоническим распределением (1.58). Эта проблема весьма сложна и, несмотря на ряд важных результатов, полученных, в основном математиками, еще не решена. Физически этот результат обычно связывают с *эргодической гипотезой* о том, что фазовая траектория замкнутой системы в течение достаточно длительного времени обязательно проходит сколь угодно близко к любой заданной точке на эргодической поверхности. В Приложении А мы рассмотрим некоторые вопросы, относящиеся к этой проблематике на достаточно элементарном уровне. Более строгое рассмотрение с математической точки зрения можно найти в [10], а современное состояние вопроса излагается в [11]. Здесь же мы только отметим, что в последние годы проблема обоснования статистической механики получила новое развитие в связи с открытием роли стохастической неустойчивости (хаотизации) движения в целом ряде простых динамических систем с *небольшим* числом степеней свободы [14]. Оказалось, что статистическое описание является совершенно необходимым и для таких систем, которые с первого взгляда кажутся вполне "решаемыми" в рамках классической механики. Соответствующие вопросы на элементарном уровне также рассматриваются в Приложении А. В этом смысле, с современной точки зрения требование большого числа степеней свободы вовсе не является необходимым для введения статистических методов, без них нельзя обойтись и в достаточно "простых" системах, где совершенно типичным является крайняя чувствительность вида фазовых траекторий к начальным условиям, ведущая к неустойчивости и запутанности картины движения в фазовом пространстве. Пресловутый лапласовский детерминизм оказывается иллюзорным даже в рамках классической механики таких систем.

1.6 Частичные функции распределения*.

Знание общей функции распределения (1.6), зависящей от динамических переменных всех N частиц позволяет определить различные макроскопические характеристики системы. Например плотность вещества в точке $\mathbf{r}$, по определению, равна

$$\rho(t,\mathbf{r}) = \int \hat{\rho}(\mathbf{r})\rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_N \tag{1.64}$$

где $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ – оператор плотности (здесь удобно ввести операторы физических величин даже в классическом случае):

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} m_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \tag{1.65}$$

где m_i – масса i-й частицы. Аналогичным образом, плотность потока (импульса) в точке $\mathbf{r}$ равна:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r})\rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_N \tag{1.66}$$

где $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r})$ – оператор плотности потока:

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i). \tag{1.67}$$

Плотность кинетической энергии в точке $\mathbf{r}$ равна:

$$E(t,\mathbf{r}) = \int \hat{E}(\mathbf{r})\rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_N \tag{1.68}$$

где $\hat{E}(\mathbf{r})$ – оператор кинетической энергии:

$$\hat{E}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i). \tag{1.69}$$

Для заряженных частиц можно ввести еще и плотность электрического тока:

$$\mathbf{j}(t,\mathbf{r}) = \int \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})\rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_N \tag{1.70}$$

где $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ – оператор плотности электрического тока:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{e_i}{m_i}\mathbf{p}_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \tag{1.71}$$

где e_i – заряд i-й частицы.

Функция распределения $\rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)$ является функцией практически бесконечного числа аргументов. Однако при выражении макровеличин через микрохарактеристики по общей формуле

$$A(t,\mathbf{r}) = \int \hat{A}(\mathbf{r})\rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_N \tag{1.72}$$

следует учесть, что подавляющее большинство операторов физических величин, представляющих интерес, представляются в виде:

$$\hat{A}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} \hat{A}(\mathbf{r}_j,\mathbf{p}_j)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j), \tag{1.73}$$

т.е. выражаются суммой операторов, действующих на динамические переменные только одной частицы (одночастичные операторы). Частными случаями таких величин являются рассмотренные выше операторы $\hat{\rho}$, $\hat{\mathbf{J}}$, $\hat{E}$ и $\hat{\mathbf{j}}$. Существенно реже встречаются операторы двухчастичного типа:

$$\hat{A}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{A}(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j,\mathbf{p}_i,\mathbf{p}_j)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j). \tag{1.74}$$

Примером такого оператора является оператор потенциальной энергии системы частиц, взаимодействующих по центральному закону:

$$\hat{U}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'') = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}U(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}''-\mathbf{r}_j). \tag{1.75}$$

Операторы, составленные из линейных комбинаций операторов, действующих на динамические переменные трех, четырех и большего числа частиц, в реальных (представляющих интерес) задачах практически не встречаются.

Поэтому в большинстве случаев нам, фактически, не требуется знать полную N-частичную функцию распределения

$$F_N(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N) \equiv \rho(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N), \tag{1.76}$$

зависящую от динамических переменных громадного числа частиц, а достаточно найти каким-либо способом одночастичную $F_1(t,\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_j)$ и двухчастичную $F_2(t,\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j,\mathbf{p}_i,\mathbf{p}_j)$ функции распределения, которые удобно определить следующим образом (V–объем системы) [15, 16]:

$$F_1(t,\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i) = \tag{1.77}$$
$$V\int F_N(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_{i-1}d\mathbf{r}_{i+1}...d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1...d\mathbf{p}_{i-1}d\mathbf{p}_{i+1}...d\mathbf{p}_N,$$
$$F_2(t,\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j,\mathbf{p}_i,\mathbf{p}_j) = \tag{1.78}$$
$$V^2\int F_N(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_{i-1}d\mathbf{r}_{i+1}...d\mathbf{r}_{j-1}d\mathbf{r}_{j+1}...d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1...d\mathbf{p}_{i-1}$$
$$d\mathbf{p}_{i+1}...d\mathbf{p}_{j-1}d\mathbf{p}_{j+1}...d\mathbf{p}_N.$$

или, в общем случае, s-частичную функцию распределения

$$F_s(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_s,\mathbf{p}_1,...,\mathbf{p}_s) = V^s\int F_N(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_N)d\mathbf{r}_{s+1}...d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_{s+1}...d\mathbf{p}_N. \tag{1.79}$$

Из очевидного условия нормировки

$$\frac{1}{V^s}\int F_s(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_s)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_s = 1 \tag{1.80}$$

вытекает, что $\frac{1}{V^s}F_s(t,\mathbf{r}_1,..,\mathbf{p}_s)$ представляет собой вероятность того, что s частиц системы, состоящей из N частиц в момент времени t будет находиться в элементарном фазовом объеме $d\mathbf{r}_1...d\mathbf{p}_s$ $6s$-мерного фазового пространства около точки $(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_s)$. Между этими частичными функциями распределения имеются следующие соотношения, вытекающие непосредственно из определения:

$$F_s(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_s) = \frac{1}{V}\int F_{s+1}(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_{s+1})d\mathbf{r}_{s+1}d\mathbf{p}_{s+1}. \tag{1.81}$$

Использование таких функций распределения позволяет вычислить средние значения одночастичных, двухчастичных и т.д. операторов физических величин. Например, для макровеличины, описываемой оператором (1.73), имеем:

$$A(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{j=1}^{N}\int \hat{A}_j(\mathbf{r},\mathbf{p}_j)F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p}_j)d\mathbf{p}_j \tag{1.82}$$

Если все $\hat{A}_j$ одинаковы, т.е. $\hat{A}_j = \hat{a}(j = 1, 2, ..., N)$, то

$$A(t,\mathbf{r}) = \frac{N}{V}\int \hat{a}(\mathbf{r},\mathbf{p})F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p} \tag{1.83}$$

Для макровеличин, описываемых двухчастичными операторами типа (1.74) имеем:

$$A(t,\mathbf{r}',\mathbf{r}'') = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{V^2}\int \hat{A}_{ij}(\mathbf{r}',\mathbf{p}_i,\mathbf{r}'',\mathbf{p}_j)F_2(t,\mathbf{r}',\mathbf{r}'',\mathbf{p}_i,\mathbf{p}_j)d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_j. \tag{1.84}$$

Если все $\hat{A}_{ij}$ одинаковы, т.е. $\hat{A}_{ij} = \hat{a}$, то

$$A(t,\mathbf{r}',\mathbf{r}'') = \frac{N(N-1)}{2V^2}\int \hat{a}(\mathbf{r}',\mathbf{p}',\mathbf{r}'',\mathbf{p}'')F_2(t,\mathbf{r}',\mathbf{r}'',\mathbf{p}',\mathbf{p}'')d\mathbf{p}'d\mathbf{p}'' \tag{1.85}$$

где разумеется можно считать $(N-1) \approx N$.

Таким образом для основных макровеличин, рассмотренных выше, получаем для систем, состоящих из одинаковых частиц:

$$\rho(t,\mathbf{r}) = m\frac{N}{V}\int F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p} \tag{1.86}$$

$$\mathbf{J}(t,\mathbf{r}) = \frac{N}{V}\int \mathbf{p}F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p} \tag{1.87}$$

$$E(t,\mathbf{r}) = \frac{1}{2m}\frac{N}{V}\int \mathbf{p}^2F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p} \tag{1.88}$$

$$\mathbf{j}(t,\mathbf{r}) = \frac{e}{m}\frac{N}{V}\int \mathbf{p}F_1(t,\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p}. \tag{1.89}$$

Задача сводится, таким образом, к нахождению явного вида одночастичной функции распределения.

Общий подход к нахождению частичных функций распределения может быть сформулирован следующим образом. Произвольная N-частичная функция распределения (1.76) подчиняется рассмотренному выше уравнению Лиувилля (1.47),(1.48),(1.50):

$$\frac{\partial F_N}{\partial t} = \{H, F_N\} \tag{1.90}$$

Проинтегрировав уравнение (1.90) по фазовым пространствам $N-s$ частиц, с учетом (1.79), получаем:

$$\frac{1}{V^s}\frac{\partial F_s(t,\mathbf{r}_1,...,\mathbf{p}_s)}{\partial t} = \int \{H, F_N\}d\mathbf{r}_{s+1}...d\mathbf{p}_N. \tag{1.91}$$

Принимая гамильтониан системы *взаимодействующих* частиц в простейшем виде:

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \tag{1.92}$$

после довольно простых, но несколько громоздких преобразований [16], получаем из (1.91):

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \{H^{(s)}, F_s\} + \frac{N}{V}\sum_{i=1}^{s}\int \frac{\partial U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i}d\mathbf{r}_{s+1}d\mathbf{p}_{s+1} \tag{1.93}$$

где $H^{(s)}$ обозначает гамильтониан подсистемы из s частиц.

Важнейшей особенностью уравнения (1.93) является то обстоятельство, что уравнение движения для s-частичной функции распределения содержит член, который связан с взаимодействием подсистемы из s частиц с остальной частью N-частичной системы и зависящий от $s+1$-частичной функции распределения F_{s+1}. Таким образом, при построении уравнений движения для частичных функций распределения, мы фактически порождаем бесконечную систему интегро-дифференциальных уравнений, часто именуемую *цепочкой Боголюбова*. При строгом подходе следовало-бы решать всю эту цепочку уравнений, что, разумеется, ничем не легче, чем решать общее уравнение Лиувилля для N-частичной функции распределения. Дело в том, однако, что в ряде случаев на основе модельных физических предположений удается "оборвать" эту бесконечную цепочку на конечном числе, выразив например F_{s+1} через F_s,F_{s-1} и т.д. Тогда остается замкнутая система s уравнений для F_1,F_2,...,F_s. В частности, особый интерес представляет получение замкнутого уравнения для одночастичной функции распределения вида:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = L(F_1) \tag{1.94}$$

где L – некоторый оператор. Составление и решение этого, так называемого *кинетического*, уравнения является центральной задачей кинетической теории или *физической кинетики*. В большинстве случаев решение кинетических уравнений можно провести только приближенными методами [17]. В результате можно вычислить поведение средних от различных физических величин, включая даже их явную зависимость от времени, т.е. в неравновесном случае. Большая часть наших лекций посвящена однако равновесным задачам. Формализм частичных функций распределения может быть положен в основу построения и равновесной статистической механики [18, 19], но в дальнейшем мы используем более традиционные подходы.

1.7 Матрица плотности.

До сих пор мы рассматривали классическую статистическую механику, в которой состояние системы описывалось точкой (p,q) в $6N$-мерном фазовом пространстве координат и импульсов всех частиц, а эволюция во времени определялась уравнениями Гамильтона. В квантовой механике такое описание становится невозможным, хотя бы потому, что согласно принципу неопределенности мы не можем одновременно определить координату и импульс квантовой частицы. Отсюда ясно, что в общем случае требуется построение специального аппарата квантовой статистической механики. Замечательно, однако, что основные положения метода Гиббса остаются справедливыми и при квантовом подходе.

1.7.1 Чистый ансамбль.

В квантовой механике состояние многочастичной системы описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N, t)$, зависящей от времени и координат частиц $\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N$ (или от другой системы одновременно измеримых величин, например импульсов). Эволюция состояния во времени определяется уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \tag{1.95}$$

Например, для системы из N одинаковых частиц с массой m, не обладающих внутренними степенями свободы и взаимодействующих между собой с помощью парного потенциала $U(|\mathbf{x}|)$, уравнение Шредингера имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} U(|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_k|) \right\} \psi \tag{1.96}$$

Уравнение Шредингера полностью определяет волновую функцию ψ в момент времени t, если она известна в начальный момент $t = 0$. Например, для изолированной системы, когда H не зависит явно от времени:

$$\psi(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} \psi(0) \tag{1.97}$$

– формальное решение уравнения Шредингера.

Динамические переменные в квантовой механике не есть функции состояния динамической системы, а представляются линейными самосопряженными (эрмитовыми) операторами действующими в гильбертовом пространстве волновых функций. Спектр их собственных значений определяет возможные значения наблюдаемых физических величин. Задание квантовомеханического состояния системы ψ, не означает точного знания динамических переменных. Знание волновой функции (вектора состояния в гильбертовом пространстве) позволяет вычислять лишь средние значения динамической переменной, представляемой оператором A в состоянии ψ:

$$< A >= (\psi^\star, A\psi) \tag{1.98}$$

где, как обычно, считаем волновые функции нормированными на единицу:

$$(\psi^\star, \psi) = 1 \tag{1.99}$$

а скобки обозначают скалярное произведение векторов в гильбертовом пространстве:

$$(\psi^\star, \phi) = \int dx \psi^\star(x) \phi(x) \tag{1.100}$$

где, для краткости, обозначаем через x всю совокупность координат $\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N$. Лишь в частном случае, когда ψ есть собственная функция оператора A, формула (1.98) дает точное значение величины A в состоянии ψ.

Состояние, описываемое волновой функцией называется *чистым* состоянием. Соответствующий статистический ансамбль, т.е. большое число невзаимодействующих "копий" данной системы, находящихся в данном квантовом состянии, называется чистым ансамблем. Чистое состояние (ансамбль) дает *максимально полное* описание системы в рамках квантовой механики.

Выражения для средних значений физических величин в чистом ансамбле удобно записать с помощью проекционного оператора. Запишем линейный оператор A в матричном x-представлении, определив его с помощью матричных элементов:

$$A\psi(x) = \int dx' A(x,x')\psi(x') \tag{1.101}$$

Подставив (1.101) в (1.98), получим:

$$< A >= \int dxdx' A(x,x')\mathcal{P}(x',x) = Sp(A\mathcal{P}) \tag{1.102}$$

где:

$$\mathcal{P}(x,x') = \psi(x)\psi^{\star}(x') \tag{1.103}$$

– проекционный оператор на состояние ψ. Можно сказать, что чистый ансамбль описывается проекционным оператором (1.103), а средние по ансамблю вычисляются с помощью (1.102). Естественно, что такое описание совершенно эквивалентно описанию с помощью волновой функции.

Само название прекционный оператор связано с тем, что действие оператора $\mathcal{P}$ на произвольный вектор φ в гильбертовом пространстве проектирует его на "направление" вектора ψ:

$$\mathcal{P}\varphi = \int dx'\mathcal{P}(x,x')\varphi(x') = (\psi^{\star},\varphi)\psi(x) \tag{1.104}$$

Проекционный оператор эрмитов, что видно из его определения (1.103):

$$\mathcal{P}^{\star}(x,x') = \mathcal{P}(x',x) \tag{1.105}$$

Кроме того имеем свойство:

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P} \tag{1.106}$$

что следует из (1.104) – после одной операции проектирования, все последующие проектирования на тоже "направление" уже не ничего не меняют. Кроме того, всегда имеем:

$$Sp\mathcal{P} = 1 \tag{1.107}$$

что следует из (1.102) после подстановки вместо A единичного оператора или из определения (1.103) с учетом условия нормировки (1.99).

1.7.2 Смешанный ансамбль.

Квантовая статистическая механика строится на основе рассмотрения ансамбля более общего вида, нежели рассмотренный выше чистый ансамбль, а именно *смешанного* ансамбля, основанного на *неполном* наборе данных о квантовомеханической системе. Рассмотрим большое число тождественных невзаимодействующих копий данной системы, которые могут находиться в различных квантовых состояниях. В смешанном ансамбле определены лишь вероятности $w_1, w_2, \ldots$ обнаружить систему в соответствующих ее точных квантовых состояниях $\psi_1, \psi_2, \ldots$. Мы, таким образом, не знаем точно в каком именно из своих возможных состояний система реально находится, в этом смысле наше знание и является неполным, знаем мы лишь указанные вероятности. Однако и в смешанном ансамбле мы можем, в принципе, найти среднее значение любой физической величины, представляемой оператором A:

$$< A >= \sum_k w_k(\psi_k^\star, A\psi_k) \tag{1.108}$$

причем

$$\sum_k w_k = 1; \quad w_k \leq 1. \tag{1.109}$$

Это выражение очевидно, поскольку $(\psi_k^\star, A\psi_k)$ представляет собой квантовомеханическое среднее оператора A в состоянии ψ_k. Чистый ансамбль есть частный случай смешанного, когда равны нулю все вероятности w_k кроме одной, равной единице. Тогда (1.108) сводится к (1.98).

Для изучения смешанных ансамблей удобно ввести статистический оператор, предложенный независимо фон-Нейманом и Ландау. Вернемся к линейному оператору A в матричном x-представлении (1.101). Подставляя (1.101) в (1.108), получим:

$$< A >= \int dxdx' A(x, x')\rho(x', x) \tag{1.110}$$

или

$$< A >= Sp(\rho A) \tag{1.111}$$

где

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k \psi_k(x)\psi_k^\star(x') \tag{1.112}$$

– *статистический оператор* в матричном x-представлении или *матрица плотности.*

Матрица плотности зависит от $2N$ переменных $\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N, \mathbf{x'}_1, \ldots, \mathbf{x'}_N$ и подчиняется условию нормировки:

$$Sp\rho = 1, \tag{1.113}$$

которое очевидно из определения:

$$Sp\rho = \int dx\rho(x, x) = \sum_k w_k(\psi_k^\star, \psi_k) = 1 \tag{1.114}$$

где последнее равенство следует из $(\psi_k^\star, \psi_k) = 1$ и $\sum_k w_k = 1$. Условие (1.113) есть аналог условия нормировки функции распределения в классической статистической механике.

Запись в виде (1.111) удобна в том отношении, что шпур матрицы инвариантен относительно унитарных преобразований. Поэтому формула (1.111) фактически не зависит от используемого представления операторов A и ρ, она справедлива при любом, а не только при использовавшемся выше x-представлении операторов. Например, в дискретном n-представлении:

$$< A >= \sum_{mn} A_{mn}\rho_{nm} \tag{1.115}$$

где A_{mn} – матричные элементы оператора A в n-представлении, ρ_{nm} – матрица плотности в n-представлении.

Матрица плотности (статистический оператор) эрмитова:

$$\rho^\star(x, x') = \rho(x', x) \tag{1.116}$$

что следует непосредственно из определения (1.112). С помощью проекционного оператора (1.103) статистический оператор (1.112) можно записать в виде:

$$\rho = \sum_k w_k \mathcal{P}_{\psi_k}; \quad \sum_k w_k = 1; \quad w_k \leq 1 \tag{1.117}$$

где $\mathcal{P}_{\psi_k}$ – проекционный оператор на состояние ψ_k. В частном случае, когда равны нулю все w_k, кроме одного, равного единице, статистический оператор (1.117) просто совпадает с проекционным оператором (1.103).

В заключение покажем, что статоператор положительно определен, т.е. не имеет отрицательных собственных значений. Поскольку ρ эрмитов, условие положительной определенности его собственных значений записывается в виде:

$$< A^2 >= Sp(\rho A^2) \geq 0 \tag{1.118}$$

где A – произвольный эрмитов оператор. В самом деле, приводя ρ к диагональному виду, что возможно из-за его эрмитовости, запишем (1.118) в виде:

$$\sum_{nk} \rho_{nn} A_{nk} A_{kn} = \sum_{nk} \rho_{nn} |A_{nk}|^2 \geq 0, \tag{1.119}$$

что влечет $\rho_{nn} \geq 0$. Для матрицы плотности (1.112) свойство (1.118) выполнено, т.к.

$$< A^2 >= \sum_k w_k (A^2)_{kk} = \sum_{km} w_k A_{km} A_{mk} = \sum_{km} w_k |A_{km}|^2 \geq 0 \tag{1.120}$$

так что статистический оператор положительно определен. Можно также показать, что все матричные элементы матрицы плотности ограничены [4]:

$$Sp\rho^2 = \sum_{mn} |\rho_{mn}|^2 \leq 1. \tag{1.121}$$

1.8 Квантовое уравнение Лиувилля.

Рассмотрим временную эволюцию матрицы плотности (статоператора) для ансамбля систем с гамильтонианом H, который не зависит явно от времени. В момент времени t статоператор (1.112) имеет вид:

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k \psi_k(x, t) \psi_k^\star(x', t) \tag{1.122}$$

где вся зависимость от времени содержится в волновых функциях, а вероятности w_k не зависят от t, т.к. они соответствуют распределению систем в ансамбле при $t = 0$. Волновые функции $\psi_k(x, t)$ представляют собой решения уравнения Шредингера, удовлетворяющие начальным условиям:

$$\psi_k(x, t)|_{t=0} = \psi_k(x) \tag{1.123}$$

где $\psi_k(x)$ - некоторая система волновых функций, определяющих матрицу плотности при $t = 0$:

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k \psi_k(x) \psi_k^\star(x') \tag{1.124}$$

Если в начальный момент времени относительное число w_k динамических систем находилось в состоянии $\psi_k(x, 0)$, то в момент времени t такое же число систем будет находиться в состоянии $\psi_k(x, t)$.

Изменение состояния $\psi_k(x, t)$ во времени определяется уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(x, t)}{\partial t} = H\psi(x, t) \tag{1.125}$$

или, в матричном x-представлении:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k(x, t)}{\partial t} = \int dx' H(x, x') \psi_k(x', t) \tag{1.126}$$

Соответственно, матрица плотности удовлетворяет уравнению:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho(x, x', t)}{\partial t} &= \\ = \int dx'' \sum_k \left[H(x, x'') w_k \psi_k(x'', t) \psi_k^\star(x', t) - w_k \psi_k(x, t) \psi_k^\star(x'', t) H(x'', x') \right] &= \\ = \int dx'' \left[H(x, x'') \rho(x'', x', t) - \rho(x, x'', t) H(x'', x') \right] & \end{aligned} \tag{1.127}$$

где использовали эрмитовость гамильтониана $H^\star(x, x') = H(x', x)$. Таким образом мы получаем уравнение движение для матрицы плотности — квантовое уравнение Лиувилля. В операторном виде записываем его как:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \tag{1.128}$$

где

$$\frac{1}{i\hbar}[H, \rho] = \frac{1}{i\hbar}(H\rho - \rho H) \equiv \{H, \rho\} \tag{1.129}$$

– квантовые скобки Пуассона.

Для систем, находящихся в статистическом равновесии ρ не зависит явно от времени и квантовое уравнение Лиувилля приобретает вид:

$$[H, \rho] = 0 \tag{1.130}$$

так что ρ коммутирует с гамильтонианом и является интегралом движения, аналогично ситуации в классической статистической механике. Коммутативность операторов ρ и H и их эрмитовость означают, что они имеют общую систему собственных функций. Поэтому статоператор равновесной системы можно представить в виде:

$$\rho(x, x') = \sum_k w(E_k) \psi_k(x) \psi_k^\star(x') \tag{1.131}$$

где волновые функции уже есть собственные функции гамильтониана (стационарного уравнения Шредингера):

$$H\psi_k = E_k\psi_k \tag{1.132}$$

В квантовой механике не все собственные функции являются допустимыми, а лишь те, которые удовлетворяют необходимым свойствам симметрии. Например, для системы фермионов допустимы только антисимметричные, а для бозонов – симметричные (связь спина и статистики). Поэтому в (1.131) предполагается суммирование не по всем, а только по допустимым квантовым состояниям системы.

1.9 Микроканоническое распределение в квантовой статистике.

Основные идеи теории статистических ансамблей Гиббса непосредственно могут быть обобщены с классического на квантовый случай. В состоянии равновесия матрица плотности может зависеть лишь от *аддитивных* интегралов движения, по причинам, совершенно аналогичным рассмотренным выше для классического случая (факторизация матрицы плотности для статистически независимых систем и аддитивность ее логарифма). В квантовой механике такими интегралами движения опять же являются: полная энергия системы (оператор Гамильтона H), полный импульс $\mathbf{P}$ и полный момент импульса $\mathbf{M}$ (соответствующие операторы, действующие в пространстве волновых функций). Соответственно, равновесная матрица плотности может быть функцией только от H, $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$:

$$\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{M}) \tag{1.133}$$

Если число частиц N ансамбле не задано, то его нужно учесть как дополнительный аддитивный интеграл движения:

$$[N, H] = 0 \tag{1.134}$$

где N – оператор, принимающий целые положительные значения $0, 1, 2, ...$ Тогда:

$$\rho = \rho(H, \mathbf{P}, \mathbf{M}, N) \tag{1.135}$$

Для неподвижной системы $\mathbf{P} = \mathbf{M} = 0$ и имеем:

$$\rho = \rho(H) \quad \text{или} \quad \rho = \rho(H, N) \tag{1.136}$$

Кроме того статоператор может зависеть, как от параметров, от величин, которые заданы для систем в ансамбле, например от объема V.

Микроканоническое распределение в квантовой статистике можно ввести точно также, как и в классической. Рассмотрим для этого ансамбль замкнутых, энергетически изолированных систем с постоянным объемом V и полным числом частиц N, имеющих одинаковую энергию с точностью до $\Delta E \ll E$. Предположим, что для таких систем все квантовые состояния в энергетическом слое $E, E + \Delta E$ *равновероятны*. Тогда:

$$w(E_k) = \begin{cases} [\Omega(E, N, V)]^{-1} & \text{при} \quad E \le E_k \le E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases} \tag{1.137}$$

что и называется микроканоническим распределением квантовой статистики. Тут все аналогично классическому случаю, только статвес $\Omega(E,N,V)$ не равен фазовому объему, а прямо представляет собой число квантовых состояний в слое $E, E+\Delta E$ для системы с числом частиц N и объемом V. Это сразу следует из условия нормировки $\sum_k w(E_k) = 1$. Микроканоническому распределению соответствует статоператор (матрица плотности):

$$\rho(x,x') = \Omega^{-1}(E,N,V) \sum_{1\le k\le\Omega} \psi_k(x)\psi_k^\star(x') \tag{1.138}$$

что можно записать и в операторном виде:

$$\rho = \Omega^{-1}(E,N,V)\Delta(H-E) \tag{1.139}$$

где $\Delta(x)$ представляет собой функцию, отличную от нуля на интервале $0 \le x \le \Delta E$, где она равна единице, и равную нулю вне этого интервала.

Подчеркнем, что предположение о равновероятности квантовых состояний с одинаковой энергией для замкнутой изолированной системы является простейшим, но отнюдь не самоочевидным предположением. Проблема обоснования этой гипотезы составляет суть квантовомеханической эргодической проблемы.

1.10 Частичные матрицы плотности*.

Аналогично ситуации, рассмотренной выше в классическом случае, знание полной матрицы плотности N-частичной системы, в большинстве практических задач вовсе не требуется. Фактически, наиболее важную информацию о системе можно получить, изучая статистические операторы (небольших) комплексов частиц или частичные матрицы плотности [20]. Рассмотрим опять произвольную систему, состоящую из N одинаковых частиц. Будем обозначать через $x_1, x_2, ...x_N$ переменные этих частиц (это могут быть их координаты, импульсы и.т.п.). Волновые функции всей системы являются функциями этих переменных:

$$\psi_n(x,t) = \psi_n(x_1,...,x_N,t) \tag{1.140}$$

где n обозначает “номер” (набор квантовых чисел) данного состояния системы. Операторы физических величин представляют собой обобщенные матрицы следующего вида:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}(x_1,...,x_N; x_1',...,x_N') \tag{1.141}$$

Рассмотрим статоператор N-частичной системы:

$$\rho(x_1,...,x_N; x_1',...,x_N'; t) = \sum_n w_n \psi_n(x_1,...,x_N,t)\psi_n^\star(x_1',...,x_N',t) \tag{1.142}$$

В случае частиц, подчиняющихся статистике Бозе:

$$P\psi_n(x_1,...,x_N,t) = \psi_n(x_1,...,x_N,t) \tag{1.143}$$

где P – оператор перестановки переменных $x_i \quad (i = 1,2,...,N)$. В случае частиц, подчиняющихся статистике Ферми:

$$P\psi_n(x_1,...,x_N,t) = (-1)^P\psi_n(x_1,...,x_N,t) \tag{1.144}$$

где $(-1)^P = 1$ для четных перестановок и $(-1)^P = -1$ – для нечетных. Поэтому в обоих случаях

$$P\rho = \rho P \quad \text{или} \quad P\rho P^{-1} = \rho. \tag{1.145}$$

При вычислении средних значений динамических переменных обычно приходится иметь дело с операторами, зависящими от переменных одной, двух,..., s-частиц:

$$\mathcal{A}_1 = \sum_{1\le \mathbf{r}\le N} \mathcal{A}(\mathbf{r}) \tag{1.146}$$

$$\mathcal{A}_2 = \sum_{1\le \mathbf{r}_1<\mathbf{r}_2\le N} \mathcal{A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{1.147}$$

$$\ldots\ldots$$

$$\mathcal{A}_s = \sum_{1\le \mathbf{r}_1<\mathbf{r}_2<\ldots<\mathbf{r}_s\le N} \mathcal{A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_s) \tag{1.148}$$

где через $\mathbf{r}_i$ обозначена зависимость от координат i-й частицы. Средние значения таких операторов вычисляются через частичные свертки матрицы плотности ρ (т.е. через шпуры от ρ по части переменных). В самом деле, учитывая свойства симметрии оператора ρ относительно перестановок частиц (1.145), получаем:

$$< \mathcal{A}_1 >= NSp_1\{\mathcal{A}(1)\rho_1(1)\} \tag{1.149}$$

$$< \mathcal{A}_2 >= \frac{N(N-1)}{2!} Sp_{1,2}\{\mathcal{A}(1,2)\rho_2(1,2)\} \tag{1.150}$$

$$\ldots\ldots$$

$$< \mathcal{A}_s >= \frac{N(N-1)...(N-s+1)}{s!} Sp_{1,2,...,s}\{\mathcal{A}(1,2,...,s)\rho_s(1,2,...,s)\} \tag{1.151}$$

где введены обозначения:

$$\rho_1(1) = Sp_{2,...,N}\rho(1,2,...,N) \tag{1.152}$$

$$\rho_2(1,2) = Sp_{3,...,N}\rho(1,2,...,N) \tag{1.153}$$

$$\ldots\ldots$$

$$\rho_s(1,2,...,s) = Sp_{s+1,...,N}\rho(1,2,...,s,s+1,...,N) \tag{1.154}$$

где для краткости использованы обозначения $\rho_2(1,2) \equiv \rho_2(x_1, x_2; x_1', x_2', t)$, $Sp_2\rho_2(1,2) = Sp_{x_2}\rho_2(x_1, x_2; x_1', x_2'; t)$ и т.д. Величины ρ_s называются статистическими операторами комплексов s частиц или s-частичными матрицами плотности.

Для операторов ρ_s, в силу (1.145), имеют место соотношения:

$$P_s\rho_s P_s^{-1} = \rho_s \tag{1.155}$$

где P_s – оператор перестановки s частиц,

$$\rho_s(1,2,...,s) = Sp_{s+1}\rho_{s+1}(1,...,s,s+1) \tag{1.156}$$

что дает выражение s-частичной матрицы плотности через $s+1$-частичную.

Перейдем от операторов ρ_s к операторам F_s:

$$F_s(1,...,s) = N(N-1)...(N-s+1)\rho_s(1,...,s) \tag{1.157}$$

Для них, согласно (1.156), имеют место следующие соотношения:

$$F_s(1,...,s) = \frac{1}{N-s} Sp_{s+1}F_{s+1}(1,...,s,s+1) \tag{1.158}$$

В пределе $N \to \infty$ при фиксированном s можно пренебречь s в знаменателе, так что:

$$F_s(1,...,s) = \frac{1}{N} Sp_{s+1} F_{s+1}(1,...,s,s+1) \qquad (1.159)$$

Величины F_s, по аналогии с классическим случаем, будем называть s-частичными функциями распределения. При перестановках, очевидно, имеем: $P_s F_s P_s^{-1} = F_s$. При этом из (1.151) средние физических величин принимают вид:

$$< \mathcal{A}_s >= \frac{1}{s!} Sp_{1,...,s}\{\mathcal{A}(1,...,s)F_s(1,...,s)\} \qquad (1.160)$$

Запишем оператор $\mathcal{A}_s$ стандартным образом в представлении вторичного квантования:

$$\mathcal{A}_s = \frac{1}{s!} \sum_{\{f,f'\}} A(f_1,...,f_s;f'_s,...,f'_1) a^+_{f_1}...a^+_{f_s} a_{f'_s}...a_{f'_1} \qquad (1.161)$$

где a^+_f, a_f – операторы рождения и уничтожения частиц в некоторых одночастичных состояниях, характеризуемых квантовыми числами f, а $A(f_1,...,f_s;f'_s,...,f'_1)$ – соответствующий матричный элемент оператора динамической переменной A. Тогда, вычисляя средние по ансамблю, получаем их в виде:

$$< \mathcal{A}_s >= \frac{1}{s!} \sum_{\{f,f'\}} A(f_1,...,f_s;f'_s,...,f'_1) < a^+_{f_1}...a^+_{f_s} a_{f'_s}...a_{f'_1} > \qquad (1.162)$$

Сравнение с (1.160) дает тогда следующее общее выражение для s-частичной функции распределения в представлении вторичного квантования:

$$F_s(1,...,s) =< a^+_{f_1}...a^+_{f_s} a_{f'_s}...a_{f'_1} > \qquad (1.163)$$

очень удобное при решении конкретных задач квантовой статистической механики и широко используемое в современной теории систем многих частиц[8]. Фактически, вычисление этих величин в разных физических ситуациях и является основной задачей этой теории. Одним из методов таких вычислений является построение системы зацепляющихся уравнений для таких функций распределения (цепочки Боголюбова), аналогичной классическому случаю, и ее приближенного решения тем или иным способом. Подобный подход используется, в частности, при выводе квантовых кинетических уравнений.

Для ряда задач, а также для обсуждения соответствия с классическим случаем, часто вводят так называемую функцию распределения Вигнера в "смешанном" координатно–импульсном представлении. Для этого рассмотрим одночастичную матрицу плотности $\rho_1(1) = \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, где $\mathbf{x}$ – координаты частицы и определим вигнеровскую функцию распределения как:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\xi e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\xi} \rho\left(\mathbf{x} + \frac{\xi}{2}, \mathbf{x} - \frac{\xi}{2}\right) \qquad (1.164)$$

т.е. проведя преобразование Фурье по разности координат $\xi = \mathbf{x} - \mathbf{x}'$. Интегралы от этой функции по $\mathbf{x}$ и $\mathbf{p}$ имеют вид диагональных элементов матрицы плотности в $\mathbf{x}$ и $\mathbf{p}$ – представлении:

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad \rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}) = \int d\mathbf{x} f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \qquad (1.165)$$

[8]Подчеркнем, что угловые скобки обозначают здесь усреднение (вычисление шпура) с полной N-частичной матрицей плотности!

что легко получается из определения после соответствующих замен переменных. Разумеется, функцию распределения $f(\mathbf{x},\mathbf{p})$ нельзя рассматривать как функцию распределения по координатам и импульсам (соотношения неопределенности!). Но ее интегралы дают по отдельности функции распределения по координатам и импульсам. Сама же вигнеровская функция распределения может быть даже отрицательной и не имеет смысла обычной (классической) функции распределения.

1.11 Энтропия.

1.11.1 Гиббсовская энтропия. Энтропия и вероятность.

Вернемся к случаю классической статистической механики и рассмотрим логарифм функции распределения с обратным знаком:

$$\eta = -\ln\rho(p,q,t) \tag{1.166}$$

Эта величина играет особую роль, выше мы уже видели, что она аддитивна для факторизующихся функций распределения независимых подсистем, что аналогично свойству аддитивности энтропии в термодинамике. Среднее значение этой величины называется гиббсовской энтропией:

$$S = <\eta> = -\int\frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\rho(p,q,t)\ln\rho(p,q,t) \tag{1.167}$$

Вычислим эту энтропию для микроканонического распределения (1.58) равновесной замкнутой системы. Подставляя в (1.167) функцию распределения в виде (1.58):

$$\rho(p,q) = \begin{cases} [\Omega(E,N,V)]^{-1} & \text{при} \quad E \le H(p,q) \le E+\Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases} \tag{1.168}$$

где

$$\Omega(E,N,V) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}\int\limits_{E\le H(p,q)\le E+\Delta E} dpdq \tag{1.169}$$

получаем:

$$S(E,N,V) = -\int\limits_{E\le H(p,q)\le E+\Delta E}\frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\frac{1}{\Omega(E,N,V)}\ln[\Omega(E,N,V)]^{-1} = \\ = \ln\Omega(E,N,V) \tag{1.170}$$

Таким образом, для равновесного микроканонического ансамбля энтропия равна логарифму статистического веса, т.е. логарифму числа квантовых состояний в энергетическом слое шириной ΔE, соответствующих данному макросостоянию нашей системы[9].

[9] Статистический вес $\Omega(E,N,V) = \exp S(E,N,V)$ по самому определению есть число уровней энергии, приходящихся на интервале энергии ΔE, характеризующий ширину распределения вероятностей по энергии. Разделив ΔE на $\Omega(E,N,V)$ очевидно получим среднее расстояние между отдельными уровнями на данном участке спектра системы вблизи E. Обозначая это расстояние $D(E)$ имеем: $D(E) = \Delta E\exp(-S(E))$. Таким образом, величина энтропии $S(E)$ определяет густоту уровней энергетического спектра макроскопической системы. Ввиду аддитивности энтропии можно утверждать, что среднее расстояние между уровнями такой системы экспоненциально убывает с увеличением числа частиц , так что спектр макроскопического тела, фактически, является непрерывным [1, 2].

В квантовой статистике можно аналогичным образом ввести оператор энтропии, как логарифм матрицы плотности:

$$\eta = -\ln\rho \tag{1.171}$$

Выше мы видели, что статистический оператор ρ эрмитов и положительно определен. Следовательно, его логарифм эрмитов, а оператор энтропии положительно определен. В самом деле, если $w_1, w_2, ...$ – собственные значения оператора ρ, то собственные значения оператора η равны соответственно $-\ln w_1, -\ln w_2, ...$, так как собственные значения функции от оператора равны этой же функции от собственных значений. Из $0 \leq w_k \leq 1$ при этом следует, что $-\ln w_k \geq 0$.

Оператор энтропии обладает свойством аддитивности – если оператор ρ есть прямое произведение операторов ρ_1 и ρ_2:

$$\rho = \rho_1 \times \rho_2 \tag{1.172}$$

то

$$\eta = -\ln\rho_1 - \ln\rho_2 = \eta_1 + \eta_2 \tag{1.173}$$

Теперь мы снова можем ввести гиббсовскую энтропию как средний логарифм матрицы плотности со знаком минус:

$$S =< \eta >= - < \ln\rho >= -Sp\rho\ln\rho \tag{1.174}$$

Энтропия – положительно определенная величина, в диагональном представлении она имеет вид:

$$S = -\sum_k w_k \ln w_k \geq 0 \tag{1.175}$$

Лишь в частном случае, когда статоператор описывает чистое состояние имеем: $S = 0$. Если ρ описывает статистически независимые ансамбли (1.172), то очевидно $S = S_1 + S_2$, где $S_1 = -Sp\rho_1\ln\rho_1$ и $S_2 = -Sp\rho_2\ln\rho_2$, так что гиббсовская энтропия обладает свойством аддитивности, аналогично энтропии в термодинамике.

Обсудим статистический смысл энтропии. Пусть макроскопическое состояние системы, кроме значений E, N, V характеризуется какими-либо параметрами x или $(x_1, x_2, ..., x_n)$. Пусть статистический вес состояния с *фиксированными* значениями этих параметров равен $\Omega(E, N, V, x)$. Тогда вероятность реализации состояния (E, N, V, x), согласно принципу равной вероятности состояний в микроканоническом распределении равна:

$$w(x) = \frac{\Omega(E, N, V, x)}{\sum_x \Omega(E, N, V, x)} = C\exp(S(E, N, V, x)) \tag{1.176}$$

где

$$S(E, N, V, x) = \ln\Omega(E, N, V, x) \tag{1.177}$$

– энтропия состояния (E, N, V, x).

В большинстве случаев наиболее вероятное значение x^* и среднее значение $< x >$ величины x совпадают друг с другом, так как вероятность $w(x)$ имеет острый максимум при $x = x^*$, если система достаточно велика. Наиболее вероятное значение x^* определяется из условия максимума $w(x)$:

$$S(E, N, V, x) = Max \quad \text{при} \quad x = x^* \tag{1.178}$$

или

$$\frac{\partial S(E,N,V,x_1^*,...,x_n^*)}{\partial x_j^*} = 0 \quad j = 1,2,...,n \tag{1.179}$$

Нетрудно сообразить, что величина

$$w(\Delta x) = C' \exp\{S(E,N,V,x^* + \Delta x) - S(E,N,V,x^*)\} \tag{1.180}$$

определяет вероятность отклонений (флуктуаций) Δx параметров x от их наиболее вероятных (средних, равновесных!) значений[10]. Это свойство энтропии лежит в основе ее статистических приложений (принцип Больцмана), в частности на нем строится вся теория флуктуаций (Эйнштейн).

1.11.2 Закон возрастания энтропии.

Из термодинамики известно, что энтропия изолированной системы возрастает, или, в случае термодинамического равновесия, постоянна. Для равновесного случая гиббсовское определение энтропии не вызывает сомнений, ниже мы еще убедимся, что оно вполне эквивалентно термодинамической энтропии. Иначе обстоит дело если функция распределения $\rho(p,q,t)$ зависит от времени. Нетрудно убедиться, что для изолированной системы гиббсовская энтропия вообще не зависит от времени, а потому и не может возрастать. В самом деле, пусть при $t = 0$ функция распределения равна $\rho(p^0, q^0, 0)$, а в момент t она равна $\rho(p,q,t)$, где (p,q) лежит на фазовой траектории, проходящей через (p^0, q^0) и определяемой уравнениями Гамильтона. Согласно теореме Лиувилля имеем (1.45):

$$\rho(p^0, q^0, 0) = \rho(p,q,t), \tag{1.181}$$

тогда гиббсовская энтропия в момент t равна:

$$\begin{aligned} S &= -\int \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \rho(p,q,t) \ln \rho(p,q,t) = \\ &= -\int \frac{dp^0 dq^0}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \rho(p^0,q^0,0) \ln \rho(p^0,q^0,0) \end{aligned} \tag{1.182}$$

так как согласно теореме Лиувилля о сохранении фазового объема имеем и $dpdq = dp^0 dq^0$. Поэтому гиббсовская энтропия не может служить в качестве общего определения энтропии произвольного неравновесного состояния. В этом парадоксе заключена принципиальная трудность обоснования необратимого термодинамического поведения на основе обратимых во времени уравнений механики, вызывавшая большие дискуссии в период становления статистической механики (Больцман, Цермело, Пуанкаре, Гиббс).

Тем не менее, на основе ряда ранних идей Гиббса можно предложить некоторое обобщение, демонстрирующее закон возрастания энтропии. Впервые оно было рассмотрено в излагаемой ниже форме Эренфестом и Афанасьевой-Эренфест. Они предложили "огрубить" гиббсовское определение энтропии, введя вместо истинной ("мелкоструктурной") функции распределения $\rho(p,q,t)$ "огрубленную" ("крупноструктурную") плотность вероятности:

$$\tilde{\rho}(p,q,t) \equiv \rho_i = \frac{1}{\omega_i} \int_{\omega_i} dpdq \rho(p,q,t) \tag{1.183}$$

[10] В самом деле: $w(x^* + \Delta x) = C \exp\{S(x^* + \Delta x)\} = C' exp\{S(x^* + \Delta x) - S(x^*)\}$, где $C' = C \exp\{S(x^*)\}$ – новая константа нормировки.

где интегрирование ведется по фиксированным малым ячейкам фазового пространства ω_i. Такая операция усреднения (огрубления) функции распределения означает, что мы вводим некоторую естественную конечную точность, с которой мы можем реально исследовать движение системы в фазовом пространстве. Например, с учетом квантовых эффектов, как уже отмечалось выше, существует нижняя граница для объема ячейки ω_i, которая не может быть меньше $(2\pi\hbar)^{3N}$ в соответствии с требованиями принципа неопределенности[11]. Огрубленная функция распределения (1.183) очевидным образом постоянна внутри соответствующей ячейки ω_i, окружающей данную точку (p,q). Соответственно, любой интеграл с функцией распределения по всему фазовому пространству может быть записан в виде:

$$\int dpdq\rho(p,q)... = \sum_i \rho_i\omega_i... = \sum_i \int_{\omega_i} dpdq\rho(p,q)... = \int dpdq\tilde{\rho}(p,q)... \qquad (1.184)$$

Гиббсовская энтропия, построенная на основе огрубленной функции распределения, уже, вообще говоря, не постоянна во времени и может возрастать. Чтобы убедиться в этом, сравним значения гиббсовской энтропии, вычисленной для крупноструктурной функции распределения в моменты времени t и $t=0$, полагая, что в начальный момент истинная плотность распределения совпадает с огрубленной:

$$\rho(p^0,q^0,0) = \tilde{\rho}(p^0,q^0,0) \qquad (1.185)$$

Имеем:

$$\begin{aligned} S_t - S_0 = \\ = -\int d\Gamma\tilde{\rho}(p,q,t)\ln\tilde{\rho}(p,q,t) + \int d\Gamma_0\rho(p^0,q^0,0)\ln\rho(p^0,q^0,0) = \\ = -\int d\Gamma\left\{\rho(p,q,t)\ln\tilde{\rho}(p,q,t) - \rho(p,q,t)\ln\rho(p,q,t)\right\} \end{aligned} \qquad (1.186)$$

где использовали теорему Лиувилля в виде $d\Gamma_0 = d\Gamma$ и (1.181), а также сняли тильду у функции распределения, не стоящей под знаком ln, что согласно (1.184) всегда можно сделать под знаком интеграла[12].

Для любых двух нормированных функций распределения ρ и ρ', определенных в одном фазовом пространстве, имеет место следующее неравенство Гиббса[13]:

$$\int d\Gamma\rho\ln\left(\frac{\rho}{\rho'}\right) \geq 0 \qquad (1.187)$$

[11] В целом ситуация в квантовой статистической механике в отношении рассмотрения временной эволюции энтропии совершенно аналогична и мы ограничимся ниже анализом классического случая, отсылая заинтересованных к соответствующей схеме рассмотрения квантовой энтропии в книге Зубарева [4].

[12] Действительно: $\int dpdq\tilde{\rho}(p,q)\ln\tilde{\rho}(p,q) = \sum_i \rho_i\omega_i\ln\rho_i = \sum_i\left[\int_{\omega_i} dpdq\rho(p,q)\ln\rho_i\right] = \int dpdq\rho(p,q)\ln\tilde{\rho}(p,q)$, что и использовано в (1.186).

[13] Данное неравенство есть следствие неравенства $\ln\left(\frac{\rho}{\rho'}\right) \geq 1 - \frac{\rho'}{\rho}$ $(\rho > 0, \rho' > 0)$, где знак равенства имеет место лишь при $\rho = \rho'$. Это ясно из справедливого для $x > 0$ неравенства $\ln x \geq 1 - \frac{1}{x}$ (равенство при $x = 1$), где полагаем $x = \frac{\rho}{\rho'}$. После умножения на ρ и интегрирования по фазовому пространству, получаем: $\int\rho\ln\left(\frac{\rho}{\rho'}\right)d\Gamma \geq \int\rho\left(1 - \frac{\rho'}{\rho}\right)d\Gamma = 0$, где учли условие нормировки, что и доказывает (1.187.)

причем знак равенства имеет место лишь при $\rho = \rho'$. Тогда из (1.186) (полагая $\tilde{\rho} = \rho'$) сразу получаем:

$$S_t \geq S_0 \tag{1.188}$$

Пусть $\rho(p^0, q^0, 0)$ не соответствует статистически равновесному ансамблю, тогда в момент времени t:

$$\rho(p, q, t) \neq \tilde{\rho}(p, q, t) \tag{1.189}$$

так как хотя $\rho(p, q, t)$ и не изменяется вдоль фазовой траектории, но в данную ячейку ω вблизи произвольной точки (p, q) будут приходить и уходить фазовые точки из других ячеек и эти процессы, вообще говоря, не компенсируются. Таким образом происходит процесс "перемешивания" фазовых точек по фазовым ячейкам. С учетом (1.189) из (1.188) следует:

$$S_t > S_o \tag{1.190}$$

т.е. энтропия, определенная с помощью крупноструктурной функции распределения, возрастает со временем. Это заключение верно, если движение фазовых точек имеет перемешивающий характер в указанном выше смысле. Перемешивающий характер движения оказывается тесно связанным с локальной неустойчивостью фазовых траекторий, возникающей (как правило!) для нетривиальных физических систем, даже с малым числом частиц [14]. Эта неустойчивость проявляется в экспоненциально быстром "разбегании" даже изначально близких точек соседних фазовых траекторий. Более подробно эти и ряд смежных вопросов рассмотрены в Приложении A.

Введение крупноструктурной функции распределения нельзя, однако, рассматривать в качестве вполне удовлетворительного решения проблемы. Дело в том, что чем меньше масштаб огрубления, тем возрастание энтропии S_t меньше, в пределе $\omega \to 0$ оно также стремится к нулю. Возрастание же физической энтропии не может зависеть от масштаба огрубления, например, если бы мы приняли $\omega \sim \hbar^{3N}$, исходя из требований квантовой механики, то рост энтропии определялся бы величиной постоянной Планка $\hbar$, а это очевидно не так. Тут можно высказать разные точки зрения, например долгое время считалось [4], что применяя операцию крупноструктурного усреднения, мы должны совершать два предельных перехода: обычный термодинамический предел статистической механики $N \to \infty$, $V \to \infty$ при $N/V = const$, а уже *после этого* предел $\omega \to 0$. Современная точка зрения [14] состоит в том, что термодинамический предел тут несуществен. Свойство перемешивания (положительность энтропии Колмогорова - Синая, см. Приложение A) достаточна для для обеспечения "правильного" статистического поведения уже для систем с числом степеней свободы $N > 2$. Изолированная система, независимо от начальных условий, достигает равновесного состояния, в котором ее можно равновероятно обнаружить в любом из ее возможных состояний (эргодическое поведение).

Другая точка зрения [1, 2] на определение энтропии неравновесного состояния основывается на несомненно верном определении равновесной энтропии (1.170). Предположим, что система находится в некотором состоянии неполного равновесия и будем рассматривать ее в течение промежутков времени Δt. Разделим систему мысленно на части, настолько малые, что их собственные времена релаксации малы по сравнению с Δt (времена релаксации обычно уменьшаются с уменьшением размеров системы). Такие подсистемы можно считать находящимися в течение времени Δt в некоторых своих частных равновесиях, описываемых соответствующими микроканоническими функциями распределения. К ним можно применить данное выше определение статистического веса и вычислить их энтропии. Статистический вес системы в целом определяется как произведение $\Omega = \prod_i \Omega_i$ статвесов отдельных подсистем, а энтропия $S = \sum_i S_i$. При таком рассмотрении энтропия есть величина, характеризующая средние свойства тела за некоторый отличный от нуля промежуток времени Δt. Ясно, что в этом подходе для слишком малых промежутков времени Δt понятие энтропии вообще теряет смысл, в частности нельзя говорить о ее *мгновенном значении*.

Закон возрастания энтропии в таком подходе можно проанализировать следующим образом. Рассмотрим замкнутую макроскопическую систему в момент времени t. Если мы разобьем эту систему на относительно малые части, то каждая из них будет иметь свою функцию распределения ρ_i. Энтропия S всей системы в этот момент времени равна:

$$S = -\sum_i < \ln \rho_i > = - < \ln \prod_i \rho_i > \tag{1.191}$$

Поскольку мы считаем наши подсистемы квазинезависимыми, можно ввести функцию распределения для всей системы в виде:

$$\rho = \prod_i \rho_i \tag{1.192}$$

Для того, чтобы получить функцию распределения в более поздний момент времени t', надо применить к ρ уравнения механики для движения замкнутой системы, тогда ρ перейдет в момент времени t' в некоторую функцию ρ'. Для того, чтобы получить функцию распределения в момент t' для одной только i-й части, надо проинтегрировать ρ' по всем фазовым объемам всех подсистем, кроме i-го. Если эту функцию распределения обозначить ρ'_i, то для нее в момент t' получим:

$$\rho'_i = \int_1 \int_2 ... \int_{i-1} \int_{i+1} ... d\Gamma_1 d\Gamma_2 ... d\Gamma_{i-1} d\Gamma_{i+1} ... \rho' \tag{1.193}$$

Заметим, что ρ', вообще говоря, уже не равно произведению всех ρ'_i. Энтропия в момент времени t' есть, согласно принятому определению:

$$S' = -\sum_i < \ln \rho'_i > \tag{1.194}$$

где усреднение $< ... >$ понимается уже с функцией распределения ρ'. Воспользуемся теперь неравенством $\ln x \le x - 1$, справедливым для $x > 0$. Подставим сюда $x = \frac{\prod_i \rho'_i}{\rho'}$ и получим:

$$-\ln \rho' + \sum_i \ln \rho'_i \le \frac{\prod_i \rho'_i}{\rho'} - 1 \tag{1.195}$$

Если усреднить обе стороны этого неравенства с помощью функции распределения ρ', то правая часть даст нуль, так как $\int d\Gamma_1 d\Gamma_2 ... \prod_i \rho'_i = \prod_i \int d\Gamma_i \rho_i = 1$ в силу условий нормировки. Левая же часть сводится к $< -\ln \rho' > + \sum_i < \ln \rho'_i >$, так что получаем:

$$- < \ln \rho' > - S' \le 0 \tag{1.196}$$

В силу теоремы Лиувилля функция распределения ρ не меняется при движении по законам механики, поэтому величина $- < \ln \rho' >$ остается равной $- < \ln \rho >$, которая есть начальная энтропия S. Таким образом получаем:

$$S' \ge S, \tag{1.197}$$

что доказывает закон возрастания энтропии: *если состояние замкнутой системы в некоторый момент времени задано макроскопическим образом, то наиболее вероятным следствием в некоторый другой момент времени будет возрастание энтропии.*

Уравнения механики характеризуются симметрией по отношению к замене t на $-t$. Поэтому, если законы механики допускают некоторый процесс, сопровождающийся, например, возрастанием энтропии, то они должны допускать и прямо противоположный процесс, когда система проходит через те же самые конфигурации в обратном порядке и ее энтропия убывает. Казалось бы, это противоречит закону возрастания энтропии. На самом же деле только что приведенная его формулировка нисколько не противоречит симметрии по отношению к обращению времени, так как в ней говорится только о наиболее вероятном следствии макроскопически определенного состояния. Это становится еще яснее, если обратить внимание, что при проведенном выше доказательстве мы вовсе не пользовались тем, что $t' > t$. Аналогичные рассуждения показывают, что $S' \geq S$ и при $t \leq t'$. Иными словами, принцип возрастания энтропии означает только то, что если дано некоторое макроскопически описанное состояние, то из всех микроскопических состояний, удовлетворяющих данному макроскопическому состоянию, подавляющее большинство дает в следующие моменты времени возрастание энтропии (или ту же самую энтропию).

Лучше понять ситуацию можно с помощью замечательной эвристической модели, предложенной, в свое время, П. и Т.Эренфестами. Пусть имеется $2R$ шаров, пронумерованных от 1 до $2R$, разложенных по двум ящикам A и B. Пусть в дискретный момент времени s датчик случайных чисел выдает некоторое целое число из интервала между 1 и $2R$. Тогда шар с соответствующим номером перекладывается из ящика, где он лежит, в другой. Затем эта процедура много раз повторяется. В наше время, такой процесс проще всего реализовать с помощью компьютера. Интуитивно совершенно ясно, что будет происходить. Пусть, для простоты, в начальный момент времени все шары находятся в ящике A. Тогда на первом шаге мы обязательно перенесем шар из A в B. На втором шаге мы можем вернуться к начальному состоянию, но вероятность этого равна $(2R)^{-1}$. Но если число $2R$ достаточно велико, то с подавляющей вероятностью $1-(2R)^{-1}$, в ящик B попадет и следующий шар. И вообще, пока n_A (число шаров в ящике A) будет много больше n_B (числа шаров в ящике B), мы “практически всегда” будем наблюдать переходы только из A в B. В самом деле, рассмотрим этот процесс немного подробнее. Пусть в момент времени s в ящике A находится $n_A(s)$ шаров, а в ящике B соответственно их тогда $2R - n_A$. Вероятность появления в следующий момент $s+1$ шара с номером, лежащим в ящике A есть $\frac{n_A}{2R}$, а вероятность появления шара из ящика B, очевидно, есть $\frac{2R-n_A}{2R}$. Но покуда $n_A > 2R - n_A$, то “относительная вероятность” $\frac{n_A}{2R-n_A}$ появления шара из A, по отношению к появлению шара из B, очевидно больше 1. Поэтому более вероятен переход $A \to B$ и разность между числами шаров в обоих ящиках уменьшается. Эта тенденция существует пока не наступит равенство $n_A - (2R - n_A) = 0$, и она все слабее по мере того, как эта разность стремится к нулю. Таким образом, по мере уравнивания числа шаров в обоих ящиках, вероятности появления шаров из A или B все более приближаются друг к другу и результат становится все менее ясным. В результате вынимания очередного шара может произойти дальнейшее выравнивание числа шаров в обоих ящиках, но может произойти и противоположное. На Рис.1.2 показан результат конкретной реализации такого эксперимента с 40 шарами. Видно, что сначала процесс кажется необратимым, но вблизи “положения

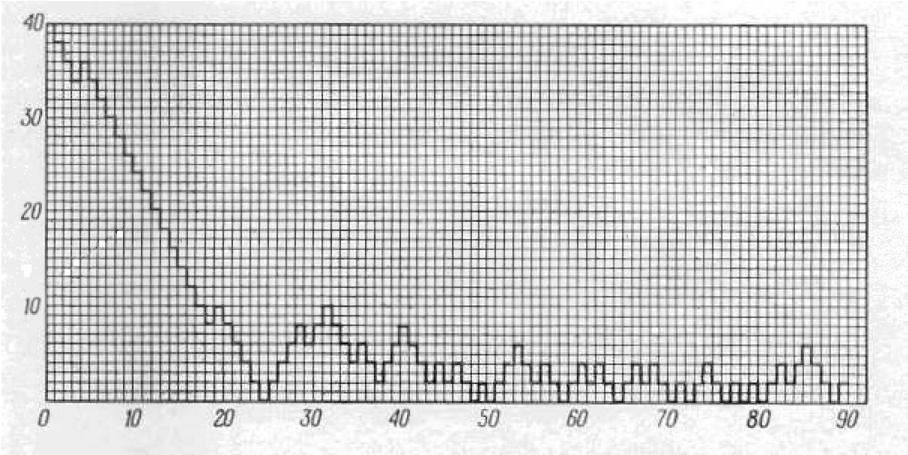

Рис. 1.2: Типичная реализация "H-кривой" Эренфестов. По оси ординат отложено значение $|n_A(s) - n_B(s)| = 2|n_A(s) - R|$.

равновесия" возникают колебания (флуктуации!) разности числа шаров, указывающие на то, что в действительности мы имеем дело с обратимым процессом [14]. Мы не можем сказать, что эта разность убывает всегда, но мы можем быть уверены, что при больших числах шаров $2R$, она убывает "почти всегда", пока мы далеки от "равновесия". Поведение энтропии неравновесной многочастичной системы именно такое (с обратным знаком)!

Модель Эренфестов позволяет легко ответить на все возражения против обоснования термодинамической необратимости на основе статистических соображений. В частности, в соответствии с принципом микроскопической обратимости, вполне возможен процесс, когда после "обращения времени" движение шаров пойдет в точности *обратно* вдоль той же "H-кривой". Но конечно же, при больших R этот процесс совершенно невероятен. Вероятность того, что "когда – нибудь" все шары снова окажутся в одном ящике вовсе не равна нулю, но очень мала (невероятно мала при значениях $R \sim 10^{22}$!). Именно такой смысл имеет термодинамическая необратимость и закон возрастания энтропии.

Итак, общепринятая точка зрения состоит в том, что ряд последовательно проходимых изолированной системой состояний соответствует все *более вероятному* распределению. Это возрастание вероятности чрезвычайно велико, в силу фактора $\exp(S)$, где в экспоненте стоит аддитивная величина. Поэтому процессы, протекающие в неравновесной замкнутой системе, идут таким образом, что система непрерывно переходит из состояний с меньшей в состояние с большей энтропией, пока, наконец, энтропия не достигает наибольшего возможного значения, соответствующего полному статистическому равновесию. Говоря о "наиболее вероятном" поведении, следует иметь в виду, что в действительности вероятность перехода в состояние с большей энтропией настолько подавляюще велика по сравнению с вероятностью сколько нибудь заметного ее уменьшения, что последнее вообще фактически никогда не может наблюдаться в природе (кроме малых флуктуаций). Это формулировка

[14] На нашем рисунке эти флуктуации всегда положительны, поскольку по оси ординат отложен модуль разности числа шаров в ящиках A и B.

закона возрастания энтропии в чисто вероятностном смысле (Больцман). “Вряд-ли сформулированный таким образом закон возрастания энтропии вообще мог бы быть выведен на основе классической механики”[1, 2][15]. В рамках современной статистической механики неравновесных систем [4, 18] и физической кинетики [15, 16, 17] удается явно продемонстрировать возрастание энтропии на целом ряде конкретных статистических моделей.

[15]Ландау принадлежит интересное замечание о том, что в квантовой механике положение несколько меняется. Хотя уравнение Шредингера само по себе инвариантно по отношению к изменению знака времени (при одновременной замене ψ на $\psi^{\star}$), квантовая механика содержит в себе некую неэквивалентность обоих направлений времени. Эта неэквивалентность проявляется в связи с важнейшим для квантовой механики процессом взаимодействия квантового объекта с классической системой. А именно, если с данным квантовым объектом последовательно происходят два процесса A и B, то утверждение, что вероятность того или иного результата процесса B определяется результатом процесса A, может быть справедливо лишь в том случае, если процесс A имел место раньше процесса B. Таким образом, в квантовой механике имеется физическая неэквивалентность обоих направлений времени, и закон возрастания энтропии мог бы быть ее макроскопическим выражением. Однако, в таком случае должно было бы существовать содержащее $\hbar$ неравенство, обеспечивающее справедливость этого закона. До сих пор никому еще не удалось проследить такую связь и показать, что она действительно имеет место. Сюда же можно отнести и возможность объяснения термодинамической необратимости на основе экспериментально установленного в современной физике элементарных частиц чрезвычайно слабого нарушения так называемой CP-симметрии, неизбежно приводящего к очень слабому нарушению T-инвариантности в процессах взаимодействия элементарных частиц.

Глава 2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

2.1 Каноническое распределение Гиббса.

Перейдем к рассмотрению важнейшей, с практической точки зрения, задачи о нахождении функции распределения произвольного макроскопического тела, являющегося малой частью какой-либо большой замкнутой системы. Выделим из замкнутой системы интересующее нас тело и будем рассматривать систему как составленную из двух частей: из данного тела (подсистемы) и всей остальной ее части (окружающей интересующее нас тело), которую будем называть *термостатом* или средой (См. Рис. 2-1). Подразумевается, что термостат представляет собой систему с большим числом степеней свободы, способную обмениваться энергией с рассматриваемой подсистемой, причем считаем, что он настолько велик, что его состояние при таком взаимодействии не меняется[1].

Проведем рассмотрение сначала на основе квантовой статистики. Совокупность данной системы и термостата будем рассматривать как единую, энергетически изолированную замкнутую систему с гамильтонианом

$$H = H_1 + H_2 \tag{2.1}$$

где H_1 – гамильтониан изучаемой системы, H_2 – гамильтониан термостата, который предполагается значительно большим, чем интересующая нас система. Взаимодействие между системой и термостатом предполагаем очень малым, но, строго говоря, не равным нулю, поскольку оно должно обеспечить постоянство энергии полной системы (в гамильтониане (2.1) оно вообще не фигурирует) [2]. В таком случае, волновая функция, соответствующая гамильтониану (2.1), распадается на произведение волновых функций термостата (система 2) и изучаемого тела (система 1):

$$\psi_{ik}(x, y) = \psi_k(x)\psi_i(y) \tag{2.2}$$

где $\psi_k(x)$ – собственные функции H_1, $\psi_i(y)$ – собственные функции H_2, а x и y – совокупность координат системы и термостата соответственно.

[1] Последующее изложение, в основном, следует [4]. Ряд вопросов изложен по [1, 2].

[2] Например, тепловой контакт тела с термостатом осуществляется через стенки сосуда и является малым поверхностным эффектом.

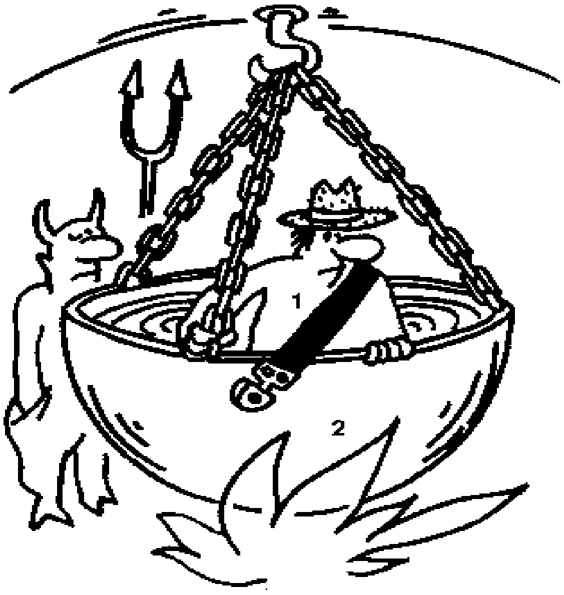

Рис. 2.1: Система (1) в термостате (среде) (2).

Уровни энергии полной системы (с учетом фактического пренебрежения эффектами поверхностного взаимодействия) равны сумме уровней систем (1) и (2):

$$E_{ik} = E_i + E_k \tag{2.3}$$

где E_k – уровни системы (1), E_i – уровни энергии термостата (2).

Статистический оператор (матрица плотности) полной (замкнутой!) системы имеет вид:

$$\rho(xy; x'y') = \sum_{ik} w_{ik}\psi_{ik}(x,y)\psi^{\star}_{ik}(x',y') \tag{2.4}$$

где w_{ik} определяется, в соответствии с нашим основным постулатом, микроканоническим распределением (1.58):

$$w(E_{ik}) = \begin{cases} [\Omega(E)]^{-1} & \text{при} \quad E \le E_{ik} \le E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя} \end{cases} \tag{2.5}$$

Матрицу плотности изучаемой системы (1) получим, вычислив шпур от полного статоператора по координатам термостата (системы (2))[3]:

$$\rho(x,x') = Sp_2\rho(xy;x'y') = \sum_{ik} w_{ik}\int dy\psi_{ik}(x,y)\psi^{\star}_{ik}(x',y) \tag{2.6}$$

откуда, с помощью (2.2) и используя ортонормированность волновых функций, немедленно получаем:

$$\rho(x,x') = \sum_{k} w_k\psi_k(x)\psi^{\star}_k(x') \tag{2.7}$$

[3]Это вполне аналогично тому, как выше мы получали, например, одночастичную матрицу плотности из двухчастичной.

где

$$w_k = \sum_i w_{ik} \tag{2.8}$$

Отсюда ясно, что для того чтобы найти распределение вероятностей реализации состояний в системе (1), нужно просуммировать распределение вероятностей в полной системе по всем состояниям термостата (далее обозначаем для краткости $E_{ik} = E$):

$$w(E_k) = \sum_i w(E_i + E_k)|_{E_i+E_k=E} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_i 1|_{E_i=E-E_k}. \tag{2.9}$$

Ясно, что (2.9) сводится к:

$$w(E_k) = \frac{\Omega_2(E - E_k)}{\Omega(E)} \tag{2.10}$$

где $\Omega_2(E - E_k)$ – число квантовомеханических состояний термостата, соответствующих энергии $E - E_k$, а $\Omega(E)$ – число состояний полной системы, соответствующих энергии E.

Вводя энтропию термостата $S_2(E)$ и энтропию всей системы $S(E)$ с помощью (1.170) перепишем (2.10) в виде:

$$w(E_k) = \exp\{S_2(E - E_k) - S(E)\} \tag{2.11}$$

Учитывая, что наша система (1) мала по сравнению с термостатом, так что и $E_k \ll E$, проведем разложение:

$$S_2(E - E_k) \approx S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E} E_k \tag{2.12}$$

Подставляя (2.12) в (2.11) получаем:

$$w(E_k) = A \exp\left(-\frac{E_k}{T}\right) \tag{2.13}$$

где ввели *температуру* T (термостата!) как:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_2(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \tag{2.14}$$

Такое определение (обратной) температуры совпадает с термодинамическим, если отождествить нашу статистическую энтропию с термодинамической. В (2.13) $A = \exp\{S_2(E) - S(E)\} = const$, не зависящая от E_k, т.е. от состояния интересующей нас системы (1), которую, фактически будем определять из условия нормировки. Выражение (2.13) – одна из важнейших формул статистической механики, она определяет статистическое распределение для произвольного макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы (а это, по сути дела, есть наиболее общий случай, с которым приходится иметь дело при решении реальных задач – окружающая среда всегда есть!). Выражение (2.13) называется *каноническим* распределением Гиббса.

Нормировочная постоянная A определяется условием $\sum_k w_k = 1$, откуда и из (2.13) сразу получаем:

$$\frac{1}{A} \equiv Z = \sum_k e^{-\frac{E_k}{T}}. \tag{2.15}$$

Введенную здесь величину Z называют *статистической суммой*. С помощью такого обозначения каноническое распределение (2.13) переписывается в следующем стандартном виде[4]:

$$w(E_k) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_k}{T}\right) \tag{2.16}$$

Среднее значение любой физической величины, описываемой оператором f, можно теперь сосчитать с помощью распределения Гиббса как:

$$< f >= \sum_k w_k f_{kk} = \frac{\sum_k f_{kk} e^{-\frac{E_k}{T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k}{T}}} \tag{2.17}$$

где f_{kk} – диагональный матричный элемент f по волновым функциям, соответствующим точным уровням энергии системы E_k.

В классической статистике можно действовать совершенно аналогичным образом. Выделим из замкнутой классической системы малую часть (подсистему), тогда элемент объема $d\Gamma_0$ фазового пространства всей (полной) системы можно записать в виде $d\Gamma_0 = d\Gamma' d\Gamma$, где $d\Gamma$ относится к нашей подсистеме, а $d\Gamma'$ к термостату (окружающей среде). Нас интересует функция распределения для подсистемы, а где находится в фазовом пространстве термостат нас не интересует, поэтому по переменным термостата нужно проинтегрировать. Тогда по принципу равновероятности состояний в микроканоническом ансамбле (описывающем полную замкнутую систему – подсистема + термостат) просто получаем:

$$dw \sim \Omega' d\Gamma \tag{2.18}$$

где Ω' – фазовый объем (статвес) термостата. Перепишем теперь этот статвес через энтропию:

$$\Omega' \sim \exp\{S'(E_0 - E(p,q))\} \tag{2.19}$$

где E_0 – энергия всей замкнутой системы, а $E(p,q)$ – энергия подсистемы. Последняя запись просто учитывает, что энергия термостата $E' = E_0 - E(p,q)$, так как $E_0 = E' + E(p,q)$, если взаимодействием подсистемы и термостата можно практически пренебречь. Теперь все просто:

$$dw = \rho(p,q) d\Gamma \sim \exp\{S'(E_0 - E(p,q))\} d\Gamma \tag{2.20}$$

так что

$$\rho(p,q) \sim \exp\{S'(E_0 - E(p,q))\} \tag{2.21}$$

Как и выше проведем разложение:

$$S'(E_0 - E(p,q)) \approx S'(E_0) - E(p,q)\frac{dS'(E_0)}{dE_0} = S'(E_0) - \frac{E(p,q)}{T} \tag{2.22}$$

где опять ввели температуру термостата T. В итоге получаем каноническое распределение:

$$\rho(p,q) = Ae^{-\frac{E(p,q)}{T}} \tag{2.23}$$

[4]Если измерять температуру в градусах, а не в энергетических единицах, как это делаем мы во всем курсе, то везде надо сделать замену $T \to k_B T$, где $k_B = 1.38\,10^{-16}$эрг град – постоянная Больцмана. В частности тогда k_B добавится и в определение энтропии: $S = k_B \ln \Omega$.

где $E(p, q)$ – энергия изучаемого тела (подсистемы в термостате), как функция его координат и импульсов. Нормировочная постоянная A определяется условием:

$$\int d\Gamma \rho(p,q) = A \int d\Gamma e^{-\frac{E(p,q)}{T}} = 1$$

$$Z = A^{-1} = \int d\Gamma e^{-\frac{E(p,q)}{T}} \tag{2.24}$$

где Z можно называть статистическим интегралом.

Вернемся к квантовому случаю. Каноническому распределению Гиббса соответствует статистический оператор (матрица плотности) вида:

$$\rho(x, x') = Z^{-1} \sum_k e^{-\frac{E_k}{T}} \psi_k(x) \psi_k^{\star}(x') \tag{2.25}$$

где x – совокупность координат (и возможно спинов) частиц (если работаем в координатном представлении), $\psi_k(x)$ – собственные функции гамильтониана H.

Введем *оператор* $\exp\left(-\frac{H}{T}\right)$. Тогда можно записать компактное операторное выражение для канонического распределения:

$$\rho = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H}{T}\right) \tag{2.26}$$

и для статсуммы:

$$Z = Sp \exp\left(-\frac{H}{T}\right) \tag{2.27}$$

Данное выражение для статсуммы очень удобно, так как из-за инвариантности операции Sp относительно представления матриц оно не зависит от выбора функций $\psi_k(x)$, которые могут и не быть собственными функциями H.

До сих пор мы говорили о каноническом распределении Гиббса как о статистическом распределении для подсистемы внутри большой замкнутой системы. Заметим, что выше в (1.56) мы, фактически, уже получали его почти “из ничего”, при обсуждении роли энергии и других аддитивных интегралов движения. Проведенный там вывод, в принципе, вполне правилен, но он не вполне раскрывает физический смысл этого распределения. Важно подчеркнуть, что каноническое распределение можно с успехом применять и для определения основных статистических свойств замкнутых систем. Действительно, значения термодинамических характеристик тел не зависят от того, рассматриваем-ли мы тело как замкнутое или как помещенное в воображаемый термостат. Отличие замкнутого тела от незамкнутого проявляется, по существу, лишь при рассмотрении сравнительно мало интересного вопроса о флуктуациях полной энергии тел. Каноническое распределение дает для средней флуктуации этой величины отличное от нуля значение, которое для тела, находящегося в среде, имеет реальный смысл, а для замкнутого тела фиктивно, поскольку энергия такого тела по определению постоянна и не флуктуирует. В тоже время, каноническое распределение Гиббса несравненно удобнее для проведения конкретных расчетов, нежели микроканоническое. Именно оно реально и используется, составляя основу аппарата статистической механики.

2.2 Распределение Максвелла.

В качестве примера простейшего, но важного, применения канонического распределения рассмотрим вывод с его помощью распределения Максвелла. Энергия $E(p,q)$ в классическом случае всегда может быть представлена в виде суммы кинетической и потенциальной энергий. Кинетическая энергия имеет вид квадратичной формы по импульсам отдельных атомов тела, а потенциальная дается некоторой функцией их координат, зависящей от закона взаимодействия и внешнего поля, если таковое имеется:

$$E(p,q) = K(p) + U(q) \tag{2.28}$$

так что вероятность $dw = \rho(p,q)dpdq$ записывается в виде:

$$dw = Ae^{-\frac{K(p)}{T}}e^{-\frac{U(q)}{T}}dpdq \tag{2.29}$$

т.е. разбивается на произведение двух множителей, из которых один зависит только от импульсов, а другой – только от координат. Это означает, что распределения вероятностей для импульсов (скоростей) и координат независимы друг от друга. Поэтому можно написать:

$$dw_p = ae^{-\frac{K(p)}{T}}dp \tag{2.30}$$

$$dw_q = be^{-\frac{U(q)}{T}}dq \tag{2.31}$$

Каждая из этих функций распределения может быть нормирована на единицу, что и определит нормировочные константы a и b.

Рассмотрим распределение вероятностей для импульсов (скоростей), которое, в рамках классического подхода, не зависит от вида взаимодействия частиц внутри системы или от внешнего поля и является, в этом смысле, универсальным. Для атома с массой m имеем[5]:

$$dw_p = a\exp\left(-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\right)dp_xdp_ydp_z \tag{2.32}$$

откуда, в частности, видно, что и распределения отдельных компонент импульса также независимы. Постоянную a определим из условия нормировки. С помощью известной формулы Пуассона-Гаусса[6]:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dxe^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \tag{2.33}$$

находим

$$a\int_{-\infty}^{\infty}dp_x\int_{-\infty}^{\infty}dp_y\int_{-\infty}^{\infty}dp_z\exp\left[-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\right] =$$
$$= a\left(\int_{-\infty}^{\infty}dpe^{-p^2/2mT}\right)^3 = a(2\pi mT)^{3/2}$$

[5]Кинетическая энергия всего тела – сумма кинетических энергий каждого из входящих в него атомов, так что вероятность опять распадается на произведение множителей, каждый из которых зависит от импульсов одного атома.

[6]Легко видеть, что $I^2 = \int_{-\infty}^{\infty}dxe^{-\alpha x^2}\int_{-\infty}^{\infty}dye^{-\alpha y^2} = \int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}dye^{-\alpha(x^2+y^2)} = 2\pi\int_0^{\infty}d\rho\rho e^{-\alpha\rho^2} = \pi\int_0^{\infty}dze^{-\alpha z} = \pi/\alpha$, что и доказывает формулу Пуассона-Гаусса

так что:

$$a = (2\pi mT)^{-3/2} \tag{2.34}$$

Окончательно распределение вероятностей для импульсов имеет вид:

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z \tag{2.35}$$

Переходя от импульсов к скоростям, можно написать аналогичное распределение для скоростей:

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z \tag{2.36}$$

Это и есть распределение Максвелла – один из первых результатов классической статистики. Фактически, оно распадается на произведение трех независимых множителей:

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x ... \tag{2.37}$$

каждый из которых определяет распределение вероятностей для отдельной компоненты скорости.

Заметим, что распределение Максвелла имеет место и для поступательного движения молекул (например, в многоатомном газе), вне зависимости от характера внутримолекулярного движения атомов (m в этом случае – масса молекулы), оно же справедливо для броуновского движения частиц, взвешенных в жидкости.

Если от декартовых координат в пространстве скоростей перейти к сферическим, получим:

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv \tag{2.38}$$

где v – абсолютная величина скорости, а θ и φ – полярный и азимутальный углы, определяющие направление вектора скорости $\mathbf{v}$. Интегрируя по углам, находим распределение вероятностей для абсолютной величины скорости:

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^2 dv \tag{2.39}$$

В качестве простого примера применения распределения Максвелла, вычислим среднее значение кинетической энергии атома. Для любой из декартовых компонент скорости имеем[7]:

$$< v_x^2 >= \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} = \frac{T}{m} \tag{2.40}$$

Поэтому среднее значение кинетической энергии атома равно $3T/2$, т.е. $3k_BT/2$ при измерении температуры в градусах. Тогда средняя кинетическая энергия всех частиц тела в классической статистике всегда равна $3NT/2$, где N – полное число атомов.

[7] Для интеграла общего вида $I_n = \int_0^\infty dx x^n e^{-\alpha x^2}$ имеем: $I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$, где $\Gamma(x)$ – Г-функция, значения которой при полуцелых значениях аргумента хорошо известны.

2.3 Свободная энергия в распределении Гиббса.

В соответствии с выражением (1.175) энтропия тела может быть вычислена как среднее значение логарифма функции распределения:

$$S = - < \ln w_k >= - \sum_k w_k \ln w_k \tag{2.41}$$

Подставляя сюда каноническое распределение в виде (2.16), получаем, что: $- < \ln w_k >= \ln Z + \frac{1}{T} \sum_k w_k E_k = \ln Z + \frac{<E>}{T}$, где $< E >= \sum_k w_k E_k$ – средняя энергия. Поскольку средняя энергия $< E >$ – это как раз то, что понимается под энергией тела E в термодинамике, можем написать (2.41) в виде: $S = \ln Z + \frac{E}{T}$, или, учитывая, что свободная энергия в термодинамике $F = E - TS$:

$$F = -T \ln Z = -T \ln \sum_k e^{-\frac{E_k}{T}} \tag{2.42}$$

Это выражение дает основную формулу равновесной статистической механики – выражение для свободной энергии произвольной системы через ее статистическую сумму. Фактически, этот фундаментальный результат означает, что для вычисления свободной энергии тела достаточно знать его точный *энергетический спектр*. При этом знания, скажем, волновых функций не требуется, а задача нахождения спектра уравнения Шредингера, в принципе, проще полной квантовомеханической задачи, включающей и нахождение волновых функций (собственных векторов).

Из (2.42) видно, что нормировочный множитель в распределении Гиббса (2.16), фактически, выражается через свободную энергию: $\frac{1}{Z} = e^{\frac{F}{T}}$, так что (2.16) может быть записано в виде:

$$w_k = \exp\left(\frac{F - E_k}{T}\right) \tag{2.43}$$

в котором оно часто и применяется.

Аналогичным образом, в классическом случае, используя (1.167), (2.23) и (2.24), получаем:

$$\rho(p, q) = \exp\left(\frac{F - E(p, q)}{T}\right) \tag{2.44}$$

где

$$F = -T \ln \int d\Gamma \exp\left(-\frac{E(p, q)}{T}\right) \tag{2.45}$$

где $d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N} N!}$. Таким образом в классике статсумма заменяется статистическим интегралом. С учетом того, что $E(p, q)$ всегда может быть представлена в виде суммы кинетической $K(p)$ и потенциальной $U(q)$ энергии, а кинетическая энергия есть квадратичная форма по импульсам, интегрирование по импульсам в статистическом интеграле можно выполнить в общем виде (ср. выше вывод распределения Максвелла!). Поэтому задача о вычислении статистического интеграла сводится к задаче интегрирования по всем координатам функции $e^{-\frac{U(q)}{T}}$, что, конечно, в общем случае невозможно сделать точно.

2.4 Распределение Гиббса с переменным числом частиц.

До сих пор мы молчаливо предполагали, что число частиц в теле есть некоторая заданная постоянная величина. В действительности, между различными подсистемами большой системы может происходить обмен частицами. Число частиц N в подсистеме будет флуктуировать вблизи своего среднего значения. Функция распределения зависит теперь не только от энергии квантового состояния, но и от числа частиц N в теле, причем сами уровни энергии E_{kN} тоже различны при разных N. Вероятность телу содержать N частиц и находиться при этом в k-м состоянии будем обозначать w_{kN}. Вид этой функции можно определить в точности тем же способом, каким выше была получена функция w_k.

Пусть замкнутая система с энергией $E^{(0)}$ и числом частиц $N^{(0)}$ состоит из двух слабо взаимодействующих подсистем с энергиями E' (термостат) и E_{kN} (малая подсистема) и числами частиц N' (термостат) и N (подсистема):

$$E^{(0)} = E_{kN} + E' \quad N^{(0)} = N + N' \tag{2.46}$$

Предполагаем, что интересующая нас подсистема мала по сравнению с термостатом (резервуаром частиц):

$$E_{kN} \ll E' \quad N \ll N' \tag{2.47}$$

Поскольку полная система считается замкнутой, к ней можно опять применить микроканоническое распределение. Аналогично тому, как это делалось выше при выводе канонического распределения, найдем распределение вероятностей в малой подсистеме w_{kN}, просуммировав микроканоническое распределение полной системы по всем состояниям термостата. В полной аналогии с (2.10) получим:

$$w_{kN} = \frac{\Omega'(E^{(0)} - E_{kN}, N^{(0)} - N)}{\Omega^{(0)}(E^{(0)}, N^{(0)})} \tag{2.48}$$

где Ω' – статвес термостата, $\Omega^{(0)}$ – статвес всей замкнутой системы. Используя определение энтропии немедленно получаем:

$$w_{kN} = Const \exp\left\{S'(E^{(0)} - E_{kN}, N^{(0)} - N)\right\} \tag{2.49}$$

Далее можно снова разложить S' по степеням E_{kN} и N, ограничиваясь линейными членами:

$$S'(E^{(0)} - E_{kN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E}\right)_{V,N} E_{kN} - \left(\frac{\partial S'}{\partial N}\right)_{E,V} N + ... \tag{2.50}$$

Вспомним теперь термодинамические соотношения для системы с переменным числом частиц:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN; \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{2.51}$$

или

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \tag{2.52}$$

откуда получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{1}{T};\quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}=-\frac{\mu}{T} \tag{2.53}$$

Тогда разложение (2.50) переписывается в виде:

$$S'(E^{(0)}-E_{kN},N^{(0)}-N)\approx S'(E^{(0)},N^{(0)})-\frac{E_{kN}}{T}+\frac{\mu N}{T} \tag{2.54}$$

причем нужно иметь ввиду, что химический потенциал μ и температура T для тела (подсистемы) и термостата совпадают в силу условий термодинамического равновесия.

Таким образом, получаем функцию распределения в виде:

$$w_{kN}=A\exp\left(\frac{\mu N-E_{kN}}{T}\right) \tag{2.55}$$

Нормировочная постоянная A опять может быть выражена через термодинамические величины. Для этого вычислим энтропию тела:

$$S=-<\ln w_{kN}>=-\ln A-\frac{\mu}{T}<N>+\frac{1}{T}<E> \tag{2.56}$$

или

$$T\ln A=<E>-TS-\mu<N>\,. \tag{2.57}$$

Отождествляя $<E>$ с термодинамической энергией тела E, а $<N>$ с термодинамическим числом частиц N и учитывая, что $E-TS=F$, а $F-\mu N$ есть, по определению, термодинамический потенциал Ω [8], имеем $T\ln A=\Omega$, так что (2.55) переписывается в виде:

$$w_{kN}=\exp\left(\frac{\Omega+\mu N-E_{kN}}{T}\right) \tag{2.58}$$

Это и есть окончательная форма распределения Гиббса для системы с переменным числом частиц, которая называется *большим каноническим* распределением.

Условие нормировки распределения (2.58) имеет вид:

$$\sum_N\sum_k w_{kN}=e^{\frac{\Omega}{T}}\sum_N\left(e^{\frac{\mu N}{T}}\sum_k e^{-\frac{E_{kN}}{T}}\right)=1 \tag{2.59}$$

Отсюда получаем общее выражение для термодинамического потенциала Ω:

$$\Omega=-T\ln\sum_N\left(e^{\frac{\mu N}{T}}\sum_k e^{-\frac{E_{kN}}{T}}\right) \tag{2.60}$$

где выражение в правой части можно назвать большой статистической суммой.

Выражения (2.42) и (2.60) определяют термодинамические величины произвольных систем, находящихся в состоянии равновесия. При этом свободная энергия F определяется (2.42) как функция T, N и V, а термодинамический потенциал Ω определяется из (2.60) как функция T, μ и V.

[8] Не путать со статистическим весом!

Аналогично предыдущему, в классической статистике большое каноническое распределение имеет вид:

$$dw_N = exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_N(p,q)}{T}\right)\frac{dp^{(N)}dq^{(N)}}{(2\pi\hbar)^{3N}N!} \equiv \rho_N d\Gamma_N \tag{2.61}$$

Переменную N пишем здесь в виде индекса у функции распределения и у элемента фазового объема, чтобы подчеркнуть, что каждому значению N соответствует свое фазовое пространство (со своим числом измерений $6N$). Формула для потенциала Ω имеет теперь вид:

$$\Omega = -T\ln\left\{\sum_N e^{\frac{\mu N}{T}}\int d\Gamma_N \exp\left(-\frac{E_N(p,q)}{T}\right)\right\} \tag{2.62}$$

Ясно, что при определении всех статистических свойств тела, кроме флуктуаций полного числа частиц в нем, каноническое и большое каноническое распределения Гиббса совершенно эквивалентны. При пренебрежении флуктуациями числа частиц N имеем $\Omega + \mu N = F$ и эти распределения просто совпадают.

Использование того или иного распределения в большинстве задач является лишь вопросом удобства вычислений. Фактически, микроканоническое распределение является самым неудобным, а наиболее удобным часто оказывается большое каноническое распределение.

2.5 Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса.

Завершим теперь наше статистическое обоснование термодинамики выводом ее основных соотношений из распределения Гиббса. Еще при обсуждении роли аддитивных интегралов движения и выводе (1.56), являющегося, фактически, каноническим распределением Гиббса, мы отмечали, что множитель β при энергии в (1.56) одинаков, для всех подсистем данной замкнутой системы. Учитывая, что в каноническом распределении $\beta = -1/T$, мы приходим к выводу, что это условие эквивалентно обычному термодинамическому условию равенства температур для всех частей системы, находящейся в равновесии[9]. Нетрудно понять, что температура $T > 0$, так как иначе неизбежно разойдется нормировочная сумма $\sum_k w_k$, поскольку энергии уровней E_k могут принимать сколь угодно большие значения. Все эти свойства совпадают с основными свойствами термодинамической температуры.

При выводе основных термодинамических соотношений можно поступать по разному. Запишем каноническое распределение в операторном виде как:

$$\rho = e^{\frac{F-H}{T}} \tag{2.63}$$

Тогда условие нормировки $Sp\rho = 1$ можно переписать так:

$$e^{-\frac{F}{T}} = Sp\left(e^{-\frac{H}{T}}\right) \tag{2.64}$$

[9]Выражение (1.56) совпадает с каноническим распределением (2.43), если считать также, что $\alpha = F/T$ и рассматривать покоящуюся систему.

что, по сути дела, является определением свободной энергии. Продифференцируем это равенство по T, тогда

$$\left(\frac{F}{T^2}-\frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial T}\right)e^{-\frac{F}{T}}=\frac{1}{T^2}Sp\left(He^{-\frac{H}{T}}\right) \tag{2.65}$$

Умножая это равенство на $T^2e^{\frac{F}{T}}$ и учитывая $<H>=E$, получаем основное термодинамическое соотношение Гиббса-Гельмгольца:

$$F=E+T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.66}$$

Сравнивая это выражение с определением $F=E-TS$, получаем

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=-\frac{1}{T}(F-<H>) \tag{2.67}$$

Выше в (1.174) мы видели, что в операторном виде энтропия записывается как:

$$S=-Sp\rho\ln\rho \tag{2.68}$$

Тождественность этого выражения для S с предыдущим видна из того, что согласно (2.63) имеем $\ln\rho=\frac{1}{T}(F-H)$, остальное очевидно.

В другом варианте рассуждений, рассмотрим условие нормировки в виде:

$$\sum_k e^{\frac{F-E_k}{T}}=1 \tag{2.69}$$

и продифференцируем это равенство, рассматривая его левую часть как функцию T и некоторых величин $\lambda_1,\lambda_2,...$, характеризующих внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело. Эти величины могут, например, определять форму и размеры занимаемого телом объема, задавать внешние поля и т.п. Уровни энергии системы E_k зависят от $\lambda_1,\lambda_2,...$ как от параметров. Дифференцируя получим (для краткости пишем один параметр λ)[10]:

$$\sum_k\frac{w_k}{T}\left[dF-\frac{\partial E_k}{\partial\lambda}d\lambda-\frac{F-E_k}{T}dT\right]=0 \tag{2.70}$$

Отсюда имеем:

$$dF\sum_k w_k=d\lambda\sum_k w_k\frac{\partial E_k}{\partial\lambda}+\frac{dT}{T}(F-\sum_k w_kE_k) \tag{2.71}$$

Учитывая теперь $\sum_k w_k=1$, $\sum_k w_kE_k=<E>=E$ и $\sum_k w_k\frac{\partial E_k}{\partial\lambda}=\frac{\partial<E_k>}{\partial\lambda}$, а также $F-E=-TS$ и соотношение[11]:

$$\frac{\partial<E_k>}{\partial\lambda}=\frac{\partial<H>}{\partial\lambda} \tag{2.72}$$

[10] Точнее, запишем полный дифференциал левой части (2.69): $d\sum_k e^{\frac{F-E_k}{T}}=\sum_k w_kd\left(\frac{F-E_k}{T}\right)=0$, что и даст (2.70)

[11] Если гамильтониан H, а с ним и его собственные значения E_k, зависят от параметра λ, то $\frac{\partial E_k}{\partial\lambda}=\left(\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right)_{kk}$, откуда после усреднения и следует (2.72)

получаем окончательно:

$$dF = -SdT + \frac{\partial < H >}{\partial \lambda} d\lambda = -SdT + \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda \tag{2.73}$$

что есть общий вид дифференциала свободной энергии в термодинамике.

Аналогичным образом, из условия нормировки большого канонического распределения [12] (2.59) можно получить общий вид дифференциала термодинамического потенциала Ω:

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + \frac{\partial < H >}{\partial \lambda} d\lambda \tag{2.74}$$

Выше подразумевалось, что внешние параметры $\lambda_1, \lambda_2, ...$ макроскопически характеризуют состояние статистического равновесия рассматриваемой системы. Такими параметрами могут быть объем сосуда, напряженность внешнего электрического или магнитного поля и т.д. Эти параметры $\lambda_1, \lambda_2, ...$ считаются меняющимися столь медленно, что за время порядка времени релаксации системы к равновесному состоянию их можно считать практически постоянными. Тогда можно считать, что в каждый момент времени система находится в состоянии равновесия, несмотря на изменение внешних параметров. Такой процесс изменения внешних параметров называется квазистатическим. Если рассматривать параметры $\lambda_1, \lambda_2, ...$ как обобщенные координаты, то соответствующие обобщенные силы равны:

$$\Lambda_i = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \tag{2.75}$$

Для квазистатического процесса наблюдаемое значение обобщенных сил равно среднему значению по равновесному статистическому ансамблю вида:

$$< \Lambda_i >= Sp(\rho \Lambda_i) = -\frac{\partial < H >}{\partial \lambda_i} \tag{2.76}$$

Рассмотрим некоторые примеры. В частном случае, если в качестве обобщенного внешнего параметра выбирается объем системы V, обобщенная сила есть давление:

$$P = -\frac{\partial < H >}{\partial V} = -\frac{\partial E}{\partial V} \tag{2.77}$$

Тогда (2.73) принимает известный вид:

$$dF = -SdT - PdV \tag{2.78}$$

Если в качестве обобщенного параметра выбирается внешнее электрическое поле $\mathbf{E}$, то обобщенная сила есть вектор поляризации (полный электрический дипольный момент тела) $\mathbf{P}$:

$$dF = -SdT - \mathbf{P}d\mathbf{E}; \quad \mathbf{P} = -\frac{\partial < H >}{\partial \mathbf{E}} \tag{2.79}$$

[12] Заметим, что большое каноническое распределение также можно получить из рассуждений, использованных при выводе (1.56), если рассмотреть число частиц N как динамическую переменную, которая, очевидно, также является аддитивным интегралом движения. Тогда, для покоящейся системы можно написать: $\ln w_{kN} = \alpha + \beta E_{kN} + \gamma N$, где γ и β должны быть одинаковы для всех частей равновесной системы. Полагая $\alpha = \Omega/T$, $\beta = -1/T$ и $\gamma = \mu/T$ получаем большое каноническое распределение. При этом, очевидно, получаем и известное условие равенства химических потенциалов подсистем, находящихся в равновесии.

Для внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ аналогично имеем в качестве обобщенной силы полный магнитный момент (намагниченность) тела $\mathbf{M}$:

$$dF = -SdT - \mathbf{M}d\mathbf{H}; \quad \mathbf{M} = -\frac{\partial < H >}{\partial \mathbf{H}} \tag{2.80}$$

Таким образом, фактически нам удалось получить полное статистико - механическое обоснование основных соотношений термодинамики. Напомним, что исторически возникновение статистической механики связано именно с попытками решения этой задачи.

Последний вопрос, который осталось еще рассмотреть в связи с проблемой обоснования термодинамики, это вопрос о теореме Нернста, называемой, иногда, третьим началом термодинамики. Заметим сразу же, что в отличие от первого и второго начал, которые непосредственно следуют, как мы видели из распределения Гиббса, столь же общее доказательство теоремы Нернста отсутствует, хотя для всех "разумных" моделей статистической механики она выполняется. В самом деле, рассмотрим вопрос о том, к чему стремится распределение Гиббса:

$$w_k = e^{\frac{F-E_k}{T}} \tag{2.81}$$

при $T \to 0$. Используя выражение для энтропии в виде

$$S = \frac{1}{T}(< H > -F), \tag{2.82}$$

запишем $w_k = \exp\{-S + \frac{1}{T}(< H > -E_k)\}$, или:

$$w_k = \exp\left\{-S + \frac{< H > -E_0}{T} + \frac{E_0 - E_k}{T}\right\} \tag{2.83}$$

где E_0 – энергия основного состояния системы, так что $E_k > E_0$ при $k \neq 0$. Вычисляя предел выражения (2.83) для $T \to 0$, получим:

$$\lim_{T\to 0} w_k = w_k(0) = \exp\{-S(0) + C_V(0)\}\delta_{E_k - E_0} \tag{2.84}$$

где

$$\delta_{E_k-E_0} = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad E_k = E_0 \\ 0 & \text{при} \quad E_k \neq E_0 \end{cases} \tag{2.85}$$

В (2.84) $C_V(0) = \left(\frac{\partial < H >}{\partial T}\right)_{T=0}$ представляет собой теплоемкость тела при $T = 0$ и постоянном объеме. Но из выражения (2.82), по правилу Лопиталя, следует, что при $T \to 0$:

$$S(0) = \left(\frac{\partial < H >}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T\to 0} = C_V(0) + S(0) \tag{2.86}$$

так что $C_V(0) = 0$ (Нернст). Соответственно, выражение (2.84) сводится к:

$$w_k(0) = \exp\{-S(0)\}\delta_{E_k - E_0} \tag{2.87}$$

что, фактически, имеет вид микроканонического распределения:

$$w_k(0) = \frac{1}{\Omega_0}\delta_{E_k - E_0} \tag{2.88}$$

где Ω_0 – кратность вырождения основного состояния. Отсюда ясно, что энтропия при $T = 0$:

$$S(0) = \ln \Omega_0 \tag{2.89}$$

Для большинства известных систем (кристаллы, квантовые газы и жидкости и т.п.) основное состояние является невырожденным, так что $\Omega_0 = 1$, и энтропия стремится к нулю при $T \to 0$. Даже если $\Omega_0 \gg 1$, но предел $\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \Omega_0 = 0$ (энтропия, в расчете на одну частицу), то можно считать, что $S(0) = 0$, что и составляет содержание теоремы Нернста [13].

К сожалению, дело обстоит не так просто и физическая сущность теоремы Нернста связана не просто с отсутствием вырождения основного состояния, но с особенностями энергетического спектра системы при малых возбуждениях, а ее проявления начинают ощущаться уже при температурах T, которые существенно превышают разность первого возбужденного и основного уровней системы. Выше мы уже отмечали, что энергетический спектр макроскопического тела можно считать практически непрерывным, так что эта величина практически ненаблюдаемо мала. Например, для идеального газа атомов с массой m, находящихся в объеме $V = L^3$, можно оценить:

$$E_1 - E_0 \sim \frac{\hbar^2}{2m} k_{min}^2 = \frac{h^2}{2mV^{2/3}} \quad \text{где} \quad k_{min} = \frac{2\pi}{L} \tag{2.90}$$

причем объем $V \to \infty$. Фактически же, для того же идеального газа, проявления теоремы Нернста становятся заметными при температурах порядка так называемой температуры вырождения $T_0 \sim \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$.

Для того, чтобы доказать теорему Нернста для общего случая, нужно было бы исследовать распределение E_k вблизи основного уровня, т.е. исследовать поведение статистического веса $\Omega(E, N, V)$ вблизи $E = E_0$ в общем виде. До настоящего времени такое исследование удавалось сделать лишь для определенных моделей. Можно сказать, что во всех случаях, когда слабые возбуждения системы представляются в виде идеального газа квазичастиц, теорема Нернста оказывается выполненной. В дальнейшем, мы будем иметь дело только с такими системами.

На этом завершается изложение основ гиббсовской статистической механики. Все дальнейшее изложение, по сути дела, будет применением этого общего подхода к различным конкретным задачам теории систем многих частиц.

[13] Теорема Нернста неприменима к аморфным телам (стеклам) или неупорядоченным сплавам, которые не находятся в состоянии термодинамического равновесия, но могут существовать при температурах $T \to 0$, оставаясь "замороженными" в одном из многих возможных для них метастабильных состояний с очень большим (иногда практически бесконечным!) временем релаксации.

Глава 3

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

3.1 Распределение Больцмана.

В качестве простейшей системы, на которой хорошо иллюстрируется применение общих методов статистической механики, рассмотрим идеальный газ, состоящий из невзаимодействующих атомов или молекул[1]. Эта модель сыграла большую роль на начальном этапе развития статистической физики[2].

Отсутствие взаимодействия между атомами (молекулами) идеального газа позволяет свести квантовомеханическую задачу определения уровней энергии E_n всего газа в целом к задаче об определении уровней энергии отдельного атома (молекулы). Эти уровни будем обозначать ε_k, где k – представляет собой набор квантовых чисел, определяющих состояние атома (молекулы). Энергии E_n выражаются, ввиду отсутствия взаимодействия, в виде сумм энергий каждой молекулы. Обозначим n_k число частиц в газе, находящихся в k-м квантовом состоянии. Вычислим среднее значение $< n_k >$ в важном предельном случае

$$< n_k > \ll 1. \tag{3.1}$$

Физически этот случай соответствует сильно разреженному газу. Применим к молекулам газа каноническое распределение Гиббса, рассматривая отдельную молекулу в качестве подсистемы в термостате. Тогда ясно, что вероятность молекуле находиться в k-м состоянии, а потому и среднее число $< n_k >$ молекул в этом состоянии $\sim e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}$, так что

$$< n_k > = a e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \tag{3.2}$$

где коэффициент a определяется из условия нормировки:

$$\sum_k < n_k > = N \tag{3.3}$$

где N – полное число частиц в газе. Распределение (3.2) называется распределением Больцмана.

[1]Разумеется, для установления термодинамического равновесия всегда необходимо существование некоторого, хотя-бы очень слабого, взаимодействия (например очень редких столкновений атомов (молекул)). При вычислении равновесных термодинамических свойств в модели идеального газа об этом взаимодействии можно забыть.

[2]Последующее изложение почти целиком основано на [1, 2].

Приведем другой вариант вывода этого распределения, основанный на применении большого распределения Гиббса к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии (рассматриваемой как подсистема в термостате). Полагая в общей формуле распределения Гиббса с переменным числом частиц (2.58) $E = n_k\varepsilon_k$, $N = n_k$ и приписывая индекс k еще и величине Ω, получим:

$$w_{n_k} = e^{\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T}} \tag{3.4}$$

В частности, $w_0 = e^{\frac{\Omega_k}{T}}$ представляет собой вероятность полного отсутствия частиц в данном состоянии. В интересующем нас пределе $< n_k > \ll 1$, вероятность $w_0 = e^{\frac{\Omega_k}{T}} \approx 1$, поэтому из (3.4) можно получить:

$$w_1 = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \tag{3.5}$$

Что же касается вероятности значений $n_k > 1$, то они в том же приближении должны быть положены равными нулю. Поэтому в сумме, определяющей $< n_k >$, остается только одно слагаемое:

$$< n_k > = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1, \tag{3.6}$$

и мы получаем:

$$< n_k > = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \tag{3.7}$$

Таким образом, коэффициент в формуле (3.2) оказывается выраженным через химический потенциал газа, который определяется в неявном виде из условия нормировки на число частиц (3.3).

3.2 Распределение Больцмана в классической статистике.

Предыдущее рассмотрение велось на квантовом языке. Посмотрим, как все это переписывается в классике. Введем dN – среднее число молекул, заключенных в элементе объема фазового пространства молекулы $dpdq = dp_1...dp_r dq_1...dq_r$ (здесь r – число степеней свободы молекулы). Напишем его в виде:

$$dN = n(p,q)d\tau \quad d\tau = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^r} \tag{3.8}$$

где $n(p,q)$ плотность вероятности в фазовом пространстве. Тогда:

$$n(p,q) = e^{\frac{\mu - \varepsilon(p,q)}{T}} \tag{3.9}$$

где $\varepsilon(p,q)$ – энергия молекулы как функция координат и импульсов ее атомов.

Для газа не находящегося в каком-либо внешнем поле отсюда должно, очевидно, получиться распределение Максвелла[3]:

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}} dp_x dp_y dp_z \tag{3.10}$$

[3] В отличие от записи этого распределения, рассмотренной выше, здесь введен дополнительный множитель N/V, связанный с нормировкой на плотность числа частиц.

$$dN_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}} dv_x dv_y dv_z \tag{3.11}$$

где m – масса молекулы. Сравнение (3.10) и (3.9) дает $e^{\frac{\mu}{T}} = \frac{N}{V}(2\pi)^{3/2}\hbar^3(mT)^{-3/2}$, так что химпотенциал больцмановского газа:

$$\mu = T\ln\left(\frac{N}{V}\frac{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}{(mT)^{3/2}}\right) \tag{3.12}$$

Этот результат можно получить и непосредственно из условия нормировки (3.9) на полное число частиц в единице объема (3.3). В самом деле, в классическом приближении $\varepsilon_k = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}$, так что (3.3) запишется как:

$$\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}} = N \quad \text{или} \quad e^{\frac{\mu}{T}}\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}} = \frac{N}{V} \tag{3.13}$$

что и дает (3.12) после вычисления элементарного гауссова интеграла:

$$\mu = T\ln\left\{\frac{N}{V}\left(\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}}\right)^{-1}\right\} = T\ln\left(\frac{N}{V}\frac{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}{(mT)^{3/2}}\right) \tag{3.14}$$

Таким образом химический потенциал газа полностью определяется плотностью частиц газа и температурой.

Рассмотрим теперь газ, находящийся во внешнем поле, в котором потенциальная энергия молекулы зависит только от координат ее центра инерции: $U = U(x,y,z)$. Например речь может быть о гравитационном поле. Максвелловское распределение по скоростям остается, как мы видели выше, неизменным, а распределение по координатам центра инерции определяется формулой:

$$dN_r = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{T}} dV \tag{3.15}$$

что и дает число молекул в элементе пространственного объема $dV = dxdydz$. При этом величина

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{T}} \tag{3.16}$$

представляет собой плотность числа частиц в точке $\mathbf{r}$. Постоянная n_0 есть плотность в точках, где $U = 0$. Выражение (3.16) называется формулой Больцмана.

В качестве примера рассмотрим газ в однородном гравитационном поле (Земли), направленном вдоль оси z, так что $U = mgz$ (g – ускорение свободного падения) и для распределения плотности газа получаем барометрическую формулу:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{T}} \tag{3.17}$$

где n_0 – плотность на уровне $z = 0$ (на уровне моря).

3.3 Неравновесный идеальный газ.

Рассмотрим идеальный газ в произвольном (необязательно равновесном) состоянии. Предположим, что все квантовые состояния отдельной частицы можно распределить по некоторым группам, каждая из которых содержит близкие по энергиям состояния, причем как число состояний в каждой группе, так и число находящихся в них частиц все же очень велики[4]. Перенумеруем эти группы состояний номерами $j = 1, 2, ...$ и пусть G_j есть число состояний в j-й группе, а N_j – число частиц в этих состояниях. Тогда набор чисел N_j будет полностью характеризовать макросостояние газа, а их произвольность и означает, что состояние, с которым мы имеем дело, является произвольным неравновесным состоянием.

Вычислим энтропию такого состояния, что сводится к задаче об определении статистического веса Ω данного макросостояния, т.е. числа микроскопических способов, которыми это состояние может быть осуществлено. Рассматривая каждую группу из N_j частиц как независимую подсистему и обозначая через Ω_j ее статвес, имеем:

$$\Omega = \prod_j \Omega_j \tag{3.18}$$

Теперь надо сосчитать Ω_j. В статистике Больцмана средние числа заполнения всех квантовых состояний малы по сравнению с единицей. Это значит, что $N_j \ll G_j$, хотя сами по себе N_j все же очень велики. Малость чисел заполнения позволяет считать, что все частицы распределены по различным состояниям независимо друг от друга. Помещая каждую из N_j частиц в одно из G_j состояний получим всего $G_j^{N_j}$ возможных распределений, среди которых есть однако тождественные, отличающиеся только перестановкой (одинаковых) частиц. Поэтому соответствующее число нужно еще поделить на $N_j!$, так что:

$$\Omega_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \tag{3.19}$$

Тогда энтропия газа вычисляется как:

$$S = \ln \Omega = \sum_j \ln \Omega_j = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!) \tag{3.20}$$

Воспользуемся формулой Стирлинга, справедливой при $N \gg 1$ [5]:

$$\ln N! \approx N \ln \left(\frac{N}{e}\right) \tag{3.21}$$

и получим:

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j} \tag{3.22}$$

Эта формула определяет энтропию идеального газа, находящегося в произвольном макроскопическом состоянии, определяемом набором чисел N_j. Перепишем ее, введя средние числа $< n_j >$ частиц в каждом из квантовых состояний j-й группы $< n_j >= N_j/G_j$. Тогда:

$$S = \sum_j G_j < n_j > \ln \frac{e}{< n_j >} \tag{3.23}$$

Если движение частиц можно рассмотреть квазиклассически, можем перейти к распределению частиц в фазовом пространстве. Разделим фазовое пространство на

[4]Это предположение, по сути дела, не является ограничением общности нашего анализа.

[5]При $N \gg 1$ сумма $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + ... + \ln N$ приближенно сводится к $\int_0^N dx \ln x$, откуда и следует (3.21).

объемчики $\Delta p^{(j)}\Delta q^{(j)}$, каждый из которых мал, но содержит все же большое число частиц. Числа квантовых состояний, приходящихся на эти объемчик, равны (r – число степеней свободы молекулы газа, для одноатомного газа $r = 3$):

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)}\Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)}, \tag{3.24}$$

а числа частиц в этих состояниях напишем в виде $N_j = n(p,q)\Delta\tau^{(j)}$. Подставляя эти выражения в (3.23), получаем:

$$S = \int d\tau n(p,q) \ln \frac{e}{n(p,q)} \tag{3.25}$$

– больцмановскую энтропию идеального газа в произвольном неравновесном состоянии, определяемом *одночастичной* функцией распределения $n(p,q)$ [6].

Как связана больцмановская энтропия (3.25) с гиббсовской (1.167)? В гиббсовской энтропии:

$$S = -\int \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\rho(p,q,t)\ln\rho(p,q,t) \tag{3.26}$$

$\rho(p,q)$ обозначает полную N-частичную функцию распределения, зависящую от координат и импульсов всех N молекул в газе. Для идеального газа, в котором частицы не взаимодействуют, эта функция распределения очевидным образом факторизуется (статистическая независимость – отсутствие взаимодействия!) на произведение (одночастичных) функций распределения отдельных частиц:

$$\rho(p,q) = \frac{N!}{N^N}\prod_{i=1}^{N} n(p_i,q_i) \tag{3.27}$$

где одночастичные функции распределения $n(p_i,q_i)$ нормируем как (имеем ввиду одноатомный газ, т.е. $r = 3$.):

$$\int \frac{dp_1dq_1}{(2\pi\hbar)^3} n(p_1,q_1) = N \tag{3.28}$$

Множитель $N!/N^N$ в (3.27) согласовывает эту нормировку с принятой выше для $\rho(p,q)$:

$$\int d\Gamma\rho(p,q) = \left\{\frac{1}{N}\int\frac{dp_1dq_1}{(2\pi\hbar)^3}n(p_1,q_1)\right\}^N = 1 \quad d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^{3N}N!} \tag{3.29}$$

Тогда используя (3.27), (3.21) в (3.26), получаем:

$$S = -\int \frac{dp_1dq_1}{(2\pi\hbar)^3} n(p_1,q_1)\ln\frac{n(p_1,q_1)}{e} \tag{3.30}$$

что совпадает с (3.25).

[6] Функция распределения $n(p,q)$ может зависеть от времени, соответствующая зависимость может быть рассчитана с помощью *кинетического уравнения* Больцмана. Именно для энтропии (3.25) в рамках кинетической теории доказывается *H-теорема* Больцмана, описывающая возрастание (3.25) с ростом времени.

В состоянии равновесия энтропия должна иметь максимальное значение. Из этого требования можно найти равновесную функцию распределения. Найдем такие $< n_j >$, при которых сумма (3.23) имеет максимум, при выполнении дополнительных условий постоянства числа частиц и средней энергии:

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j < n_j >= N \tag{3.31}$$

$$\sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j < n_j >= E \tag{3.32}$$

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа и рассмотрим условие:

$$\frac{\partial}{\partial n_j}(S + \alpha N + \beta E) = 0 \tag{3.33}$$

где α и β – некоторые постоянные. Проводя дифференцирование, находим:

$$G_j(-\ln < n_j > +\alpha + \beta\varepsilon_j) = 0 \tag{3.34}$$

откуда $\ln < n_j >= \alpha + \beta\varepsilon_j$, или

$$< n_j >= \exp(\alpha + \beta\varepsilon_j) \tag{3.35}$$

Это опять есть распределение Больцмана, а постоянные α и β связаны с T и μ: $\alpha = \mu/T$, $\beta = -1/T$. Последнее ясно, в частности, и из того обстоятельства, что (3.33) можно записать в виде соотношения между дифференциалами: $dS + \alpha dN + \beta dE = 0$, что должно совпадать с известным из термодинамики выражением для дифференциала внутренней энергии (при фиксированном объеме) $dE = TdS + \mu dN$.

3.4 Свободная энергия больцмановского идеального газа.

Применим основную формулу статистической механики:

$$F = -T\ln Z = -T\ln\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} \tag{3.36}$$

для вычисления свободной энергии идеального газа, подчиняющегося статистике Больцмана. Уровни энергии системы в целом E_n представляют собой суммы энергий ε_k, которые в больцмановском случае можно считать все различными между собой (поскольку в каждом состоянии имеется не более одной молекулы). Тогда, записывая $e^{-\frac{E_n}{T}}$ в виде произведения множителей $e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}$ для каждой из молекул и суммируя независимо по всем состояниям каждой молекулы, получим для статсуммы газа следующее выражение[7]:

$$Z \sim \left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right)^N \tag{3.37}$$

[7] Имеем $e^{-\frac{E_n}{T}} = e^{-\frac{\varepsilon_{k_1}}{T}} e^{-\frac{\varepsilon_{k_2}}{T}} ... e^{-\frac{\varepsilon_{k_N}}{T}}$, где всего N множителей, причем все $k_L (L = 1, 2, ..., N)$ разные. Затем вычисляем $\sum_{k_1}\sum_{k_2}...\sum_{k_N} \to \left(\sum_k\right)^N$, что и дает (3.37)

Это выражение надо еще разделить на $N!$ – число перестановок тождественных частиц (молекул). Тогда имеем:

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right)^N \tag{3.38}$$

Подставляя это выражение в (3.36), получаем:

$$F = -TN \ln \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} + T \ln N! \tag{3.39}$$

или, воспользовавшись снова $\ln N! \approx N \ln N/e$, имеем:

$$F = -NT \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \right\} \tag{3.40}$$

В классической статистике можно сразу написать:

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int d\tau e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{T}} \quad d\tau = \frac{d^r p d^r q}{(2\pi\hbar)^r} \tag{3.41}$$

где r опять число степеней свободы молекулы газа.

3.5 Уравнение состояния идеального газа.

Энергию молекулы газа можно записать в виде:

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k \tag{3.42}$$

где первый член – кинетическая энергия поступательного движения, а ε'_k – внутренние уровни энергии молекулы (соответствующие, например, ее вращению, колебаниям атомов вблизи их положений равновесия, внутриатомным уровням и т.д.). При этом важно, что ε'_k не зависят от импульсов (скоростей) и координат центра инерции молекулы. Тогда сумма, стоящая под знаком ln в (3.40), равна[8]:

$$\sum_k \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\varepsilon'_k}{T}} \int_V dV \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}} =$$

$$= V\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{T}} \tag{3.43}$$

Тогда свободная энергия газа записывается как:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{T}} \right] = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z' \right] \tag{3.44}$$

[8]Интеграл по dV здесь связан с интегрированием по координатам центра инерции молекулы и дает просто полный объем, занимаемый газом V.

где ввели “внутреннюю” статсумму молекулы $Z' = \sum_k e^{-\frac{\varepsilon'_k}{T}}$. Эта сумма не может быть вычислена в общем виде, требуется знание внутренних уровней энергии молекул данного газа. Важно, однако, что она представляет собой просто некоторую функцию температуры, так что (3.44) дает полное описание зависимости свободной энергии от объема. Выделяя в (3.44) член зависящий только от объема, имеем:

$$F = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T); \quad f(T) = -T\ln\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z' \tag{3.45}$$

Тогда для давления газа немедленно получаем:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V} \quad \text{или} \quad PV = NT \tag{3.46}$$

или уравнение состояния идеального газа. Если измерять температуру в градусах:

$$PV = Nk_BT = RT \tag{3.47}$$

Для грамм–молекулы газа $N = 6.023\ 10^{23}$ (число Авогадро), $R = 8.314\ 10^7$эрг/град, $k_B = 1.3804\ 10^{-16}$эрг/град.

Зная F, можно найти и другие термодинамические величины. Например, термодинамический потенциал Гиббса есть:

$$\Phi = F + PV = E - TS + PV = W - TS = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T) + PV \tag{3.48}$$

где W – энтальпия. Заменяя V через P и T с помощью уравнения состояния (3.46), чтобы выразить Φ как функцию P и T (напомним, что $d\Phi = -SdT + VdP$) и вводя новую функцию температуры $\chi(T) = f(T) - T\ln T$, получаем:

$$\Phi = NT\ln P + N\chi(T) \tag{3.49}$$

Энтропия газа (напомним, что $dF = -SdT - PdV$):

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\ln\frac{eV}{N} - Nf'(T) \tag{3.50}$$

или, как функция P и T:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N\ln P - N\chi'(T) \tag{3.51}$$

Внутренняя энергия газа:

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T) \tag{3.52}$$

и является функцией одной только температуры, то же верно и для энтальпии $W = E + PV = E + NT$. Это можно легко понять – молекулы идеального газа не взаимодействуют, так что изменение среднего расстояния между ними при изменении общего объема не может сказаться на его энергии. Вместе с E и W функциями T являются и теплоемкости $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ и $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. Часто используют теплоемкости в расчете на одну молекулу: $C_v = Nc_v$ и $C_p = Nc_p$. Для идеального газа $W - E = NT$, так что разность $c_p - c_v$ имеет универсальное значение:

$$c_p - c_v = 1 \quad \text{или} \quad c_p - c_v = k_B \tag{3.53}$$

В расчете на грамм-молекулу $C_P - C_V = R$.

3.6 Идеальный газ с постоянной теплоемкостью.

Экспериментально известно, что в широком интервале достаточно высоких температур теплоемкость газов оказывается постоянной величиной, не зависящей от T. Физические причины этого станут ясны ниже, а сейчас мы покажем, что в предположении постоянства теплоемкости, термодинамические величины газа могут быть вычислены в общем виде. А именно, может быть определена в общем виде неизвестная функция температуры $f(T)$, введенная выше в (3.45). Оказывается, что в этом случае нам не нужно вычислять входящую в нее "внутреннюю" статсумму Z'. В самом деле, дифференцируя по температуре выражение (3.52) для внутренней энергии находим:

$$c_v = -Tf''(T) \tag{3.54}$$

Считая теплоемкость константой, определяемой из эксперимента, интегрируем (3.54) дважды и получаем:

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \varepsilon_0 \tag{3.55}$$

где ζ и ε_0 две константы интегрирования. Тогда из (3.45) получаем свободную энергию в виде:

$$F = N\varepsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln T - N\zeta T \tag{3.56}$$

Постоянная ζ называется химической постоянной газа, для конкретного газа она, также как и теплоемкость, может быть определена экспериментально. Отсюда, с помощью (3.52), получаем внутреннюю энергию в виде линейной функции температуры:

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_v T \tag{3.57}$$

Термодинамический потенциал Гиббса получается прибавлением к (3.56) величины $PV = NT$, причем надо выразить объем газа через давление и температуру. Получаем:

$$\Phi = N\varepsilon_0 + NT \ln P - Nc_p T \ln T - N\zeta T \tag{3.58}$$

Энтальпия $W = E + PV$ равна:

$$W = N\varepsilon_0 + Nc_p T \tag{3.59}$$

Дифференцируя (3.56) и (3.58) по T, получим энтропию, выраженную соответственно через T и V или T и P:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -N \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T + (\zeta + c_v)N \tag{3.60}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -N \ln P + Nc_p \ln T + (\zeta + c_p)N \tag{3.61}$$

Из этих выражений можно получить зависимость, связывающую объем, температуру и давление идеального газа (с постоянной теплоемкостью) при его адиабатическом расширении или сжатии (адиабата Пуассона). Поскольку при адиабатическом процессе энтропия остается постоянной, то из (3.61) имеем: $-N \ln P + Nc_p \ln T = const$, откуда $T^{c_p}/P = const$, или, используя $c_p - c_v = 1$:

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = const \tag{3.62}$$

где $\gamma = c_p/c_v$. Используя уравнение состояния $PV = NT$, получаем соотношения между T и V и между P и V:

$$TV^{\gamma-1} = const \quad PV^{\gamma} = const \tag{3.63}$$

3.7 Закон равнораспределения.

Рассмотрим задачу о термодинамических величинах газов с точки зрения классической статистики. Молекула газа представляет собой конфигурацию атомов, совершающих малые колебания вблизи положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии взаимодействия:

$$U = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{osc}} a_{ik} q_i q_k \tag{3.64}$$

где ε_0 – потенциальная энергия взаимодействия атомов, когда все они находятся в положениях равновесия, r_{osc} – число колебательных степеней свободы.

Величину r_{osc} можно найти по числу атомов n в молекуле. n–атомная молекула имеет всего $3n$ степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы как целого и три ее вращению как целого. Остальные степени свободы – колебательные и $r_{osc} = 3n - 6$. Если все атомы расположены по одной прямой (в частности у двухатомной молекулы), то вращательных степеней свободы всего две. В этом случае $r_{osc} = 3n - 5$. При $n = 1$ колебательных степеней свободы нет.

Полная энергия $\varepsilon(p,q)$ молекулы есть сумма потенциальной и кинетической энергий. Последняя является квадратичной функцией от всех импульсов, число которых равно полному числу $3n$ степеней свободы. Поэтому энергия $\varepsilon(p,q) = \varepsilon_0 + f_{II}(p,q)$, где $f_{II}(p,q)$ – квадратичная функция импульсов и координат, полное число переменных в этой функции есть $l = 6n - 6$ (для нелинейной молекулы) или $l = 6n - 5$ (для линейной). У одноатомного газа $l = 3$, координаты вообще не входят в выражение для энергии.

В результате для свободной энергии газа из (3.41) имеем:

$$F = -NT \ln \frac{e e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}}{N} \int d\tau e^{-\frac{f_{II}(p,q)}{T}} \tag{3.65}$$

Произведем здесь замену переменных $p = p'\sqrt{T}$,$q = q'\sqrt{T}$ для всех l переменных от которых зависит функция $f_{II}(p,q)$. Вследствие квадратичности функции $f_{II}(p,q)$ имеем:

$$f_{II}(p,q) = T f_{II}(p',q') \tag{3.66}$$

и T в показателе экспоненты в подинтегральном выражении сокращается. Аналогичное преобразование дифференциалов этих переменных, входящих в $d\tau$ даст множитель $T^{l/2}$, который выносится за интеграл. Интегрирование по колебательным координатам q производится по той области их значений, которая соответствует колебаниям атомов внутри молекулы. Однако, ввиду быстрой сходимости (квадратичная функция в экспоненте), интегрирование по p' и q' можно распространить от $-\infty$ до ∞, тогда интеграл сведется к некоторой константе, независящей от температуры.

Учитывая еще, что интегрирование по координатам центра инерции молекулы даст объем V, занимаемый газом, получим для свободной энергии следующее выражение:

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}T^{l/2}}{N} \quad A = const \tag{3.67}$$

Раскрывая логарифм, получаем:

$$F = N\varepsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - N\frac{l}{2}T \ln T - NT \ln A \tag{3.68}$$

что в точности совпадает с (3.56), если положить:

$$c_v = \frac{l}{2} \tag{3.69}$$

и $\zeta = \ln A$. Соответственно:

$$c_p = c_v + 1 = \frac{l+2}{2} \tag{3.70}$$

Таким образом, чисто классический идеальный газ обладает постоянной теплоемкостью, причем на каждую переменную в энергии молекулы $\varepsilon(p,q)$ приходится по равной доле $1/2$ в теплоемкости c_v (или $k_B/2$ в обычных единицах), или же по равной доле $T/2$ ($k_BT/2$ при измерении T в градусах) в его энергии. Это правило называется *законом равнораспределения* и является весьма общим утверждением классической статистической механики, в частности, как мы увидим ниже, он легко обобщается и на случай конденсированных тел[9].Имея ввиду, что от поступательных и вращательных степеней свободы в $\varepsilon(p,q)$ входят только соответствующие импульсы, можно сказать, что каждая из этих степеней свободы вносит в теплоемкость вклад $1/2$. От каждой же колебательной степени свободы в $\varepsilon(p,q)$ входят две переменные (координата и импульс) и ее вклад в теплоемкость равен 1.

3.8 Одноатомный идеальный газ.

Рассмотрим одноатомный идеальный газ. Полное вычисление свободной энергии такого газа требует конкретного вычисления “внутренней” статсуммы Z', введенной в (3.44):

$$Z' = \sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \tag{3.71}$$

где ε_k – внутренние уровни энергии атома. Эти уровни могут быть вырожденными, тогда соответствующее слагаемое войдет в статсумму g_k раз, где g_k – кратность вырождения (статвес уровня). Тогда:

$$Z' = \sum_k g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} \tag{3.72}$$

[9]При понижении температуры наблюдаются существенные отклонения от закона равнораспределения. Очевидно, что постоянство теплоемкости противоречит и теореме Нернста. Исторически, нарушение закона равнораспределения было одним из важных указаний на недостаточность классического рассмотрения, что, в итоге, привело к созданию квантовой механики.

Свободная энергия газа, согласно (3.44), есть:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z' \right] \tag{3.73}$$

Как известно, атомные термы (отвлекаясь от их тонкой структуры) расположены так, что расстояние от основного до первого возбужденного уровня сравнимо по величине с энергией ионизации атома I_{ion}, что для различных атомов находится в пределах $I_{ion}/k_B \sim 5 - 28\ 10^4 K$. Поэтому, при температурах $T \ll I_{ion}$, представляющих основной интерес, в газах практически отсутствуют не только ионизованные, но и возбужденные атомы. Поэтому все атомы газа можно считать находящимися в основном состоянии.

Рассмотрим простейший случай атомов, которые в основном состоянии не обладают ни орбитальным моментом, ни спином ($L = S = 0$), таковы, например, атомы благородных газов[10]. При этом основное состояние невырождено и "внутренняя" статсумма сводится к одному слагаемому: $Z' = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}$. Тогда из (3.73) сразу получается выражение для свободной энергии типа (3.56) с постоянной теплоемкостью:

$$c_v = 3/2 \tag{3.74}$$

и химической постоянной:

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{3.75}$$

– формула Сакура-Тетроде.

Полученные выражения позволяют найти критерий применимости статистики Больцмана. Выше мы получили распределение Больцмана в предположении малости средних чисел заполнения уровней:

$$< n_k >= e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1. \tag{3.76}$$

Очевидно, что достаточно потребовать выполнения условия:

$$e^{\frac{\mu}{T}} \ll 1, \tag{3.77}$$

откуда, кстати, ясно, что химпотенциал больцмановского газа всегда отрицателен и велик по абсолютной величине. Найдем химпотенциал из определения $\mu = \Phi/N$, воспользовавшись выражением для термодинамического потенциала Гиббса (3.58), подставив туда $c_p = c_v + 1 = 5/2$ и ζ из (3.75). Получаем:

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right] \tag{3.78}$$

что, очевидно, совпадает с найденным выше другим способом выражением (3.12). Тогда из (3.77),(3.78) получаем критерий применимости больцмановской статистики в виде:

$$\frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1 \quad \text{или} \quad T \gg \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \tag{3.79}$$

[10] Подробное обсуждение более сложных случаев, также как и многоатомных (молекулярных) газов, можно найти в [1, 2]

Таким образом, статистика Больцмана применима, если газ достаточно разрежен, а температуры достаточно высоки. Характерная температура (энергия), стоящая в правой части последнего неравенства в (3.79) называется температурой (энергией) вырождения газа. Она тем выше, чем больше плотность газа. Физический смысл этого критерия нетрудно понять из следующих простых оценок. Среднее межатомное расстояние в рассматриваемом газе $a \sim (V/N)^{1/3}$. Квантовая неопределенность энергии атома, соответствующая его локализации на таких расстояниях, порядка $E_0 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \sim \frac{\hbar^2}{m}(N/V)^{2/3}$. Условие $T \gg E_0$ (3.79) означает, что квантовыми эффектами можно пренебречь. Напротив, при $T < E_0$ квантовые эффекты становятся существенными и от статистики Больцмана нужно переходить к квантовой статистике идеальных газов[11].

[11] Неудовлетворительность полученных выше выражений для термодинамических величин идеального газа ясна уже и из очевидного противоречия с теоремой Нернста: ни энтропия, ни теплоемкость не обращаются в нуль при $T \to 0$.

Глава 4

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

4.1 Отклонение газов от идеальности.

В реальных газах, естественно, атомы (молекулы) взаимодействуют между собой. Будем считать газ достаточно разреженным, так чтобы можно было пренебречь тройными, четверными и т.д. столкновениями молекул и предположить, что их взаимодействие осуществляется лишь путем парных столкновений [1].

Для простоты рассмотрим одноатомный реальный газ. Движение его частиц будем рассматривать классически, так что его энергия запишется в виде:

$$E(p,q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + U \tag{4.1}$$

У одноатомного газа энергия взаимодействия есть функция только взаимных расстояний между атомами. Статистический интеграл $\int d\Gamma e^{-\frac{E(p,q)}{T}}$ разбивается на произведение интеграла по импульсам атомов и интеграла по их координатам. Последний имеет вид:

$$\int dV_1 ... \int dV_N e^{-\frac{U}{T}} \tag{4.2}$$

Для идеального газа $U = 0$ и этот интеграл равен просто V^N. Ясно, что при вычислении свободной энергии согласно (2.45) мы получим:

$$F = F_{id} - T \ln \frac{1}{V^N} \int dV_1 ... \int dV_N e^{-\frac{U}{T}} \tag{4.3}$$

где F_{id} – свободная энергия идеального газа. Прибавляя и вычитая из подинтегрального выражения по единице и учитывая $\int dV_1 ... \int dV_N = V^N$, перепишем (4.3) в виде:

$$F = F_{id} - T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int dV_1 ... \int dV_N \left(e^{-\frac{U}{T}} - 1 \right) + 1 \right\} \tag{4.4}$$

Пусть газ не только достаточно разрежен, но и количество его достаточно мало, так что одновременно в нем сталкивается не более одной пары атомов. Это не есть ограничение общности, так как в силу аддитивности свободной энергии $F = Nf(T, V/N)$.

[1] Последующее изложение целиком следует [1, 2].

Взаимодействие между атомами не очень мало только тогда, когда два атома находятся очень близко друг к другу (сталкиваются). Поэтому подинтегральное выражение в (4.4) заметно отлично от нуля только в тех случаях, когда какие-либо два атома очень близки друг к другу. Этому условию может удовлетворить одновременно не больше одной пары атомов (если газа достаточно мало), причем эту пару можно выбрать из N атомов $\frac{1}{2}N(N-1)$ способами. Вследствие этого интеграл в (4.4) можно написать в виде:

$$\frac{N(N-1)}{2}\int dV_1 ... \int dV_N\left(e^{-\frac{U_{12}}{T}}-1\right) \tag{4.5}$$

где U_{12} – энергия взаимодействия двух атомов (каких именно – неважно в силу их одинаковости). По всем остальным координатам (кроме координат атомов 1 и 2) интегрируем, что дает просто V^{N-2}. Кроме того $N(N-1)\approx N^2$ в силу $N\gg 1$, так что (4.5) сводится к:

$$N^2V^{N-2}\int dV_1\int dV_2\left(e^{-\frac{U_{12}}{T}}-1\right). \tag{4.6}$$

Подставляя это выражение в (4.4) и используя $\ln(1+x)\approx x$ при $x\ll 1$, имеем:

$$F=F_{id}-\frac{TN^2}{2V^2}\int dV_1\int dV_2\left(e^{-\frac{U_{12}}{T}}-1\right) \tag{4.7}$$

где второе слагаемое дает малую поправку к свободной энергии идеального газа из-за взаимодействия. Потенциал взаимодействия U_{12} зависит от расстояния между атомами. Поэтому в (4.7) можно перейти к интегрированию по разности координат двух атомов и по координате их центра инерции. Последнее даст снова объем V. Окончательно получаем:

$$F=F_{id}+\frac{N^2TB(T)}{V} \tag{4.8}$$

где:

$$B(T)=\frac{1}{2}\int dV\left(1-e^{-\frac{U_{12}}{T}}\right) \tag{4.9}$$

Отсюда находим давление:

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V}=\frac{NT}{V}\left(1+\frac{NB(T)}{V}\right) \tag{4.10}$$

где учтено, что $P_{id}=NT/V$. Это есть уравнение состояния газа в рассматриваемом приближении.

Из термодинамики известно, что изменения свободной энергии и термодинамического потенциала при малых изменениях внешних условий равны друг другу, причем одно берется при постоянном объеме, а другое при постоянном давлении. Если рассмотреть отклонение газа от идеальности как такое изменение, то из (4.8) можно получить соответствующее выражение для Φ. Нужно только в поправочном члене выразить объем через давление, причем это следует сделать с помощью уравнения состояния идеального газа. Тогда:

$$\Phi=\Phi_{id}+NB(T)P \tag{4.11}$$

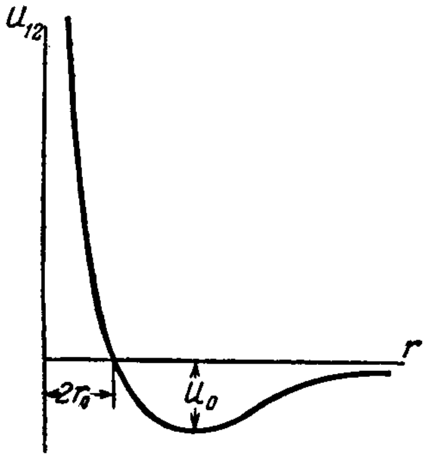

Рис. 4.1: Характерный вид потенциала межатомного взаимодействия.

Отсюда можно выразить объем через давление:

$$V = \frac{NT}{P} + NB(T) \tag{4.12}$$

Все полученные формулы имеют смысл лишь при условии, что интеграл (4.9) сходится. Для этого нужно, чтобы силы взаимодействия достаточно быстро убывали с расстоянием. Если на больших расстояниях $U_{12} \sim r^{-n}$, то нужно $n > 3$. Для одноатомных газов U_{12} имеет вид, показанный на Рис.4-1. Глубина потенциальной ямы U_0 обычно порядка критической температуры данного вещества. При высоких температурах $T \gg U_0$ во всей области $r > 2r_0$ имеем $|U_{12}|/T \ll 1$ и подинтегральное выражение в (4.9) близко к нулю. Поэтому значение интеграла в (4.9) в основном определяется областью $r < 2r_0$, где U_{12}/T положительно и велико, соответственно положителен и весь интеграл. Таким образом, при высоких температурах имеем $B(T) > 0$. Напротив, при низких $T \ll U_0$ основную роль в интеграле играет область $r > 2r_0$, где теперь U_{12}/T отрицательно и велико по абсолютной величине. Поэтому, при достаточно низких температурах имеем $B(T) < 0$, а зависимость $B(T)$ от температуры определяется, в основном, множителем $e^{-\frac{U_0}{T}}$. Из этих рассуждений ясно, что при некоторой температуре $B(T)$ проходит через нуль: $B(T_B) = 0$ (точка Бойля).

Уравнение состояния (4.10), по существу, дает первый поправочный член к разложению давления по степеням $1/V$, следующего вида:

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + ...\right) \tag{4.13}$$

Первый поправочный член здесь связан с парными столкновениями атомов, второй – с тройными и т.д. Безразмерный малый параметр этого разложения – отношение Nv_0/V “объема” одного атома v_0 к приходящемуся на один атом объему газа V/N. Коэффициенты $B, C, ...$ называются вириальными коэффициентами, а (4.13) – вириальное разложение. Можно показать, что общая структура вириального разложения имеет вид:

$$P = T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n \tag{4.14}$$

где $\xi = P_{id}/T = N/V$, а вириальные коэффициенты:

$$J_1 = 1 \tag{4.15}$$

$$J_2 = \int dV_2 \left(e^{-\frac{U_{12}}{T}} - 1 \right) \tag{4.16}$$

$$J_3 = \int dV_2 \int dV_3 \left(e^{-\frac{U_{123}}{T}} - e^{-\frac{U_{12}}{T}} - e^{-\frac{U_{13}}{T}} - e^{-\frac{U_{23}}{T}} + 2 \right) \tag{4.17}$$

и т.д. Интегралы в J_n построены по очевидному закону: подинтегральное выражение в J_n отлично от нуля, лишь если n атомов близки друг к другу, т.е. при столкновении n атомов.

4.2 Формула Ван-дер-Ваальса.

Теория жидкостей представляет собой особенно сложный раздел статистической механики. Практически невозможно установить какие-либо общие формулы, количественно описывающие свойства жидкостей. Однако, можно достаточно легко получить некоторую интерполяционную формулу, качественно описывающую переход между жидкостью и газом и являющуюся достаточно хорошим и практичным уравнением состояния системы газ – жидкость. Речь идет об известной формуле Ван-дер-Ваальса.

Описанный выше характер взаимодействия атомов газа позволяет определить вид первых членов разложения $B(T)$ по степеням обратной температуры, предполагая малость отношения:

$$\frac{U_0}{T} \ll 1 \tag{4.18}$$

Имея ввиду, что U_{12} есть функция расстояния r между атомами, запишем в (4.9) $dV = 4\pi r^2 dr$ и разобьем область интегрирования на две части:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} drr^2 \left(1 - e^{-\frac{U_{12}}{T}} \right) + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} drr^2 \left(1 - e^{-\frac{U_{12}}{T}} \right) \tag{4.19}$$

При значениях $r \in [0, 2r_0]$ энергия взаимодействия U_{12} очень велика. Поэтому в первом интеграле можно пренебречь членом $e^{-\frac{U_{12}}{T}}$ по сравнению с единицей. Тогда этот интеграл равен $b = 16\pi r_0^3/3 > 0$ и представляет собой учетверенный "объем" атома. Во втором интеграле везде $|U_{12}|/T \leq U_0/T \ll 1$. Поэтому подинтегральное выражение можно разложить по степеням U_{12}/T и ограничившись первым неисчезающим членом записать:

$$-\frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} drr^2 |U_{12}| = -\frac{a}{T} \tag{4.20}$$

где $a = const > 0$. Таким образом находим:

$$B(T) = b - \frac{a}{T} \tag{4.21}$$

Соответственно из (4.8),(4.11) находим:

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V}(bT - a) \tag{4.22}$$

$$\Phi = \Phi_{id} + NP(b - a/T) \tag{4.23}$$

Искомую интерполяционную формулу можно получить из (4.22), которая сама по себе не удовлетворяет необходимым условиям, так как не учитывает ограниченность сжимаемости вещества. Подставим в (4.22) свободную энергию идеального газа в виде (3.45) $F_{id} = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T)$ и получим:

$$F = Nf(T) - NT\ln\frac{e}{N} - NT\left(\ln V - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V} \tag{4.24}$$

Если газ достаточно разрежен, расстояния между атомами значительно больше, чем их размеры, соответственно $V \gg Nb$. Тогда имеем:

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) \approx \ln V - \frac{Nb}{V} \tag{4.25}$$

Теперь сделаем решающий шаг и заменим логарифм в (4.24) на логарифм, стоящий в левой части приближенного равенства (4.25). Тогда (4.24), фактически с той же точностью, запишется как:

$$F = Nf(T) - NT\ln\frac{e}{N}(V - Nb) - \frac{N^2a}{V} = F_{id} - NT\ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V} \tag{4.26}$$

В таком виде эта формула уже удовлетворяет поставленному условию: при больших V она переходит в выражение для идеального газа, а при малых V она демонстрирует невозможность беспредельного сжатия газа (при $V < Nb$ аргумент ln становится отрицательным). Для давления получаем:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2} \tag{4.27}$$

или

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT \tag{4.28}$$

– уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Из (4.26) можно найти энтропию:

$$S = S_{id} + N\ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) \tag{4.29}$$

а также внутреннюю энергию $E = F + TS$:

$$E = E_{id} - \frac{N^2a}{V} \tag{4.30}$$

Отсюда видно, что теплоемкость $C_v = (\partial E/\partial T)_V$ совпадает с теплоемкостью идеального газа. Второй член в (4.30) соответствует энергии взаимодействия атомов газа, он отрицателен, так как между атомами в среднем преобладают силы притяжения.

Уравнение Ван-дер-Ваальса представляет собой крайне удачный пример интерполяционного уравнения состояния, вполне достаточного для качественного анализа во многих реальных ситуациях.

4.3 Термодинамические величины классической плазмы.

Изложенный выше метод вычисления термодинамических величин неидеального газа заведомо неприменим для газа, состоящего из заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, так как в этом случае входящие в наши формулы интегралы просто расходятся ($U_{12} \sim r^{-1}$). В этом важном случае требуется специальное рассмотрение.

Итак, рассмотрим полностью ионизованный газ (плазму). Заряды частиц (ионов) будем обозначать $Z_a e$, где индекс a отличает сорта ионов (e – элементарный заряд, Z_a – положительные и отрицательные числа). Пусть n_a – число ионов a-го сорта в единице объема газа. В целом газ нейтрален:

$$\sum_a Z_a n_{a0} = 0 \tag{4.31}$$

Пусть отклонения от идеальности малы. Для этого нужно, чтобы средняя энергия кулоновского взаимодействия двух ионов $\sim (Ze)^2/r(r \sim n^{-1/3})$ была мала по сравнению со средней кинетической энергией $\sim T$. Таким образом должно выполняться неравенство:

$$(Ze)^2 n^{1/3} \ll T \quad \text{или} \quad n \ll \left(\frac{T}{Z^2 e^2}\right)^3 \tag{4.32}$$

Ввиду условия электронейтральности (4.31) среднее значение энергии кулоновского взаимодействия частиц плазмы при *однородном* распределении частиц в пространстве обращается в нуль. Первые поправки в термодинамических величинах плазмы возникают только при учете корреляции между положениями различных частиц (*корреляционные поправки*).

Для нахождения поправки E_{corr} в энергии плазмы запишем:

$$E_{corr} = V\frac{1}{2}\sum_a Z_a e n_{a0}\varphi_a \tag{4.33}$$

где φ_a – потенциал поля, действующего на ион a-го сорта *со стороны остальных зарядов.* Следуя методу, предложенному Дебаем и Хюккелем заметим, что каждый из ионов создает вокруг себя некоторое (сферически симметричное) неравномерно заряженное ионное облако ("шубу"). Обозначим плотность распределения ионов (a-го сорта) в этом облаке n_a. Потенциальная энергия любого иона a-го сорта в электрическом поле вокруг заданного иона, скажем типа b, есть $Z_a e\varphi$, где φ – потенциал, создаваемый этим фиксированным ионом. Согласно формуле Больцмана (3.16):

$$n_a(r) = n_{a0}\exp\left(-\frac{Z_a e\varphi(r)}{T}\right) \tag{4.34}$$

Коэффициент здесь равен n_{a0} поскольку вдали от центра иона b (где $\varphi \to 0$) плотность облака должна переходить в среднюю плотность в газе. Потенциал φ поля в ионном облаке связан с плотностью заряда в облаке уравнением Пуассона:

$$\nabla^2\varphi(r) = 4\pi e\sum_a Z_a n_a(r) \tag{4.35}$$

Уравнения (4.34), (4.35) образуют систему уравнений, определяющую *самосогласованное* электрическое поле в системе ионов.

При сделанном предположении об относительной слабости взаимодействия ионов энергия $Z_a e\varphi$ мала по сравнению с T и (4.34) можно записать в виде:

$$n_a(r) = n_{a0} - \frac{Z_a e n_{a0}}{T}\varphi(r) \tag{4.36}$$

Подставляя это выражение в (4.35) и имея ввиду условие электронейтральности (4.31), получаем:

$$\nabla^2\varphi - \kappa^2\varphi = 0 \tag{4.37}$$

где

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T}\sum_a Z_a^2 n_{a0} \tag{4.38}$$

Величина κ имеет размерность обратной длины.

Сферически симметричное решение уравнения (4.37) имеет вид:

$$\varphi(r) = const\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{4.39}$$

Вблизи от центра иона оно должно переходить в обычный кулоновский потенциал: $\varphi \approx Z_b e/r$, так что в (4.39) $const = Z_b e$ и мы имеем:

$$\varphi(r) = Z_b e\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{4.40}$$

Поле экспоненциально спадает при $r \gg \kappa^{-1}$. Длина $1/\kappa$ эффективно определяет размеры ионного облака и называется дебаевским радиусом экранирования (длиной экранировки). Это явление экранирования дальнодействующего кулоновского взаимодействия, превращающего его в эффективно короткодействующее, играет очень большую роль в физике плазмы, физике электролитов и в физике твердого тела.

Разлагая (4.40) в ряд при малых κr, найдем:

$$\varphi(r) = \frac{Z_b e}{r} - Z_b e\kappa + ... \tag{4.41}$$

Опущенные члены стремятся к нулю при $r \to 0$. Первый член есть кулоновское поле самого данного иона b. Второй член поэтому имеет смысл потенциала, создаваемого всеми остальными ионами в точке нахождения данного иона, т.е. ту самую величину φ_a, которую мы ввели в (4.33): $\varphi_a = -Z_a e\kappa$.

Таким образом получаем следующее выражение для корреляционной энергии плазмы:

$$E_{corr} = -\frac{V}{2}\kappa e^2\sum_a Z_a^2 n_{a0} = -Ve^3\sqrt{\frac{\pi}{T}}\left(\Sigma_a Z_a^2 n_{a0}\right)^{3/2} \tag{4.42}$$

или, вводя полные числа различных ионов в газе $N_a = n_{a0}V$:

$$E_{corr} = -e^3\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\Sigma_a N_a Z_a^2\right)^{3/2} \tag{4.43}$$

Интегрируя термодинамическое соотношение Гиббса–Гельмгольца (2.66), записанное в виде $\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}$, можно найти из E_{corr} соответствующую добавку к свободной энергии:

$$F = F_{id} - \frac{2e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2} \tag{4.44}$$

Постоянную интегрирования можно положить равной нулю, поскольку при $T \to \infty$ должно быть $F = F_{id}$. Отсюда получаем давление:

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}}\sqrt{\frac{\pi}{T}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2} \tag{4.45}$$

где $N = \sum_a N_a$. Аналогично, как и выше, можно найти:

$$\Phi = \Phi_{id} - \frac{2e^3}{3T}\left(\frac{\pi P}{N}\right)^{1/2}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2} \tag{4.46}$$

Это получается, если рассмотреть второй член в (4.44) как малую добавку и выразить ее с нужной точностью через переменные P и T.

Глава 5

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ И БОЗЕ

5.1 Распределение Ферми.

Выше мы видели, при понижении температуры идеального газа (при заданной плотности), статистика Больцмана становится неприменимой из-за квантовых эффектов (ср. (3.79)). Поэтому, для описания соответствующей области температур (плотностей) должна быть построена другая статистика, в которой средние числа заполнения различных квантовых состояний не предполагаются малыми[1]. Эта статистика оказывается разной, в зависимости от того, из частиц какого рода состоит газ. Наиболее фундаментальным делением частиц на классы в современной квантовой теории является их деление на фермионы (частицы с полуцелым спином) и бозоны (частицы с целым спином). Волновые функции системы N тождественных фермионов антисимметричны относительно перестановок частиц, а бозонов – симметричны.

Для системы частиц, описывающихся антисимметричными волновыми функциями (фермионов), справедлив принцип Паули, статистика, основанная на этом принципе называется статистикой Ферми (Ферми–Дирака). Как и выше, при выводе распределения Больцмана из большого канонического ансамбля (ср. (3.4)–(3.7)), применим распределение Гиббса к совокупности всех частиц, находящихся в данном квантовом состоянии (подсистема в термостате). Снова обозначим Ω_k термодинамический потенциал этой системы частиц, тогда из (2.60), учитывая, что для газа свободных частиц $E_{n_k} = n_k \varepsilon_k$, получаем:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k} \tag{5.1}$$

где n_k – число частиц в k-м квантовом состоянии. Согласно принципу Паули числа заполнения каждого состояния фермионами могут принимать лишь значения 0 или 1. Соответственно в сумме по n_k в (5.1) остается только два члена и мы имеем:

$$\Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right) \tag{5.2}$$

[1]Материал этой главы полностью основан на [1, 2].

Поскольку среднее число частиц в системе равно производной от потенциала Ω_k по химпотенциалу μ, взятой с обратным знаком, то:

$$< n_k >= -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}}{1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}} \tag{5.3}$$

или:

$$< n_k >= \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{T}}+1} \tag{5.4}$$

что и называется функцией распределения Ферми. Нетрудно видеть, что всегда $< n_k > \leq 1$, а при $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}} \ll 1$ из (5.4) получаем распределение Больцмана[2].

Условие нормировки для распределения Ферми записывается как:

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{T}}+1} = N \tag{5.5}$$

где N – полное число частиц в газе. Это равенство, фактически, является неявным уравнением, определяющим химпотенциал газа μ, как функцию T и N.

Термодинамический потенциал Ω газа в целом, очевидно, получается из Ω_k (5.2) суммированием по всем квантовым состояниям:

$$\Omega = -T\sum_k \ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right). \tag{5.6}$$

5.2 Распределение Бозе.

Перейдем теперь к обсуждению статистики, которой подчиняется идеальный газ, состоящий из частиц с целым спином (бозонов), описывающихся симметричными волновыми функциями – статистике Бозе (Бозе–Эйнштейна).

Числа заполнения квантовых состояний для бозонов ничем не ограничены и могут принимать любые значения. Аналогично (5.1) имеем:

$$\Omega_k = -T\ln\sum_{n_k}\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^{n_k} \tag{5.7}$$

Стоящий здесь ряд представляет собой геометрическую прогрессию и сходится при $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}} < 1$. Поскольку это условие должно иметь место при любых ε_k, ясно, что

$$\mu < 0 \tag{5.8}$$

т.е. химпотенциал бозе-газа всегда отрицателен. Выше мы видели, что для больцмановского газа $\mu < 0$ и велик по абсолютной величине. Ниже мы убедимся, что для ферми-газа μ может быть любого знака.

Суммируя прогрессию в (5.7), получаем:

$$\Omega_k = T\ln\left(1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right) \tag{5.9}$$

[2] Если потребовать выполнения этого неравенства для любых ε_k, то оно сведется к $e^{\mu/T} \ll 1$, что совпадает с критерием применимости больцмановской статистики, записанным в (3.77).

Отсюда для $< n_k >= -\frac{\partial\Omega_k}{\partial\mu}$ имеем:

$$< n_k >= \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{T}} - 1} \tag{5.10}$$

– распределение Бозе. Снова, при $e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}} \ll 1$ имеем переход к больцмановской статистике.

Условие нормировки опять имеет вид:

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{T}}-1} \tag{5.11}$$

и неявно определяет химический потенциал.

Полный термодинамический потенциал Ω для всей системы. аналогично (5.6) есть:

$$\Omega = T\sum_k \ln\left(1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right). \tag{5.12}$$

5.3 Неравновесные ферми– и бозе–газы.

Рассмотрим энтропию неравновесных ферми- и бозе-газов и получим функции распределения Ферми и Бозе из условия ее максимальности в равновесном состоянии. Анализ можно провести совершенно аналогично тому, как такая же задача решалась выше для больцмановского газа. Опять распределим все квантовые состояния отдельной частицы газа по группам, каждая из которых содержит близкие по энергии состояния и перенумеруем эти группы номерами $j = 1, 2, ...$. Пусть G_j – число состояний в j-й группе, а N_j – число частиц в этих состояниях. Набор чисел N_j полностью характеризует микроскопическое состояние газа.

В случае статистики Ферми в каждом из квантовых состояний может находиться не более одной частицы, но числа N_j не малы, а того же порядка, что и G_j. Число возможных способов распределить N_j одинаковых частиц по G_j состояниям, не более чем по одной в каждом, есть число способов, которыми можно выбрать N_j из G_j состояний, т.е. число сочетаний из G_j элементов по N_j:

$$\Omega_j = \frac{G_j!}{N_j!(G_j - N_j)!}. \tag{5.13}$$

Логарифмируя и используя для всех трех факториалов в (5.13) формулу Стирлинга $\ln N! \approx N\ln(N/e)$, находим энтропию:

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j)\ln(G_j - N_j)\}. \tag{5.14}$$

Вводя опять средние числа заполнения $< n_j >= N_j/G_j$ получим следующее выражение для энтропии неравновесного ферми-газа:

$$S = -\sum_j G_j[< n_j > \ln < n_j > +(1- < n_j >)\ln(1- < n_j >)] \tag{5.15}$$

Из условия максимальности этого выражения при дополнительных условиях:

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j < n_j >= N; \quad \sum_j \varepsilon_j G_j < n_j >= E \tag{5.16}$$

т.е. по методу неопределенных множителей Лагранжа из:

$$\frac{\partial}{\partial < n_j >}[S + \alpha N + \beta E] = 0 \tag{5.17}$$

получаем функцию распределения Ферми $< n_j >= [e^{\alpha+\beta\varepsilon_j} + 1]^{-1}$, где $\alpha = -\mu/T$, $\beta = 1/T$.

В случае статистики Бозе в каждом квантовом состоянии может находится любое число частиц, так что статистический вес Ω_j есть число всех способов распределить N_j частиц по G_j состояниям:

$$\Omega_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)!N_j!} \tag{5.18}$$

В самом деле, речь идет о числе способов размещения N_j одинаковых шаров по G_j ящикам. Изобразим шары в виде ряда последовательно расположенных точек, а ящики перенумеруем и изобразим границы между ними $G_j - 1$ вертикальными черточками. Всего число мест (на которых находятся точки или черточки) в этой последовательности есть $G_j + N_j - 1$. Искомое число размещений шаров по ящикам есть число способов, которыми можно выбрать $G_j - 1$ мест для черточек, т.е. число сочетаний из $N_j + G_j - 1$ элементов по $G_j - 1$, откуда и получается (5.18).

Логарифмируя как и выше и пренебрегая единицей по сравнению с большими числами $G_j + N_j$ и G_j, получим:

$$S = \sum_j \{(G_j + N_j)\ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j\} \tag{5.19}$$

Вводя $< n_j >$ запишем энтропию неравновесного бозе-газа в виде:

$$S = \sum_j G_j[(1+ < n_j >)\ln(1+ < n_j >)- < n_j > \ln < n_j >]. \tag{5.20}$$

Из условия максимума этого выражения, также как и выше в фермиевском случае, можно получить распределение Бозе.

При $N_j \ll G_j$ (5.15), (5.20) естественно переходят в больцмановскую формулу (3.23):

$$S = \sum_j G_j < n_j > \ln\frac{e}{< n_j >} = \sum_j G_j[< n_j > (1 - \ln < n_j >)]; \quad < n_j >\ll 1. \tag{5.21}$$

В обратном предельном случае, когда $N_j \gg G_j$, т.е. $< n_j >\gg 1$, энтропия бозе-газа (5.20) сводится к:

$$S = \sum_j G_j \ln\frac{eN_j}{G_j}, \tag{5.22}$$

а статистический вес (5.18) $\Omega_j = \frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j-1)!}$.

5.4 Общие свойства ферми– и бозе–газов.

Многие общие выражения для для термодинамических величин ферми- и бозе-газа можно выписать в общем виде. Ниже, в этом разделе, верхний знак соответствует статистике Ферми, а нижний – Бозе.

Энергия свободной (элементарной) частицы имеет вид:

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \tag{5.23}$$

При данном значении импульса состояние частицы определяется также направлением ее спина. Поэтому число частиц в элементе фазового пространства $dp_x dp_y dp_z dV$ можно получить умножением распределения Ферми (Бозе) на число состояний в этом элементе фазового объема:

$$g d\tau = g\frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3} \quad g = 2s+1 \tag{5.24}$$

где s – спин частицы. Поэтому имеем:

$$dN_p = \frac{g d\tau}{e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{T}} \pm 1}. \tag{5.25}$$

Интегрируя по dV получаем просто полный объем газа V. Тогда для распределения по импульсам, переходя к сферическим координатам в импульсном пространстве ($dp_x dp_y dp_z \to 4\pi p^2 dp$), получаем:

$$dN_p = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3\left(e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{T}} \pm 1\right)} \tag{5.26}$$

или распределение по энергии:

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} = \frac{\mathcal{N}(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} \tag{5.27}$$

где ввели очень полезную величину:

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon} = gV\frac{mp_\varepsilon}{2\pi^2\hbar^3}; \quad \text{где} \quad p_\varepsilon = \sqrt{2m\varepsilon} \tag{5.28}$$

– плотность состояний частицы в интервале энергий $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$. Полученные формулы заменяют классическое распределение Максвелла.

Интегрируя (5.27) по $d\varepsilon$, получим:

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\mathcal{N}(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} \tag{5.29}$$

Вводя безразмерную переменную $\varepsilon/T = z$, запишем:

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty dz \frac{\sqrt{z}}{e^{z-\frac{\mu}{T}} \pm 1} \tag{5.30}$$

что в неявном виде определяет химпотенциал μ как функцию T и плотности частиц N/V.

Совершая аналогичным образом переход от суммирования по состояниям к интегрированию по энергиям в (5.6), (5.12) получим:

$$\Omega = \mp\frac{gVTm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon\sqrt{\varepsilon}\ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right) \tag{5.31}$$

Интегрируя по частям, находим:

$$\Omega = -\frac{2}{3}\frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} \tag{5.32}$$

Это выражение совпадает с точностью до множителя $-2/3$ с полной энергией газа, равной:

$$E = \int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1}. \tag{5.33}$$

Как известно из термодинамики $\Omega = -PV$, так что из (5.32), (5.33) получаем обобщенное уравнение состояния квантового идеального газа в виде:

$$PV = \frac{2}{3}E \tag{5.34}$$

В предельном случае газа Больцмана имеем $E = 3NT/2$ (закон равнораспределения) и (5.33) переходит в уравнение Клапейрона: $PV = NT$.

Переписывая уравнение (5.32) в виде (ср. (5.30)):

$$P = \frac{g\sqrt{2}m^{3/2}T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty dz \frac{z^{3/2}}{e^{z-\frac{\mu}{T}} \pm 1} \tag{5.35}$$

получаем параметрическое уравнение состояния (параметр μ!), т.е. связь между P, V и T, при данном значении μ.

Рассмотрим малые квантовые поправки к больцмановскому уравнению состояния. Для этого нужно воспользоваться $e^{\mu/T} \ll 1$ (больцмановский предел) и разложить подинтегральное выражение в (5.35) по степеням $e^{(\mu/T)-z}$, сохраняя два первых члена разложения. Тогда:

$$\int_0^\infty dz \frac{z^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} \pm 1} \approx \int_0^\infty dz z^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}-z}\left(1 \mp e^{\frac{\mu}{T}-z}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}e^{\frac{\mu}{T}}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}e^{\frac{\mu}{T}}\right). \tag{5.36}$$

Тогда (5.35) можно переписать как:

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}}e^{\frac{\mu}{T}}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}e^{\frac{\mu}{T}}\right) \tag{5.37}$$

Это выражение, фактически, имеет вид:

$$\Omega = \Omega_{Boltz} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3}e^{\frac{2\mu}{T}}. \tag{5.38}$$

Малые добавки к термодинамическим потенциалам, выраженные через соответствующие переменные, одинаковы. Поэтому, выражая с помощью соответствующих больцмановских выражений, найденную поправку к Ω через T и V (выкладки опускаем), легко получить свободную энергию газа в виде:

$$F = F_{Boltz} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g}\frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \tag{5.39}$$

Отсюда нетрудно найти:

$$PV = NT\left\{1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g}\frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}}\right\} \tag{5.40}$$

Видим, что квантовые поправки (обращающиеся в нуль при $\hbar \to 0$) приводят к дополнительному росту давления в ферми-газе и его уменьшению в бозе-газе. В этом проявляется естественное стремление фермионов "избегать" друг друга (принцип Паули!), тогда как для бозонов имеет место обратное поведение.

5.5 Вырожденный электронный газ.

Важное принципиальное значение имеет изучение свойств ферми-газа при достаточно низких температурах, которые, кстати сказать, практически могут оказаться очень высокими. Имея ввиду наиболее важные применения статистики Ферми, будем говорить ниже об электронном газе, соответственно ниже полагаем $g = 2(s = 1/2)$.

Начнем с рассмотрения ситуации при $T = 0$. Это случай так называемого полностью вырожденного ферми-газа. Поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, то, фактически, они и заполняют все состояния с энергиями от наименьшей (равной нулю) до некоторой наибольшей (называемой *энергией Ферми*), величина которой просто определяется числом частиц (плотностью) в газе.

Число квантовых состояний электронов, движущихся в объеме V с абсолютной величиной импульса в интервале $p, p + dp$ равно:

$$2\frac{4\pi p^2 dpV}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{5.41}$$

Электроны заполняют все состояния с импульсом от нуля до максимального импульса $p = p_F$ (*импульс Ферми*). Полное число электронов в этих состояниях определяется из[3]:

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{Vp_F^3}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{5.42}$$

Тогда для импульса Ферми получаем:

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar \tag{5.43}$$

и импульс Ферми тем больше, чем больше плотность газа. Нетрудно сообразить, что из (5.43) получается простая оценка $p_F \sim \hbar/a$, где a – среднее расстояние между частицами в газе.

Соответственно, энергия Ферми равна[4]:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \tag{5.44}$$

---

[3] Фактически тут просто вычисляется объем *сферы Ферми* $V_F = \frac{4\pi p_F^3}{3}$, а число электронов определяется числом доступных им состояний "внутри" этой сферы как: $N = 2V\frac{V_F}{(2\pi\hbar)^3}$, что и дает (5.42). Поверхность сферы Ферми называется *поверхностью Ферми*. В металлах, где энергетический спектр электронов может существенно отличаться от рассматриваемого здесь спектра свободных электронов, поверхность Ферми может вовсе не быть сферической. Геометрия (и топология) поверхностей Ферми играет очень большую роль в теории металлов [21]. Соответственно, приводимые здесь простые оценки пригодны, строго говоря, только для простых металлов (например щелочных и благородных).

[4] Заметим, что величина энергии Ферми, практически, совпадает с введенной выше температурой (энергией) вырождения газа (3.79).

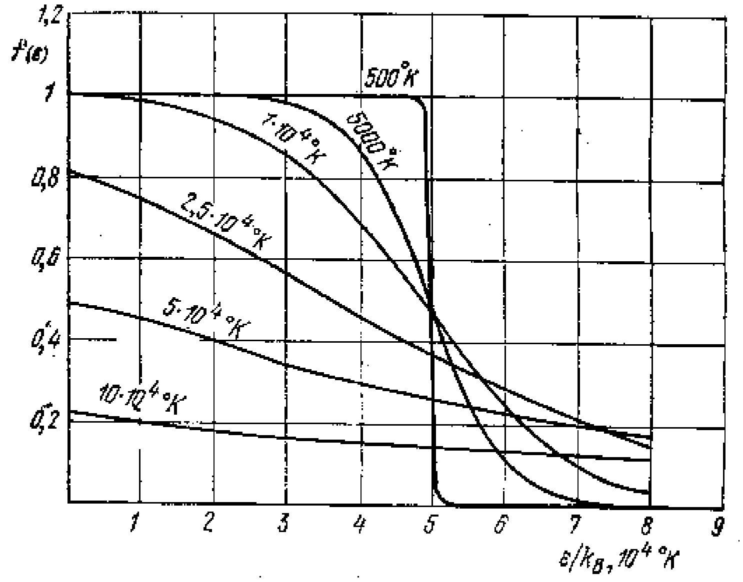

Рис. 5.1: Функция распределения Ферми для различных температур при $\varepsilon_F/k_B = 50000K$.

Естественно, что она также растет с ростом плотности газа $\sim (N/V)^{2/3}$.

Функция распределения Ферми:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{T}} + 1} \tag{5.45}$$

при $T \to 0$ превращается в "ступеньку Ферми":

$$n_p = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad p \le p_F \\ 0 & \text{при} \quad p > p_F \end{cases} \tag{5.46}$$

или

$$n_\varepsilon = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad \varepsilon \le \mu = \varepsilon_F \\ 0 & \text{при} \quad \varepsilon > \mu = \varepsilon_F \end{cases} \tag{5.47}$$

Химпотенциал газа Ферми при $T = 0$ совпадает с граничной энергией Ферми:

$$\mu = \varepsilon_F \quad (T = 0) \tag{5.48}$$

При конечных температурах $T \ll \varepsilon_F$ (сильно вырожденный газ) ступенька Ферми "размывается" в области энергий $\sim T$ (см. Рис.5-1). Нетрудно понять, что с ростом температуры, при $T \gg \varepsilon_F$ распределение Ферми переходит в распределение Больцмана. Соответственно, с ростом температуры химпотенциал начинает уменьшаться от положительной величины порядка ε_F и становится отрицательным в больцмановской области $T \gg \varepsilon_F$.

Полная энергия газа при $T = 0$ получается умножением (5.41) на $p^2/2m$ и интегрированием по всем импульсам до $p = p_F$:

$$E = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} dpp^4 = \frac{Vp_F^5}{10m\pi^2\hbar^3} \tag{5.49}$$

или, с учетом (5.43)

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N \tag{5.50}$$

С помощью общего соотношения (5.34) находим уравнение состояния полностью вырожденного газа:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \tag{5.51}$$

так что при $T = 0$ давление ферми-газа $\sim (N/V)^{5/3}$.

Фактически, все эти формулы применимы и при достаточно низких температурах $T \ll \varepsilon_F$. Поправки к ним имеют порядок величины $(T/\varepsilon_F)^2$. Температура Ферми (температура вырождения) $T_F \approx \varepsilon_F$ для электронного газа с плотностью $N/V \sim 10^{22}$см$^{-3}$, типичной, например для металлов, и массой частиц $m \sim m_e$, где m_e – масса свободного электрона[5], лежит, как нетрудно посчитать, в интервале $10^4 - 10^5 K$. Поэтому электронный газ в металлах в нормальных условиях всегда сильно вырожден. В полупроводниках, где концентрация (плотность) электронов может меняться в весьма широких пределах, это не так. В них часто статистика носителей тока бывает больцмановской.

В заключение сделаем некоторые замечания о роли межэлектронного взаимодействия. Вырожденный электронный газ тем "идеальней", чем больше его плотность. В самом деле, характерная кинетическая энергия электронов порядка энергии Ферми: $\varepsilon_F \sim \frac{\hbar^2}{m}(N/V)^{2/3} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$, где a межэлектронное расстояние (в металлах практически совпадающее с характерным межатомным расстоянием). В тоже время характерная величина кулоновского взаимодействия $U \sim \frac{e^2}{a}$. Тогда безразмерный параметр теории возмущений по взаимодействию просто определяется отношением $\frac{U}{\varepsilon_F} \sim \frac{e^2}{\hbar}\frac{ma}{\hbar} \sim \frac{e^2}{\hbar}\frac{m}{p_F} = \frac{e^2}{\hbar v_F}$, где ввели скорость электронов на поверхности (уровне) Ферми $v_F = p_F/m$. Отсюда видно, что чем меньше величина a (соответственно, чем больше плотность газа или скорость Ферми), тем этот безразмерный параметр меньше и меньше роль эффектов взаимодействия. Вспомним теперь, что постоянная тонкой структуры $\frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \sim 10^{-2}$, где $c \approx 3\ 10^{10}$см/сек – скорость света в вакууме. В металлах (при типичных плотностях электронного газа), как легко оценить, $v_F \sim 10^8$см/сек. Поэтому, фактически, в реальных металлах параметр теории возмущений по взаимодействию всегда не мал: $\frac{e^2}{\hbar v_F} \sim 1$! Только при плотностях, гораздо больших металлических, газ электронов можно рассматривать как почти свободный (идеальный). Поэтому становится непонятным, почему приближение почти свободных электронов так хорошо описывает многие основные свойства металлов. Полное решение этой проблемы достигается только в рамках теории *ферми-жидкости*, элементы которой будут рассмотрены нами позднее.

[5] Напомним, что масса электрона в металле не обязательно совпадает с массой свободного электрона.

5.6 Релятивистский вырожденный электронный газ*.

По мере сжатия электронного газа средняя энергия электронов (и энергия Ферми ε_F) увеличивается и, рано или поздно, становится сравнимой с энергией покоя mc^2 и потом даже превышает ее. Тогда становятся существенными релятивистские эффекты. Рассмотрим вырожденный ультрарелятивистский газ, энергия частиц которого велика по сравнению с mc^2. В этом случае энергетический спектр электронов имеет вид:

$$\varepsilon_p = \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} \approx cp. \tag{5.52}$$

Для числа квантовых состояний, а соответственно и для импульса Ферми имеем прежние формулы:

$$2\frac{4\pi p^2 dpV}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{5.53}$$

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{Vp_F^3}{3\pi^2\hbar^3}. \tag{5.54}$$

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{5.55}$$

Однако, для энергии Ферми возникает уже совсем другое выражение:

$$\varepsilon_F = cp_F = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{5.56}$$

Соответственно, полная энергия газа:

$$E = \frac{cV}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} dpp^3 = V\frac{cp_F^4}{4\pi^2\hbar^3} \tag{5.57}$$

или

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar cN\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{5.58}$$

Давление можно получить дифференцированием по объему:

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3} \tag{5.59}$$

и оно оказывается пропорциональным плотности в степени $4/3$.

Соотношение

$$PV = \frac{E}{3} \tag{5.60}$$

имеет место для ультрарелятивистского газа не только при абсолютном нуле, но и при всех температурах. Действительно, при $\varepsilon_p = cp$ из (5.6), переходя от суммирования по импульсам к интегрированию по энергии, получаем:

$$\Omega = -\frac{TV}{\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon \ln\left(1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right) \tag{5.61}$$

откуда интегрированием по частям найдем:

$$\Omega = -PV = -\frac{V}{3\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^3}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} \tag{5.62}$$

Отметим, что следующее отсюда давление является предельным давлением, которое может иметь какое-либо макроскопическое тело [8].

5.7 Теплоемкость вырожденного электронного газа.

Выше мы уже отмечали, что при конечных температурах область "размытия" ступеньки Ферми $\sim T$. Найденные нами выражения для $T = 0$, фактически, являются членами нулевого порядка по малому (при низких температурах) параметру T/ε_F. Посмотрим, как можно найти первые температурные поправки по этому параметру. Выражение для термодинамического потенциала электронного газа, в соответствии с (5.32), имеет вид:

$$\Omega = -\frac{4}{3}\frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty d\varepsilon\frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1} \tag{5.63}$$

Рассмотрим интеграл общего вида с функцией распределения Ферми:

$$I = \int_0^\infty d\varepsilon\frac{f(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1} \tag{5.64}$$

где $f(\varepsilon)$ – некоторая функция, такая, что интеграл сходится. В частном случае (5.63) имеем $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$. Исследование (5.64) можно провести в общем виде [1, 2] и получить для него следующее разложение:

$$I \approx \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}T^4 f'''(\mu) + ... \tag{5.65}$$

которое, фактически, определяет разложение всех физических величин типа (5.63) в ряд по степеням малого параметра T/ε_F.

Полагая здесь $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$ находим из (5.63):

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2\frac{\sqrt{2\mu}m^{3/2}}{6\hbar^3} \tag{5.66}$$

где первое слагаемое отвечает вкладу $T = 0$. Рассматривая второе слагаемое как малую поправку к Ω_0 и выражая в нем μ через N и V с помощью "нулевого" приближения (5.48) $\mu = \varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}(N/V)^{2/3}$, можем непосредственно выписать выражение для свободной энергии[6]:

$$F = F_0 - \frac{B}{2}NT^2\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{5.67}$$

где ввели обозначение $B = (\pi/3)^{2/3}m/\hbar^2$. Отсюда находим энтропию:

$$S = BNT\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{5.68}$$

и теплоемкость:

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = BNT\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{5.69}$$

так что теплоемкость вырожденного ферми-газа при низких температурах линейна по температуре (теплоемкость Паули). Используя приведенное выше выражение для

[6]Здесь мы снова используем теорему о малых добавках к термодинамическим потенциалам: $(\delta\Omega)_{T,V,\mu} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta E)_{S,V,N} = (\delta W)_{S,P,N}$

плотности состояний (5.28) с $g = 2$, легко убедиться, что (5.69) можно переписать как:

$$C = \frac{\pi^2}{3}\nu_F T \tag{5.70}$$

где ввели плотность состояний электронов на поверхности Ферми:

$$\nu_F = \mathcal{N}(\varepsilon = \varepsilon_F) = \frac{mp_F}{\pi^2\hbar^3}V \tag{5.71}$$

Это конечно не случайно. Выражение (5.71) легко интерпретировать "на пальцах". Мы уже видели, что в вырожденном ферми-газе температура, фактически, затрагивает лишь узкий слой энергий $\sim T$ в окрестности уровня Ферми. Число электронов в этом слое $\delta N \sim \nu_F T$. При нагревании системы на δT градусов, только эти электроны и меняют свою энергию на величину $\sim \delta T$ каждый. Тогда изменение энергии системы при нагревании $\delta E \sim \nu_F T\delta T$, а теплоемкость $C = \delta E/\delta T = \nu_F T$. Эта наглядная интерпретация качественно объясняет, как в ферми-газе снимается противоречие классического закона равнораспределения и теоремы Нернста. Фактически, при $T \to 0$ не все электроны участвуют в тепловых процессах, а лишь те, состояния которых принадлежат упомянутой полоске вблизи уровня Ферми, и это число стремится к нулю при $T \to 0$. Результат (5.70) очень важен. Фактически, он дает один из экспериментальных способов измерения величины плотности состояний на уровне Ферми в металле из измерений электронного вклада в теплоемкость. В простейшем случае, когда можно пользоваться выражением (5.71) (это можно делать в любом металле с почти сферической поверхностью Ферми), отсюда сразу получаем экспериментальный метод определения массы электрона в металле (которая, как мы знаем, необязательно равна массе свободного электрона).

Приведем для полноты также и выражение для энергии вырожденного ферми-газа:

$$E = E_0 + \frac{B}{2}NT^2\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0\left[1 + 0.18\left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2\left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right] \tag{5.72}$$

где E_0 дается выражением (5.49). Отсюда, кстати, легко видеть, что относительная температурная поправка к энергии системы, на самом деле, имеет малость $(T/\varepsilon_F)^2$. Расчет теплоемкости из $C = \frac{\partial E}{\partial T}$ дает, разумеется, прежний результат (5.69).

5.8 Магнетизм электронного газа. Слабые поля.

Намагниченность электронного газа в слабых магнитных полях складывается из двух частей: из *парамагнитной* намагниченности, связанной с собственным спиновым магнитным моментом электронов (Паули) и из *диамагнитной* намагниченности, связанной с квантованием орбитального движения электронов в магнитном поле (Ландау).

В дальнейшем будем рассматривать вырожденный газ электронов: $T \ll \varepsilon_F$. Условие слабости магнитного поля понимается в смысле неравенства: $\mu_B H \ll T$, где $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}$ – магнетон Бора.

Вычисления удобно проводить с помощью термодинамического потенциала Ω, т.е. в переменных T, V, μ. Тогда магнитный момент системы определяется как:

$$\mathbf{M} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathbf{H}}\right)_{T,V,\mu} \tag{5.73}$$

Займемся сначала парамагнитной частью намагниченности. Дополнительная спиновая часть энергии электрона в магнитном поле равна $\pm\mu_B H$, для двух его спиновых проекций $\mp 1/2$. Соответственно, в поле энергия электрона $\varepsilon_p = p^2/2m$ заменяется на $\varepsilon_{p\mp} = p^2/2m \pm \mu_B H$. Поскольку ε входит в функцию распределения Ферми всегда в комбинации $\varepsilon - \mu$, эквивалентное предыдущему утверждение сводится к замене везде $\mu \to \mu \mp \mu_B H$. Поэтому, для потенциала Ω системы в поле можно сразу написать:

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \mu_B H) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \mu_B H) \tag{5.74}$$

где $\Omega_0(\mu)$ – потенциал в отсутствие магнитного поля. Множитель $1/2$ просто учитывает уменьшение в два раза числа квантовых состояний электрона при фиксированной проекции спина.

Разложим (5.74) по степеням H и получим (члены первого порядка, очевидно, сокращаются):

$$\Omega(\mu) = \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2}\mu_B^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \tag{5.75}$$

Отсюда получаем магнитный момент (5.73) в виде:

$$\mathbf{M} = -\mu_B^2 \mathbf{H} \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \tag{5.76}$$

Но производная $\frac{\partial \Omega_0}{\partial \mu} = -N$ и парамагнитная восприимчивость, отнесенная к единице объема газа, есть:

$$\chi_p = -\frac{\mu_B^2}{V}\frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} = \frac{\mu_B^2}{V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{5.77}$$

Пренебрегая малыми при $T \ll \varepsilon_F$ температурными эффектами, т.е. считая газ полностью вырожденным, имеем $\mu = \varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}(N/V)^{2/3}$, и соответственно:

$$N = V\frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \tag{5.78}$$

что после дифференцирования в (5.77) дает:

$$\chi_p = \frac{\mu_B^2 (2m)^{3/2}\sqrt{\mu}}{2\pi^2\hbar^3} = \frac{\mu_B^2 m p_F}{\pi^2\hbar^3} \equiv \mu_B^2 \nu_F \tag{5.79}$$

– паулиевскую парамагнитную восприимчивость. Таким образом, парамагнитная восприимчивость вырожденного электронного газа не зависит от температуры (при $T \ll \varepsilon_F$) и пропорциональна плотности состояний электронов на уровне Ферми. Этот результат связан просто с тем, что внешнее магнитное поле приводит к неравенству числа электронов со спинами по и против поля: $N_\uparrow - N_\downarrow \sim \nu_F \mu_B H$, а это соответствует намагниченности вдоль поля $M = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) \sim \mu_B^2 \nu_F H$, что и дает восприимчивость(5.79)[7].

[7]Существуют экспериментальные методы, позволяющие непосредственно измерять именно только парамагнитную часть восприимчивости в металле (например измерения сдвига Найта в ЯМР–экспериментах) и получать, таким образом, непосредственную информацию о величине плотности состояний, аналогично измерениям электронного вклада в теплоемкость.

Перейдем теперь к вычислению диамагнитной части восприимчивости, связанной с орбитальным движением электронов. Уровни энергии орбитального движения электрона в магнитном поле представляют собой так называемые уровни Ландау [7]:

$$\varepsilon_{n,p_z} = \hbar\omega_c(n+\frac{1}{2}) + \frac{p_z^2}{2m} = (2n+1)\mu_B H + \frac{p_z^2}{2m} \tag{5.80}$$

где $\omega_c = \frac{|e|H}{mc}$ – циклотронная частота, $n = 0, 1, 2, ...$, p_z – импульс электрона по направлению поля. При этом число состояний в интервале dp_z при фиксированном значении n равно [7]:

$$2\frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2 c}dp_z \tag{5.81}$$

Тогда из (5.6) имеем:

$$\Omega = -T\sum_{n=0}^{\infty} 2\frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2 c}\int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu-(n+1/2)\hbar\omega_c - p_z^2/2m}{T}\right)\right] \tag{5.82}$$

или

$$\Omega = 2\mu_B H\sum_{n=0}^{\infty} f[\mu-(2n+1)\mu_B H] \tag{5.83}$$

где

$$f(\mu) = -\frac{TmV}{2\pi\hbar^3}\int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu}{T}-\frac{p_z^2}{2m}\right)\right] \tag{5.84}$$

Суммирование по n здесь можно провести с помощью следующей формулы [1, 2]:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n+\frac{1}{2}) \approx \int_0^{\infty} dx F(x) + \frac{1}{24}F'(0) \tag{5.85}$$

Условие ее применимости состоит в малости относительного изменения функции F на одном шаге $n \to n+1$. В нашем случае это условие сводится к требованию $\mu_B H \ll T$.

Применяя (5.85) к (5.83), (5.84), получаем:

$$\Omega = 2\mu_B H\int_0^{\infty} dx f(\mu - 2\mu_B H x) + \frac{2\mu_B H}{24}\frac{\partial f(\mu - 2n\mu_B H)}{\partial n}|_{n=0} =$$
$$= \int_{-\infty}^{\mu} dx f(x) - \frac{(2\mu_B H)^2}{24}\frac{\partial f(\mu)}{\partial\mu} \tag{5.86}$$

Первое слагаемое здесь не содержит H и, очевидно, сводится к $\Omega_0(\mu)$ в отсутствие поля. Таким образом:

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\mu_B^2 H^2\frac{\partial^2\Omega_0(\mu)}{\partial\mu^2} \tag{5.87}$$

откуда, как и выше в парамагнитном случае, находим диамагнитную восприимчивость в виде:

$$\chi_d = \frac{\mu_B^2}{3V}\frac{\partial^2\Omega_0(\mu)}{\partial\mu^2} = -\frac{1}{3}\chi_p \tag{5.88}$$

где последнее равенство получено сравнением с (5.77). Таким образом, диамагнитная восприимчивость (диамагнетизм Ландау) электронного газа равна 1/3 парамагнитной восприимчивости (парамагнетизм Паули.). В целом, вырожденный электронный газ оказывается парамагнитным и его магнитная восприимчивость равна

$$\chi = \chi_p + \chi_d = \frac{2}{3}\chi_p. \tag{5.89}$$

Следует, впрочем, иметь ввиду, что эти соотношения между χ_p и χ_d справедливы только для простейшей модели свободных электронов, рассмотренной выше. В реальных металлах, где вид спектра электронов может существенно отличаться от простейшего, эти соотношения могут довольно сильно нарушаться. Именно поэтому, при обсуждении экспериментов по измерению магнитной восприимчивости металлов, возникает довольно сложная проблема разделения парамагнитного и диамагнитного вкладов.

Разумеется суммарную восприимчивость можно вычислить и сразу. Для этого надо было-бы записать уровни энергии электрона в виде $\varepsilon_{n,p_z,\pm} = (2n+1)\mu_B H + p_z^2/2m \mp \mu_B H$, включив спиновое расщепление в спектр Ландау. Эту совокупность уровней можно представить в виде: $\varepsilon_{n,p_z} = 2n\mu_B H + p_z^2/2m$ $(n = 0, 1, 2...)$, причем каждое значение с $n \neq 0$ встречается дважды, а с $n = 0$ – один раз. Тогда, аналогично предыдущему рассмотрению, легко получить:

$$\Omega = 2\mu_B H \left\{ \frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\mu_B H n) \right\} \tag{5.90}$$

а для вычислений воспользоваться формулой суммирования [1, 2]:

$$\frac{1}{2}F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} dx F(x) - \frac{1}{12}F'(0) \tag{5.91}$$

Непосредственные вычисления приводят к результату для полной восприимчивости (5.89).

5.9 Магнетизм электронного газа. Сильные поля*.

Рассмотрим теперь область так называемых квантующих магнитных полей, для которых:

$$T < \mu_B H = \hbar\omega_c \ll \varepsilon_F = \mu \tag{5.92}$$

В этих условиях становится существенной дискретность уровней Ландау, соответствующих движению электрона в плоскости, ортогональной магнитному полю[8]. Теперь уже нельзя отделить друг от друга орбитальные и спиновые эффекты и при вычислениях нужно исходить из общей формулы (5.90). Как будет кратко показано ниже, при $\hbar\omega_c = \mu_B H > T$ намагниченность электронного газа содержит *осциллирующую* как функция H часть, причем амплитуда этих осцилляций не мала. Мы опускаем ряд подробностей в вычислениях, которые можно найти в [1, 2].

[8]Это движение в классике есть просто циклотронное вращение электрона с частотой ω_c вокруг направления поля. В квантовом случае это вращение описывается как обычный осциллятор с той же частотой, что и приводит к появлению первого (осцилляторного) слагаемого в спектре Ландау (5.80). Второе слагаемое в (5.80) соответствует свободному движению электрона вдоль направления поля.

При расчете (5.90), в условиях (5.92) уже нельзя пользоваться простыми формулами суммирования типа (5.91), поскольку суммируемая функция может резко меняться при переходе от n к $n+1$. Стандартный прием состоит в использовании формулы суммирования Пуассона [9]:

$$\frac{1}{2}F(0)+\sum_{n=1}^{\infty}F(n)=\int_0^{\infty}dxF(x)+2Re\sum_{k=1}^{\infty}\int_0^{\infty}dxe^{2\pi ikx}F(x) \tag{5.93}$$

Тогда (5.91) можно представить в виде:

$$\Omega=\Omega_0(\mu)+\frac{TmV}{\pi^2\hbar^3}Re\sum_{k=1}^{\infty}I_k \tag{5.94}$$

где

$$I_k=-2\mu_BH\int_{-\infty}^{\infty}dp_z\int_0^{\infty}dxe^{2\pi ikx}\ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu}{T}-\frac{p_z^2}{2mT}-\frac{2x\mu_BH}{T}\right)\right] \tag{5.95}$$

Нас интересует только осциллирующая по полю часть интегралов,которую будем обозначать $\tilde{I}_k$. После подходящих замен переменных из (5.95) можно получить:

$$\tilde{I}_k=-\int_{-\infty}^{\infty}dp_z\int_0^{\infty}d\varepsilon\ln\left[1+\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{T}\right)\right]\exp\left(\frac{i\pi k\varepsilon}{\mu_BH}\right)\exp\left(-\frac{i\pi kp_z}{2m\mu_BH}\right). \tag{5.96}$$

Интеграл по p_z здесь может быть вычислен [1, 2], после чего имеем:

$$\tilde{I}_k=-e^{-i\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{2m\mu_BH}{k}}\int_0^{\infty}d\varepsilon e^{\frac{i\pi k\varepsilon}{\mu_BH}}\ln\left[1+e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right]. \tag{5.97}$$

Здесь можно дважды провести интегрирование по частям и перейти к переменной $\xi=(\varepsilon-\mu)/T$. Опуская неосциллирующую по полю часть, можно написать [1, 2]:

$$\tilde{I}_k=\frac{\sqrt{2m}(\mu_BH)^{5/2}}{T\pi^2k^{5/2}}\exp\left(\frac{i\pi k\mu}{\mu_BH}-\frac{i\pi}{4}\right)\int_{-\infty}^{\infty}d\xi\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2}\exp\left(\frac{i\pi kT}{\mu_BH}\xi\right). \tag{5.98}$$

При $\mu_BH>T$ определяющую роль в оставшемся интеграле играет область $\xi\sim 1$, т.е. окрестность уровня Ферми $\varepsilon-\mu\sim T$, что позволило написать его в бесконечных пределах. Фактически, интеграл теперь берется по формуле [1, 2]:

$$\int_{-\infty}^{\infty}d\xi e^{i\alpha\xi}\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2}=\frac{\pi\alpha}{sh(\pi\alpha)}. \tag{5.99}$$

Окончательно, для осциллирующей части потенциала Ω получаем:

$$\tilde{\Omega}=\frac{\sqrt{2}(m\mu_BH)^{3/2}TV}{\pi^2\hbar^3}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\cos\left(\frac{\pi\mu}{\mu_BH}k-\frac{\pi}{4}\right)}{k^{3/2}sh\left(\frac{\pi^2kT}{\mu_BH}\right)}. \tag{5.100}$$

[9] Формула Пуассона получается из равенства: $\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta(x-n)=\sum_{k=-\infty}^{\infty}e^{2\pi ikx}$. Сумма δ-функций, стоящая слева, есть периодическая функция с периодом 1, а сумма справа есть разложение этой функции в ряд Фурье. Умножая это равенство на произвольную функцию $F(x)$ и интегрируя по x от 0 до ∞, получаем формулу Пуассона. При этом надо только еще учесть, что член суммы с $n=0$ равен $\int_0^{\infty}dxF(x)\delta(x)=F(0)/2$.

При вычислении магнитного момента как производной от (5.100) по полю, нужно дифференцировать только наиболее быстро меняющиеся множители cos в числителях членов суммы. Это дает результат Ландау:

$$\tilde{M} = -\frac{\sqrt{2\mu_B}m^{3/2}\mu TV}{\pi\hbar^3\sqrt{H}}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\sin\left(\frac{\pi\mu}{\mu_B H}k - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k}sh\left(\frac{\pi^2 kT}{\mu_B H}\right)}. \tag{5.101}$$

Полученное выражение осциллирует, периодичность имеется здесь по обратному полю $1/H$. Период по переменной $1/H$ есть:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\mu_B}{\mu} \tag{5.102}$$

и не зависит от температуры. При этом $\Delta(1/H)H \sim \mu_B H/\mu \ll 1$, т.е. осцилляции происходят с большой "частотой". Такие осцилляции магнитного момента в поле наблюдаются в металлах при достаточно низких температурах и "чистых" образцах и называются эффектом де-Гааза – ван-Альфвена. При $\mu_B H \sim T$ амплитуда колебаний магнитного момента $\tilde{M} \sim V\mu H^{1/2}(m\mu_B)^{3/2}\hbar^{-3}$. Монотонная часть намагниченности M определяется вычисленной выше восприимчивостью (5.89), так что $M \sim V\mu^{1/2}Hm^{3/2}\mu_B^2\hbar^{-3}$. Поэтому $\tilde{M}/M \sim (\mu/\mu_B H)^{1/2} \gg 1$ и амплитуда осциллирующей части *велика* по сравнению с монотонной. Напротив, при $\mu_B H \ll T$ эта амплитуда экспоненциально убывает как $\exp(-\pi^2 T/\mu_B H)$ и становится пренебрежимо малой.

Выражение для периода (5.102) можно переписать следующим образом:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{|e|\hbar}{mc}\frac{1}{\varepsilon_F} = \frac{2|e|\hbar}{c}\frac{\pi}{\pi p_F^2} = \frac{2\pi|e|\hbar}{cS_F} \tag{5.103}$$

где $S_F = \pi p_F^2$ – площадь максимального "сечения" сферической поверхности Ферми газа свободных электронов. Оказывается, что последнее выражение применимо и для металлов с произвольными поверхностями Ферми, если под S_F понимать площадь любого экстремального сечения сложной поверхности Ферми [21]. Поскольку таких сечений у реальной поверхности Ферми может быть несколько, возникает и несколько периодов осцилляций де-Гааза — ван-Альфвена. Экспериментальное изучение этих осцилляций позволяет найти экстремальные сечения поверхности Ферми реального металла и установить, таким образом, ее форму и топологию.

Эффект де-Гааза – ван-Альфвена является первым в целом ряду осцилляционных явлений в металлах, находящихся в квантующем магнитном поле при низких температурах. Упомянем, например, аналогичные осцилляции электросопротивления металлов (эффект Шубникова – де-Гааза). Все эти эффекты связаны с ландаувским квантованием спектра электронов в магнитном поле (5.80) и с "прохождением" дискретных уровней поперечного движения через уровень Ферми при изменении внешнего магнитного поля [21]. Экспериментальное наблюдение этих эффектов является мощным средством восстановления геометрии реальных поверхностей Ферми металлов.

5.10 Вырожденный бозе–газ.

При низких температурах свойства бозе-газа радикально отличаются от свойств ферми-газа. При $T = 0$ *все* частицы газа занимают состояние с наименьшей энергией $\varepsilon = 0$, ограничений, связанных с принципом Паули для них нет. Рассмотрим уравнение для полного числа частиц, определяющее химпотенциал (5.30) в бозевском случае:

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty dz \frac{\sqrt{z}}{e^{z-\frac{\mu}{T}} - 1} \tag{5.104}$$

Если при заданной плотности газа N/V понижать температуру, то из (5.104) видно, что химический потенциал μ, оставаясь отрицательным, уменьшается по абсолютной величине. При этом он обращается в нуль при конечной температуре, определяемой равенством:

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty dz \frac{\sqrt{z}}{e^{z} - 1} \tag{5.105}$$

Стоящий здесь интеграл есть просто безразмерная константа ≈ 2.315. Тогда, решая (5.105) относительно T, получаем характерную температуру T_0 [10]:

$$T_0 = \frac{3.31}{g^{2/3}}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{5.106}$$

называемую температурой *бозе-конденсации*. Физический смысл этого термина, также как и возникающего при этой температуре эффекта можно понять из следующих рассуждений.

При $T < T_0$ уравнение (5.105) не имеет отрицательных решений для μ, тогда как в статистике Бозе химпотенциал должен быть, как показано выше, отрицательным при любых температурах. Это кажущееся противоречие связано с тем, что в данных условиях незаконен переход от суммирования по квантовым состояниям в (5.11) к интегрированию по непрерывной переменной (энергии) в (5.30), (5.104). В самом деле, при таком переходе, первый член в сумме по k в (5.11), соответствующий уровню с $\varepsilon_k = 0$, умножается на $\sqrt{\varepsilon} = 0$ (ср. формулу для плотности состояний (5.28)) и просто выпадает. На самом же деле, при понижении температуры T бозе-частицы будут скапливаться именно в этом состоянии с наименьшей энергией, пока при $T = 0$ не попадут туда все.

Поэтому, в действительности, при $T < T_0$ дело обстоит следующим образом. Частицы с энергией $\varepsilon > 0$ распределены по формуле ($\mu = 0!$):

$$dN_\varepsilon = \frac{gm^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{T}} - 1} \tag{5.107}$$

Соответственно, полное число частиц с энергиями $\varepsilon > 0$ равно:

$$N_{\varepsilon>0} = \int dN_\varepsilon = \frac{gV(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty dz\frac{\sqrt{z}}{e^z - 1} = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \tag{5.108}$$

Остальные

$$N_{\varepsilon=0} = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] \tag{5.109}$$

частиц находятся в состоянии с низшей энергией $\varepsilon = 0$. Это явление накопления макроскопического числа частиц (конечной части полного числа частиц) на нулевом

[10] Заметим, что так же как и в случае температуры Ферми, данное выражение по порядку величины, фактически, совпадает с температурой вырождения газа (3.79).

уровне и называется *конденсацией Бозе – Эйнштейна.* Подчеркнем, что речь идет о "конденсации" в импульсном пространстве ($p = 0$), не имеющей ничего общего с обычной конденсацией газа. Частицы в бозе-конденсате образуют макроскопическое квантовое состояние с весьма специфическими свойствами.

Энергия газа при $T < T_0$ определяется частицами с $\varepsilon > 0$ (ср. формулу (5.33), записанную для $\mu = 0$):

$$E = \frac{gV(mT)^{3/2}T}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty dz\frac{z^{3/2}}{e^z - 1} \approx 0.770NT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0.128g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}V \quad (5.110)$$

Отсюда получаем теплоемкость:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5E}{2T} \sim T^{3/2} \quad (5.111)$$

Интегрируя теплоемкость, находим энтропию:

$$S = \int_0^T \frac{C_v}{T}dT = \frac{5E}{3T} \quad (5.112)$$

и свободную энергию $F = E - TS$:

$$F = -\frac{2}{3}E \quad (5.113)$$

Для давления газа имеем:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \approx 0.0851g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3} \quad (5.114)$$

В самой точке $T = T_0$ все рассмотренные физические величины непрерывны, но можно показать, что производная теплоемкости по T испытывает в этой точке скачок [1, 2]. Поэтому, точка бозе-конденсации, фактически, является точкой некоторого фазового перехода. Заметим, впрочем, что свойства этого перехода существенно зависят от взаимодействия частиц, которым мы полностью пренебрегали.

В течение многих лет явление бозе-конденсации в газах оставалось чисто теоретическим результатом, хотя важность этого явления прекрасно осознавалась и, фактически, явление бозе-конденсации наблюдалось в явлениях сверхтекучести и сверхпроводимости в конденсированных телах (где, конечно, роль взаимодействия является определяющей). Эти проблемы будут обсуждаться ниже. В последние годы, однако, явление бозе-конденсации удалось непосредственно наблюдать в уникальных экспериментах с парами щелочных металлов, охлажденными до рекордно низких температур $\sim 10^{-7}K$ в специальных магнитных ловушках. Эти системы, как оказалось, довольно хорошо описываются именно моделью почти идеального бозе-газа. Эти исследования являются сейчас одной из наиболее интересных и активно развивающихся областей физики систем многих частиц [22].

5.11 Статистика фотонов.

Важнейшим объектом применения статистики Бозе является электромагнитное излучение, находящееся в равновесии (т.н. излучение черного тела), т.е. статистика фотонов. Линейность уравнений (принцип суперпозиции) электродинамики означает отсутствие взаимодействия фотонов – они образуют идеальный газ. В силу целочисленности спина фотонов ($s = 1$) это есть газ бозонов. Фактически в данной задаче подразумевается наличие слабого взаимодействия фотонов с веществом, необходимое для установления термодинамического равновесия. Механизм, обеспечивающий установление равновесия состоит в поглощении и испускании фотонов веществом [11]. Это обстоятельство приводит к важной особенности фотонного газа: число частиц N в нем не сохраняется и должно определяться из условий теплового равновесия. Требуя минимальности свободной энергии (при заданных T и V), получаем одно из условий этого минимума в виде: $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0$, так что химпотенциал газа фотонов:

$$\mu = 0. \tag{5.115}$$

Функция распределения фотонов по квантовым состояниям с определенными значениями импульса $\hbar\mathbf{k}$ и энергии $\hbar\omega = \hbar ck$ (и определенными поляризациями – проекциями их спина) дается формулой Бозе с $\mu = 0$:

$$n_k = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \tag{5.116}$$

что называется распределением Планка.

Считая объем V достаточно большим, перейдем обычным образом от дискретного к непрерывному распределению собственных частот излучения. Число колебаний с компонентами волнового вектора $\mathbf{k}$ в интервалах $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ равно, как известно, $V\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$ [8]. Число колебаний с абсолютной величиной волнового вектора в интервале $k, k + dk$ есть:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk. \tag{5.117}$$

Используя $\omega = ck$ и умножая на 2 (имеется два независимых направления поляризации), получаем число квантовых состояний фотонов с частотами в интервале $\omega, \omega + d\omega$:

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{5.118}$$

Тогда число фотонов в данном интервале частот:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \tag{5.119}$$

Умножая на $\hbar\omega$, получим энергию излучения, заключенную в этом участке спектра:

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} \tag{5.120}$$

– формулу Планка. Соответствующий график показан на Рис.5-2. Выражая все через длину волны $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$, имеем:

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c\hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{2\pi\hbar c}{T\lambda}} - 1}. \tag{5.121}$$

[11] Хороший пример такой системы – “реликтовое” излучение во Вселенной, оставшееся после “большого взрыва”.

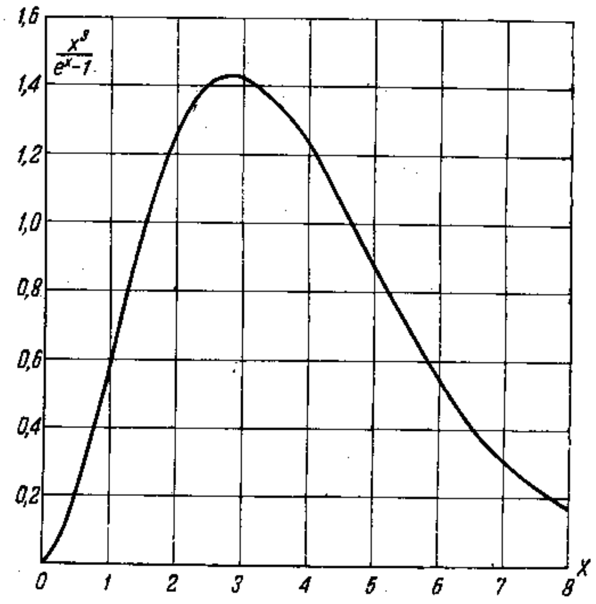

Рис. 5.2: Функция Планка $\frac{x^3}{e^x-1}$; $x = \frac{\hbar\omega}{T}$.

При малых частотах $\hbar\omega \ll T$ из (5.120) получаем формулу Рэлея – Джинса:

$$dE_\omega = V\frac{T}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega \tag{5.122}$$

Здесь нет зависимости от $\hbar$, это классический предел, который можно сразу же получить умножением (5.118) на T, т.е. применением закона равнораспределения к каждому осциллятору электромагнитного поля [12]. В обратном предельном случае $\hbar\omega \gg T$ (квантовый предел) из (5.120) получаем формулу Вина:

$$dE_\omega = V\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} d\omega \tag{5.123}$$

Плотность спектрального распределения энергии черного излучения по частотам $dE_\omega/d\omega$ имеет максимум при $\omega = \omega_m$, определяемой равенством:

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} \approx 2.822 \tag{5.124}$$

Таким образом, при повышении температуры максимум распределения смещается в сторону больших частот пропорционально T (закон смещения) [13].

Вычислим термодинамические величины фотонного газа. При $\mu = 0$ свободная энергия $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$. Тогда, полагая $\mu = 0$ и переходя от суммирования

[12] Нетрудно видеть, что интеграл (5.122) по всем частотам расходится, так что энергия фотонного газа оказывается бесконечной. Это так называемая ультрафиолетовая катастрофа, которая была одним из сильных указаний на недостаточность классической теории, что и привело Планка к введению квантов. Заметим, что Планк предложил свою формулу (5.120), как простейшую интерполяцию между (5.122) и экспериментально открытым законом (5.123).

[13] Для космологического "реликтового" излучения этот максимум соответствует $T \approx 3K$.

по k к интегрированию по ω в (5.12), получаем:

$$F = T\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty d\omega\omega^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) \tag{5.125}$$

Вводя $x = \hbar\omega/T$ и интегрируя по частям, получим:

$$F = -V\frac{T^4}{3\pi^2\hbar^3 c^3}\int_0^\infty dx\frac{x^3}{e^x - 1}. \tag{5.126}$$

Интеграл здесь равен $\pi^4/15$ [1, 2], так что:

$$F = -V\frac{\pi^2 T^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4 \tag{5.127}$$

где коэффициент σ (постоянная Стефана – Больцмана) равен:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} \tag{5.128}$$

если измерять T в градусах. Энтропия фотонного газа:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c}VT^3. \tag{5.129}$$

Полная энергия излучения:

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c}VT^4 = -3F \tag{5.130}$$

– закон Больцмана. Теплоемкость газа фотонов:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c}T^3 \sim T^3. \tag{5.131}$$

Давление излучения:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \tag{5.132}$$

так что “уравнение состояния”:

$$PV = \frac{E}{3} \tag{5.133}$$

что характерно именно для релятивистского газа со спектром $\omega = ck$. Полное (среднее) число фотонов при данной температуре есть:

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty d\omega\frac{\omega^2}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} = \frac{VT^3}{\pi^2 c^3\hbar^3}\int_0^\infty dx\frac{x^2}{e^x - 1} \approx 0.244\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \tag{5.134}$$

Глава 6

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ТЕЛА

6.1 Твердые тела. Низкие температуры.

В кристаллах при низких температурах атомы совершают малые колебания вблизи некоторых положений равновесия, образующих кристаллическую решетку. Фактически, такая же ситуация имеет место и в аморфных твердых телах, где равновесные позиции неупорядочены в пространстве [1].

Пусть N – есть число молекул (атомов), образующих твердое тело, ν – число атомов в молекуле ($\nu = 1$, если тело состоит из атомов). Тогда полное число атомов равно $N\nu$. Из общего числа $3N\nu$ степеней свободы три соответствуют поступательному и три вращательному движению тела как целого. Поэтому число колебательных степеней свободы есть $3N\nu - 6$. С учетом того, что число $3N\nu$ огромно, можно спокойно пренебречь числом 6 и считать число колебательных степеней свободы равным просто $3N\nu$.

Ниже мы не учитываем вовсе электронные степени свободы, так что весь излагаемый материал относится, строго говоря, к диэлектрикам. В простейшем приближении, в металлах можно считать, что электронные вклады во все термодинамические величины просто добавляются аддитивно.

С механической точки зрения систему с $3N\nu$ колебательными степенями свободы можно рассматривать как набор $3N\nu$ независимых осцилляторов, каждый из которых (в гармоническом приближении) соответствует отдельному ***нормальному колебанию*** [13]. Из квантовой механики известно [7], что энергия гармонического осциллятора имеет вид:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \tag{6.1}$$

где $\hbar\omega$ – колебательный квант, $n = 0, 1, 2...$ – колебательное квантовое число. Тогда статсумма одного осциллятора определяется как:

$$Z_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}(n+1/2)}. \tag{6.2}$$

[1] Большая часть последующего материала основана на [1, 2].

Будем отсчитывать энергию осциллятора от наиболее низкого ($n = 0$) колебательного уровня, включив нулевую энергию в постоянную ε_0, определяющую начало отсчета энергии. Тогда:

$$Z_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}n} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}, \tag{6.3}$$

а свободная энергия:

$$F_{osc} = T \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right). \tag{6.4}$$

Соответственно, свободную энергию твердого тела можно написать в виде:

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_{\alpha} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha}{T}}\right), \tag{6.5}$$

где суммирование идет по всем $3N\nu$ нормальным колебаниям, которые нумеруются индексом α. Здесь $N\varepsilon_0$ – энергия нулевых колебаний, которая, очевидно, пропорциональна числу молекул тела, а ε_0 – энергия, отнесенная к одной молекуле при $T = 0$.

Рассмотрим предельный случай низких температур. При малых T в сумме по α играют роль лишь члены с малыми частотами $\hbar\omega \sim T$. Колебания малых частот в твердом теле – это обычные звуковые волны. Длина звуковой волны $\lambda = u/\omega$, где u – скорость звука. Для звуковых волн длина волны велика по сравнению с постоянной решетки кристалла (или средним межатомным расстоянием в аморфном твердом теле): $\lambda \gg a$. Соответственно, их частоты $\omega \ll u/a$. Для того, чтобы можно было рассматривать существенные для нас колебания как звуковые волны, температура системы должна удовлетворять условию:

$$T \ll \hbar\frac{u}{a}. \tag{6.6}$$

Пусть тело изотропно (это верно для аморфных тел). Тогда в нем могут распространяться продольные (скорость u_l) и поперечные (скорость u_t) звуковые волны. При этом для их частот имеем:

$$\omega = u_l k \quad \text{и} \quad \omega = u_t k \tag{6.7}$$

где $k = |\mathbf{k}|$ – модуль волнового вектора.

Число собственных колебаний в спектре звуковых волн с абсолютной величиной волнового вектора в интервале $k, k + dk$ и с данной поляризацией равно:

$$V\frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}. \tag{6.8}$$

Полагая для продольной поляризации $k = \omega/u_l$, а для двух поперечных – $k = \omega/u_t$, находим, что в интервале частот $\omega, \omega + d\omega$ имеется следующее число колебаний:

$$V\frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}\right). \tag{6.9}$$

Введем некоторую среднюю скорость звука u с помощью следующего соотношения:

$$\frac{3}{u^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3} \tag{6.10}$$

Тогда (6.9) запишется в виде:

$$V\frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 u^3}. \tag{6.11}$$

В таком виде это выражение применимо не только к аморфным телам, но и к кристаллам, если под u понимать определенным образом усредненную скорость звука в кристалле данной симметрии. Тогда, переходя с помощью (6.11) от суммирования по α в (6.5) к интегрированию по ω, получим:

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{3VT}{2\pi^2 u^3}\int_0^\infty d\omega\omega^2 \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) \tag{6.12}$$

где интегрирование можно вести до бесконечности ввиду быстрой сходимости интеграла при малых T. Отвлекаясь от вклада $N\varepsilon_0$, видим, что это выражение отличается от выражения (5.125) для свободной энергии фотонного газа лишь заменой скорости света c на скорость звука и множителем $3/2$, связанным с тем, что у звука три поляризации, а у фотонов – две. Собственно, говоря, уже сейчас ясно, что можно сказать, что термодинамика твердого тела определяется квантами звуковых колебаний – ***фононами***. Здесь мы впервые сталкиваемся с ситуацией, когда описание многочастичной системы (взаимодействующих!) атомов (молекул) оказывается возможным свести к модели идеального газа *квазичастиц*.

Таким образом, можно просто воспользоваться полученными выше формулами для фотонного газа с соответствующими заменами. Мы, однако, повторим вычисления в явном виде. Опять вводим безразмерную переменную $x = \hbar\omega/T$ и интегрируя (6.12) по частям, получаем:

$$F = N\varepsilon_0 - V\frac{T^4}{2\pi^2\hbar^3 u^3}\int_0^\infty dx\frac{x^3}{e^x - 1} = N\varepsilon_0 - V\frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar u)^3}. \tag{6.13}$$

Энтропия системы есть:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = V\frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar u)^3}. \tag{6.14}$$

Энергия $E = F + TS$:

$$E = N\varepsilon_0 + V\frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar u)^3}. \tag{6.15}$$

Теплоемкость твердого тела, в этом приближении (низкие температуры!), оказывается равной:

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{2\pi^2}{5(\hbar u)^3}VT^3 \sim T^3. \tag{6.16}$$

Теплоемкости C_p и C_v здесь можно не различать, поскольку при низких температурах их разность $C_p - C_v \sim T^7$, т.е. является величиной более высокого порядка малости, чем сама теплоемкость [1, 2].

6.2 Твердые тела. Высокие температуры.

Перейдем к рассмотрению обратного предельного случая высоких температур $T \gg \hbar u/a$. Тогда можем записать:

$$1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\alpha}{T}} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T} \tag{6.17}$$

так что из (6.5) имеем:

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_\alpha \ln\frac{\hbar\omega_\alpha}{T} = N\varepsilon_0 - 3N\nu T\ln T + 3N\nu T\ln\hbar < \omega > \tag{6.18}$$

где ввели среднелогарифмическую частоту колебаний (фононов) $<\omega>$ как:

$$\ln < \omega >= \frac{1}{3N\nu}\sum_\alpha \ln\omega_\alpha \tag{6.19}$$

Из (6.18) находим энергию тела $E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$:

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T. \tag{6.20}$$

Случай высоких температур соответствует классическому рассмотрению колебаний атомов, так что (6.20) согласуется с законом равнораспределения – на каждую из $3N\nu$ колебательных степеней свободы приходится энергия T. Для теплоемкости имеем:

$$C = Nc = 3N\nu, \tag{6.21}$$

где $c = 3\nu$ – теплоемкость на одну молекулу[2]. Таким образом, при достаточно высоких температурах теплоемкость твердых тел постоянна и зависит только от числа атомов в теле. В частности одинакова и равна 3 (в обычных единицах $3k_B$) атомная теплоемкость любых элементов ($\nu = 1$) – закон Дюлонга – Пти. При нормальных температурах этот закон неплохо подтверждается на эксперименте[3].

Используя (6.21) запишем свободную энергию и энергию тела в виде:

$$F = N\varepsilon_0 - NcT\ln T + NcT\ln\hbar < \omega > \tag{6.22}$$

$$E = N\varepsilon_0 + NcT. \tag{6.23}$$

Энтропия тела равна:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nc\ln T - Nc\ln\frac{\hbar<\omega>}{e} \tag{6.24}$$

Разумеется, формулу (6.18) можно вывести и непосредственно из классической статистики, исходя из выражения:

$$F = -T\ln\int d\Gamma e^{-\frac{E(p,q)}{T}}. \tag{6.25}$$

Подставляя сюда:

$$E(p,q) = \frac{1}{2}\sum_\alpha (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2) \tag{6.26}$$

и учитывая, что $d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}}\prod_\alpha dp_\alpha dq_\alpha$, видим, что интеграл разбивается на произведение $3N\nu$ одинаковых интегралов вида:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} dq_\alpha \exp\left(-\frac{p_\alpha^2+\omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{2T}\right) = \frac{2\pi T}{\omega_\alpha} \tag{6.27}$$

[2]Снова пишем просто C, поскольку у твердых тел разница между C_p и C_v незначительна [1, 2]

[3]Для сложных соединений ($\nu > 1$) закон Дюлонга – Пти практически не достигается – плавление веществ или их разложение наступает раньше.

и, в итоге, получаем (6.18). Заметим, что интегрирование здесь можно вести в бесконечных пределах ввиду быстрой сходимости интеграла, хотя физически атомы совершают малые колебания в окрестности узла решетки. Соответственно, все области интегрирования отвечают, фактически, физически различным микросостояниям и никакого дополнительного множителя типа $N!$ в определение фазового объема вводить не надо.

6.3 Формула Дебая.

Дебай предложил очень хорошую интерполяционную формулу для теплоемкости твердых тел, пригодную для любых температур. Будем исходить из модели, в которой все колебательные частоты твердого тела распределены по закону (6.11), хотя, на самом деле, это выражение справедливо только для малых частот. Спектр частот нужно ограничить сверху, поскольку частота колебаний в твердом теле не может превышать некоторую предельную частоту, которую можно определить из условия равенства полного числа колебаний полному числу колебательных степеней свободы $3N\nu$:

$$\frac{3V}{2\pi^2u^3}\int_0^{\omega_D}d\omega\omega^2=\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2u^3}=3N\nu \tag{6.28}$$

так что *частота Дебая* ω_D равна[4]:

$$\omega_D=u\left(\frac{6\pi^2N\nu}{V}\right)^{1/3}\sim u/a \tag{6.29}$$

Соответственно, распределение частот, или плотность состояний фононов, в модели Дебая имеет вид:

$$\rho(\omega)=\begin{cases}9N\nu\frac{\omega^2}{\omega_D^3} & \text{при} \quad \omega\le\omega_D\\ 0 \quad \text{при} & \omega>\omega_D\end{cases} \tag{6.30}$$

где мы выразили u через ω_D с помощью (6.29).

Разумеется, со времен Дебая в физике твердого тела достигнут большой прогресс, и реальная плотность состояний фононов в твердых телах сейчас измеряется экспериментально, например, в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. При этом, в области малых частот она, естественно, всегда имеет дебаевскую зависимость $\sim\omega^2$, но при повышении частоты может стать достаточно сложной (см. например Рис.6-1.). Предельная частота, конечно, существует всегда, но (6.29) определяет ее только по порядку величины. Тем не менее, модель Дебая, в большинстве случаев, дает очень неплохое описание теплоемкости твердых тел. Дебаевская частота при этом рассматривается как подгоночный параметр – характеристика данного твердого тела, определяемый иэ эксперимента.

Переходя снова в (6.12) от суммирования к интегрированию, получим свободную энергию твердого тела в виде:

$$F=N\varepsilon_0+T\frac{9N\nu}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}d\omega\omega^2\ln\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right) \tag{6.31}$$

[4]Существование такой предельной частоты, по сути дела, и отличает задачу о статистике фононов от статистики фотонов, для которых никакой предельной частоты не существует. Электромагнитное поле – система с бесконечным числом степеней свободы и в пространстве – времени Минковского не существует никакой минимальной длины типа параметра решетки a.

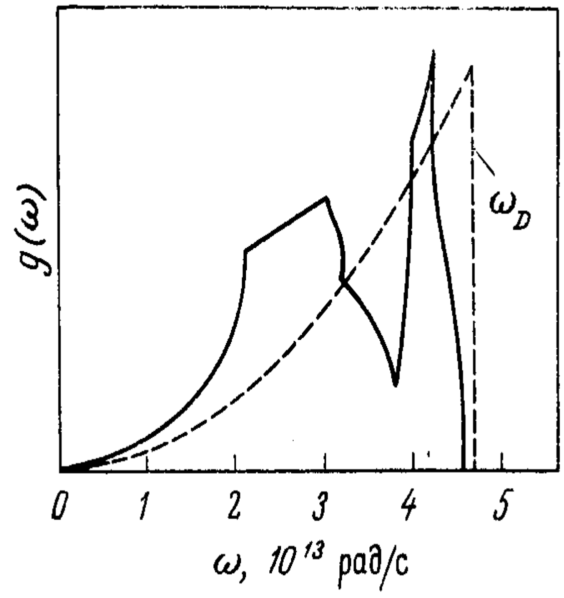

Рис. 6.1: Плотность состояний фононов в меди. Сплошная кривая построена по результатам экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. Штриховая кривая соответствует модели Дебая и проведена таким образом, что площади под этими двумя кривыми одинаковы. Температура Дебая $\theta_D = 340K$.

Введем теперь еще *дебаевскую температуру*:

$$\theta_D = \hbar\omega_D \tag{6.32}$$

Тогда:

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\nu T\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dz z^2 \ln\left(1 - e^{-z}\right) \tag{6.33}$$

где ввели безразмерную переменную $z = \frac{\hbar\omega}{T}$. Интегрируя по частям и вводя функцию Дебая:

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x dz \frac{z^3}{e^z - 1} \tag{6.34}$$

можно записать (6.33) в виде:

$$F = N\varepsilon_0 + N\nu T\left\{3\ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\right\}. \tag{6.35}$$

Тогда энергия $E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$ есть:

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \tag{6.36}$$

а теплоемкость:

$$C = 3N\nu\left\{D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{\theta_D}{T}D'\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\right\} \tag{6.37}$$

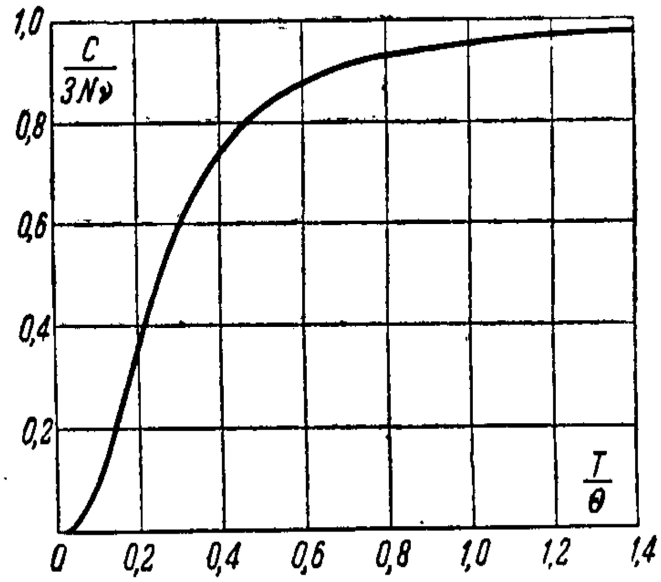

Рис. 6.2: Температурная зависимость теплоемкости в модели Дебая.

На Рис.6-2 приведен график зависимости $\frac{C}{3N\nu}$ от $\frac{T}{\theta_D}$.

При $T \ll \theta_D$ аргумент функции Дебая велик $\frac{\theta_D}{T} \gg 1$ и можно заменить верхний предел интеграла на бесконечность, тогда интеграл равен $\frac{\pi^4}{15}$, так что

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3}. \tag{6.38}$$

Тогда из (6.37) получим:

$$C \approx \frac{12N\nu\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{6.39}$$

что совпадает с (6.16).

При $T \gg \theta_D$ аргумент функции Дебая мал ($x \ll 1$), так что в первом приближении $D(x) \approx 1$ и (6.37) дает $C = 3N\nu$, т.е. закон Дюлонга – Пти.

Заметим, что фактический вид функции Дебая $D(x)$ таков, что критерием применимости предельных выражений для теплоемкости является относительная величина T и $\theta_D/4$ – теплоемкость примерно постоянна при $T \gg \theta_D/4$ и $\sim T^3$ при $T \ll \theta_D/4$. В металлах, в области низких температур $T \ll \theta_D/4$ начинает проявляться линейный по T вклад в теплоемкость от свободных электронов (5.70), который достаточно мал по величине и быстро "маскируется" решеточным вкладом при высоких температурах. Для его выделения удобно строить экспериментальную зависимость теплоемкости металлов от температуры в области низких температур в координатах $C/T, T^2$. Поскольку в металле при этом $C = \gamma T + \beta T^3$, то $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$, и по величине C/T при $T \to 0$ легко определить коэффициент γ, который, фактически, дает, согласно, (5.70) величину плотности электронных состояний металла на уровне Ферми [5].

[5] Заметим, что в аморфных стеклах, даже диэлектрических, также часто наблюдается линейный

Таблица 6.1: Температуры Дебая некоторых веществ (K).

Pb	Na	KBr	Ag	$NaCl$	Ga	Cu	Al	Mo	SiO_2	Si	LiF
105	158	180	225	280	320	340	430	450	470	645	732

В Таблице 6-1 приведены значения температуры Дебая, найденные из измерений теплоемкости реальных твердых тел. Если исключить ряд особых случаев, типа алмаза, у которого $\theta_D \sim 2000K$, температуры Дебая большинства твердых тел лежат в интервале 10^2K.

6.4 Квантовая жидкость. Спектр бозевского типа.

В отличие от газов и твердых тел для жидкостей вычисление термодинамических величин в общем виде практически невозможно ввиду сильного взаимодействия между атомами и молекулами и отсутствия малости колебаний, характерной для твердых тел. Однако, общее теоретическое рассмотрение оказывается возможным для так называемых квантовых жидкостей, находящихся вблизи вблизи абсолютного нуля температуры, когда система находится вблизи основного состояния. Фактически в природе существует только одна реальная жидкость, которая не кристаллизуется вплоть до абсолютного нуля – это гелий. Важнейшим примером квантовой жидкости являются электроны проводимости в металлах. Существует еще ряд примеров более экзотического характера, например нуклоны в атомном ядре, вещество в нейтронных звездах и т.п. Многие свойства этих систем очень необычны, в них, например, наблюдаются такие замечательные явления как сверхтекучесть и сверхпроводимость. В целом, теория квантовых жидкостей представляет принципиальный интерес и является одним из центральных разделов современной теории систем многих частиц.

Мы видели, что вычисление термодинамических величин требует знания спектра уровней энергии данного тела. В случае систем сильно взаимодействующих частиц, таких как квантовые жидкости, речь может идти только об уровнях, соответствующих всей жидкости в целом, а отнюдь не составляющих ее отдельных атомов. При вычислении статсуммы при низких температурах достаточно учесть лишь уровни, соответствующие слабым возбуждениям системы над ее основным состоянием, что существенно упрощает теоретическое рассмотрение.

Основная идея Ландау состоит в том, что слабо возбужденные состояния макроскопического тела (в данном случае жидкости) можно представить как совокупность отдельных элементарных возбуждений – *квазичастиц*, обладающих определенной энергией (спектром возбуждений). В пространственно однородной системе (жидкость) квантовым числом, характеризующим эти возбуждения естественно можно считать импульс (в кристалле – квазиимпульс). Пока квазичастиц мало (низкие температуры) квазичастицы не взаимодействуют друг с другом и их можно рассматривать, в первом приближении, как идеальный газ[6].

по температуре вклад в теплоемкость, связанный с вкладом так называемых туннельных состояний (двухуровневых систем). Однако рассмотрение соответствующих вопросов выходит за пределы наших лекций.

[6]Подчеркнем, что идея введения квазичастиц абсолютно нетривиальна. Окончательное теоретическое оформление она получила в рамках современной теории систем многих частиц, основанной на методе функций Грина (см. ниже Гл.11). Только в рамках такого подхода можно сформулиро-

Один из возможных типов энергетического спектра слабо возбужденных состояний квантовой жидкости - спектр бозевского типа, когда элементарные возбуждения могут появляться и исчезать поодиночке. Момент импульса любой квантовой системы (в данном случае жидкости) может изменяться лишь на целое число. Поэтому возникающие поодиночке элементарные возбуждения должны обладать целочисленным моментом и подчиняться статистике Бозе. Жидкость, состоящая из частиц, подчиняющихся статистике Бозе, должна обладать спектром именно такого типа. Пример бозе-жидкости – жидкий He^4 (но не He^3, который является ферми-жидкостью).

Важнейшей характеристикой квазичастиц является их закон дисперсии (спектр) – зависимость их энергии от импульса. В бозе-жидкости элементарные возбуждения с малыми импульсами $\mathbf{p}$ (большими длинами волн $\hbar/p$) соответствуют обычным звуковым волнам в жидкости и их спектр:

$$\varepsilon(p) = up \tag{6.40}$$

где u – скорость звука в жидкости. Такие элементарные возбуждения (квазичастицы) называются фононами. Знание спектра $\varepsilon(p)$ при малых p позволяет вычислить термодинамические величины жидкости для столь низких T, когда практически все элементарные возбуждения являются фононами. Соответствующие формулы можно выписать сразу, воспользовавшись полученными выше выражениями для термодинамических величин твердого тела при низких температурах. Разница лишь в том, что вместо трех независимых поляризаций звука в твердом теле (двух поперечных и одной продольной), в жидкости возможно только одна (продольная), так что все выражения нужно разделить на 3. Например, для свободной энергии жидкости из (6.13) имеем:

$$F = F_0 - V\frac{\pi^2 T^4}{90(\hbar u)^3} \tag{6.41}$$

где F_0 – свободная энергия жидкости при $T = 0$. Энергия жидкости:

$$E = E_0 + V\frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar u)^3} \tag{6.42}$$

а теплоемкость:

$$C = V\frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar u)^3} \sim T^3 \tag{6.43}$$

По мере увеличения импульса квазичастицы зависимость $\varepsilon(p)$, конечно, отклоняется от линейной, дальнейший ее ход зависит от взаимодействия частиц жидкости и не может быть определен в общем виде. При достаточно больших импульсах функция $\varepsilon(p)$ вообще не должна существовать, поскольку элементарные возбуждения с большими импульсами неустойчивы относительно распада на несколько возбуждений с меньшим импульсом.

Исходя из анализа экспериментальных данных по жидкому He^4 Ландау постулировал вид спектра элементарных возбуждений в этой системе, показанный на Рис.6-3. В этом спектре имеется характерный минимум при $p = p_0$, вблизи которого

вать критерии существования квазичастиц в той или иной системе. Существуют ситуации (сильно коррелированные системы), когда квазичастицы ввести нельзя и требуется существенно более сложное описание.

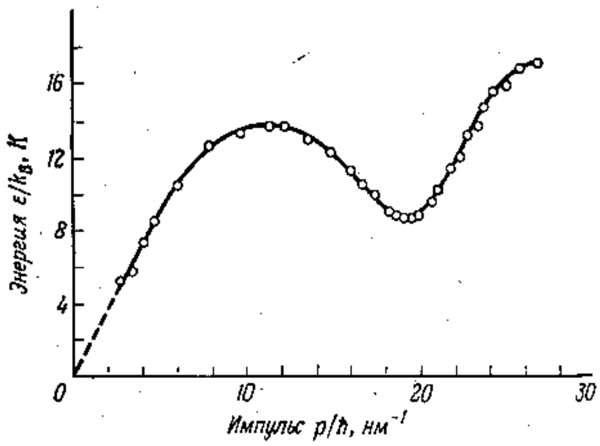

Рис. 6.3: Спектр элементарных возбуждений жидкого He^4. Точки — эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов.

функция $\varepsilon(p)$ может быть представлена в виде:

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\tilde{\mu}} \tag{6.44}$$

Квазичастицы в этой части спектра называются ротонами[7]. В настоящее время этот спектр подтвержден прямыми экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов. Эмпирические значения констант на ротонном участке:

$$\Delta = 8.5K; \quad \frac{p_0}{\hbar} = 1.9\ 10^8 cm^{-1}; \quad \tilde{\mu} = 0.16 m_{He} \tag{6.45}$$

Заметим, что $p_0 \sim \hbar a^{-1}$, где a – среднее межатомное расстояние в жидкости.

Поскольку энергия ротона содержит "щель" Δ, то в области температур $T < \Delta$, т.е. при температурах достаточно низких, чтобы можно было говорить о разреженном ротонном газе, последний можно описывать вместо статистики Бозе распределением Больцмана. Соответственно для вычисления "ротонной" части термодинамических величин He^4 можно исходить из (3.41), подставив в которое спектр квазичастиц $\varepsilon(p)$, не зависящий от координат, немедленно напишем:

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\varepsilon(p)}{T}} \tag{6.46}$$

Число частиц N в газе ротонов не задано, а само определяется условием минимума F. Из $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu = 0$ находим для числа ротонов:

$$N_r = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\frac{\varepsilon(p)}{T}} \tag{6.47}$$

[7] Это название имеет чисто историческое происхождение. В ранних работах Ландау постулировал существование двух отдельных типов квазичастиц в He^4 – фононов и ротонов, т.е. существование двух независимых ветвей спектра. В последствии выяснилось, что имеется единый спектр, в котором можно выделить фононный и ротонный участки. Вопреки начальному мнению Ландау оказалось, также, что природа такого спектра тесно связана в явлением бозе-коденсации.

где просто стоит распределение Больцмана с $\mu = 0$. Подставляя $N = N_r$ из (6.47) в (6.46), получим:

$$F_r = -N_r T \ln e = -TN_r = -\frac{VT}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p e^{-\frac{\varepsilon(p)}{T}} \tag{6.48}$$

Воспользуемся теперь в (6.47) и (6.48) явным видом ротонного спектра (6.44). Из-за $p_0^2 \gg \tilde{\mu}T$ можно при интегрировании вынести $p^2 \approx p_0^2$ за знак интеграла, а интеграл взять в бесконечных пределах. Тогда:

$$N_r = \frac{2(\tilde{\mu}T)^{1/2} p_0^2 V}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{-\frac{\Delta}{T}}; \quad F_r = -TN_r \tag{6.49}$$

Соответственно, вклад ротонов в энтропию и теплоемкость:

$$S_r = N_r \left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta}{T}\right) \quad C_r = N_r \left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{T} + \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2\right] \tag{6.50}$$

так что температурная зависимость экспоненциальна и при $T < \Delta$ эти вклады малы по сравнению с найденными выше фононными вкладами. При $T > \Delta$ ротонные вклады в термодинамические величины могут превзойти фононные, что и происходит при повышении температуры.

6.5 Сверхтекучесть.

Жидкий гелий при температурах ниже так называемой λ-точки $T_\lambda = 2.18K$ обладает замечательным свойством сверхтекучести – свойством течь по узким трубкам и щелям не обнаруживая вязкости. Это явление было экспериментально открыто Капицей в 1938 году, а теория этого явления была построена через несколько лет Ландау.

Рассмотрим сначала ситуацию при $T = 0$. Пусть жидкость течет по трубке с постоянной скоростью $\mathbf{v}$. Наличие вязкости проявилось бы в том, что благодаря трению о стенки трубки и трению внутри самой жидкости происходили бы процессы диссипации кинетической энергии течения и постепенное замедление потока. Удобно рассмотреть течение в системе координат движущейся вместе с жидкостью. В этой системе жидкий гелий покоится, а стенки трубки движутся со скоростью $(-\mathbf{v})$. При наличии вязкости покоящийся гелий должен был бы начать двигаться. С микроскопической точки зрения ясно, что появление движения должно начаться с постепенного возбуждения внутренних движений, т.е. с появления в жидкости элементарных возбуждений (квазичастиц).

Предположим, что в жидкости появилось одно единственное элементарное возбуждение с импульсом $\mathbf{p}$ и энергией $\varepsilon(p)$. Тогда энергия жидкости E_0 сделается равной энергии этого возбуждения $\varepsilon(p)$, а импульс $\mathbf{P}_0$ – импульсу $\mathbf{p}$. Перейдем теперь обратно в лабораторную систему координат, в которой трубка покоится. Согласно известным из механики [13] формулам преобразования энергии и импульса при преобразованиях Галилея имеем для энергии E и импульса $\mathbf{P}$ жидкости в лабораторной системе:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + M\mathbf{v} \quad E = E_0 + \mathbf{P}_0\mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2} \tag{6.51}$$

где M – масса движущейся жидкости. Подставляя вместо E_0 и $\mathbf{P}_0$ величины $\varepsilon(p)$ и $\mathbf{p}$, запишем:

$$E = \varepsilon(p) + \mathbf{pv} + \frac{Mv^2}{2} \tag{6.52}$$

Но здесь член $1/2Mv^2$ представляет собой просто первоначальную кинетическую энергию текущей жидкости, а $\varepsilon(p)+\mathbf{pv}$ тогда есть *изменение энергии жидкости благодаря появлению в ней одного элементарного возбуждения*. Это изменение должно быть отрицательным, поскольку энергия движущейся жидкости должна уменьшаться:

$$\varepsilon(p) + \mathbf{pv} < 0. \tag{6.53}$$

При заданном $\mathbf{p}$ величина, стоящая в левой части неравенства, имеет наименьшее значение при антипараллельных $\mathbf{p}$ и $\mathbf{v}$, поэтому в любом случае должно быть $\varepsilon(p) - pv < 0$, так что:

$$v > \frac{\varepsilon(p)}{p} \tag{6.54}$$

Это неравенство должно выполняться хотя бы для некоторых значений импульса p элементарного возбуждения. Поэтому окончательное условие возможности появления возбуждений в движущейся жидкости получим, найдя *минимум* величины $\varepsilon(p)/p$:

$$v_c = Min\frac{\varepsilon(p)}{p} \tag{6.55}$$

Геометрически величина $\varepsilon(p)/p$ есть тангенс угла наклона прямой, проведенной из начала координат в плоскости ε, p в некоторую точку кривой $\varepsilon = \varepsilon(p)$. Его минимум определяется точкой, где эта прямая касательна к $\varepsilon(p)$. Если этот минимум отличен от нуля, то при скоростях движения жидкости не превышающих v_c, определенной в (6.55), в жидкости *не смогут появиться элементарные возбуждения*, т.е. течение будет происходить без диссипации (трения). Это и есть сверхтекучесть, а условие (6.55) представляет собой критерий сверхтекучести Ландау. Величина v_c называется критической скоростью, ее существование подтверждается на эксперименте.

Легко видеть, что предложенный Ландау спектр элементарных возбуждений He^4 удовлетворяет критерию сверхтекучести. Аналогичным образом, этому критерию мог бы удовлетворить спектр со “щелью” при $p = 0$. В тоже время спектр свободных частиц $\varepsilon(p) = p^2/2m$ этому критерию с очевидностью не удовлетворяет. По существу дело сводится к требованию, чтобы кривая $\varepsilon(p)$ не касалась оси абсцисс в начале координат. Поэтому к сверхтекучести приведет по существу любой спектр, в котором длинноволновые возбуждения являются фононами (или имеется щель при $p = 0$).

При $T > 0$ жидкость не находится в основном состоянии и в ней имеется некоторое число элементарных возбуждений. Проведенные кинематические рассуждения, сами по себе, остаются в силе, поскольку в них не было использовано то обстоятельство, что жидкость первоначально находится в основном состоянии. Движение жидкости относительно стенок трубки при выполнении указанных условий по прежнему не сможет привести к появлению в ней новых возбуждений. Необходимо, однако, выяснить, каким образом будет проявляться наличие возбуждений, уже существующих в жидкости при конечных температурах.

Представим себе, что газ квазичастиц движется как целое относительно жидкости со скоростью $\mathbf{v}$. Функция распределения для движущегося как целое газа получается из функции распределения $n(\varepsilon)$ неподвижного газа путем замены $\varepsilon \to \varepsilon - \mathbf{pv}$, где $\mathbf{p}$ – импульс квазичастицы[8]. Поэтому полный импульс газа, отнесенный к единице объема, равен:

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\mathbf{p}n(\varepsilon - \mathbf{pv}) \tag{6.56}$$

Пусть скорость $\mathbf{v}$ мала, разложим тогда подинтегральное выражение по степеням $\mathbf{pv} = pv\cos\theta$. Член разложения нулевого порядка исчезает при интегрировании по направлениям вектора $\mathbf{p}$ (углу θ), и остается:

$$\mathbf{P} = -\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\mathbf{p}(\mathbf{pv})\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \tag{6.57}$$

Интегрируя и здесь по направлениям вектора $\mathbf{p}$, получаем:

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v}\frac{4\pi}{3}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int dpp^4\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}. \tag{6.58}$$

Подставляя сюда спектр фононов $\varepsilon = up$ и интегрируя по частям, имеем:

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty dpp^4\frac{dn(p)}{dp} = \mathbf{v}\frac{16\pi}{3u}\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty dpp^3n(p). \tag{6.59}$$

Но интеграл

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_0^\infty dp4\pi p^2upn(p) = \int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\varepsilon n(\varepsilon) \tag{6.60}$$

представляет собой энергию E_{ph} единицы объема фононного газа, так что:

$$\mathbf{P} = \mathbf{v}\frac{4E_{ph}}{3u^2} \tag{6.61}$$

Коэффициент перед $\mathbf{v}$ здесь определяет массовую плотность жидкости, переносимую потоком газа квазичастиц. Ничто не мешает нашим квазичастицам при этом движении сталкиваться со стенками трубки и обмениваться с ними импульсом, как это происходит в потоке обычного газа. Понятно, что соответствующая часть массы жидкости ведет себя как нормальная жидкость. Но это не вся масса жидкости, остальная ведет себя как сверхтекучая жидкость! В самом деле, подставляя в (6.61) выражение (6.42) для энергии фононного газа, получим для фононной части *нормальной* плотности ρ_n:

$$(\rho_n)_{ph} = \frac{2\pi^2T^4}{45\hbar^3u^5}, \tag{6.62}$$

что обращается в нуль при $T \to 0$, когда вся масса жидкости становится сверхтекучей. Поэтому говорят, что полная плотность ρ He^4 при $T > 0$ состоит из нормальной и сверхтекучей компонент: $\rho = \rho_n + \rho_s$, причем это конечно не означает возможности реального разделения жидкости на две части. Весьма существенно, что между этими частями массы жидкости не происходит и передачи импульса (нет трения!):

---

[8]В самом деле, пусть газ возбуждений движется относительно жидкости со скоростью $\mathbf{v}$.Рассмотрим систему координат, в которой газ как целое покоится, а жидкость движется со скоростью $-\mathbf{v}$. Тогда энергия жидкости E в этой системе связана с энергией E_0 в системе, где жидкость покоится соотношением: $E = E_0 - \mathbf{P}_0\mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2}$. Пусть в системе покоя жидкости появляется возбуждение с энергией $\varepsilon(p)$. Тогда дополнительная энергия в системе покоя газа будет $\varepsilon - \mathbf{pv}$, что и доказывает наше утверждение.

мы получили эту картину из рассмотрения статистического равновесия в равномерно движущемся газе возбуждений. Но если какое-либо движение имеет место в состоянии теплового равновесия, то оно не сопровождается трением.

Выше нашли фононный вклад в ρ_n, для нахождения ротонной части заметим, что поскольку ротоны можно описывать больцмановской статистикой, то $\frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = -\frac{n}{T}$ и из (6.58) имеем:

$$(\rho_n)_r = \frac{4\pi}{3T(2\pi\hbar)^3}\int dpp^4 n(p) = \frac{1}{3T}\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}p^2 n(p) \approx$$
$$\approx \frac{p_0^2}{3T}\frac{N_r}{V} = \frac{2\tilde{\mu}^{1/2}p_0^4}{3(2\pi)^{3/2}T^{1/2}\hbar^3}e^{-\frac{\Delta}{T}} \tag{6.63}$$

где p_0 – импульс, соответствующий ротонному минимуму. При учете величины параметров, определяющих реальный спектр возбуждений в He^4 оказывается, что ротонная часть ρ_n сравнивается с фононной при $T \sim 0.6K$, а при больших температурах оказывается преобладающей.

По мере повышения T все большая часть массы жидкости становится нормальной и $\rho_n \to \rho$ (где ρ полная плотность He^4) при $T \to T_\lambda$ снизу. Плотность сверхтекучей компоненты $\rho_s \to 0$ при $T \to T_\lambda$ и $\rho_s = 0$ при $T > T_\lambda$. Величина ρ_n вблизи λ-точки не может быть вычислена точно, но неплохая оценка T_λ получается из условия $(\rho_n)_r \approx \rho$. Использование здесь выражения (6.63) дает $T_\lambda \approx 2.8K$ в неплохом согласии с экспериментом.

Переход He^4 в сверхтекучее состояние является фазовым переходом II-рода. Такой переход всегда связан с появлением (исчезновением) какого-либо качественного свойства (дальнего порядка!). В случае λ-перехода в He^4 это, прежде всего, появление (исчезновение) сверхтекучей компоненты жидкости. С микроскопической точки зрения речь идет об определенных свойствах *одночастичной* матрицы плотности системы:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int dq \Psi^\star(\mathbf{r}, q)\Psi(\mathbf{r}', q) \tag{6.64}$$

где $\Psi(\mathbf{r}, q)$ – волновая функция всей системы, причем $\mathbf{r}$ – координаты одной частицы, а q – совокупность координат всех остальных частиц, по которым проинтегрировано. Для изотропного тела (жидкости) эта матрица плотности зависит только от $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. В нормальном (не сверхтекучем) состоянии $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \to 0$ при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \to \infty$. Это не так в сверхтекучей фазе.

Рассмотрим компоненты Фурье матрицы плотности:

$$\int d^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \tag{6.65}$$

которые с точностью до постоянного множителя совпадают с:

$$\int dq \left|\int dV e^{i\mathbf{kr}}\Psi(\mathbf{r}, q)\right|^2 \tag{6.66}$$

т.е. определяют распределение вероятностей различных значений импульса частицы $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Если $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \to 0$ при $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \to \infty$, то плотность вероятности в $\mathbf{p}$-пространстве при $\mathbf{p} \to 0$ остается конечной. Если же $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ имеет на бесконечности конечное значение $\rho_\infty > 0$, то интеграл (6.65) равен $(2\pi)^3\delta(\mathbf{k})\rho_\infty$. Это соответствует конечной вероятности частице иметь равный нулю импульс. Таким образом, в сверхтекучей жидкости, в отличие от несверхтекучей, *конечное* число частиц обладает равным нулю импульсом – откуда ясна очевидная связь явления сверхтекучести с бозе – конденсацией! Подчеркнем, что совокупность этих частиц отнюдь нельзя отождествлять со сверхтекучей частью жидкости в указанном выше смысле. Неправильность этого видна уже из того, что при $T = 0$ вся масса жидкости является сверхтекучей, тогда как отнюдь не все частицы в системе с взаимодействием имеют равный нулю импульс (ср. ниже на примере слабо неидеального бозе-газа).

6.6 Фононы в (бозе)–жидкости*.

Рассмотрим несколько подробнее происхождение спектра элементарных возбуждений He^4, показанного на Рис.6-3. Энергия жидкости представляет собой функционал ее плотности и гидродинамической скорости, который может быть записан как:

$$E[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{v}(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})\mathbf{v}^2(\mathbf{r}) + E^{(1)}[\rho(\mathbf{r})] \tag{6.67}$$

где $E^{(1)}$ – часть энергии, не зависящая от скорости. Будем рассматривать малые колебания плотности:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho + \delta\rho(\mathbf{r}) \tag{6.68}$$

где ρ – равновесная плотность, $\delta\rho(\mathbf{r})$ и $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ – малые величины, описывающие эти колебания. По определению:

$$\rho = \frac{1}{V}\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) \qquad \int d\mathbf{r}\delta\rho(\mathbf{r}) = 0 \tag{6.69}$$

С точностью до величин второго порядка малости по $\delta\rho$ и v функция $\rho(\mathbf{r})$ в первом члене правой части (6.67) может быть заменена ее средним ρ. С той же точностью $E^{(1)}$ запишется в виде:

$$E^{(1)}[\rho(\mathbf{r})] = E^{(1)}(\rho) + \int d\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\varphi(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') \tag{6.70}$$

Функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\varphi(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ определяются только свойствами жидкости, не возмущенной колебаниями, т.е. однородной и изотропной, в силу чего $\psi(\mathbf{r}) = \psi = const$, а $\varphi(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ зависит только от расстояния $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$: $\varphi(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \varphi(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$. Поэтому член первого порядка в разложении $E^{(1)}$ (6.70) пропорционален $\int dV\delta\rho(\mathbf{r}) = 0$, и окончательно имеем:

$$E^{(1)}[\rho(\mathbf{r})] = E^{(1)}(\rho) + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\varphi(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') \tag{6.71}$$

Скорость $\mathbf{v}$ связана с колебаниями плотности уравнением непрерывности:

$$\dot{\rho} + div(\rho\mathbf{v}) = 0, \tag{6.72}$$

которое с точностью до членов первого порядка по $\delta\rho$ и $\mathbf{v}$ можно записать как:

$$\dot{\delta\rho} + \rho div\mathbf{v} = 0. \tag{6.73}$$

Перейдем к компонентам Фурье:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}} \rho_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{pr}} \quad \mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v}_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{pr}} \tag{6.74}$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}} \varphi_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{pr}} \tag{6.75}$$

и учтем, что малые колебания в жидкости являются продольными, так что скорость $\mathbf{v_p}$ в волне с волновым вектором $\mathbf{p}$ направлены по $\mathbf{p}$:

$$\mathbf{v_p} = a_{\mathbf{p}}\mathbf{p} \tag{6.76}$$

Подставляя эти выражения в уравнение непрерывности немедленно получаем:

$$\mathbf{v_p} = i\dot{\rho}_{\mathbf{p}}\frac{1}{\rho}\frac{\mathbf{p}}{p^2} \tag{6.77}$$

так что (6.71) переписывается как:

$$E = E^{(1)}(\rho) + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}}\left(\frac{|\dot{\rho}_{\mathbf{p}}|}{2\rho p^2} + \frac{1}{2}\varphi_{\mathbf{p}}|\rho_{\mathbf{p}}^2|\right). \tag{6.78}$$

Первый член в (6.78) – энергия невозмущенной жидкости, второй распадается на сумму членов, каждый из которых представляет собой энергию гармонического осциллятора с частотой ω_p:

$$\omega_p^2 = \rho p^2 \varphi_p \tag{6.79}$$

где учли, что в изотропной жидкости $\varphi_{\mathbf{p}} = \varphi_p$, т.е. зависит только от модуля $|\mathbf{p}|$. В квантовом случае энергия каждого такого осциллятора[9]:

$$\varepsilon(p) = \omega_p\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2... \tag{6.80}$$

Спектр системы, фактически, определяется спектром этих осцилляторов, т.е. соотношениями (6.79), (6.80).

Для окончательного решения задачи необходимо выразить φ_p через характеристики системы. Для этого заметим, что в квантовом случае энергия основного состояния не совпадает, как в классическом, с $E^{(1)}(\rho)$, так как следует еще учесть энергию нулевых колебаний $\omega_p/2$. Таким образом, энергия основного состояния квантовой бозе-жидкости оказывается равной:

$$E_0 = E^{(1)}(\rho) + \sum_p \frac{1}{2}\omega_p \tag{6.81}$$

причем, с учетом (6.78):

$$V\frac{\omega_p}{2} = \frac{1}{2\rho p^2} < |\dot{\rho}_p^2| > + \frac{1}{2}\varphi_p < |\rho_p|^2 > = \varphi_p < |\rho_p|^2 > \tag{6.82}$$

[9]Здесь мы, для краткости, пользуемся часто употребляемой теоретиками системой единиц, в которой $\hbar = 1$ и соответственно не различаем импульс и волновой вектор.

где угловые скобки обозначают усреднение по основному состоянию и учтено, что для осциллятора средняя по основному состоянию кинетическая энергия совпадает со средней потенциальной. Тогда, выражая в (6.79) φ_p через (6.82), получаем:

$$\varepsilon(p) = \omega_p = V\rho \frac{p^2}{2 < |\rho_p|^2 >} \tag{6.83}$$

или

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2mS(p)} \tag{6.84}$$

где ввели:

$$S(p) = \frac{< |\rho_p|^2 >}{Vm\rho} \tag{6.85}$$

– так называемый структурный фактор жидкости, представляющий собой фурье-компоненту корреляционной функцией плотности:

$$S(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{n} < [n(\mathbf{r}) - n][n(\mathbf{r}') - n] > \tag{6.86}$$

где $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/m$ – объемная плотность числа частиц в точке $\mathbf{r}$, а n – средняя плотность числа частиц в жидкости.

Формула (6.84) впервые была получена Фейнманом, изложенный выше вывод принадлежит Питаевскому. Она выражает спектр возбуждений через структурный фактор жидкости. Величина $S(p)$ не может быть рассчитана в общем виде, но в реальных жидкостях она достаточно легко измеряется в экспериментах по рассеянию нейтронов или рентгеновских лучей.

В области малых импульсов, как мы уже видели, спектр возбуждений линеен по импульсу: $\varepsilon(p) \approx up$, соответственно имеем $S(p) \approx p/2mu$. В области очень больших импульсов, существенно превышающих среднее межатомное расстояние, $p \gg a^{-1}$, имеем $S(p) = 1$, что соответствует на малых расстояниях $S(r) = \delta(r)$. В промежуточной области $p \sim a^{-1}$ структурный фактор $S(p)$ находится из эксперимента и для большинства жидкостей имеет характерный максимум при $p \sim a^{-1}$ (см. Рис.6-4). Наличие этого максимума, по сути дела, отражает сохранение достаточно сильных корреляций в положениях атомов жидкости на расстояниях порядка межатомного.

Из формулы Фейнмана (6.84) тогда ясно, что на больших импульсах $p \gg a^{-1}$ спектр возбуждений сводится к спектру свободных частиц: $\varepsilon(p) = p^2/2m$. В промежуточной области $p \sim a^{-1}$ наличие максимума $S(p)$ приводит к существованию ротонного минимума.

Строго говоря, проведенный "гидродинамический" вывод формулы Фейнмана справедлив лишь для импульсов $p < 1/a$, т.е. там, где жидкость может рассматриваться как сплошная среда. Однако, эта формула дает правильный ответ и в пределе $p \gg 1/a$, т.е. при переходе к свободным частицам. Поэтому ее можно рассматривать как хорошую интерполяцию и в области $p \sim 1/a$, качественно объясняющую форму спектра Ландау.

Отметим, что спектр колебаний плотности в обычных (классических) жидкостях имеет качественно аналогичный вид, но с сильным затуханием колебаний в области волновых векторов $p \sim 1/a$. Существование в них "ротонного" минимума также связано с характерным максимумом структурного фактора.

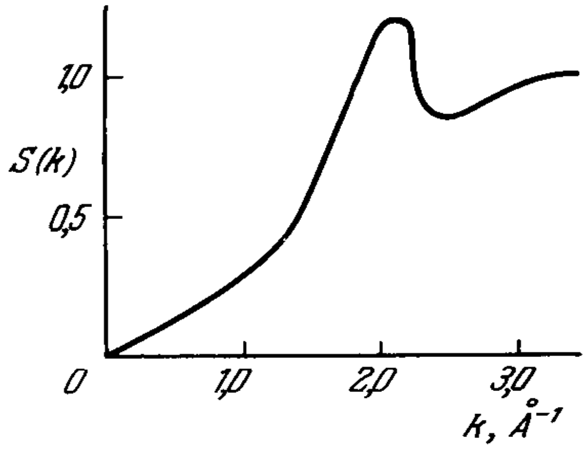

Рис. 6.4: Характерный вид структурного фактора жидкого He^4.

6.7 Вырожденный бозе–газ с взаимодействием.

Рассмотрим теперь систему взаимодействующих бозе-частиц с микроскопической точки зрения. Ограничимся анализом слабо неидеального бозе-газа, для которого можно провести последовательный анализ методом, предложенным Боголюбовым.

Рассмотрим предельно упрощенную модель бозе-газа с точечным отталкиванием между частицами. Ограничимся случаем $T = 0$. Гамильтониан системы в представлении вторичного квантования может быть записан как:

$$H = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} a^+_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}} + \frac{v_0}{2V} \sum_{\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p'}_1+\mathbf{p'}_2} a^+_{\mathbf{p'}_1} a^+_{\mathbf{p'}_2} a_{\mathbf{p}_2} a_{\mathbf{p}_1} \tag{6.87}$$

где $v_0 > 0$ – константа отталкивательного взаимодействия, а операторы рождения и уничтожения бозонов удовлетворяют коммутационным соотношениям:

$$a_{\mathbf{p}} a^+_{\mathbf{p'}} - a^+_{\mathbf{p'}} a_{\mathbf{p}} = \delta_{\mathbf{pp'}} \tag{6.88}$$
$$a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p'}} - a_{\mathbf{p'}} a_{\mathbf{p}} = 0 \quad a^+_{\mathbf{p}} a^+_{\mathbf{p'}} - a^+_{\mathbf{p'}} a^+_{\mathbf{p}} = 0$$

В основном состоянии идеального бозе-газа все частицы находятся в *конденсате* – состоянии с нулевым импульсом и энергией. На языке чисел заполнения $N_{\mathbf{p}=0} = N_0 = N$, где N – полное число частиц в газе, соответственно $N_{\mathbf{p}\neq 0} = 0$. В слабо неидеальном бозе-газе в основном и слабо возбужденных состояниях $N_{\mathbf{p}\neq 0} \neq 0$, но очень малы по сравнению с *макроскопическим* значением N_0. Тот факт, что $a^+_0 a_0 = N_0 \approx N \gg 1$, означает, что выражение для коммутатора операторов рождения и уничтожения конденсатных частиц $a_0 a^+_0 - a^+_0 a_0 = 1$ мало по сравнению с самими a_0, a^+_0, так что единицей в правой части можно пренебречь и считать эти операторы c-числами:

$$a_0 = a^+_0 = \sqrt{N_0} \tag{6.89}$$

Тогда в гамильтониане (6.87) можно аккуратно выделить все члены, содержащие конденсатные операторы и заменить их на (6.89), а далее построить теорию возмущений по степеням малых, в указанном смысле, величин $a_{\mathbf{p}}, a^+_{\mathbf{p}}$ с $\mathbf{p} \neq 0$. При этом главный вклад дают процессы рассеяния (взаимодействия) конденсатных и над-конденсатных частиц (т.е. процессы перехода в конденсат и из него), а процессами рассеяния надконденсатных частиц друг на друге можно пренебречь.

Нулевой член в гамильтониане взаимодействия содержит:

$$\frac{v_0}{2V}a_0^+a_0^+a_0a_0 = \frac{v_0}{2V}a_0^4 = \frac{v_0}{2V}N_0^2 \tag{6.90}$$

Члены первого порядка по $a_{\mathbf{p}}, a_{\mathbf{p}}^+$ с $\mathbf{p} \neq 0$ отсутствуют ввиду невозможности соблюдения в них закона сохранения импульса, указанного в явном виде в (6.87). Члены второго порядка имеют вид:

$$\frac{v_0}{2V}a_0^2\sum_{p>0}(a_{\mathbf{p}}a_{-\mathbf{p}} + a_{\mathbf{p}}^+a_{-\mathbf{p}}^+ + 2a_{\mathbf{p}}^+a_{\mathbf{p}} + 2a_{-\mathbf{p}}^+a_{-\mathbf{p}}) \tag{6.91}$$

Ограничиваясь только членами второго порядка малости, можно заменить здесь $a_0^2 = N_0$ на полное число частиц N. В члене же (6.90) нужно учесть более точное соотношение:

$$a_0^2 + \sum_{p>0}a_{\mathbf{p}}^+a_{\mathbf{p}} = N \tag{6.92}$$

и выразить N_0 через N и $\sum_{\mathbf{p}}a_{\mathbf{p}}^+a_{\mathbf{p}}$. Проделывая все это явно и объединяя (6.90) и (6.91), получим:

$$\frac{N^2}{2V}v_0 + \frac{N}{V}v_0\sum_{p>0}(a_{\mathbf{p}}a_{-\mathbf{p}} + a_{\mathbf{p}}^+a_{-\mathbf{p}}^+ + a_{\mathbf{p}}^+a_{\mathbf{p}} + a_{-\mathbf{p}}^+a_{-\mathbf{p}}) \tag{6.93}$$

Таким образом, гамильтониан (6.87) с интересующей нас точностью переписывается в виде:

$$\begin{aligned} H = \frac{N^2}{2V}v_0 + \sum_{p>0}\left(\frac{N}{V}v_0 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)(a_{\mathbf{p}}^+a_{\mathbf{p}} + a_{-\mathbf{p}}^+a_{-\mathbf{p}}) + \\ + \frac{N}{V}v_0\sum_{p>0}(a_{\mathbf{p}}a_{-\mathbf{p}} + a_{\mathbf{p}}^+a_{-\mathbf{p}}^+) \end{aligned} \tag{6.94}$$

Полученный гамильтониан квадратичен по операторам $a_{\mathbf{p}}$ и $a_{\mathbf{p}}^+$ и может быть *диагонализован* с помощью так называемого $u-v$ преобразования Боголюбова. Введем новые операторы рождения и уничтожения бозонов $\alpha_{\mathbf{p}}^+$ и $\alpha_{\mathbf{p}}$, связанные с $a_{\mathbf{p}}^+$ и $a_{\mathbf{p}}$ линейным преобразованием вида:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{p}} &= u_p\alpha_{\mathbf{p}} + v_p\alpha_{\mathbf{p}}^+ \\ a_{\mathbf{p}}^+ &= u_p\alpha_{\mathbf{p}}^+ + v_p\alpha_{\mathbf{p}} \end{aligned} \tag{6.95}$$

Новые операторы должны удовлетворять обычным бозевским коммутационным соотношениям типа (6.89), откуда легко получить, что коэффициенты u_p и v_p связаны условием:

$$u_p^2 - v_p^2 = 1. \tag{6.96}$$

Подставляя $a_{\mathbf{p}}^+$ и $a_{\mathbf{p}}$ в виде (6.95) в гамильтониан (6.94), получаем:

$$H = \sum_{p>0}\left\{\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{Nv_0}{V}\right)(u_p^2 + v_p^2) + 2\frac{Nv_0}{V}u_pv_p\right\}(\alpha_{\mathbf{p}}^+\alpha_{\mathbf{p}} + \alpha_{-\mathbf{p}}^+\alpha_{-\mathbf{p}}) +$$

$$+\sum_{p>0}\left\{\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{Nv_0}{V}\right)2u_pv_p+\frac{Nv_0}{V}(u_p^2+v_p^2)\right\}(\alpha^+_{\mathbf{p}}\alpha^+_{-\mathbf{p}}+\alpha_{\mathbf{p}}\alpha_{-\mathbf{p}})+$$
$$+\sum_{p>0}\left\{2\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{Nv_0}{V}\right)v_p^2+2\frac{Nv_0}{V}u_pv_p\right\}+\frac{N^2v_0}{2V} \qquad (6.97)$$

Для диагонализации этого гамильтониана необходимо, чтобы члены вида $\alpha^+_{\mathbf{p}}\alpha^+_{-\mathbf{p}}$ и $\alpha_{\mathbf{p}}\alpha_{-\mathbf{p}}$ отсутствовали, поэтому нужно потребовать:

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{Nv_0}{V}\right)2u_pv_p+\frac{Nv_0}{V}(u_p^2+v_p^2)=0 \qquad (6.98)$$

что дает второе условие, окончательно фиксирующее выбор коэффициентов u_p и v_p. Решая систему уравнений (6.96),(6.98), находим:

$$u_p=\frac{1}{\sqrt{1-A_p^2}} \quad v_p=\frac{A_p}{\sqrt{1-A_p^2}} \qquad (6.99)$$

где

$$A_p=\frac{V}{Nv_0}\left\{\varepsilon(p)-\frac{p^2}{2m}-\frac{Nv_0}{V}\right\} \qquad (6.100)$$

$$\varepsilon(p)=\sqrt{\frac{N}{V}\frac{p^2v_0}{m}+\frac{p^4}{4m^2}} \qquad (6.101)$$

Подставляя эти коэффициенты в (6.97), получаем гамильтониан в диагональном виде, т.е. в виде гамильтониана новых невзаимодействующих квазичастиц, соответствующих операторам $\alpha^+_{\mathbf{p}}$ и $\alpha_{\mathbf{p}}$:

$$H=E_0+\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\varepsilon(p)\alpha^+_{\mathbf{p}}\alpha_{\mathbf{p}} \qquad (6.102)$$

со спектром $\varepsilon(p)$ (6.101), который радикально изменился по сравнению со спектром свободных бозонов за счет взаимодействия. Энергия основного состояния:

$$E_0=\frac{N^2}{2V}v_0+\frac{1}{2}\sum_{p\neq 0}\left[\varepsilon(p)-\frac{p^2}{2m}-\frac{N}{V}v_0\right] \qquad (6.103)$$

При малых импульсах энергия квазичастицы (6.101) представляется в виде:

$$\varepsilon(p)=\sqrt{\frac{v_0}{mV_0}}p\equiv up \qquad (6.104)$$

где $V_0=V/N$ – объем, приходящийся на одну частицу, а величина u, целиком определяющаяся взаимодействием, представляет собой скорость (боголюбовского) звука. При больших импульсах из (6.101) получаем $\varepsilon(p)\approx\frac{p^2}{2m}+\frac{v_0}{V_0}$, т.е. спектр свободных частиц.

Таким образом, в области малых импульсов, взаимодействие бозонов приводит к полной перестройке спектра элементарных возбуждений, который оказывается качественно близким к спектру, постулированному Ландау, и удовлетворяет условию сверхтекучести:

$$v_c = \left(\frac{\varepsilon(p)}{p}\right)_{p\to 0} = \sqrt{\frac{v_0}{mV_0}} > 0 \tag{6.105}$$

определяет соответствующую критическую скорость, совпадающую, в данной модели, со скоростью звука. Из проведенного анализа ясно, что явление бозе-конденсации играет определяющую роль в возникновении явления сверхтекучести.

6.8 Квантовая жидкость. Спектр фермиевского типа.

Жидкость, состоящая из частиц с полуцелым спином (ферми–жидкость), обладает спектром элементарных возбуждений и свойствами, радикально отличающимися от случая бозе–жидкости. Примером реальной ферми–жидкости является He^3. Электроны в металлах также образуют жидкость фермиевского типа. Более экзотическим примером могут быть нуклоны в атомных ядрах, вещество нейтронных звезд и т.п. Мы увидим, что энергетический спектр квантовой жидкости фермиевского типа в известном смысле аналогичен спектру идеального ферми-газа, а роль эффектов взаимодействия сводится к сравнительно небольшим “перенормировкам” экспериментально наблюдаемых величин.

Феноменологическая теория ферми–жидкости была предложена Ландау. Исходный пункт при построении этой теории состоит в утверждении, что классификация уровней энергии фермиевской системы остается неизменной при “включении” взаимодействия между частицами, т.е. при переходе от ферми-газа к ферми-жидкости. В этой классификации роль частиц газа переходит к элементарным возбуждениям, число которых совпадает с числом частиц и которые подчиняются статистике Ферми.

Пусть n_p – функция распределения квазичастиц по импульсам. Основное состояние соответствует функции распределения, в которой заняты все состояния квазичастиц с $p < p_F$ (сфера Ферми в импульсном пространстве). Величина p_F связана с плотностью жидкости (числом частиц в единице объема) такой же формулой (5.43), как и в случае ферми-газа[10]:

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar. \tag{6.106}$$

Важно, однако, подчеркнуть, что полная энергия жидкости E не сводится к сумме энергий квазичастиц: E представляет собой функционал [11] от функции распределения общего вида, не сводящийся к $\int d\tau n_p \varepsilon_p$, как это имеет место в идеальном

[10]Этот результат является, как легко понять, прямым следствием сделанного предположения о классификации уровней.

[11]Обычная функция осуществляет отображение одного множества чисел в другое. Функционал – это отображение множества *функций* в множество *чисел*. Типичный пример функционала – определенный интеграл: $F[f(x)] = \int_a^b dx f(x)$. Заметим, что функция от функции есть снова функция, а отнюдь не функционал. Используемое далее функциональное дифференцирование можно определить формально следующим образом:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(y)} = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{F[f(x)+\varepsilon\delta(x-y)] - F[f(x)]}{\varepsilon}. \tag{6.107}$$

газе. Первичным понятием является именно E, при $T = 0$ совпадающая с энергией основного состояния ферми-жидкости.

Нормируем функцию распределения условием:

$$\int d\tau n_p = \frac{N}{V} \tag{6.109}$$

где N – число частиц жидкости, $d\tau = d^3p/(2\pi\hbar)^3$. Изменение E при бесконечно малом изменении функции распределения можно записать в виде:

$$\frac{\delta E}{V} = \int d\tau \varepsilon_p \delta n_p \tag{6.110}$$

$$\varepsilon_p = \frac{\delta E}{\delta n_p} \tag{6.111}$$

Величина ε_p есть вариационная (функциональная) производная энергии по функции распределения, она соответствует изменению энергии системы при добавлении одной квазичастицы с импульсом $\mathbf{p}$. Эта величина сама является функционалом функции распределения, т.е. вид ε_p определяется распределением всех квазичастиц в жидкости.

Функция распределения квазичастиц имеет (в равновесии) вид обычного распределения Ферми. В самом деле, ввиду совпадения классификации уровней энергии жидкости и идеального ферми-газа, энтропия жидкости определяется тем же комбинаторным выражением (5.15), которое в случае жидкости можно переписать как:

$$S = -\int d\tau [n_p \ln n_p + (1 - n_p)\ln(1 - n_p)] \tag{6.112}$$

Варьируя это выражение при дополнительных условиях постоянства полного числа частиц и полной энергии, можно как и в случае газа получить:

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{T}} + 1} \tag{6.113}$$

Подчеркнем, однако, что ε_p здесь является функционалом n_p, так что (6.113) представляет собой сложное неявное определение n_p. В рамках микроскопического подхода к теории ферми-жидкости можно доказать общее утверждение о наличии скачка[12] в распределении частиц жидкости при $\varepsilon_p = \mu$ при $T = 0$ (теорема Мигдала), что доказывает существование поверхности Ферми в системе взаимодействующих фермионов. Позже мы еще вернемся к этому вопросу.

Вспомним теперь про спин квазичастиц $\vec{\sigma}$. В однородной изотропной жидкости скалярная величина ε может зависеть только от скалярных аргументов, так что $\vec{\sigma}$ может входить в энергию квазичастиц (в отсутствие внешнего магнитного поля!) только в виде $\hat{\sigma}^2$ или $(\vec{\sigma}\mathbf{p})^2$ (первая степень $\vec{\sigma}\mathbf{p}$ недопустима, поскольку является псевдоскаляром из-за аксиальности вектора спина). Для спина $s = 1/2$ имеем:

$$\vec{\sigma}^2 = \frac{3}{4} \quad (\vec{\sigma}\mathbf{p})^2 = \frac{1}{4}\mathbf{p}^2 \tag{6.114}$$

Например, для $F[f(x)]$ в виде определенного интеграла:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(y)} = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{\varepsilon}\left[\int dx[f(x) + \varepsilon\delta(x-y)] - \int dx f(x)\right] = \int dx\delta(x-y) = 1 \tag{6.108}$$

[12]Величина этого скачка в ферми-жидкости < 1, в отличие от ферми-газа.

так что величина σ полностью выпадает и энергия квазичастиц вовсе не зависит от спина. Соответственно, все уровни двукратно вырождены и нужно везде писать $d\tau = 2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$.

Мы приписали каждой квазичастице определенный импульс. Условие применимости этого предположения требует, чтобы неопределенность импульса была мала не только в сравнении с величиной самого импульса, но и по сравнению с шириной области "размытия" функции распределения. В силу принципа Паули взаимно рассеиваться могут только квазичастицы из области размытия, причем в результате рассеяния они должны переходить в свободные состояния в той же области. Поэтому вероятность столкновения пропорциональна квадрату ширины Δp этой области. Соответственно, порядка Δp^2 и неопределенность импульса, связанная с процессами рассеяния. Отсюда ясно, что при достаточно малой Δp неопределенность импульса будет мала не только по сравнению с p_F, но и по сравнению с Δp, достаточно близко к поверхности Ферми квазичастицы всегда хорошо определены.

Таким образом величина ε_p имеет непосредственный физический смысл лишь в окрестности поверхности Ферми. Разлагая ее здесь в ряд по степеням $p - p_F$, имеем:

$$\xi_p = \varepsilon_p - \mu \approx v_F(|\mathbf{p}| - p_F) \quad \mu = \varepsilon_F \tag{6.115}$$

где $v_F = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p}|_{p=p_F}$ – скорость на поверхности Ферми.

Выше уже отмечалось, что при рождении квазичастиц, момент импульса квантовой системы может изменяться только на целое число. В применении к фермионам со спином $s = 1/2$ это означает, что квазичастицы могут рождаться попарно. В ферми-жидкости так и происходит: рождение частицы с энергией (6.115) над основным состоянием идет путем ее возбуждения из заполненной сферы Ферми, что сопровождается одновременным рождением дырки (с той же энергией) под поверхностью Ферми.

В идеальном ферми-газе $\varepsilon_p = p^2/2m$ и $v_F = p_F/m$. По аналогии, в ферми-жидкости можно ввести величину

$$m^* = \frac{p_F}{v_F} \tag{6.116}$$

и назвать ее эффективной массой квазичастиц[13]. Тогда теплоемкость ферми-жидкости дается "газовой" формулой (5.70) с заменой $m \to m^*$:

$$C = \frac{\pi^2}{3}\nu_F T \quad \nu_F = \frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} \tag{6.117}$$

При рассмотрении систем с переменным числом частиц удобно использовать термодинамический потенциал $\Omega = F - \mu N$. При $T = 0$ имеем, очевидно, $F = E$, так что $\Omega = E - \mu N$. Рассмотрим "возбужденное" состояние системы, образовав разность:

$$\Omega - \Omega_0 = E - E_0 - \mu(N - N_0) \tag{6.118}$$

где индекс 0 относится к основному состоянию. Согласно гипотезе Ландау, добавление одной квазичастицы к основному состоянию соответствует добавлению точно одной "голой" частицы к рассматриваемой ферми-системе: состояние с одной добавочной квазичастицей получается из состояния идеальной системы, содержащей

[13] Например, для жидкого He^3 из эксперимента известно, что $m^* \approx 2.4 m_{He^3}$, $p_F/\hbar \approx 0.8\ 10^8$см$^{-1}$. Область применимости теории ферми-жидкости для He^3 ограничена $T < 0.5K$.

$N+1$ частиц, а полное число частиц сохраняется при адиабатическом включении взаимодействия. Имеем:

$$N - N_0 = \sum_p \delta n_p = \int d\tau \delta n_p \tag{6.119}$$

Поскольку, согласно (6.111):

$$E[n_p] = E_0 + \sum_p \varepsilon_p \delta n_p + O(\delta n_p^2) \tag{6.120}$$

получим:

$$\Omega - \Omega_0 = \sum_p (\varepsilon_p - \mu)\delta n_p + O(\delta n_p^2) \tag{6.121}$$

Поскольку мы рассматриваем небольшие вариации δn_p вблизи поверхности Ферми, т.е. в тонком энергетическом слое $\sim \delta$ около нее, то величина $\varepsilon_p - \mu \sim \delta$. Но и $\delta n_p \sim \delta$, так что $\Omega - \Omega_0 \sim \delta^2$, поэтому в разложении (6.121) нужно выписать все члены $\sim \delta^2$. Тогда запишем:

$$\Omega - \Omega_0 = \sum_p (\varepsilon_p - \mu)\delta n_p + \frac{1}{2}\sum_{pp'} f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\delta n_p \delta n_{p'} + O(\delta_p^3) \tag{6.122}$$

где ввели:

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{\delta^2 E}{\delta n_p \delta n_{p'}} \tag{6.123}$$

– так называемую функцию Ландау, описывающую *взаимодействие* квазичастиц. В самом деле, из определения (6.111) и (6.122) видно, что вариация δn_p приводит к изменению энергии квазичастицы:

$$\delta \varepsilon_{\mathbf{p}} = \int d\tau' f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\delta n_{p'} \tag{6.124}$$

которое целиком определяется функцией Ландау. В этом главное отличие теории ферми-жидкости от модели свободных фермионов.

Будем считать функцию $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ непрерывной при $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ близких к p_F. Практически требуется знать $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ только на самой поверхности Ферми, т.е. при $|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'| = p_F$. Тогда $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ зависит только от взаимной ориентации векторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ (угла между ними) и от спинов σ,σ'. Удобно записать $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, выделив ее независимые компоненты, соответствующие параллельной и антипараллельной ориентации спинов:

$$f_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = f^s(\mathbf{p}, \mathbf{p}') + f^a(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \tag{6.125}$$

$$f_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = f^s(\mathbf{p}, \mathbf{p}') - f^a(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \tag{6.126}$$

(6.127)

Можно сказать, что антисимметричная часть $f^a(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ обусловлена некоторой энергией обменного взаимодействия $2f^a(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, которая появляется лишь когда спины параллельны. В литературе часто используется и другая форма записи функции Ландау:

$$f_{\sigma,\sigma'}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \varphi(\mathbf{p}, \mathbf{p}') + (\hat{\sigma}\hat{\sigma}')\psi(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \tag{6.128}$$

где $\hat{\sigma}$ и $\hat{\sigma}'$ – спиновые матрицы двух фермионов.

Итак, в изотропной жидкости функции $f^a(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ и $f^s(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ зависят только от угла θ между $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$. Тогда их можно разложить в ряды по полиномам Лежандра:

$$f^{s(a)}(\mathbf{p},\mathbf{p}') = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta) f_l^{s(a)} \tag{6.129}$$

При этом функция $f(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ полностью определяется набором коэффициентов f_l^s и f_l^a, называемых ферми-жидкостными константами. Удобно ввести безразмерные константы $F_l^{s,(a)}$ с помощью:

$$\nu_F f_l^{s,(a)} = \frac{m^* p_F}{\pi^2\hbar^3} f_l^{s,(a)} \equiv F_l^{s,(a)} \tag{6.130}$$

Величины этих констант определяют ферми-жидкостные перенормировки ряда физических характеристик ферми-жидкости, соответственно хотя-бы часть из них можно определить из эксперимента. Обычно оказываются существенными только несколько первых констант. В частности, можно вывести следующее соотношение между истинной массой частиц и эффективной массой квазичастицы в ферми-жидкости [3, 23]:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{p_F}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \int d\cos\theta \cos\theta f(\mathbf{p},\mathbf{p}') \tag{6.131}$$

которое, с учетом (6.129), (6.130) и свойств полиномов Лежандра дает:

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{F_1^s}{3} \tag{6.132}$$

Заметим, что отсюда с очевидностью следует ограничение $F_1^s > -3$. Аналогичным образом, учтя взаимодействие с внешним магнитным полем (см. ниже), можно найти спиновую (парамагнитную) восприимчивость ферми-жидкости [3, 23]:

$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{m^* p_F}{\pi^2\hbar^3} \frac{1}{1+F_0^a} \tag{6.133}$$

которая отличается от соответствующего выражения для ферми-газа (5.79) заменой $m \to m^*$ и ферми-жидкостной перенормировкой $1 + F_0^a$.

6.9 Электронная ферми–жидкость металлов*.

Выше мы подразумевали, что ферми-жидкость состоит из нейтральных частиц (например He^3), так что их взаимодействие имеет короткодействующий характер. Когда речь идет о электронной ферми-жидкости металлов, становится существенной роль дальнодействующего кулоновского взаимодействия. При наличии дальнодействующих сил, вообще говоря, нарушается основное соотношение теории ферми-жидкости (6.124). Оказывается, однако, что можно предложить некоторый обобщенный подход к теории заряженных ферми-жидкостей (Силин), который корректно учитывает роль кулоновского взаимодействия и, в значительной мере, приводит теорию к виду весьма близкому к теории нейтральной ферми-жидкости.

Прежде всего заметим, что в общем случае локальной во времени связи можно записать обобщение (6.124) в виде:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) = Sp_{\sigma'}\int d\mathbf{r}'\int\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}F(\mathbf{p},\mathbf{p}';\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta n(\mathbf{p}',\mathbf{r}') \tag{6.134}$$

где ввели явную зависимость от координат функции распределения (что нужно для рассмотрения пространственно неоднородных возмущений) и выписали Sp по спиновой переменной[14]. Величина $F(\mathbf{p},\mathbf{p}';\mathbf{r},\mathbf{r}')$ – вторая вариационная производная энергии ферми-жидкости, также зависит не только от импульсов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ и спинов, но и от координат $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$. В простейшем случае (приближение самосогласованного поля Хартри), пренебрегая обменными эффектами, для частиц, взаимодействующих по центральному закону сил с потенциальной энергией $U(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$, имеем:

$$F_H(\mathbf{p},\mathbf{p}';\mathbf{r},\mathbf{r}') = U(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|). \tag{6.135}$$

Это выражение возникает в пренебрежении корреляционными эффектами, аналогичными тем, что рассматривались выше для классической плазмы. Напротив, разность $F - F_H$ целиком обусловлена этими эффектами, из которых простейшим является эффект обменной корреляции. Важно, что характерные расстояния, на которых проявляются корреляционные эффекты, порядка длины волны электрона на уровне Ферми, т.е. порядка среднего расстояния между частицами (электронами) $(N/V)^{-1/3}\sim 10^{-8}$см (в металле). Поэтому, для практически интересного круга задач, когда характерный масштаб изменения распределения квазичастиц существенно превышает радиус корреляций, можно принять:

$$F(\mathbf{p},\mathbf{p}';\mathbf{r},\mathbf{r}') - F_H(\mathbf{p},\mathbf{p}';\mathbf{r},\mathbf{r}') \approx \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')f(\mathbf{p},\mathbf{p}') \tag{6.136}$$

Тогда (6.134) переписывается в виде:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) = Sp_{\sigma'}\int d\mathbf{r}'\int\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}U(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\delta n(\mathbf{p}',\mathbf{r}') + Sp_{\sigma'}\int\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}f(\mathbf{p},\mathbf{p}')\delta n(\mathbf{p}',\mathbf{r}) \tag{6.137}$$

Для электронов в металле $U(r) = e^2/r$. В равновесном состоянии, когда распределение частиц не зависит от координат, пространственно нелокальная связь в первом слагаемом (6.137) несущественна, так что свойства системы заряженных частиц в известном смысле подобны рассмотренным выше свойствам нейтральной ферми-жидкости. Заметим, что первое слагаемое в (6.137), если понимать его буквально, расходится в случае пространственно однородных распределений, Эта расходимость, однако, фиктивна, если учесть существование в металле однородного фона положительных ионов, обеспечивающего общую электронейтральность системы. Для пространственно неоднородных распределений это слагаемое может рассматриваться как проявление самосогласованного скалярного потенциала $\varphi(\mathbf{r})$:

$$e\varphi(\mathbf{r}) = Sp_{\sigma'}\int d\mathbf{r}'\int\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\delta n(\mathbf{p}',\mathbf{r}'). \tag{6.138}$$

Этот потенциал можно найти решая уравнение Пуассона:

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi e Sp_{\sigma'}\int\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}\delta n(\mathbf{p}',\mathbf{r}) \tag{6.139}$$

[14]Функции распределения квазичастиц здесь подразумевается в смысле Вигнера, чтобы учесть координатную зависимость.

которое оказывается необходимой составной частью теории заряженной ферми-жидкости Ландау – Силина.

Учтем еще взаимодействие с магнитным полем $\mathbf{B}$. Тогда выражение (6.137) для заряженной ферми-жидкости переписывается в виде:

$$\delta\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) = -\mu_B\vec{\sigma}\mathbf{B} + e\varphi(\mathbf{r}) + Sp_{\sigma'}\int\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}f(\mathbf{p},\mathbf{p}')\delta n(\mathbf{p},\mathbf{r}) \tag{6.140}$$

Важно, что величины $\delta\varepsilon$ и φ определяются теперь системой связанных уравнений (6.139), (6.140) самосогласованным образом. В частности, отсюда можно получить и явление экранировки дальнодействующих кулоновских сил в квантовой системе, аналогичное описанному выше для классической плазмы [23].

В условиях, когда можно пренебречь релятивистскими эффектами спин – орбитального взаимодействия функцию $f(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ можно снова представить в виде (6.127) или (6.128). Далее можно снова ввести ферми-жидкостные константы (6.129), (6.130), которые подлежат определению из эксперимента. В результате, и в теории заряженной ферми-жидкости могут быть получены выражения для теплоемкости (6.117), эффективной массы (6.132) и спиновой восприимчивости (6.133), совершенно аналогичные случаю нейтральной ферми-жидкости [23]. Естественно, что значения ферми-жидкостных констант в разных металлах различны и отличаются от таковых в жидком He^3, являясь характеристикой взаимодействия квазичастиц в данном веществе. Кроме того, в металлах электронная ферми-жидкость может быть анизотропной, а поверхность Ферми не сферической, что определяется эффектами кристаллической решетки. В этом случае требуется обобщение рассмотренной изотропной модели.

Глава 7

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

7.1 Куперовская неустойчивость.

Выше рассматривалась так называемая нормальная ферми-жидкость, в которой взаимодействие частиц носит отталкивательный характер. Оказывается, что основное состояние ферми-жидкости становится неустойчивым, если имеется, формально сколь угодно слабое, *притяжение* между квазичастицами в окрестности поверхности Ферми. Эта неустойчивость, обнаруженная Купером, приводит к образованию связанных состояний фермионов (куперовских пар), т.е. эффективных бозонов в фермиевской системе. Она является ключевой для понимания таких явлений как сверхпроводимость металлов и сверхтекучесть жидкого He^3.

Мы проведем несколько упрощенное рассмотрение куперовской неустойчивости, которое дает "почти" правильный ответ [24]. Для определенности будем иметь ввиду электроны в металле. Выше уже отмечалось, что квазичастицы в ферми-жидкости рождаются попарно (частица над поверхностью Ферми, дырка под ней). Вблизи поверхности Ферми, в соответствии с (6.115), имеем:

$$\begin{aligned} \xi_p &= v_F(|\mathbf{p}| - p_F) \quad \text{(частица)} \\ \xi_p &= v_F(p_F - |\mathbf{p}|) \quad \text{(дырка)} \end{aligned} \tag{7.1}$$

так что энергию квазичастицы можно записать как $|\xi_p|$.

Будем интересоваться взаимодействием двух частиц (или дырок) вблизи поверхности Ферми. Уравнение Шредингера для двух квазичастиц, взаимодействующих с помощью потенциала $U(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})$, имеет вид [1]:

$$[H_0(\mathbf{r_1}) + H_0(\mathbf{r_2}) + U(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2})]\psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = E\psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) \tag{7.2}$$

где $H_0(\mathbf{r})$ – гамильтониан свободной квазичастицы:

$$H_0(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = |\xi_p|\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \tag{7.3}$$

где для свободной квазичастицы $\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{pr}/\hbar}$. Будем интересоваться возможностью образования связанного состояния этих двух частиц (куперовской пары). В

[1] Именно здесь возникает некоторое огрубление истинной многочастичной задачи – мы рассматриваем две выделенные квазичастицы на фоне "жестко" фиксированной поверхности Ферми.

основном состоянии импульс связанной пары должен быть равен нулю и, в простейшем случае, должен быть равен нулю ее спин [2]. Пара будет описываться суперпозицией состояний двух свободных квазичастиц с противоположными импульсами и спинами:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}\uparrow}(\mathbf{r}_1) \psi_{-\mathbf{p}\downarrow}(\mathbf{r}_2) \tag{7.4}$$

Подставляя это в (7.2), получаем уравнение для коэффициентов $c_{\mathbf{p}}$:

$$2|\xi_{\mathbf{p}}| c_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}'} U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} c_{\mathbf{p}'} = E c_{\mathbf{p}} \tag{7.5}$$

где $U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$ – матричный элемент взаимодействия. Примем для этого матричного элемента следующую модель:

$$U_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \begin{cases} -g & \text{при} \quad p_F - \frac{\hbar\omega_D}{v_F} < |\mathbf{p}|, |\mathbf{p}'| < p_F + \frac{\hbar\omega_D}{v_F} \\ 0 & \text{вне этого интервала.} \end{cases} \tag{7.6}$$

Знак константы взаимодействия g выбран соответствующим притяжению, а ограничение на импульсы означает, что это притяжение существует только в слое шириной $2\hbar\omega_D$ вокруг уровня Ферми. То обстоятельство, что здесь фигурирует дебаевская частота, связано просто с тем, что в большинстве реальных металлов микроскопический механизм такого притяжения связан с электрон – фононным взаимодействием, а фононы и могут только действовать на электроны в слое шириной $2\hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$ вблизи поверхности Ферми.

Из (7.5) и (7.6) находим выражение для коэффициента $c_{\mathbf{p}}$:

$$c_{\mathbf{p}} = \frac{gI}{2|\xi_{\mathbf{p}}| - E} \tag{7.7}$$

где

$$I = \sum_{p'=p_F - \frac{\hbar\omega_D}{v_F}}^{p'=p_F + \frac{\hbar\omega_D}{v_F}} c_{\mathbf{p}'} \tag{7.8}$$

Связанное состояние соответствует отрицательному значению энергии $E = -2\Delta(\Delta > 0)$. Подставляя это в (7.7), а (7.7) в (7.8), получаем:

$$I = \frac{1}{2} gI \sum_{p'=p_F - \frac{\hbar\omega_D}{v_F}}^{p'=p_F + \frac{\hbar\omega_D}{v_F}} \frac{1}{|\xi_{p'}| + \Delta} =$$

$$= \frac{1}{2} gI\nu_F \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{|\xi| + \Delta} \approx \frac{1}{2} gI\nu_F \ln \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \tag{7.9}$$

где мы перешли от суммирования по p к интегрированию по $\xi = v_F(p - p_F)$, введя плотность состояний на поверхности Ферми $\nu_F = \frac{mp_F}{\pi^2\hbar^3}$ и учли, что $\Delta \ll \hbar\omega_D$. Последний коэффициент $1/2$ связан с тем, что мы здесь суммируем по состояниям одной из квазичастиц пары, у которой проекция спина задана, тогда как плотность

[2] Мы будем рассматривать упрощенную модель с почти точечным притяжением квазичастиц, а принцип Паули запрещает двум фермионам иметь одинаковый спин в одной точке.

состояний ν_F записана для обеих проекций спина. Соответственно, из (7.9) получаем уравнение для Δ:

$$1 = \frac{1}{2} g\nu_F \ln \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \tag{7.10}$$

которое всегда (даже при сколь угодно малых значениях g) имеет нетривиальное решение:

$$\Delta = \hbar\omega_D \exp\left[-\frac{2}{g\nu_F}\right] \tag{7.11}$$

определяющее конечную энергию связи пары. Таким образом, наша фермиевская система неустойчива относительно образования связанных пар электронов при сколь угодно слабом притяжении вблизи поверхности Ферми. Это и есть неустойчивость Купера. Проведенное рассмотрение несколько неточно – речь шла о двух выделенных электронах на фоне жесткой поверхности Ферми, но оно дает правильный результат для энергии связи пары по порядку величины. Куперовские пары, очевидно, являются бозонами и могут претерпевать бозе-конденсацию при достаточно низких температурах, что и есть главная идея в объяснении механизма сверхтекучести в ферми-системе (сверхпроводимости).

7.2 Сверхтекучий ферми-газ. Энергетический спектр.

Итак, физическая природа сверхпроводимости металлов состоит в стремлении электронов к спариванию, т.е. образованию связанных состояний из пар частиц, находящихся (в импульсном пространстве) вблизи поверхности Ферми и обладающих равными по величине и противоположными по направлению импульсами и спинами. Микроскопический механизм притяжения в традиционных сверхпроводниках (с температурой сверхпроводящего перехода $T_c < 30K$) связан с электрон – фононным взаимодействием. Природа притяжения в высокотемпературных сверхпроводниках на основе оксидов меди ($T_c > 30K$) еще окончательно не выяснена, скорее всего она связана с взаимодействием носителей тока с антиферромагнитными спиновыми флуктуациями. В сверхтекучем He^3 (где в области $T < 2.610^{-3}K$ существует несколько сверхтекучих фаз) это обмен парамагнонами (спиновыми флуктуациями) между квазичастицами в гелии. Предлагались и другие механизмы спаривательного взаимодействия, например так называемый экситонный механизм. В любом случае речь идет о взаимодействии за счет обмена тем или иным квантом коллективных (бозонных) возбуждений между фермионными квазичастицами. В дальнейшем мы не рассматриваем эти механизмы, ограничиваясь обсуждением традиционной модели сверхпроводимости металлов, на основе простейшей модели, предложенной Бардиным, Купером и Шриффером (модель БКШ)[3].

Бардин, Купер и Шриффер предложили следующий модельный гамильтониан сверхпроводника:

$$H = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \xi_p a^+_{\mathbf{p}\sigma} a_{\mathbf{p}\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} a^+_{\mathbf{p}'\uparrow} a^+_{-\mathbf{p}'\downarrow} a_{-\mathbf{p}\downarrow} a_{\mathbf{p}\uparrow} \tag{7.12}$$

[3]При этом мы будем рассматривать только синглетное спаривание электронов (с противоположными спинами) и нулевым орбитальным моментом пары (s-спаривание), хотя в некоторых металлах и сверхтекучем He^3 спаривание происходит в триплетном состоянии по спину (параллельные спины в паре) и не обязательно в s-состоянии по орбитальному моменту. Например, в упомянутых высокотемпературных сверхпроводниках реализуется синглетное d-спаривание.

где $\xi_p = v_F(|\mathbf{p}| - p_F)$ – энергия электрона вблизи поверхности Ферми в *нормальном металле* (отсчитанная от уровня Ферми), $a^+_{\mathbf{p}\sigma}$, $a_{\mathbf{p}\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона с импульсом $\mathbf{p}$ и проекцией спина σ. Знак константы взаимодействия g выбран соответствующим притяжению, и она считается отличной от нуля только в некотором энергетическом слое вблизи поверхности Ферми, как в (7.6). Заметим, что этот гамильтониан имеет сильно "урезанный" вид – взаимодействуют, в соответствии с изложенной выше картиной, только электроны с противоположными импульсами и спинами, а все прочие взаимодействия просто выброшены[4].

При анализе гамильтониана (7.12) воспользуемся методом, предложенным Боголюбовым. Введем вместо части гамильтониана (7.12), ответственной за взаимодействие:

$$H_{int} = -\frac{g}{V}\sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} a^+_{\mathbf{p}'\uparrow}a^+_{-\mathbf{p}'\downarrow}a_{-\mathbf{p}\downarrow}a_{\mathbf{p}\uparrow} \tag{7.13}$$

гамильтониан взаимодействия с самосогласованным полем вида:

$$H_{int} = -\frac{g}{V}\sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}\left\{< a^+_{\mathbf{p}'\uparrow}a^+_{-\mathbf{p}'\downarrow} > a_{-\mathbf{p}\downarrow}a_{\mathbf{p}\uparrow} + < a_{-\mathbf{p}\downarrow}a_{\mathbf{p}\uparrow} > a^+_{\mathbf{p}'\uparrow}a^+_{-\mathbf{p}'\downarrow}\right\} \tag{7.14}$$

где угловые скобки обозначают усреднение по основному состоянию при $T = 0$ и статистическое среднее при $T > 0$: $< ... >= Z^{-1}Sp(e^{-\frac{H}{T}}...)$. В результате, полный гамильтониан принимает вид[5]:

$$H = \sum_{\mathbf{p}\sigma}\xi_p a^+_{\mathbf{p}\sigma}a_{\mathbf{p}\sigma} + \sum_{\mathbf{p}}\left\{\Delta^* a_{\mathbf{p}\uparrow}a_{-\mathbf{p}\downarrow} + \Delta a^+_{-\mathbf{p}\downarrow}a^+_{\mathbf{p}\uparrow}\right\} + \frac{1}{g}V|\Delta|^2 \tag{7.15}$$

где ввели:

$$\Delta^* = \frac{g}{V}\sum_{\mathbf{p}'} < a^+_{\mathbf{p}'\uparrow}a^+_{-\mathbf{p}'\downarrow} > \tag{7.16}$$

$$\Delta = \frac{g}{V}\sum_{\mathbf{p}'} < a_{-\mathbf{p}'\downarrow}a_{\mathbf{p}'\uparrow} > \tag{7.17}$$

так называемые *аномальные средние*, тесно связанные с *параметром порядка* сверхпроводящего перехода. Комбинации операторов рождения и уничтожения, стоящие здесь под знаком усреднения, по сути дела, представляют собой операторы рождения и уничтожения куперовских пар (бозонов!) с нулевым импульсом, аналогичные (6.89). Поэтому, используя боголюбовскую идеологию, применявшуюся выше к бозе-газу, мы и можем заменить эти комбинации *операторов* в гамильтониане (7.13) на c-числа (7.16), (7.17), т.е. предположить, что куперовские пары при низких температурах претерпевают бозе – конденсацию и т.д. Без ограничения общности можно считать, что $\Delta^* = \Delta$, т.е. выбрать фазу комплексного числа $\Delta = |\Delta|e^{i\phi}$ (параметра

[4]В результате такого упрощения (выделения наиболее существенного взаимодействия) задачу удается исследовать достаточно детально, а теория БКШ является одним из высших достижений современной теоретической физики, ее основные идеи сохраняют силу в применении к самым разным системам и масштабам энергии (температуры).Помимо уже упомянутых примеров, укажем на применимость ее к процессам спаривания нуклонов в атомных ядрах, к сверхтекучести ядерной материи в нейтронных звездах, а также к некоторым моделям современной теории элементарных частиц.

[5]Обратите внимание на смену знака, связанную с тем, что мы переставили местами антикоммутирующие ферми-операторы. Кроме того здесь учтено последнее слагаемое, получающееся при усреднении (7.13) в духе (7.14), не содержащее операторов рождения и уничтожения, и дающее вклад в энергию основного состояния

порядка) равной нулю: $\phi = 0$. В отсутствие внешнего магнитного поля это можно сделать, поскольку энергия системы все равно оказывается не зависящей от фазы[6]. Заметим, что существование аномальных средних типа (7.17) явно нарушает закон сохранение числа частиц, в нормальном металле такие средние безусловно равны нулю [20]. Таким образом, их появление означает нарушение соответствующей симметрии при фазовом переходе из нормального металла в сверхпроводящее состояние[7]. Дальнейший анализ должен показать, самосогласованным образом, что такие средние действительно отличны от нуля при низких температурах – это и будет переход в сверхпроводящее состояние.

Поскольку гамильтониан (7.15) имеет теперь вид квадратичной формы по фермионным операторам, он может быть диагонализован с помощью $u-v$–преобразования Боголюбова. Перейдем к новым операторам:

$$b_{\mathbf{p}\downarrow} = u_p a_{\mathbf{p}\downarrow} + v_p a^+_{-\mathbf{p}\uparrow} \quad b_{\mathbf{p}\uparrow} = u_p a_{\mathbf{p}\uparrow} - v_p a^+_{-\mathbf{p}\downarrow} \tag{7.18}$$

$$b^+_{\mathbf{p}\downarrow} = u_p a^+_{\mathbf{p}\downarrow} + v_p a_{-\mathbf{p}\uparrow} \quad b^+_{\mathbf{p}\uparrow} = u_p a^+_{\mathbf{p}\uparrow} - v_p a_{-\mathbf{p}\downarrow} \tag{7.19}$$

В силу предполагаемой изотропии электронной жидкости коэффициенты u_p и v_p зависят только от $|\mathbf{p}|$. Преобразование (7.19) "объединяет" операторы квазичастиц с противоположными импульсами и спинами. "Старые" операторы удовлетворяли фермиевским коммутационным соотношениям:

$$\left\{a_{\mathbf{p}\sigma}, a^+_{\mathbf{p}'\sigma'}\right\} = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}\delta_{\sigma\sigma'} \quad \{a_{\mathbf{p}\sigma}, a_{\mathbf{p}'\sigma'}\} = \left\{a^+_{\mathbf{p}\sigma}, a^+_{\mathbf{p}'\sigma'}\right\} = 0 \tag{7.20}$$

где фигурные скобки обозначают антикоммутаторы. Мы должны потребовать, чтобы и новые операторы удовлетворяли таким же соотношениям:

$$\left\{b_{\mathbf{p}\sigma}, b^+_{\mathbf{p}'\sigma'}\right\} = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}\delta_{\sigma\sigma'} \quad \{b_{\mathbf{p}\sigma}, b_{\mathbf{p}'\sigma'}\} = \left\{b^+_{\mathbf{p}\sigma}, b^+_{\mathbf{p}'\sigma'}\right\} = 0 \tag{7.21}$$

т.е. чтобы "новые" квазичастицы оставались фермионами. Легко убедиться, что отсюда вытекает следующее условие на коэффициенты u и v:

$$u_p^2 + v_p^2 = 1 \tag{7.22}$$

При этом обратные преобразования имеют вид:

$$a_{\mathbf{p}\uparrow} = u_p b_{\mathbf{p}\uparrow} + v_p b^+_{-\mathbf{p}\downarrow} \quad a_{\mathbf{p}\downarrow} = u_p b_{\mathbf{p}\downarrow} - v_p b^+_{-\mathbf{p}\uparrow} \tag{7.23}$$

$$a^+_{\mathbf{p}\uparrow} = u_p b^+_{\mathbf{p}\uparrow} + v_p b_{-\mathbf{p}\downarrow} \quad a^+_{\mathbf{p}\downarrow} = u_p b^+_{\mathbf{p}\downarrow} - v_p b_{-\mathbf{p}\uparrow} \tag{7.24}$$

Подставляя (7.24) в гамильтониан (7.15), получаем:

$$\begin{aligned} H = 2\sum_p \xi_p v_p^2 - 2\Delta\sum_p u_p v_p + \frac{1}{g}V\Delta^2 + \\ + \sum_p \left\{[\xi_p(u_p^2 - v_p^2) + 2\Delta u_p v_p](b^+_{\mathbf{p}\uparrow}b_{\mathbf{p}\uparrow} + b^+_{\mathbf{p}\downarrow}b_{\mathbf{p}\downarrow})\right\} + \\ + \sum_p \left\{[2\xi_p u_p v_p - \Delta(u_p^2 - v_p^2)](b^+_{\mathbf{p}\uparrow}b^+_{-\mathbf{p}\downarrow} + b_{-\mathbf{p}\downarrow}b_{\mathbf{p}\uparrow})\right\} \end{aligned} \tag{7.25}$$

[6] В неявном виде это же было сделано и в (6.89), в модели бозе-газа.

[7] Здесь мы сталкиваемся с явлением, которое в современной теории называется спонтанным нарушением симметрии – новое основное состояние системы (сверхпроводник) имеет более низкую симметрию, нежели гамильтониан системы (7.12). Такое явление является типичным для любого фазового перехода II рода.

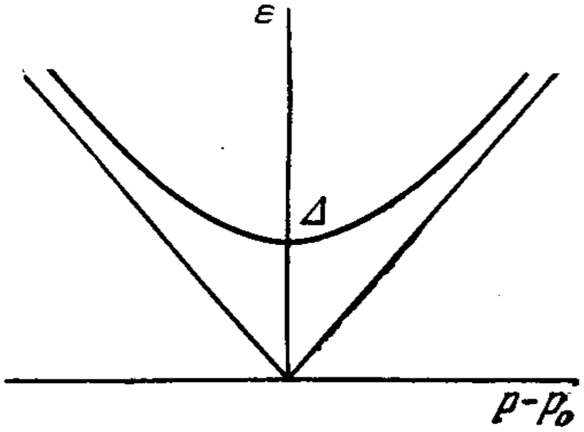

Рис. 7.1: Энергетический спектр электронов в теории БКШ.

Теперь видно, что нужно наложить следующее условие на коэффициенты u и v:

$$2\xi_p u_p v_p - \Delta(u_p^2 - v_p^2) = 0 \tag{7.26}$$

и недиагональные члены в (7.25) исчезнут. Тогда окончательно получаем гамильтониан новых "свободных" (!) квазичастиц в виде:

$$H = E_0 + \sum_p \varepsilon(p)[(b^+_{\mathbf{p}\uparrow} b_{\mathbf{p}\uparrow} + b^+_{\mathbf{p}\downarrow} b_{\mathbf{p}\downarrow})] \tag{7.27}$$

где

$$E_0 = 2\sum_p [\xi_p v_p^2 - \Delta u_p v_p] + \frac{1}{g} V \Delta^2 \tag{7.28}$$

определяет энергию основного состояния, а

$$\varepsilon(p) = \xi_p(u_p^2 - v_p^2) + 2\Delta u_p v_p \tag{7.29}$$

– энергию новых квазичастиц. Из (7.22) и (7.26) легко находим явные выражения для коэффициентов u и v:

$$\left.\begin{matrix} u_p^2 \\ v_p^2 \end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}\left(1 \pm \frac{\xi_p}{\sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2}}\right) \tag{7.30}$$

Тогда для спектра новых квазичастиц из (7.29) получаем:

$$\varepsilon(p) = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2} \tag{7.31}$$

– спектр БКШ со *щелью* шириной 2Δ на поверхности Ферми! Качественный вид этого спектра приведен на Рис.7-1. Очевидным образом, этот спектр удовлетворяет условию сверхтекучести Ландау – $Min\frac{\varepsilon(p)}{p} > 0$, т.е. обеспечивает сверхпроводимость в системе заряженных частиц[8].

Таким образом, при конечных значениях Δ (т.е. на качественном языке, при наличии бозе-конденсата куперовских пар) в системе возникает сверхпроводимость. Осталось, однако, показать, что такая ситуация возможна, т.е. нужно найти условия когда становятся отличными от нуля аномальные средние (7.16), (7.17). Совершая в (7.16) $u - v$–преобразование, запишем:

$$\Delta = \frac{g}{V}\sum_p < a^+_{p\uparrow}a^+_{-p\downarrow} >= \frac{g}{V}\sum_p u_p v_p(1 - n_{p\uparrow} - n_{p\downarrow}) \tag{7.32}$$

где

$$n_{p\uparrow} =< b^+_{p\uparrow}b_{p\uparrow} > \quad 1 - n_{p\downarrow} =< b_{p\downarrow}b^+_{p\downarrow} > \tag{7.33}$$

В самом деле:

$$\begin{aligned} &< a^+_{p\uparrow}a^+_{-p\downarrow} >=< (u_p b^+_{p\uparrow} + v_p b_{-p\downarrow})(u_p b^+_{-p\downarrow} - v_p b_{p\uparrow}) >= \\ &= u_p^2 < b^+_{p\uparrow}b^+_{-p\downarrow} > -u_p v_p < b^+_{p\uparrow}b_{p\uparrow} > +v_p u_p < b_{-p\downarrow}b^+_{-p\downarrow} > -v_p^2 < b_{-p\downarrow}b_{p\uparrow} >= \\ &= u_p v_p(1 - n_{p\uparrow} - n_{p\downarrow}) \end{aligned} \tag{7.34}$$

поскольку при правильном выборе нового основного состояния должно выполняться условие $< b^+_{p\uparrow}b^+_{-p\downarrow} >=< b_{-p\downarrow}b_{p\uparrow} >= 0$, т.е. новые квазичастицы не должны самопроизвольно рождаться и уничтожаться[9]. Аналогично:

$$< a_{p\uparrow}a_{-p\downarrow} >= u_p v_p(1 - n_{p\downarrow} - n_{p\uparrow}) =< a^+_{p\uparrow}a^+_{-p\downarrow} > \tag{7.35}$$

Подставляя в (7.32) явные выражения для u_p и v_p из (7.30), имеем:

$$1 = \frac{g}{2V}\sum_p \frac{1 - n_{p\uparrow} - n_{p\downarrow}}{\sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2}} \tag{7.36}$$

уравнение для энергетической щели в теории БКШ.

[8] Если в системе течет ток, то вся поверхность Ферми смещена в импульсном пространстве на некоторый вектор $\mathbf{q}$, такой, что $m\mathbf{v}_s = \hbar\mathbf{q}$, где $\mathbf{v}_s$ – дрейфовая скорость электронов. Тогда энергия элементарного возбуждения вблизи поверхности Ферми имеет вид $\varepsilon(p) \approx \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2} + \mathbf{p}_F\mathbf{v}_s$, где учли малость дрейфовой скорости, так что $\xi_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} \approx \xi_p + \mathbf{v}_F\mathbf{q}$. Для электрона с импульсом параллельным или антипараллельным $\mathbf{v}_s$ имеем $\varepsilon(p) \approx \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2} \pm p_F v_s$. Таким образом между двумя противоположными точками на поверхности Ферми возникает разность энергий $\hbar\omega = 2p_F v_s$ и спектр возбуждений становится несимметричным. Однако, покуда $\hbar\omega = 2p_F v_s < 2\Delta$ щель в спектре сохраняется и, при $T = 0$, возбужденные квазичастицы БКШ отсутствуют! Соответственно, нет и диссипации тока. При $v_s p_f > \Delta$ верхняя и нижняя зоны квазичастиц начинают перекрываться и возбуждение квазичастиц в верхнюю зону возможно даже при $T = 0$ – сверхпроводимость пропадает. Соответственно, возникает и простейшая оценка критического тока сверхпроводника: $j_c = ev_s^c = \frac{e\Delta}{p_F}$.

[9] Математически это следствие того обстоятельства, что для диагонализованного гамильтониана (7.27) в матрице плотности имеются только диагональные элементы. Соответственно средние от диагональных произведений операторов (7.33) отличны от нуля, тогда как средние от недиагональных произведений (7.34) равны нулю.

В отсутствие магнитного поля, числа заполнения $n_{p\uparrow} = n_{p\downarrow}$ и определяются обычным распределением Ферми частиц со спектром (7.31):

$$n_{p\uparrow} = n_{p\downarrow} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(p)}{T}} + 1} \tag{7.37}$$

Рассмотрим сначала случай $T = 0$. В этом случае, при $\Delta \neq 0$, квазичастиц нет, т.е. $n_{p\uparrow} = n_{p\downarrow} = 0$. При $T > 0$ они, конечно, могут возбуждаться попарно (частица – дырка) и существуют в соответствующем количестве над щелью. Тогда, в (7.36) можно перейти от суммирования по p к интегрированию и записать:

$$1 = \frac{g}{2}\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1-2n_p}{\sqrt{\xi_p^2+\Delta^2}} \tag{7.38}$$

Но при $T = 0$, в соответствии со сказанным, имеем:

$$1 = \frac{g}{2}\int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^3}\frac{4\pi p^2}{\sqrt{\xi_p^2+\Delta_0^2}} \tag{7.39}$$

Сразу заметим, что это уравнение заведомо не имеет решения для Δ_0 при $g < 0$, т.е. в случае отталкивания, т.к. знаки обеих частей уравнения заведомо разные. Вспомним теперь, что константа взаимодействия g, фактически, отлична от нуля только в слое шириной $\sim 2\omega_D$ вокруг поверхности Ферми (см. (7.6)). Тогда в (7.39):

$$\int dpp^2\frac{1}{\sqrt{\Delta_0^2+v_F^2(p-p_F)^2}} \approx \frac{p_F^2}{v_F^2}\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D}\frac{d\xi_p}{\sqrt{\xi_p^2+\Delta_0^2}} \approx \frac{2p_F^2}{v_F^2}\ln\frac{2\hbar\omega_D}{\Delta_0} \tag{7.40}$$

Тогда уравнение (7.39) принимает вид:

$$1 = \frac{gmp_F}{2\pi^2\hbar^3}\ln\frac{2\hbar\omega_D}{\Delta_0} \tag{7.41}$$

решение которого дает:

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D\exp\left(-\frac{2}{g\nu_F}\right) \equiv 2\hbar\omega_D\exp\left(-\frac{1}{\lambda_p}\right) \tag{7.42}$$

где $\nu_F = \frac{mp_F}{\pi^2\hbar^3}$ – плотность состояний на уровне Ферми, а $\lambda_p = g\nu_F/2$ – безразмерная константа спаривательного взаимодействия. Таким образом, при $T = 0$ энергетическая щель Δ_0 отлична от нуля, формально, при сколь угодно малых значениях спаривательной константы взаимодействия λ_p [10].

При конечных температурах, полагая в (7.38) $\Delta = 0$, получаем уравнение, определяющее критическую температуру сверхпроводящего перехода:

$$1 = \frac{g}{2}\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1-2n_p}{|\xi_p|} = \lambda_p\int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D}d\xi_p\frac{1}{2\xi_p}th\frac{\xi_p}{2T_c} \tag{7.43}$$

[10] Обратите внимание на дополнительный множитель 2 в (7.42), по сравнению с аналогичным выражением (7.11), полученным выше из более простых соображений. Неточность решения (7.11) связана с отмеченной выше грубостью рассмотрения взаимодействия двух электронов на фоне жесткой поверхности Ферми. Найденное сейчас решение (7.42) является уже вполне корректным.

Таблица 7.1: Температура сверхпроводящего перехода для ряда металлов (K).

Al	Sn	In	Hg	Pb	Nb	Nb_3Sn	Nb_3Ge	$La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$	$YBa_2Cu_3O_7$
1.2	3.75	3.4	4.16	7.22	7.78	18.0	23.2	37	92

Таблица 7.2: Экспериментальные значения $\hbar\omega_D$, T_c и константы связи λ_p.

	$\hbar\omega_D(K)$	$T_c(K)$	λ_p
Zn	235	0.9	0.18
Cd	164	0.56	0.18
Hg	70	4.16	0.35
Al	375	1.2	0.18
Tl	100	2.4	0.27
Sn	195	3.75	0.25
Pb	96	7.22	0.39

решение которого дает [24]:

$$T_c = \frac{2\gamma}{\pi}\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda_p}\right) \tag{7.44}$$

где $\gamma \approx 1.78$ – постоянная Эйлера. При этой температуре энергетическая щель обращается в нуль (см. ниже), и сверхпроводник переходит в нормальное состояние [11].

В Таблице 7-1 приведены температуры сверхпроводящего перехода для ряда металлов и соединений. В последних двух столбцах этой таблицы приведены данные по двум типичным высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП) на основе оксидов меди, которые активно исследуются с 1987 года. Максимальная температура сверхпроводящего перехода $T_c \sim 135K$ (под давлением до $\sim 150K$) наблюдалась в системе $Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$. ВТСП–системы заведомо не описываются элементарной теорией БКШ, описанной выше. Окончательного понимания природы сверхпроводимости в них пока еще нет, хотя в последнее время более или менее выяснилась нефононная природа спаривания (взаимодействие, ответственное за сверхпроводимость, скорее всего, связано с антиферромагнитными спиновыми флуктуациями) и его анизотропный характер (d-спаривание).

В традиционных сверхпроводниках, теория БКШ дает достаточно полное описание этого явления и никаких сомнений в электрон – фононном механизме спаривания в них не существует. В Таблице 7-2 [26] мы приводим значения λ_p и $\hbar\omega_D$ для ряда традиционных сверхпроводников, где заведомо применима рассмотренная выше модель "слабой связи" БКШ.

Как уже отмечалось выше, в сверхтекучем He^3 при температурах ниже $2.6mK$ также происходит куперовское спаривание квазичастиц нейтральной ферми-жидкости,

[11] Если механизм спаривания отличен от электрон – фононного, в этой формуле в предэкспоненте стоит характерная частота тех бозонных возбуждений, обмен которыми, отвечает за притяжение носителей тока. В частности, в так называемом экситонном механизме спаривания здесь может стоять энергия $\sim E_F \gg \hbar\omega_D$, почему этот механизм и предлагался для осуществления высокотемпературной сверхпроводимости. В реальных ВТСП – системах, по видимому, здесь стоит характерная энергия антиферромагнитных спиновых флуктуаций, а основные положения теории БКШ сохраняются.

за счет обмена спиновыми возбуждениями (парамагнонами). В этой системе существует несколько сверхтекучих фаз, отличающихся типом спаривания (орбитальным и спиновым моментов пар). Это приводит к необычайному богатству физических явлений, наблюдаемых в этой системе [27].

Представлению о связанных парах, хотя оно и лежит в основе современной теории сверхпроводимости, не следует придавать слишком буквальный смысл. Точнее следует говорить о корреляции между состояниями пар частиц в p–пространстве, приводящей к конечной вероятности частицам иметь равную нулю сумму импульсов и спинов. В самом деле, разброс δp в области этой корреляции соответствует энергии связи пары (щели) $\sim \Delta$, т.е. $\delta p \sim \Delta/v_F$. Соответствующая длина $\xi \sim \hbar/\delta p \sim \hbar v_F/\Delta$ определяет характерный масштаб расстояний между частицами с коррелированными импульсами (размер пары). При $T = 0$ эта, так называемая длина когерентности, равна:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta_0} \sim \frac{v_F}{\omega_D} \exp\left(\frac{1}{\lambda_p}\right) \tag{7.45}$$

Поскольку в металлах типичны значения $\frac{v_F}{\omega_D} \sim \frac{\hbar}{p_F}\frac{\varepsilon_F}{\hbar\omega_D} \gg a$, где a – характерное расстояние между отдельными электронами. Кроме того и экспонента в (7.45) значительно превышает единицу, поскольку обычно $\lambda_p < 1$. Отсюда ясно, что всегда $\xi_0 \gg a$, так что “внутри” каждой пары помещается множество отдельных электронов, или, иными словами пары сильно перекрываются и теряют свою индивидуальность. Это не совсем так в ВТСП – системах, где за счет высокого значения T_c (большой энергии связи пары) и относительно малой концентрации носителей размер пар лишь не очень значительно превышает среднее расстояние между носителями. Эти системы находятся в переходной области от “рыхлых” пар теории БКШ к “компактным” бозонам.

Итак, в теории БКШ электроны нормального металла превращаются в новые фермионные квазичастицы с спектром (7.31). Одновременно происходит и перестройка основного состояния нормального металла. Приведем, без вывода, основные формулы для основного состояния сверхпроводника [26]. Это состояние имеет вид:

$$|BCS> = \prod_p (u_p + v_p a^+_{p\uparrow} a_{-p\downarrow})|0> \tag{7.46}$$

где $|0>$ – состояние системы без электронов (вакуум), удовлетворяющее очевидному условию: $a_{p\sigma}|0> = 0$. Условие $u_p^2 + v_p^2 = 1$ обеспечивает нормировку $< BCS|BCS > = 1$. Среднее число частиц в состоянии БКШ есть:

$$< N > = \sum_{p\sigma} < BCS|a^+_{p\sigma}a_{p\sigma}|BCS > = 2\sum_p v_p^2 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3p 2v_p^2 \tag{7.47}$$

При этом флуктуация числа частиц в основном состоянии БКШ отлична от нуля (это состояние, как отмечалось выше, нарушает закон сохранения числа частиц!):

$$< N^2 > - < N >^2 = \sum_p 4u_p^2 v_p^2 \tag{7.48}$$

Отсюда легко видеть, что $< N^2 > - < N >^2 \sim V \sim < N >$, однако относительная флуктуация:

$$\frac{< N^2 > - < N >^2}{< N >^2} \sim \frac{1}{< N >} \tag{7.49}$$

и среднеквадратичная относительная флуктуация убывает при $< N > \to \infty$ как $1/\sqrt{< N >}$.

Явные вычисления показывают, что так определенное основное состояние удовлетворяет условию $b_{p\uparrow}|BCS >= b_{p\downarrow}|BCS >= 0$, т.е. является правильным вакуумом для квазичастиц теории БКШ, полученных из квазичастиц нормального металла путем $u - v$ – преобразования.

7.3 Сверхтекучий ферми–газ. Термодинамические величины.

Рассмотрим теперь ситуацию при $T > 0$. Уравнение для щели (7.38) можно переписать в следующем виде:

$$-1 + \frac{g}{2}\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{\varepsilon(p)} = g\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{n_p}{\varepsilon(p)} \tag{7.50}$$

где $\varepsilon(p)$ дается (7.31). Заметим, что интеграл в левой части отличается от такового в (7.39) только заменой Δ на Δ_0. Тогда, заменяя единицу в левой части на логарифм из (7.41), переписываем левую часть (7.50) как $g\frac{mp_F}{2\pi^2\hbar^3}\ln\frac{\Delta_0}{\Delta}$. В правой части подставляем функцию Ферми $n_p = [e^{\frac{\varepsilon(p)}{T}} + 1]^{-1}$ и переходим к интегрированию по $d\xi = v_F dp$. Тогда (7.50) принимает вид:

$$\ln\frac{\Delta_0}{\Delta} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}\left(e^{\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{T}} + 1\right)} = 2I\left(\frac{\Delta}{T}\right) \tag{7.51}$$

где

$$I(u) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{x^2+u^2}(\exp\sqrt{x^2+u^2}+1)} \tag{7.52}$$

Этот интеграл достаточно просто вычисляется в предельных случаях [1, 3], и мы имеем:

$$I(u) = \begin{cases} \left(\frac{\pi}{2u}\right)^{1/2} e^{-u} & \text{при} \quad u \gg 1 \\ \ln\left(\frac{\pi}{\gamma u}\right) + \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2}u^2 & \text{при} \quad u \ll 1 \end{cases} \tag{7.53}$$

где $\gamma \approx 1.78$ – постоянная Эйлера, $\zeta(3) \approx 1.202$ – ζ-функция Римана от аргумента 3. Подставляя эти предельные выражения в (7.51), получаем для области низких температур $T \ll \Delta$:

$$\Delta = \Delta_0\left[1 - \sqrt{\frac{2\pi T}{\Delta_0}}e^{-\frac{\Delta_0}{T}}\right], \tag{7.54}$$

а вблизи точки перехода в нормальное состояние, когда $\Delta \to 0$, имеем:

$$\ln\frac{\Delta_0}{\Delta} = \ln\frac{\pi T}{\gamma\Delta} + \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2}\frac{\Delta^2}{T^2} \tag{7.55}$$

Из последнего уравнения видно, что щель Δ обращается в нуль при температуре:

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi}\Delta_0 \approx 0.57\Delta_0 \tag{7.56}$$

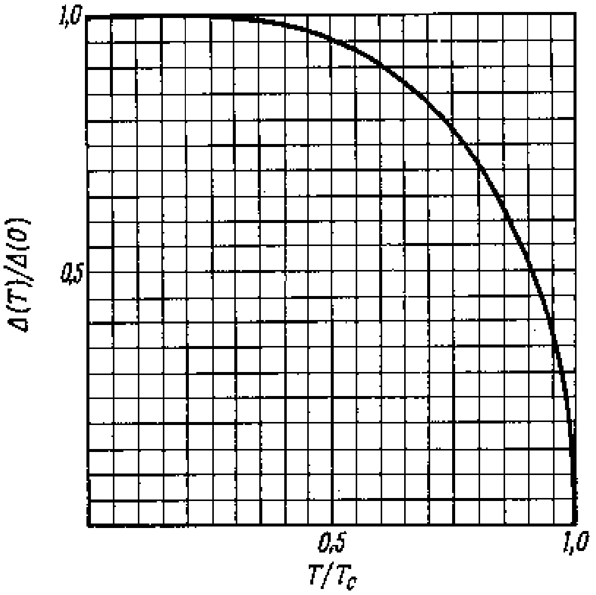

Рис. 7.2: Температурная зависимость энергетической щели в теории БКШ.

что, с учетом (7.42), совпадает с (7.44). Отметим, что отсюда вытекает характерное отношение теории БКШ: $\frac{2\Delta_0}{T_c} \approx 3.52$, экспериментальное подтверждение которого в целом ряде традиционных сверхпроводников послужило, в свое время, важным свидетельством правильности этой теории [12].

Вблизи T_c из (7.55) легко получить:

$$\Delta(T) = T_c \left[\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]^{1/2} \approx 3.06 T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \tag{7.57}$$

что демонстрирует характерное корневое поведение щели, типичное для параметра порядка при фазовых переходах II рода.

Общий вид зависимости энергетической щели Δ от температуры в теории БКШ, следующий из (7.51) показан на Рис. 7-2. Эта зависимость также достаточно хорошо подтверждается в экспериментах на традиционных сверхпроводниках с не очень высокой температурой сверхпроводящего перехода T_c.

Перейдем к рассмотрению других свойств сверхпроводников при конечных температурах. Приведем без вывода выражение для разности свободных энергий сверхпроводящего и нормального состояния вблизи $T_c (T < T_c)$, вытекающее из теории БКШ [1, 3]:

$$F_s - F_n = -V \frac{2mp_F T_c^2}{7\zeta(3)\hbar^3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^2, \tag{7.58}$$

[12] Во многих сверхпроводниках наблюдаются заметные отклонения от этого предсказания теории БКШ. Общепринятая точка зрения состоит в том, что "идеальное" значение 3.52 для отношения полной ширины энергетической щели к величине T_c характерно для сверхпроводников со слабой связью (малой величиной константы спаривательного взаимодействия), в полном соответствием с теорией БКШ.

откуда видно, что сверхпроводящее состояние при $T < T_c$ имеет более низкую свободную энергию, нежели нормальное. Для разности энтропий из (7.58) следует:

$$S_s - S_n = -\frac{\partial F}{\partial T} = -V\frac{4mp_F T_c}{7\zeta(3)\hbar^3}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \tag{7.59}$$

Соответственно, получаем величину *скачка* теплоемкости в точке перехода:

$$C_s - C_n = T\frac{\partial S}{\partial T} = V\frac{4mp_F T_c}{7\zeta(3)\hbar^3} \tag{7.60}$$

Учитывая, что $C_n = Vmp_F T/3\hbar^3$ (см. (5.70)), получим:

$$\frac{C_s(T_c)}{C_n(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} + 1 \approx 2.43. \tag{7.61}$$

Это универсальное значение также представляет собой достаточно легко проверяемое на эксперименте предсказание теории БКШ. Опять-таки оно хорошо подтверждается в сверхпроводниках со слабой связью.

Для вычисления теплоемкости в области низких температур, удобно исходить из соотношения:

$$\delta E = \sum_p \varepsilon(p)(\delta n_{p\uparrow} + \delta n_{p\downarrow}) = 2\sum_p \varepsilon(p)\delta n_p \tag{7.62}$$

для изменения полной энергии квазичастиц при варьировании чисел заполнения. Разделив это выражение на δT и переходя от суммирования к интегрированию, получим для теплоемкости:

$$C = V\frac{mp_F}{\pi^2\hbar^3}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_p \varepsilon(p)\frac{\partial n_p}{\partial T} \tag{7.63}$$

При $T \ll \Delta_0$ можно положить $n_p \approx e^{-\frac{\varepsilon(p)}{T}}$ и $\varepsilon(p) \approx \Delta_0 + \frac{\xi_p^2}{2\Delta_0}$. Тогда простое интегрирование дает:

$$C = V\frac{\sqrt{2}mp_F\Delta_0^{5/2}}{\pi^{3/2}\hbar^3 T^{3/2}}e^{-\frac{\Delta_0}{T}} \tag{7.64}$$

так что при $T \to 0$ теплоемкость электронного газа в сверхпроводнике экспоненциально мала, что является прямым следствием существования щели в энергетическом спектре квазичастиц.

При $T = 0$ можно показать [1, 3], что разность энергий основных состояний сверхпроводящей и нормальной фазы равна:

$$E_s - E_n = -V\frac{mp_F}{4\pi^2\hbar^3}\Delta_0^2 = -\frac{1}{4}V\nu_F\Delta_0^2. \tag{7.65}$$

Отрицательный знак этой разности соответствует неустойчивости "нормального" основного состояния в случае притяжения между квазичастицами и "выгодности" сверхпроводящего состояния. Физический смысл результата (7.65) вполне ясен: в слое шириной $\sim \Delta_0$ вблизи уровня Ферми имеется $\sim \nu_F\Delta_0$ квазичастиц, а за счет образования щели энергия каждой из них понижается на величину $\sim \Delta_0$. Если оценить выигрыш энергии в расчете на один электрон, получим величину $\sim \Delta^2/\varepsilon_F$.

7.4 Учет кулоновского отталкивания*.

До сих пор мы предполагали, что в сверхпроводнике существует некоторое притяжение электронов в слое шириной $2\omega_D$ вблизи поверхности Ферми [13]. Такое притяжение действительно может существовать за счет электрон – фононного взаимодействия. Однако, в металлах заведомо существует и достаточно сильное кулоновское отталкивание между всеми электронами, которое, очевидно, препятствует образованию куперовских пар и сверхпроводимости. Посмотрим, как можно учесть это отталкивание в уравнениях теории БКШ.

В общем случае, энергетическая щель сверхпроводника, с учетом различных механизмов взаимодействия, определяется достаточно сложным интегральным уравнением. Вблизи T_c это уравнение всегда можно линеаризовать по величине Δ, поскольку она стремится к нулю при $T \to T_c$. В частности, в приближении слабой связи можно написать следующее уравнение для щели вблизи T_c, являющееся прямым обобщением уравнения (7.43) и определяющее температуру сверхпроводящего перехода [26]:

$$\Delta(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau V(\xi,\xi')N(\xi')\frac{1}{2\xi'}th(\frac{\xi'}{2T_c})\Delta(\xi'), \tag{7.66}$$

здесь $N(\xi)$ - плотность состояний электронов в нормальном металле (в расчете на одно направление спина), а $V(\xi,\xi')$ – "потенциал" эффективного взаимодействия между ними. При этом мы считаем, что величина $\Delta(\xi)$ является некоторой неизвестной функцией энергии квазичастицы ξ, которая подлежит определению, в зависимости от принимаемой модели взаимодействия. Выше Δ считалась константой и сокращалась, полностью выпадая из уравнения (7.43).

Эффективное электрон-электронное притяжение определяется, в действительности, некоторым балансом между спариванием за счет электрон-фононного взаимодействия и кулоновским отталкиванием. В качестве "потенциала" эффективного взаимодействия можно принять грубую модель следующего вида[14]:

$$V(\xi,\xi') = -V_c(\xi,\xi') + V_{ph}(\xi,\xi'), \tag{7.67}$$

где

$$V_c(\xi,\xi') = V_c\theta(\varepsilon_F - |\xi|)\theta(\varepsilon_F - |\xi'|) \tag{7.68}$$

$$V_{ph}(\xi,\xi') = V_{ph}\theta(\omega_D - |\xi|)\theta(\omega_D - |\xi'|) \tag{7.69}$$

– потенциалы соответственно электрон-электронного и электрон – фононного взаимодействия, ω_D - дебаевская частота. Константы $V_c > 0$ и $V_{ph} > 0$ описывают соответственно отталкивательное и притягивающее взаимодействия, действующие (в силу $\varepsilon_F \gg \omega_D$) в существенно различных интервалах энергий: фононное притяжение действует только на электроны в слое шириной $2\omega_D$ вблизи уровня Ферми, а отталкивание действует между всеми электронами проводимости, на масштабе энергий порядка ε_F.

[13] Далее в этом параграфе мы полагаем $\hbar = 1$ и измеряем ω_D в энергетических единицах.

[14] Межэлектронное отталкивание считаем короткодействующим из-за сильной экранировки кулоновского взаимодействия в металлах.

После подстановки этого выражения в уравнение (7.66) и преобразований с использованием четности щелевой функции $\Delta(\xi)$ получим:

$$\begin{aligned}\Delta(\xi) &= [V_{ph}\theta(\omega_D-\xi)-V_c\theta(\varepsilon_F-\xi)]\int\limits_0^{\omega_D}d\xi' N(\xi')\frac{1}{\xi'}th(\frac{\xi'}{2T_c})\Delta(\xi')-\\ &- V_c\theta(\varepsilon_F-\xi)\int\limits_{\omega_D}^{\varepsilon_F}d\xi' N(\xi')\frac{1}{\xi'}th(\frac{\xi'}{2T_c})\Delta(\xi'). \qquad (7.70)\end{aligned}$$

Решение этого уравнения будем, в грубом приближении, искать в "двухступенчатом"виде [26]:

$$\Delta(\xi)=\begin{cases}\Delta_{ph}, & |\xi|<\omega_D,\\ \Delta_c, & \omega_D<|\xi|<\varepsilon_F,\end{cases} \qquad (7.71)$$

где Δ_{ph},Δ_c - некоторые константы, для определения которых после подстановки (7.71) в уравнение (7.70) имеем однородную систему линейных уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned}&\left\{1-(V_{ph}-V_c)N(0)K\left(\frac{\omega_D}{2T_c}\right)\right\}\Delta_{ph}+V_cN(0)\left[K\left(\frac{\varepsilon_F}{2T_c}\right)-K\left(\frac{\omega_D}{2T_c}\right)\right]\Delta_c=0,\\ &V_cN(0)K\left(\frac{\omega_D}{2T_c}\right)\Delta_{ph}+\left\{1+V_cN_0(0)\left[K\left(\frac{\varepsilon_F}{2T_c}\right)-K\left(\frac{\omega_D}{2T_c}\right)\right]\right\}\Delta_c=0, \qquad (7.72)\end{aligned}$$

где мы заменили плотность состояний на константу $N(0)=\frac{1}{2}\nu_F$ - плотность состояний электронов нормального металла на уровне Ферми и ввели обозначение

$$K(x)=\int\limits_0^x dx'\frac{1}{x'}th(x'). \qquad (7.73)$$

Условие разрешимости (равенство нулю детерминанта) этой однородной системы уравнений дает уравнение для определения T_c:

$$\begin{aligned}(\lambda-\mu^*)K(\frac{\omega_D}{2T_c})&=1,\\ \mu^*=\mu\left\{1+\mu\left[K\left(\frac{\varepsilon_F}{2T_c}\right)-K\left(\frac{\omega_D}{2T_c}\right)\right]\right\}^{-1}&, \qquad (7.74)\end{aligned}$$

где ввели μ^* - так называемый кулоновский псевдопотенциал, $\mu=V_cN_0(0)$ - безразмерная константа кулоновского отталкивания, $\lambda=V_{ph}N_0(0)$ - безразмерная константа спаривания за счет электрон-фононного взаимодействия.

В силу неравенства $\varepsilon_F\gg\omega_D\gg T_c$ интеграл (7.73) можно вычислить при $x\gg1$, тогда $K(x)=\ln\left(\frac{4\gamma}{\pi}x\right)$, где γ опять постоянная Эйлера. Тогда для температуры сверхпроводящего перехода немедленно получаем [15]:

$$T_c=\frac{2\gamma}{\pi}\omega_D\exp\left(-\frac{1}{\lambda-\mu^*}\right). \qquad (7.75)$$

[15] Этот важный результат был получен Толмачевым вскоре после создания теории БКШ.

что совпадает с формулой БКШ (7.44), если положить спаривательную константу взаимодействия $\lambda_p = \lambda - \mu^*$. Кулоновский псевдопотенциал μ^* дается при этом выражением:

$$\mu^* \approx \frac{\mu}{1+\mu\ln\frac{\varepsilon_F}{\omega_D}}. \tag{7.76}$$

Отсюда видно, что кулоновское отталкивание, естественно, мешает спариванию и понижает T_c, уменьшая величину λ_p на величину μ^*. Однако этот эффект в металлах довольно сильно подавлен за счет большой (при $\varepsilon_F \gg \omega_D$) величины $\ln(\varepsilon_F/\omega_D)$ (так называемый толмачевский логарифм). В частности, вполне может оказаться, что даже при $\lambda < \mu$, т.е. когда во всей области энергий полная константа межэлектронного взаимодействия формально соответствует отталкиванию, сверхпроводимость сохраняется, если выполнено условие $\lambda > \mu^*$.

Из формулы (7.75) видны принципиальные возможности повышения критической температуры сверхпроводящего перехода:

1. Можно повышать величину ω_D или переходить к другим (нефононным) механизмам спаривания за счет обмена коллективными возбуждениями с характерными частотами, превышающими ω_D. Пример этого – так называемый экситонный механизм, в котором ω_D заменяется на величину порядка ε_F.

2. С другой стороны, можно пытаться увеличивать константу спаривательного взаимодействия λ_p за счет увеличения константы притяжения λ или уменьшения кулоновского псевдопотенциала μ^*.

Собственно говоря, все попытки поиска высокотемпературной сверхпроводимости шли в рамках этой идеологии. На этом же строится большинство объяснений механизма сверхпроводимости в реальных высокотемпературных сверхпроводниках. Задача это достаточно сложная, поскольку даже на этом элементарном уровне видно, что приведенные условия достаточно противоречивы - например рост предэкспоненты ω_D (7.75) до величин сопоставимых с ε_F неизбежно ведет к соответствующему росту кулоновского псевдопотенциала за счет уменьшения толмачевского логарифма. С другой стороны, увеличение эффективной спаривательной константы связи требует выхода за рамки использовавшегося нами приближения слабой связи простой теории БКШ[16].

---

[16] В качестве примера соответствующего развития теории традиционных сверхпроводников приведем интерполяционную формулу Аллена – Дайнса для T_c, пригодную для широкого интервала значений безразмерной константы электрон – фононного спаривательного взаимодействия, в том числе существенно превышающих $\lambda \sim 1$:

$$T_c = \frac{f_1 f_2}{1.20}\omega_{log} exp\left\{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^\star(1+0.62\lambda)}\right\} \tag{7.77}$$

где

$$f_1 = [1+(\lambda/\lambda_1)^{3/2}]^{1/3}; \qquad f_2 = 1+\frac{[<\omega^2>^{1/2}/\omega_{log}-1]\lambda^2}{\lambda^2+\lambda_2^2}$$
$$\lambda_1 = 2.46(1+3.8\mu^\star); \qquad \lambda_2 = 1.82(1+6.3\mu^\star)\frac{<\omega^2>^{1/2}}{\omega_{log}} \tag{7.78}$$

где ω_{log} – среднелогарифмическая частота фононов, а $<\omega^2>$ – средний (по фононному спектру) квадрат их частоты. Эти параметры входят вместо величины ω_D теории БКШ, остальные параметры уже были определены выше.

В заключение нашего обзора микроскопической теории сверхпроводимости отметим, что выше мы всюду предполагали, что куперовское спаривание происходит в синглетном состоянии (антипараллельные спины) и с нулевым орбитальным моментом пары (s-спаривание). В реальности ситуация может быть сложнее. Экспериментально показано, что в некоторых системах куперовское спаривание происходит в триплетном состоянии (параллельные спины в паре), а также в состоянии с ненулевым орбитальным моментом (He^3, системы с так называемыми тяжелыми фермионами и т.п.). Например, в высокотемпературных сверхпроводниках на основе оксидов меди реализуется синглетное d-спаривание. Естественно, что для микроскопического описания таких систем требуется более сложная теория, однако основные идеи и качественные выводы теории БКШ остаются в силе.

7.5 Теория Гинзбурга – Ландау.

Полная микроскопическая теория, описывающая поведение сверхпроводника в магнитном поле довольно громоздка и сложна. Оказывается, что ситуация существенно упрощается при $T \to T_c$, где можно построить феноменологическую теорию Гинзбурга – Ландау (ГЛ), которая является ярким примером применения общей теории Ландау фазовых переходов II рода [1, 2] [17].

В общей теории Ландау отличие "несимметричной" фазы от "симметричной" описывается *параметром порядка*. Для сверхпроводников естественным таким параметром является комплексная энергетическая щель или, точнее, аномальное среднее (7.17), которое пропорционально *конденсатной волновой функции* куперовских пар. В общем случае этот параметр порядка может быть неоднородным в пространстве. Считая, для простоты, симметрию кристалла кубической заметим, что сверхпроводящее состояние характеризуется скалярной величиной n_s – плотностью сверхпроводящих электронов (пар). Поэтому удобно нормировать конденсатную волновую функцию условием $|\Psi|^2 = n_s/2$, и введя фазу ϕ записать ее в виде [3]:

$$\Psi = \sqrt{\frac{n_s}{2}} e^{i\phi} \sim \Delta \tag{7.79}$$

Таким образом, параметр порядка является комплексной (двухкомпонентной) величиной.

По общим правилам квантовой механики можем тогда записать плотность сверхпроводящего тока в виде:

$$\mathbf{j}_s = -\frac{ie\hbar}{2m}(\Psi^\star \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^\star) = \frac{e\hbar}{2m} n_s \nabla \phi \tag{7.80}$$

где последнее равенство справедливо для случая однородной в пространстве плотности n_s, а удвоенная масса введена чисто формально, чтобы подчеркнуть, что носителями этого тока являются куперовские пары.

Отправным пунктом теории ГЛ является выражение для свободной энергии сверхпроводника в виде функционала от $\Psi(\mathbf{r})$. Сначала рассмотрим сверхпроводник в отсутствие магнитного поля. Очевидно, что физические величины не должны

[17] Отметим, что теория Гинзбурга – Ландау может быть *выведена* из микроскопической теории БКШ, но фактически она была предложена задолго до появления этой теории.

зависеть от калибровочного преобразования $\Psi \to \Psi e^{i\alpha}$. Этим требованием исключаются члены нечетной степени в разложении Ландау[18].

Конкретный вид разложения свободной энергии сверхпроводника по степеням параметра порядка Ψ может быть записан в виде[19]:

$$F = F_n + \int dV \left\{ \frac{\hbar^2}{4m}|\nabla\Psi|^2 + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 \right\} \tag{7.81}$$

Здесь F_n – свободная энергия нормального состояния, коэффициент $b > 0$, а коэффициент a берется, как всегда в теории Ландау, в виде:

$$a = \alpha(T - T_c) \quad \alpha > 0 \tag{7.82}$$

так, чтобы при $T < T_c$ было $a < 0$. Коэффициент при $|\nabla\Psi|^2$ выбран так, чтобы для тока в дальнейшем получилось выражение (7.80). Отождествление m с массой электрона не имеет особенно глубокого смысла и является условным, как и определение n_s.

В случае однородного параметра порядка имеем:

$$F = F_n + \alpha V(T - T_c)|\Psi|^2 + \frac{bV}{2}|\Psi|^4 \tag{7.83}$$

Равновесное значение $|\Psi|^2$ определяется минимумом этого выражения и равно:

$$|\Psi|^2 = -\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{b}(T_c - T) \tag{7.84}$$

при $T < T_c$, и нулю при $T > T_c$. Величина параметра порядка $|\Psi|$ обращается в нуль при $T \to T_c$ по корневому закону, в полном соответствии с (7.57). При этом величина $n_s \sim |\Psi|^2 \to 0$ по линейному закону.

Подставляя (7.84) в (7.83) получаем:

$$F_s - F_n = -V\frac{\alpha^2}{2b}(T - T_c)^2 \tag{7.85}$$

что эквивалентно (7.58)[20]. Дифференцируя по T из (7.85), аналогично (7.59), можно найти разность энтропий, а затем и скачок теплоемкости в точке перехода:

$$C_s - C_n = V\frac{\alpha^2 T_c}{b} \tag{7.86}$$

[18] Заметим, что калибровочная инвариантность соответствует в квантовой механике закону сохранения числа частиц. Сам параметр порядка не инвариантен относительно этого преобразования. В этом смысле в сверхпроводящей фазе эта симметрия, как отмечено выше, является нарушенной. Нарушение симметрии происходит при любом фазовом переходе II рода, поэтому конденсированная фаза и называется несимметричной.

[19] Напомним, что основным постулатом теории Ландау является именно возможность провести такое разложение, исходя из малости величины параметра порядка вблизи температуры перехода [1, 2].

[20] Теория ГЛ была выведена из микроскопической теории БКШ Горьковым. При этом для феноменологических коэффициентов α и b были получены соответствующие выражения через микроскопические характеристики системы. Эти выражения легко получить, сравнивая (7.84), (7.57) с (7.57), (7.85). Таким образом, для "чистого" сверхпроводника без примесей имеем: $\alpha = \frac{6\pi^2 T_c}{7\zeta(3)\varepsilon_F}$ и $b = \frac{\alpha T c}{n}$, где $n = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}$ – плотность электронов, а T_c дается формулой БКШ (7.44).

что соответствует (7.86).

Вблизи T_c (7.85) представляет собой малую добавку к свободной энергии, а соответственно, как известно из термодинамики, эта же величина (выраженная через T, P вместо T, V) дает разность термодинамических потенциалов Гиббса $\Phi_s - \Phi_n$. Эта разность совпадает с величиной $-V\frac{B_c^2}{8\pi}$, где B_c – критическое магнитное поле, разрушающее сверхпроводимость. Тогда легко получить:

$$B_c = \left(\frac{4\pi a^2}{b}\right)^{1/2} = \left(\frac{4\pi\alpha^2}{b}\right)(T_c - T). \tag{7.87}$$

При наличии внешнего магнитного поля, выражение (7.81) для свободной энергии может быть записано как:

$$F = F_n + \int dV \left\{\frac{\mathbf{B}^2}{8\pi} + \frac{\hbar^2}{4m}|(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A})\Psi|^2 + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4\right\} \tag{7.88}$$

где $\mathbf{B} = rot\mathbf{A}$. Структура градиентного члена здесь определяется калибровочной (градиентной) инвариантностью электродинамики, коэффициент $\frac{2ie}{\hbar c}$ здесь носит абсолютный характер, в отличие от коэффициента $\hbar^2/4m$. В частности, наличие $2e$ отражает заряд куперовской пары.

Находя минимум F как функционала трех независимых величин $\Psi, \Psi^\star, \mathbf{A}$ [21], можно найти дифференциальное уравнение, определяющее распределение Ψ и магнитного поля в сверхпроводнике. Варьируя (7.88) по $\Psi^\star$ и преобразуя интеграл от $(\nabla - 2ie\mathbf{A}/\hbar c)\nabla\delta\Psi^\star$ интегрированием по частям, получим:

$$\delta F = \int dV \left\{-\frac{\hbar^2}{4m}(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A})^2\Psi + a\Psi + b|\Psi|^2\Psi\right\}\delta\Psi^\star + \frac{\hbar^2}{4m}\oint d\mathbf{s}(\nabla\Psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\Psi)\delta\Psi^\star \tag{7.89}$$

где второй интеграл берется по поверхности тела. Полагая $\delta F = 0$ получим, в качестве условия равенства нулю объемного интеграла при любых $\delta\Psi^\star$, следующее уравнение Гинзбурга – Ландау:

$$\frac{1}{4m}(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A})^2\Psi + a\Psi + b|\Psi|^2\Psi = 0 \tag{7.90}$$

Варьирование по Ψ дает комплексно сопряженное уравнение для $\Psi^\star$. Варьирование (7.88) по $\mathbf{A}$ приводит к уравнению Максвелла:

$$rot\mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \tag{7.91}$$

где

$$\mathbf{j} = -\frac{ie\hbar}{2m}(\Psi^\star\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^\star) - \frac{2e^2}{mc}|\Psi|^2\mathbf{A} \tag{7.92}$$

Здесь мы записали $\mathbf{j}$ как сверхпроводящий ток, поскольку в равновесии нормальный ток отсутствует.

Граничные условия к этим уравнениям получаются из условия равенства нулю поверхностного интеграла в (7.89):

$$\mathbf{n}(-i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{\hbar c}\mathbf{A})\Psi = 0 \tag{7.93}$$

[21] Комплексная величина Ψ состоит из двух вещественных, поэтому удобно рассматривать Ψ и $\Psi^\star$, как независимые величины.

где $\mathbf{n}$ – вектор нормали к поверхности тела. Отсюда, кстати, следует $\mathbf{nj} = 0$. Условие (7.93) справедливо на границе сверхпроводника с вакуумом (диэлектриком), в случае границы с металлом оно имеет другой вид. Граничное условие для $\mathbf{B}$ сводится к требованию непрерывности $\mathbf{B}$ на границе.

В слабом магнитном поле можно пренебречь его влиянием на величину $|\Psi|^2$ и считать ее равной (7.84). При однородном в пространстве $n_s = 2|\Psi|^2$ из (7.92) имеем (ср. (7.80)):

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar e}{2m} n_s (\nabla\phi - \frac{2e}{\hbar c}\mathbf{A}) \tag{7.94}$$

Применяя операцию rot к обеим частям этого равенства и используя $rot\mathbf{A} = \mathbf{B}$, получаем уравнение Лондонов:

$$rot\mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{mc}\mathbf{B} \tag{7.95}$$

Из уравнений Максвелла (7.91) и $div\mathbf{B} = 0$, подставляя $\mathbf{j}$ из первого из них в (7.95) и учитывая $rotrot\mathbf{B} = grad\ div\mathbf{B} - \nabla^2\mathbf{B} = -\nabla^2\mathbf{B}$, получаем уравнение Лондонов в виде:

$$\nabla^2\mathbf{B} = \frac{1}{\delta^2}\mathbf{B} \tag{7.96}$$

где

$$\delta^2 = \frac{mc^2}{4\pi e^2 n_s} \qquad \delta = \left(\frac{mc^2 b}{8\pi e^2|a|}\right)^{1/2} = \left[\frac{mc^2 b}{8\pi e^2 \alpha(T_c - T)}\right]^{1/2}. \tag{7.97}$$

Вблизи плоской поверхности сверхпроводника, выбирая ее в качестве плоскости yz и направляя ось x внутрь тела, приведем (7.96) к виду:

$$\frac{d^2\mathbf{B}}{dx^2} = \frac{1}{\delta^2}\mathbf{B} \tag{7.98}$$

откуда следует решение:

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_0 e^{-x/\delta}, \tag{7.99}$$

где вектор $\mathbf{B}_0$ параллелен поверхности. Таким образом получаем описание эффекта Мейсснера – "выталкивания" внешнего магнитного поля из сверхпроводника. Характерная длина δ называется глубиной проникновения. Эта величина является непосредственно измеримой. Типичные ее значения в реальных сверхпроводниках при низких температурах $\delta \sim 10^{-5} - 10^{-6}$см. При $T \to T_c$ она расходится согласно (7.97), что соответствует полному проникновению поля в нормальный металл.

Наряду с δ в теории ГЛ возникает еще одна характерная длина: длина когерентности или корреляционный радиус флуктуаций параметра порядка $\xi(T)$. По известным формулам теории Ландау фазовых переходов II рода (см. ниже) этот радиус выражается через коэффициенты ГЛ следующим образом:

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{2(m|a|)^{1/2}} = \frac{\hbar}{2(m\alpha)^{1/2}(T - T_c)^{1/2}} \sim \xi_0\sqrt{\frac{T_c}{T_c - T}}; \quad \xi_0 \sim \frac{\hbar v_F}{T_c} \tag{7.100}$$

где в последних оценках учли микроскопические выражения для коэффициентов ГЛ и оценку длины когерентности теории БКШ (7.45), определяющую размер куперовских пар. Видим, что длина когерентности $\xi(T)$ (размер пары) также расходится при $T \to T_c$ (пары "распухают" и разрушаются при $T = T_c$).

Безразмерное отношение характерных длин:

$$\kappa = \frac{\delta(T)}{\xi(T)} = \frac{mcb^{1/2}}{(2\pi)^{1/2}|e|\hbar} \tag{7.101}$$

определяет так называемый параметр Гинзбурга – Ландау. В зависимости от его величины сверхпроводники делятся на два класса с существенно различающимися свойствами во внешнем магнитном поле: сверхпроводники с $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ называются сверхпроводниками I рода, а сверхпроводники с $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ относят к II роду. К последнему классу относится большинство интересных с практической точки зрения систем, в частности, все известные высокотемпературные сверхпроводники.

Рассмотрим одно замечательное следствие выражения (7.94) и эффекта Мейсснера. Пусть имеется сверхпроводник в виде тора, помещенный в магнитное поле. Считаем, что толщина тора и его диаметр значительно превышают глубину проникновения и длину когерентности. Покажем, что величина магнитного потока, проходящего через отверстие тора может быть лишь целым кратным некоторого элементарного "кванта потока" (квантование потока). В толще тела (вне области проникновения поля) плотность тока $\mathbf{j} = 0$, а векторный потенциал отличен от нуля (равен нулю лишь его ротор, т.е. магнитная индукция $\mathbf{B}$). Выберем какой-либо замкнутый контур C, охватывающий собой отверстие тора и проходящий внутри тела вдали от его поверхности. Циркуляция вектора $\mathbf{A}$ вдоль контура C совпадает с потоком магнитной индукции через натянутую на контур поверхность, т.е. потоком Φ через отверстие тора:

$$\oint \mathbf{A}d\mathbf{l} = \int rot\mathbf{A}d\mathbf{f} = \int \mathbf{B}d\mathbf{f} \equiv \Phi \tag{7.102}$$

С другой стороны, приравняв выражение (7.94) нулю и проинтегрировав его по контуру, получим:

$$\oint \mathbf{A}d\mathbf{l} = \frac{\hbar c}{2e}\oint \nabla\phi d\mathbf{l} = \frac{\hbar c}{2e}\delta\phi \tag{7.103}$$

где $\delta\phi$ – изменение фазы волновой функции при обходе контура. Но из требования однозначности этой функции следует, что изменение фазы может быть лишь целым кратным от 2π. Таким образом, приходим к результату:

$$\Phi = n\phi_0 \quad \text{где} \quad \phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{|e|} = 2\ 10^{-7}\text{гс см}^2 \tag{7.104}$$

где n – целое число. Величина ϕ_0 представляет собой элементарный квант магнитного потока. Этот замечательный результат подтверждается экспериментально, что является, в частности, прямым доказательством того, что носителями сверхпроводящего тока являются квазичастицы с зарядом $2e$ (куперовские пары).

Если рассмотреть массивный цилиндрический сверхпроводник во внешнем продольном магнитном поле B, то сверхпроводник I рода при увеличении поля испытывает фазовый переход I рода при достижении критического поля B_c, которое обсуждалось выше. Для сверхпроводников II рода, еще до достижения термодинамического критического поля B_c в нем оказывается термодинамически выгодным возникновение "вкраплений" нормальной фазы в виде ориентированных параллельно полю так называемых вихрей Абрикосова, через которые поле частично проникает внутрь сверхпроводника. Нижнюю границу полей, когда это становится возможным,

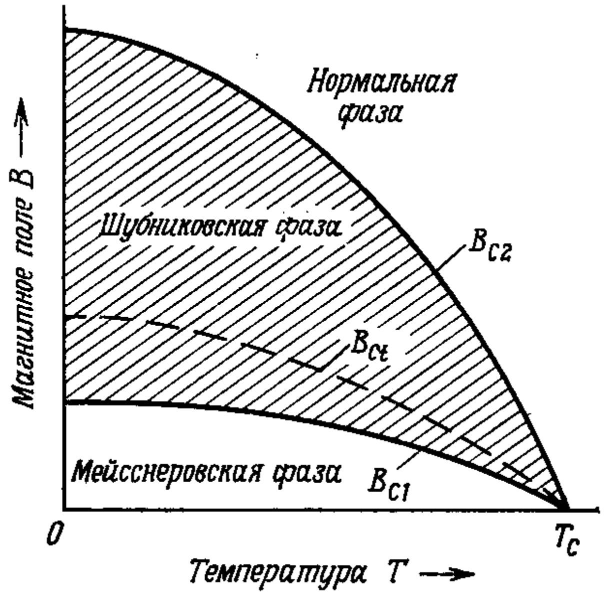

Рис. 7.3: Фазовая диаграмма сверхпроводника II рода в магнитном поле.

называют первым (нижним) критическим полем B_{c1}. При $B < B_{c1}$ сверхпроводник находится в так называемом мейсснеровском состоянии. Если же начать с металла в нормальном состоянии в большом внешнем поле, то при понижении величины этого поля при достижении некоторого второго (верхнего) критического магнитного поля $B_{c2} > B_c$ становится термодинамически выгодным появление "вкраплений" сверхпроводящей фазы. Таким образом, в области полей $B_{c1} < B < B_{c2}$ сверхпроводник II рода находится в так называемом смешанном состоянии (фаза Шубникова). Фазовая диаграмма такого сверхпроводника в магнитном поле схематически показана на Рис.7-3.

Величину поля B_{c2} можно найти из теории ГЛ. Ясно, что при $B < B_{c2}$, но близко к нему, зародыши сверхпроводящей фазы имеют малые значения параметра порядка Ψ ($\Psi \to 0$ при $B \to B_{c2}$). Тогда можно написать линеаризованное уравнение ГЛ вида:

$$\frac{1}{4m}(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A})^2\Psi = |a|\Psi, \tag{7.105}$$

которое имеет вид уравнения Шредингера для частицы с массой $2m$ и зарядом $2e$ в магнитном поле. При этом величина $|a|$ в правой части играет роль уровня энергии. Граничное условие при этом – $\Psi = 0$ на бесконечности. Вспоминаем задачу Ландау о заряженной квантовомеханической частице в однородном магнитном поле [7]. Минимальное значение энергии такой частицы есть $E_0 = \hbar\omega_B/2$, где циклотронная частота $\omega_B = 2|e|B/2mc = |e|B/mc$. От этого значения начинается непрерывный спектр энергий. Поэтому зародыши сверхпроводящей фазы могут существовать только при

$$|a| > \frac{|e|\hbar}{2mc}B \tag{7.106}$$

так что

$$B_{c2} = \frac{2mc|a|}{|e|\hbar} = \sqrt{2}\kappa B_c = \phi_0 \frac{1}{2\pi\xi^2(T)} \tag{7.107}$$

где ввели $\phi_0 = \frac{\pi c\hbar}{|e|}$ – введенный выше квант магнитного потока теории сверхпроводимости, представляющий магнитный поток через один вихрь Абрикосова. При получении последних равенств использованы формулы (7.87), (7.100) и (7.101). Описание вихревой структуры смешанного состояния сверхпроводников II рода Абрикосовым остается одним из самых ярких применений теории Гинзбурга – Ландау и теории сверхпроводимости вообще, но мы ограничимся лишь этим качественным изложением.

В заключение, кратко обсудим пределы применимости теории ГЛ. Прежде всего, требуется выполнение условия $T_c - T \ll T_c$, что эквивалентно $\xi(T) \gg \xi_0$. Тогда можно строить разложение Ландау. Однако, в области $T \to T_c$ применимость теории также ограничена общим условием применимости теории фазовых переходов Ландау, связанным с возрастанием флуктуаций параметра порядка в непосредственной окрестности T_c (в так называемой критической области). В случае сверхпроводимости это условие является очень слабым. При обсуждении флуктуаций параметра порядка в теории Ландау, мы увидим, что область ее применимости (возможность пренебрежения флуктуациями) выражается через коэффициенты ГЛ следующим неравенством:

$$T_c - T \gg \frac{b^2 T_c^2}{\alpha(\hbar^2/m)^3} \tag{7.108}$$

Оценивая правую часть с помощью значений коэффициентов, полученных в теории БКШ, получим:

$$\frac{T_c - T}{T_c} \gg \left(\frac{T_c}{\varepsilon_F}\right)^4 \tag{7.109}$$

Ввиду крайней малости отношения $T_c/\varepsilon_F \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ в обычных сверхпроводниках, можно считать, что практически это условие вообще несущественно. Ситуация меняется в высокотемпературных сверхпроводниках, где критическая область реально наблюдается экспериментально.

Глава 8

ФЛУКТУАЦИИ

8.1 Распределение Гаусса.

Физические величины, характеризующие макроскопическое тело, практически всегда с очень большой точностью равны своим средним значениям. Однако, как ни малы отклонения от этих средних значений, они все же происходят – физические величины флуктуируют. Возникает вопрос о нахождении распределения вероятностей этих флуктуаций[1].

Рассмотрим произвольную замкнутую систему, и пусть x есть некоторая физическая величина, характеризующая систему в целом или ее часть. Далее удобно полагать, что среднее значение $< x >$ уже вычтено из x, так что везде ниже предполагается, что $< x >= 0$. В большинстве случаев $< x >= x^*$ – наиболее вероятному значению x.

При общем анализе понятия энтропии мы видели (см. (1.180)), что при рассмотрении энтропии системы, как функции некоторых макропараметров $x = (x_1, x_2, ..., x_n)$, вероятность их конкретных значений определяется как:

$$w(x) = C \exp\{S(E, N, V, x)\} \tag{8.1}$$

– принцип Больцмана. Поэтому вероятность любой физической величине иметь значение в интервале $x, x+dx$ пропорциональна $\exp S(x)$, где $S(x)$ – энтропия, формально рассматриваемая как функция точного значения x. Таким образом, мы фактически определяем статистическое распределение величин x в наиболее общем виде, позволяющее найти их среднее и флуктуации. Формула (8.1) лежит в основе теории флуктуаций, предложенной Эйнштейном.

Если не вычитать $< x >$ из x, то следует заметить, что в равновесии энтропия равна $S_0 = S(< x >)$. Тогда вероятность того, что система попадет в состояние, характеризуемое значением параметра x, лежащим в интервале $< x >, < x > +dx$, имеет вид:

$$dw = w(x)dx = \tilde{C} \exp[S(x) - S(< x >)]dx = \tilde{C} e^{\Delta S} dx \tag{8.2}$$

где ΔS – изменение энтропии при флуктуации dx. В (8.1) величина $e^{-S(<x>)}$ просто включена в нормировочную постоянную C.

[1]Последующее изложение следует [1, 2].

Рассмотрим пределы применимости (8.1), (8.2). Все рассуждения, которые привели нас к ней, неявно подразумевали классический характер величин x. Поэтому нужно найти условие пренебрежимости квантовыми эффектами. Из квантовой механики известно [7], что между квантовой неопределенностью энергии и какой-либо другой величины x имеет место следующее соотношение:

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x} \tag{8.3}$$

где $\dot{x}$ – классическая скорость изменения величины x [2].

Пусть τ – характерное время изменения величины x, так что $\dot{x} \sim x/\tau$ и

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau} \tag{8.8}$$

Ясно, что говорить об определенном значении величины x можно лишь при условии $\Delta x \ll x$, откуда необходимо, чтобы

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau} \tag{8.9}$$

т.е. квантовая неопределенность энергии должна быть велика по сравнению с $\hbar/\tau$. Энтропия системы будет при этом иметь неопределенность

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{T\tau} \tag{8.10}$$

Для того, чтобы (8.1), (8.2) имели реальный смысл, необходимо, чтобы неточность энтропии была мала по сравнению с единицей:

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau} \quad \tau \gg \frac{\hbar}{T} \tag{8.11}$$

Это и есть искомое условие. При слишком низких температурах или при слишком быстром изменении величины x (малые τ!) флуктуации нельзя рассматривать термодинамически, они становятся квантовыми. Ниже мы ограничиваемся анализом лишь термодинамических флуктуаций.

Вернемся к формуле (8.1). Энтропия S имеет максимум при $x =< x >= 0$. Поэтому:

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0. \tag{8.12}$$

[2] В самом деле, пусть две физические величины f и g, операторы которых удовлетворяют коммутационному соотношению:

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = -i\hbar\hat{c} \tag{8.4}$$

где $\hat{c}$ – некоторый оператор. В квазиклассическом пределе $\hbar \to 0$ в первом приближении $\hat{c}$ можно заменить c-числом. Тогда:

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = -i\hbar c \tag{8.5}$$

Это соотношение аналогично $p_x x - x p_x = -i\hbar$, только $\hbar \to \hbar c$. Посему, по аналогии с соотношением Гейзенберга $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$, можно заключить, что в квазиклассическом случае для величин f и g имеет место соотношение неопределенности:

$$\Delta f \Delta g \sim \hbar c \tag{8.6}$$

В частности, если одной из величин является энергия $f \equiv H$, а оператор другой ($\hat{g}$) не зависит явно от времени, то согласно $\dot{g} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{g} - \hat{g}\hat{H})$, получаем $c = \dot{g}$, и квазиклассическое соотношение неопределенностей принимает вид:

$$\Delta E \Delta g \sim \hbar \dot{g} \tag{8.7}$$

что при $g = x$ и дает (8.3).

Величина x при флуктуациях очень мала. Разлагая $S(x)$ в ряд по степеням x и ограничиваясь членом второго порядка, получим:

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2}x^2; \quad \beta > 0 \tag{8.13}$$

Подставляя это в (8.1), получаем:

$$w(x)dx = Ae^{-\frac{\beta}{2}x^2}dx \tag{8.14}$$

Нормировочная постоянная A определяется условием $\int_{-\infty}^{\infty} dxw(x) = 1$, что дает $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Таким образом, распределение вероятностей флуктуаций величины x определяется *распределением Гаусса*:

$$w(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \tag{8.15}$$

Средний квадрат флуктуации равен:

$$< x^2 >= \int_{-\infty}^{\infty} dxx^2 w(x) = \frac{1}{\beta} \tag{8.16}$$

Поэтому распределение Гаусса можно записать в виде:

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi < x^2 >}} \exp\left(-\frac{x^2}{2 < x^2 >}\right) \tag{8.17}$$

Функция $w(x)$ имеет тем более острый максимум, чем меньше $< x^2 >$.

По известному $< x^2 >$ можно найти аналогичную величину для любой функции $\varphi(x)$. Ввиду малости x имеем:

$$< (\Delta\varphi)^2 >= \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2_{x=0} < x^2 > . \tag{8.18}$$

Аналогичным образом можно определить вероятность одновременного отклонения ряда термодинамических величин от своих средних значений, обозначим эти отклонения $x_1, x_2, ..., x_n$. Вводим энтропию $S(x_1, x_2, ..., x_n)$ и пишем распределение вероятностей в виде $wdx_1...dx_n \sim \exp[S(x_1, ..., x_n)]dx_1...dx_n$. Разлагаем S по степеням x_i с точностью до членов второго порядка получаем:

$$\Delta S = -\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n} \beta_{ik}x_i x_k = -\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k \tag{8.19}$$

– существенно отрицательную квадратичную форму. Очевидно, что $\beta_{ik} = \beta_{ki}$. В последнем равенстве подразумевается обычное правило суммирования по повторяющимся индексам. Тогда:

$$w = A\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right) \tag{8.20}$$

где A определяется условием нормировки $\int dx_1...dx_n w = 1$. Соответствующие вычисления можно провести следующим образом. Произведем над величинами x_i линейное преобразование:

$$x_i = a_{ik}x'_k \tag{8.21}$$

диагонализующее квадратичную форму $\beta_{ik}x_ix_k$. Для того, чтобы выполнялось

$$\beta_{ik}x_ix_k = x_i'^2 \equiv x_i'x_k'\delta_{ik} \tag{8.22}$$

нужно, чтобы коэффициенты преобразования (8.22) удовлетворяли соотношениям:

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km} = \delta_{lm} \tag{8.23}$$

Определитель матрицы слева равен произведению определителей:

$$\beta a^2 = 1 \quad \beta = Det\beta_{ik} \quad a = Deta_{ik} \tag{8.24}$$

Якобиан линейного преобразования $x_i \to x_i'$ равен a. Поэтому после проведения линейного преобразования (8.21) интеграл распадается на произведение n одинаковых интегралов и с учетом (8.24) получаем:

$$Aa\left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp\left(-\frac{1}{2}x'^2\right)\right]^n = \frac{A}{\sqrt{\beta}}(2\pi)^{n/2} = 1 \tag{8.25}$$

Таким образом, окончательно распределение Гаусса для нескольких величин имеет вид:

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right) \quad \beta = Det|\beta_{ik}| \tag{8.26}$$

С его помощью можно найти:

$$< x_ix_k >= \beta_{ik}^{-1} \tag{8.27}$$

где β_{ik}^{-1} – элемент матрицы, обратной матрице β_{ik}. Если флуктуации каких-либо двух величин x_1 и x_2 статистически независимы, то среднее от их произведения факторизуется: $< x_1x_2 >=< x_1 >< x_2 >= 0$, так что $\beta_{12}^{-1} = 0$. При гауссовом распределении вероятностей справедлива и обратная теорема: если $< x_1x_2 >= 0$ (т.е. $\beta_{12}^{-1} = 0$), то флуктуации величин x_1 и x_2 статистически независимы.

8.2 Флуктуации основных физических величин.

Займемся теперь вычислением средних квадратов флуктуаций основных термодинамических величин, относящихся к выделенной в теле какой-либо малой его части. Эта малая часть должна, разумеется, содержать еще достаточно много частиц.

Для таких величин, как энергия и объем, имеющих наряду с термодинамическим также и чисто механический смысл, понятие флуктуаций самоочевидно. Оно, однако, нуждается в уточнении для таких величин, как энтропия и температура, определение которых неизбежно связано с рассмотрением тела в течение конечных интервалов времени.

Вероятность w флуктуации $\sim \exp S$, где S – полная энтропия замкнутой системы, т.е. всего тела в целом. С тем же успехом, как мы видели выше, можно написать:

$$w \sim \exp \Delta S \tag{8.28}$$

где ΔS – изменение энтропии при флуктуации. Из термодинамики известно [1, 2], что

$$\Delta S = -\frac{R_{min}}{T_0} \tag{8.29}$$

где R_{min} – минимальная работа, необходимая для того, чтобы обратимым образом произвести заданное изменение термодинамических величин данной малой части тела (при флуктуации), по отношению к которой оставшаяся часть тела играет роль среды с температурой T_0. Таким образом:

$$w \sim \exp\left(-\frac{R_{min}}{T_0}\right) \tag{8.30}$$

Подставим сюда (при фиксированных температуре и давлении среды):

$$R_{min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \tag{8.31}$$

где $\Delta E, \Delta S, \Delta V$ – изменения энергии, энтропии и объема малой части тела при флуктуации, а T_0 и P_0 – температура и давление “среды”, т.е. равновесные значения температуры и давления тела. Ниже индекс нуль опускаем, подразумевая в коэффициентах равновесные значения. Тогда имеем:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta E - T\Delta S + P\Delta V}{T}\right) \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{T}\right) \tag{8.32}$$

где $\Delta\Phi$ – изменение термодинамического потенциала при флуктуации. При $\Delta V = 0$, т.е. при отсутствии флуктуаций объема, имеем:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F}{T}\right) \tag{8.33}$$

где ΔF – изменение свободной энергии при флуктуации.

Заметим, что формулы (8.32), (8.33) в таком виде применимы к любым флуктуациям – как небольшим, так и значительным. В применении к малым флуктуациям действуем следующим образом. Разлагая ΔE в ряд, получим:

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right] \tag{8.34}$$

где члены первого порядка в разложении ΔE сократились с учетом $\frac{\partial E}{\partial S} = T$ и $\frac{\partial E}{\partial V} = -P$. Нетрудно убедиться, что (8.34) можно переписать как:

$$\frac{1}{2}\left[\Delta S \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V \Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] = \frac{1}{2}(\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V). \tag{8.35}$$

Тогда получаем вероятность флуктуации в виде:

$$w \sim \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T}\right). \tag{8.36}$$

Из этой общей формулы можно найти флуктуации различных термодинамических величин.

Выберем сначала в качестве независимых V и T. Тогда:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \tag{8.37}$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V. \tag{8.38}$$

Подставляя эти выражения в (8.36) видим, что члены с $\Delta V \Delta T$ сокращаются и остается:

$$w \sim \exp\left\{-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}. \tag{8.39}$$

Это выражение распадается на два множителя, зависящие только от ΔT или ΔV. Другими словами, флуктуации температуры и объема статистически независимы:

$$< \Delta T \Delta V >= 0 \tag{8.40}$$

Сравнивая поочередно каждый из двух множителей, на которые распадается (8.39) с общей формулой распределения Гаусса (8.17), находим следующие выражения для средних квадратов флуктуаций температуры и объема:

$$< (\Delta T)^2 >= \frac{T^2}{C_v} \tag{8.41}$$

$$< (\Delta V)^2 >= -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{8.42}$$

Положительность этих величин обеспечивается термодинамическими неравенствами $C_v > 0$ и $(\partial P/\partial V)_T < 0$ [1, 2].

Выберем теперь в качестве независимых переменных в (8.36) P и S. Тогда:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S \tag{8.43}$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P \tag{8.44}$$

Но согласно $dW = TdS + VdP$ имеем $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$, тогда:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S \tag{8.45}$$

Подставляя ΔV и ΔT в (8.36), найдем:

$$w \sim \exp\left\{\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right\} \tag{8.46}$$

Как и выше, это выражение распадается на множители, зависящие от ΔP и ΔS. Таким образом:

$$< (\Delta S)^2 >= C_p \tag{8.47}$$

$$< (\Delta P)^2 >= -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \tag{8.48}$$

Из полученных формул видно, что средние квадраты флуктуаций аддитивных термодинамических величин – объема и энтропии – пропорциональны размерам (объему) тех частей тела, к которым они относятся. Соответственно, среднеквадратичные флуктуации этих величин $\sim \sqrt{V}$, а относительные флуктуации $\sim 1/\sqrt{V}$. В тоже время для температуры и давления обратно пропорциональны корню из объема уже сами их среднеквадратичные флуктуации.

Выражения для флуктуаций термодинамических величин могут быть получены и непосредственно из распределения Гиббса. В качестве примера рассмотрим флуктуации числа частиц. Согласно определению большого канонического ансамбля имеем:

$$< N >= e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \tag{8.49}$$

Дифференцируя это выражение по μ (при постоянных V и T), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial < N >}{\partial \mu} &= \frac{1}{T} e^{\frac{\Omega}{T}} \sum_N \left(N^2 + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} = \\ &= \frac{1}{T} \left(< N^2 > + < N > \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) \end{aligned} \tag{8.50}$$

Но $\partial\Omega/\partial\mu = - < N >$, так что:

$$\frac{\partial < N >}{\partial \mu} = \frac{1}{T} (< N^2 > - < N >^2) = \frac{1}{T} < (\Delta N)^2 >, \tag{8.51}$$

соответственно:

$$< (\Delta N)^2 >= T \left(\partial N / \partial \mu \right)_{T,V}. \tag{8.52}$$

Из полученных формул ясно, что среднеквадратичные флуктуации таких величин, как энергия, объем и давление стремятся к нулю при $T \to 0$. Это общее свойство всех термодинамических величин, имеющих также и чисто механический смысл, но вообще говоря, не относится к таким чисто термодинамическим величинам, как энтропия и температура. Согласно (8.41), если считать энергию тела заданной величиной, то нельзя приписывать телу вполне определенную температуру, она флуктуирует и (8.41) характеризует точность, с которой может быть дано определение температуры изолированного тела.

8.3 Флуктуации в идеальном газе.

Рассмотрим вопрос о вычислении $< (\Delta N)^2 >$ с несколько другой стороны. Согласно (8.42) для флуктуаций объема имеем $< (\Delta V)^2 >= -T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$. Деля обе части этого равенства на N^2, находим флуктуацию объема, приходящегося на одну частицу:

$$< (\Delta \frac{V}{N})^2 >= -\frac{T}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \tag{8.53}$$

отсюда можно найти флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном выделенном в теле объеме. Поскольку при этом V есть заданная величина, то имеем $\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N$, тогда подстановка в (8.53) дает:

$$< (\delta N)^2 >= -T \frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \tag{8.54}$$

Подставляя сюда уравнение состояния идеального газа $V = NT/P$, получаем:

$$< (\Delta N)^2 >= N \tag{8.55}$$

Тогда относительная флуктуация есть:

$$\frac{< (\Delta N)^2 >^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{8.56}$$

Рассмотрим далее флуктуации в распределении частиц газа по различным квантовым состояниям. Пусть n_k – число частиц, находящихся в k-м квантовом состоянии. Ввиду полной статистической независимости этой системы частиц от остальных частиц газа, можно применить к ней формулу (8.52):

$$< (\Delta n_k)^2 >= T\frac{\partial < n_k >}{\partial \mu} \tag{8.57}$$

Для ферми(бозе)-газа, после подстановки $< n_k >= [e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} + 1]^{-1}$ получаем:

$$< (\Delta n_k)^2 >=< n_k > (1- < n_k >). \tag{8.58}$$

Аналогичным образом, для бозе-газа:

$$< (\Delta n_k)^2 >=< n_k > (1+ < n_k >). \tag{8.59}$$

Для больцмановского газа, после подстановки $< n_k >= e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}$ получаем выражение:

$$< (\Delta n_k)^2 >=< n_k > \tag{8.60}$$

в которое переходят предыдущие формулы (8.58) и (8.59) при $n_k \ll 1$. Просуммируем (8.58) и (8.59) по группе из G_j близких уровней, содержащих $N_j = \sum n_k$ частиц. В силу статистической независимости флуктуаций различных n_k получим:

$$< (\Delta N_j)^2 >= G_j < n_j > (1\mp < n_j >) = N_j \left(1 \mp \frac{< N_j >}{G_j}\right) \tag{8.61}$$

где $< n_j >$ – среднее значение близких друг к другу $< n_k >$, $< N_j >=< n_j > G_j$.

Эти формулы можно применить, например, к газу фотонов, для чего положим в (8.59) $\mu = 0$. Рассмотрим совокупность квантовых состояний фотонов (в объеме V) с близкими значениями частот, лежащими в малом интервале $\Delta\omega_j$. Число соответствующих состояний равно $G_j = V\omega_j^2\Delta\omega_j/\pi^2 c^3$. Общая энергия квантов в этом интервале частот есть $E_{\Delta\omega_j} = N_j\hbar\omega_j$. Умножая (8.61) на $(\hbar\omega_j)^2$ и опуская индекс j, получим следующее выражение Эйнштейна для флуктуации энергии $E_{\Delta\omega}$ фотонного газа в заданном интервале частот $\Delta\omega$:

$$< (\Delta E_{\Delta\omega})^2 >= \hbar\omega E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 (E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}. \tag{8.62}$$

Рассмотрим еще вопрос о флуктуации числа частиц в выделенном объеме идеального газа V. При этом имеет смысл рассмотреть и большие флуктуации, когда $N- < N >$ становится сравнимым с $< N >$. Этот вопрос имеет смысл лишь в применении к больцмановскому газу, так как в газах Ферми и Бозе вероятность таких флуктуаций может стать заметной лишь в столь малых объемах, что становятся существенными квантовые флуктуации. Согласно большому распределению Гиббса, распределение N частиц газа по различным квантовым состояниям пропорционально

$$\exp\left\{\frac{\Omega+\mu N-\sum\varepsilon_k}{T}\right\}, \tag{8.63}$$

где $\sum\varepsilon_k$ есть сумма энергий отдельных частиц. Для получения искомой вероятности w_N надо просуммировать это выражение по всем состояниям частиц, приходящимся на заданный объем V. Производя суммирование по состояниям каждой частицы независимо, нужно еще разделить результат на $N!$, так что получается:

$$w_N=\frac{e^{\Omega/T}}{N!}\left(\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}\right)^N \tag{8.64}$$

Стоящая здесь сумма представляет собой просто среднее число частиц в рассматриваемом объеме:

$$\sum_k e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}=<N>. \tag{8.65}$$

Тогда:

$$w_N=const\frac{<N>^N}{N!}, \tag{8.66}$$

и находя из условия нормировки $const=e^{-<N>}$ [3] получаем:

$$w_N=\frac{<N>^N e^{-<N>}}{N!} \tag{8.67}$$

– так называемое распределение Пуассона. С его помощью элементарно показывается [1, 2], что для среднего квадрата флуктуации числа частиц имеем прежнее значение:

$$<(\Delta N)^2>=<N> \tag{8.68}$$

так что это выражение справедливо не только при больших, но вообще при любых значениях $<N>$.

[3] Это сводится к $\Omega=-PV=-<N>T$, в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

Глава 9

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

9.1 Метод молекулярного поля в теории магнетизма.

Данный раздел курса посвящен элементарному введению в теорию фазовых переходов II рода и критических явлений. Простейшей микроскопической моделью такого перехода является теория молекулярного поля Вейсса, качественно описывающая фазовый переход в ферромагнитное состояние. На этом примере легко изучить основные особенности задачи, которые проявляются, фактически, при фазовых переходах почти в любых других системах.

Рассмотрим сначала статистическую механику свободных спинов в магнитном поле (парамагнетик с локализованными магнитными моментами). Гамильтониан системы из N невзаимодействующих спинов $\mathbf{S}_i$ во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, имеет вид:

$$H = -g\mu_B \sum_{i=1}^{N} \mathbf{S}_i \mathbf{H} \tag{9.1}$$

где g – гиромагнитное отношение, а $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ – магнетон Бора. В дальнейшем, для краткости используем обозначение $\tilde{\mu} = g\mu_B$. Спиновые состояния характеризуются его проекцией на внешнее магнитное поле, которая может принимать $2S+1$ значений $(m_i = -S, -S+1, ..., S-1, S)$.

Статистическая сумма такой системы спинов имеет вид:

$$Z = \sum_S \exp\left(-\frac{\tilde{\mu}}{T}\sum_{i=1}^{N}\mathbf{S}_i\mathbf{H}\right) = \sum_{m_1=-S}^{m_1=S} \dots \sum_{m_N=-S}^{m_N=S} \exp\left(x\sum_{i=1}^{N} m_i\right) \tag{9.2}$$

где

$$x \equiv \frac{\tilde{\mu}H}{T} \tag{9.3}$$

Операция суммирования в (9.2) особенно проста для $S = 1/2$:

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \left\{ \sum_{m_i=-1/2}^{m_i=1/2} \exp(x m_i) \right\} =$$

$$= \prod_{i=1}^{N} 2ch\left(\frac{1}{2}x\right) = 2^N ch^N \left(\frac{1}{2}x\right) \tag{9.4}$$

При произвольном S имеем:

$$Z = \left\{ \frac{\exp(-xS)[1-\exp\{(2S+1)x\}]}{1-\exp(x)} \right\}^N = \left[\frac{sh\{(S+1/2)x\}}{sh(x/2)} \right]^N \tag{9.5}$$

Соответственно, для свободной энергии системы получаем:

$$F(T,H) = -T\ln Z = -NT\ln\left[\frac{sh\{(S+1/2)x\}}{sh(x/2)}\right] \tag{9.6}$$

Отсюда намагниченность:

$$M(T,H) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial H}\ln Z = M_0 B_S(Sx) \tag{9.7}$$

где $M_0 \equiv M(T=0, H=0) = NS\tilde{\mu} = NSg\mu_B$ – максимальная величина намагниченности, а

$$B_S(x) \equiv \frac{2S+1}{2S} cth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} cth\left(\frac{1}{2S}x\right) \tag{9.8}$$

– так называемая функция Бриллюэна. Эта функция связывает намагниченность системы спинов парамагнетика с величиной приложенного поля, она показана на Рис. 9-1. В частном случае $S = 1/2$ функция Бриллюэна равна:

$$B_{1/2}\left(\frac{1}{2}x\right) = 2cth(x) - cth(x/2) = th(x/2). \tag{9.9}$$

Из Рис. 9-1 видно, что $M = 0$ при $H = 0$, как и должно быть в парамагнетике. В ферромагнетиках ситуация иная, спины взаимодействуют между собой, и при низких температурах в системе имеется спонтанная намагниченность, существующая и в отсутствие внешнего поля, т.е. при $H = 0$. Основное предположение теории молекулярного (среднего) поля состоит в том, что взаимодействие спинов приводит к возникновению некоторого "молекулярного" магнитного поля H_m, которое добавляется к внешнему полю H. Предполагается, что это поле пропорционально намагниченности системы:

$$H_m = \lambda M(T,H) \tag{9.10}$$

так что эффективное поле, действующее на каждый спин равно:

$$H_{eff} = H + \lambda M(T,H) \tag{9.11}$$

Параметр $\lambda > 0$ называется параметром молекулярного поля. Все полученные выше соотношения остаются тогда в силе, нужно только осуществить замену $H \to H_{eff}$. В частности, при такой замене из (9.7) получаем:

$$M = M_0 B_S\left[\frac{\tilde{\mu}S}{T}(H + \lambda M)\right] \tag{9.12}$$

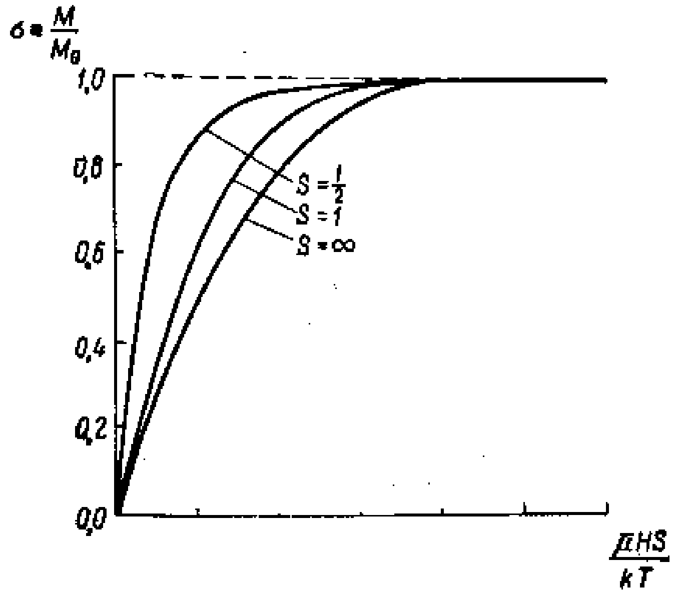

Рис. 9.1: Зависимость относительной намагниченности парамагнетика $\sigma = M/M_0$ от от параметра $\tilde{\mu}HS/T$, описываемая функцией Бриллюэна для различных значений спина S.

При $H = 0$ возникает уравнение для намагниченности M:

$$M = M_0 B_S\left(\frac{\tilde{\mu}\lambda M}{T}S\right) \tag{9.13}$$

Графическое решение этого уравнения изображено на Рис. 9-2. Уравнение (9.13) имеет тривиальное решение $M = 0$ для всех значений T. Однако существует еще и второе решение $M \neq 0$, когда начальный участок графика правой части (9.13) идет более круто, чем левая часть. Чтобы исследовать этот вопрос аналитически, проведем разложение функции Бриллюэна в ряд:

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S}x - \frac{S+1}{3S}\frac{2S^2+2S+1}{30S^2}x^3 + ... \tag{9.14}$$

Тогда начальный наклон кривой, изображающий зависимость правой части (9.13), определится выражением:

$$M_0\left(\frac{S+1}{3S}\right)\frac{\tilde{\mu}S\lambda}{T} = C\frac{\lambda}{T} \tag{9.15}$$

где ввели постоянную Кюри:

$$C \equiv \frac{N\tilde{\mu}^2 S(S+1)}{3} \tag{9.16}$$

выразив M_0 через микропараметры, согласно формуле, приведенной после (9.7). Теперь из (9.15) видно, что нетривиальное решение существует при $T < \lambda C$, откуда

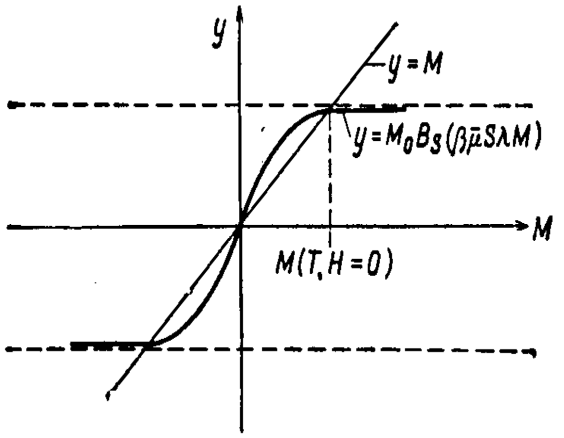

Рис. 9.2: Графическое решение уравнения для намагниченности в теории молекулярного поля ($\beta = 1/T$).

ясно, что критическая температура фазового перехода в ферромагнитное состояние в теории молекулярного поля равна:

$$T_c = \lambda C \tag{9.17}$$

При таких температурах $M \neq 0$ даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Температура перехода T_c, очевидно, стремится к нулю при $\lambda \to 0$, когда мы возвращаемся к случаю парамагнетика.

Рассмотрим вопрос о происхождении молекулярного поля с микроскопической точки зрения. В основе большинства моделей магнитного упорядочения лежит представление об обменной природе взаимодействия спинов, которое в простейшем случае описывается моделью Гейзенберга, гамильтониан которой имеет вид:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j - \tilde{\mu}\sum_i \mathbf{S}_i\mathbf{H} \tag{9.18}$$

где J_{ij} – так называемый обменный интеграл, который выбираем положительным (случай ферромагнитного упорядочения).

Часто рассматривается и более простой вариант так называемой модели Изинга, эквивалентный (9.18), в которой оставлены только S_z компоненты спина. Ее гамильтониан обычно записывается в виде:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} J_{ij}s_is_j - \tilde{\mu}\sum_i s_iH \tag{9.19}$$

где переменные $s_i = \pm 1$. Заметим, что модель Изинга может быть решена точно на двумерной решетке [1, 2]. Это решение Онсагера играет очень большую роль в теории фазовых переходов, но мы его рассматривать не будем.

Модель молекулярного поля сводится к приближенной замене (9.18) на эффективный гамильтониан вида:

$$H = -\sum_{i\neq j} J_{ij} < S_z > S_{iz} - \tilde{\mu}\sum_i S_{iz}H \tag{9.20}$$

где магнитное поле считается направленным по оси z, а $< S_z >$ обозначает среднее значение z-компоненты спина на любом узле решетки. Ясно, что при (9.20) эквивалентно рассмотренной выше модели свободных спинов, находящихся в эффективном (молекулярном) поле, направленном вдоль оси z, следующего вида:

$$H_{eff} = H + \frac{J_0}{\tilde{\mu}} < S_z >= H + \frac{J_0}{N\tilde{\mu}^2} M \tag{9.21}$$

где

$$J_0 = \sum_j J_{ij} \quad J_{ii} = 0 \tag{9.22}$$

Можно сказать, что молекулярное поле на данном узле создается самосогласованным образом всеми остальными спинами системы. Сравнивая (9.21) с (9.11), видим, что константа молекулярного поля λ определяется в этой модели выражением:

$$\lambda = \frac{J_0}{N\tilde{\mu}^2} \tag{9.23}$$

Тогда из (9.17) следует, что критическая температура фазового перехода в ферромагнитное состояние равна:

$$T_c = \frac{1}{3} J_0 S(S+1) \tag{9.24}$$

В случае, если взаимодействуют спины только на ближайших соседях в решетке, т.е. $J_{ij} = J$ только когда узел j является одним из z ближайших соседей узла i, а в остальных случаях $J_{ij} = 0$, имеем:

$$T_c = \frac{1}{3} zJS(S+1) \tag{9.25}$$

Вернемся к рассмотрению простейшего случая $S = 1/2$. Согласно (9.9) и (9.12) можно записать:

$$M = M_0 th \left[\frac{1}{2T} \tilde{\mu}(H + \lambda M) \right] \tag{9.26}$$

Вводя относительные переменные $\sigma = M/M_0$ и $t = T/T_c$, напишем (9.26) как:

$$\sigma = th \left(\frac{1}{2} \frac{\tilde{\mu} H}{T} + \frac{\sigma}{t} \right) \tag{9.27}$$

Пользуясь $th(x+y) = \frac{thx + thy}{1 + (thx)(thy)}$, перепишем (9.27) в виде:

$$h \equiv th \left(\frac{\tilde{\mu} H}{2T} \right) = \frac{1 - th(\sigma/t)}{1 - \sigma th(\sigma/t)} \tag{9.28}$$

Вблизи критической точки ($H = 0,\ M = 0,\ T = T_c$) аргументы всех гиперболических тангенсов в (9.28) малы, и мы можем произвести их разложение в ряд: $thx = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + ...$ Тогда:

$$h = \sigma \left(1 - \frac{1}{t} \right) + \sigma^3 \left[\frac{1}{3t^3} + \frac{1 - 1/t}{t} \right] \tag{9.29}$$

Из этого, так называемого уравнения состояния магнетика, можно получить поведение большинства его физических характеристик вблизи критической точки.

В качестве примера мы рассмотрим намагниченность и магнитную восприимчивость. Из уравнения (9.28) видно, что в нулевом поле $h = 0$ и для $T < T_c$ уравнение (9.29) принимает вид:

$$\sigma^2 = \frac{T/T_c - 1}{\frac{T_c^3}{3T^3} + \frac{T_c}{T}\left(1 - \frac{T_c}{T}\right)} + ... \approx 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \frac{T_c - T}{T_c} \tag{9.30}$$

Таким образом, намагниченность в нулевом поле вблизи T_c (при $T < T_c$) ведет себя как:

$$\sigma \sim |\tau|^\beta \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{9.31}$$

где *критический индекс* намагниченности $\beta = 1/2$.

Изотермическая восприимчивость в нулевом поле $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ удовлетворяет соотношению:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{1}{2}N\tilde{\mu}\right)\left(\frac{\tilde{\mu}}{2T}\right)\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T = \frac{C}{T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_T \tag{9.32}$$

где для постоянной Кюри использовали (9.16) для $S = 1/2$. Дифференцируя обе части (9.29) по h при $T \approx T_c$, получаем:

$$1 = \frac{\partial \sigma}{\partial h}\left[\left(1 - \frac{1}{t}\right) + 3\sigma^2\left(\frac{1}{3t^3}\right)\right] \tag{9.33}$$

или, используя (9.32),

$$\chi_T = \frac{C}{T}\left[\frac{\tau}{t} + \frac{\sigma^3}{t^3}\right]^{-1}. \tag{9.34}$$

Далее, для $T > T_c$ имеем $\sigma = 0$ при $H = 0$ и (9.34) сводится к:

$$\chi_T = \frac{C}{T}\left(\frac{T_c}{T}\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-1} = \frac{C}{T - T_c} \sim \tau^{-\gamma} \tag{9.35}$$

где критический индекс восприимчивости $\gamma = 1$. При $T < T_c$, согласно (9.30) имеем $\sigma^2 \approx -3\tau$, так что из (9.34):

$$\chi_T \approx \frac{1}{2}\frac{C}{T}\frac{1}{(-\tau)} \sim |\tau|^{-1} \tag{9.36}$$

так что критический индекс восприимчивости при $T < T_c$ также $\gamma' = 1$.

Прямыми расчетами в рамках модели молекулярного поля можно показать, что теплоемкость системы при $T = T_c$ испытывает конечный скачок $\Delta C_H = 3/2N$. Можно изучить критическое поведение и ряда других характеристик, характеризующееся своими критическими индексами.

В целом, модель молекулярного поля дает неплохое качественное описание ферромагнитного перехода. Она легко обобщается на случай антиферромагнитного перехода. Фактически, эта модель служит прообразом большого числа подобных моделей среднего поля, являющихся исходными при микроскопическом описании различных фазовых переходов в самых разных типах физических систем. Например, рассмотренная выше модель БКШ теории сверхпроводимости, является типичным примером такой модели среднего поля, в которой роль этого поля играют аномальные средние (7.16), (7.17), а гамильтониан (7.14) или (7.15) является прямым аналогом (9.20) [1]. В теории сверхпроводимости такой подход дает очень точное описание поведения системы вблизи T_c. В большинстве других случаев, в частности в реальных магнитных системах, это описание является сугубо качественным. В частности, величина критических индексов достаточно сильно отличается от предсказаний теории среднего поля. Физическая причина этих отличий состоит в возрастающей роли флуктуаций в критической области вблизи T_c.

9.2 Квазисредние*.

В микроскопической теории фазовых переходов возникает весьма важный вопрос о вырождении основного состояния системы и тесно связанный с ним вопрос о правильном определении статистических средних. Рассмотрим в качестве примера ферромагнетик Гейзенберга, описываемый гамильтонианом (9.18). В отсутствие внешнего магнитного поля (при $\mathbf{H} = 0$) этот гамильтониан очевидным образом инвариантен относительно группы трехмерных вращений. Это ясно из того, что в (9.18) входят только скалярные произведения спинов на разных узлах решетки. В тоже время, ферромагнитное основное состояние не инвариантно относительно этой группы – вектор спонтанной намагниченности имеет вполне определенное направление и остается инвариантность только относительно вращений вокруг этого направления. Очевидно, однако, что любое другое основное состояние той же системы, соответствующее другому направлению вектора намагниченности отвечает той же самой энергии. Соответственно, в задаче возникает бесконечный набор основных состояний, отличающихся только направлением вектора намагниченности. Внешнее магнитное поле (даже бесконечно слабое) снимает это вырождение и позволяет однозначно рассчитать все статистические средние. В формальном аппарате теории это отражается в необходимости введения концепции квазисредних [25] – одного из центральных понятий теории фазовых переходов.

Итак, рассмотрим для определенности модель Гейзенберга в отсутствие внешнего магнитного поля:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j} J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j \tag{9.37}$$

Для рассматриваемой системы каждая из компонент вектора суммарного спина

$$\mathbf{S} = \sum_j \mathbf{S}_j \tag{9.38}$$

является интегралом движения.

Воспользуемся коммутационными соотношениями:

$$\begin{aligned} S_xS_y - S_yS_x &= iS_z \\ S_yS_z - S_zS_y &= iS_x \\ S_zS_x - S_xS_z &= iS_y \end{aligned} \tag{9.39}$$

[1]Гамильтониан БКШ даже можно переписать через некоторые “псевдоспиновые” операторы (Андерсон), когда он почти в точности сводится к виду (9.20)

Отсюда следует, что

$$iSp(S_z e^{-\frac{H}{T}}) = Sp[(S_x S_y - S_y S_x)e^{-\frac{H}{T}}] \tag{9.40}$$

Но поскольку S_x коммутирует с H, получим:

$$Sp(S_y S_x e^{-\frac{H}{T}}) = Sp(S_y e^{-\frac{H}{T}} S_x) = Sp(S_x S_y e^{-\frac{H}{T}}), \tag{9.41}$$

и поэтому

$$Sp(S_z e^{-\frac{H}{T}}) = 0. \tag{9.42}$$

Совершенно аналогично находим:

$$Sp(S_x e^{-\frac{H}{T}}) = 0 \quad Sp(S_y e^{-\frac{H}{T}}) = 0 \tag{9.43}$$

Введем вектор намагниченности, отнесенной к единице объема:

$$\mathbf{M} = \frac{\tilde{\mu}}{V}\sum_j \mathbf{S}_j = \frac{\tilde{\mu}}{V}\mathbf{S}. \tag{9.44}$$

Тогда имеем:

$$Sp(\mathbf{M}e^{-\frac{H}{T}}) = 0 \tag{9.45}$$

и средняя намагниченность:

$$< \mathbf{M} >= \lim_{V\to\infty} \frac{Sp(\mathbf{M}e^{-\frac{H}{T}})}{Sp(e^{-\frac{H}{T}})} = 0. \tag{9.46}$$

Итак, обычное статистическое (гиббсовское) среднее значение намагниченности системы всегда равно нулю, что соответствует изотропии системы относительно группы трехмерных вращений.

Подчеркнем, что этот результат справедлив для любых температур, в том числе и для температур ниже температуры Кюри. Казалось бы возникает некоторый парадокс, поскольку при $T < T_c$ в системе существует спонтанная намагниченность. Однако, направление вектора намагниченности в отсутствие внешнего магнитного поля произвольно и в этом смысле состояние статистического равновесия в рассматриваемой системе является бесконечно вырожденным.

Включим теперь внешнее магнитное поле $\nu\mathbf{e}(\nu > 0, \mathbf{e}^2 = 1)$, заменив гамильтониан (9.37) на

$$H_{\nu e} = H + \nu V \mathbf{eM}. \tag{9.47}$$

Тогда, при температурах ниже точки Кюри

$$< \mathbf{M} >= \mathbf{e}M_\nu \tag{9.48}$$

где M_ν будет стремиться к конечному, отличному от нуля пределу, когда интенсивность ν внешнего поля стремится к нулю. С формальной точки зрения здесь возникает "нестабильность" обычных средних – при добавлении к гамильтониану члена с бесконечно малым внешним полем[2] среднее значение $< \mathbf{M} >$ претерпевает конечное, отличное от нуля приращение:

$$\mathbf{e}m \quad \text{где} \quad m = \lim_{\nu\to 0} M_\nu. \tag{9.49}$$

[2]Подразумевается, что сначала проводится предельный переход статистической механики $V \to \infty$, а затем ν устремляется к нулю.

В связи с этим удобно ввести понятие *квазисреднего.* Рассмотрим какую – либо динамическую величину A, составленную из спиновых операторов. Тогда квазисреднее от нее определяется как:

$$\prec A \succ = \lim_{\nu \to 0} < A >_{\nu e} \tag{9.50}$$

где $< A >_{\nu e}$ – обычное статистическое среднее от A при гамильтониане $H_{\nu e}$.

Таким образом, наличие вырождения непосредственно отражается на квазисредних их зависимостью от произвольного орта $\mathbf{e}$. Нетрудно понять, что обычное среднее:

$$< A > = \int \prec A \succ d\mathbf{e} \tag{9.51}$$

т.е. получается интегрированием по всем направлениям вектора $\mathbf{e}$. Понятно, что для описания вырожденного состояния статистического равновесия квазисредние более удобны и “физичны”, чем обычные средние. Фактически, они и используются в практических расчетах.

В качестве другого примера можно упомянуть модель сверхпроводимости БКШ. Как уже отмечалось выше, сверхпроводящее состояние нарушает калибровочную симметрию, связанную с законом сохранения частиц, что проявляется в появлении аномальных средних типа (7.16), (7.17). В этом случае отсутствует реальное физическое поле, нарушающее эту симметрию, подобно тому как внешнее магнитное поле нарушает полную вращательную симметрию гейзенберговского магнетика. Однако, можно ввести фиктивный бесконечно слабый “источник” куперовских пар, добавив его к гамильтониану БКШ (7.12), записав:

$$H_\nu = H - \nu \sum_{\mathbf{p}} [a_{-\mathbf{p}\downarrow} a_{\mathbf{p}\uparrow} + a^+_{\mathbf{p}\uparrow} a^+_{-\mathbf{p}\downarrow}] \tag{9.52}$$

что снимает вырождение по отношению к калибровочной симметрии, или, что тоже самое, нарушает закон сохранения числа частиц. Соответственно, все средние, вычисленные в сверхпроводящем состоянии следует понимать как квазисредние, полученные с помощью гамильтониана (9.52), с последующим предельным переходом $\nu \to 0$. Естественно, что все такие средние зависят от произвольного фазового угла ϕ. Положив выше, при обсуждении сверхпроводящего состояния, эту фазу $\phi = 0$, мы, фактически, поступили совершенно аналогично тому, как при рассмотрении ферромагнетика фиксируется произвольно направленная в обычном пространстве ось z, вдоль которой ориентировано внешнее магнитное поле. Аналогичным образом, можно рассмотреть и явление бозе-конденсации [25]. Фактически, при рассмотрении любого фазового перехода, подразумевается введение бесконечно малого боголюбовского поля или “источника”, снимающего, соответствующую симметрию задачи. Тогда, при вычислениях приходится учитывать неизбежно возникающие аномальные средние, которые также нарушают симметрию исходного гамильтониана. Фазовый переход проявляется в том, что в “конденсированной” фазе (при $T < T_c$) эти аномальные средние, вычисленные самосогласованным образом, остаются отличными от нуля даже после выключения внешнего поля (источника), т.е. при $\nu \to 0$. В “нормальной” фазе (при $T > T_c$) аномальные средние при $\nu \to 0$ стремятся к нулю, и симметрия не нарушается.

9.3 Флуктуации параметра порядка.

Перейдем к рассмотрению вопроса о флуктуациях параметра порядка. Выше уже отмечалось, что эти флуктуации оказываются существенными вблизи температуры перехода, существенно меняя картину, предсказываемую теориями среднего поля. Рассмотрение будет вестись в рамках теории Ландау, как типичной теории среднего поля.

В большинстве случаев, параметр порядка в теории Ландау представляет собой n – компонентный вектор в реальном или некотором вспомогательном пространстве, в соответствии с характером нарушения симметрии при фазовом переходе. Например, в модели ферромагнетика Гейзенберга – это обычный трехкомпонентный вектор (намагниченность), в теории сверхпроводимости Гинзбурга – Ландау – это комплексная (т.е. двухкомпонентная) волновая функция конденсата куперовских пар и т.п. Здесь мы рассмотрим простейший вариант фазового перехода, описываемого однокомпонентным параметром порядка η, что соответствует, например, упомянутой выше модели Изинга[3].

Минимальная работа, требуемая для вывода системы из равновесного состояния при заданных постоянных значениях давления и температуры, равна изменению $\Delta\Phi$ ее термодинамического потенциала. Поэтому, согласно (8.32), вероятность флуктуации при постоянных P и T:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{T}\right) \tag{9.53}$$

Обозначим равновесное значение η как $\bar{\eta}$. При малом отклонении от равновесия:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}(\eta - \bar{\eta})^2 \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{P,T} \tag{9.54}$$

Равновесное значение параметра порядка определяется разложением Ландау:

$$\Phi(T,P,\eta) = \Phi_0(P,T) + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV \tag{9.55}$$

где $t = T - T_c(P)$, h – внешнее поле, сопряженное параметру порядка (например магнитное поле в модели Изинга). Из (9.55) определяем равновесное значение параметра порядка $\bar{\eta}$ условием:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{T,h} = 0 \tag{9.56}$$

что сводится к:

$$2at\bar{\eta} + 4B\bar{\eta}^3 = hV \tag{9.57}$$

фактически эквивалентным полученному выше в теории молекулярного поля (9.29). Решение (9.57) при $h \to 0$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \bar{\eta}^2 &= 0 \quad \text{при} \quad t > 0 \\ \bar{\eta}^2 &= -\frac{at}{2B} \quad \text{при} \quad t < 0 \end{aligned} \tag{9.58}$$

так что критический индекс параметра порядка равен $1/2$, аналогично (9.31).

[3]Мы совершенно отвлекаемся от очень важных аспектов теории Ландау, связанных с ролью симметрии кристаллической решетки [1, 2], считая систему однородной и изотропной.

Восприимчивость тела равна:

$$\chi = \left(\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial h}\right)_{T;h\to 0} \tag{9.59}$$

Дифференцируя (9.57), находим при $h \to 0$:

$$\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial h} = \frac{V}{2at + 12B\bar{\eta}^2} \tag{9.60}$$

Подставляя сюда (9.58), получаем:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{V}{2at} \quad \text{при} \quad t > 0 \\ \chi &= \frac{V}{-4at} \quad \text{при} \quad t < 0 \end{aligned} \tag{9.61}$$

что аналогично (9.35), (9.36) и демонстрирует расходимость $\chi \sim |T - T_c|^{-1}$, т.е. критический индекс восприимчивости $\gamma = \gamma' = 1$, как и выше. Теория Ландау представляет собой типичную теорию среднего поля, соответственно все критические индексы получаются теми же, что и в аналогичных микроскопических моделях.

Используя (9.60) можно написать и так:

$$\chi = V\left[\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{h=0}\right]^{-1} \tag{9.62}$$

Поэтому, вероятность флуктуации определяется из (9.53), (9.54) следующим образом:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{2}(\eta - \bar{\eta})^2\frac{V}{\chi} \tag{9.63}$$

$$w \sim \exp\left[-\frac{(\eta - \bar{\eta})^2 V}{2\chi T_c}\right] \tag{9.64}$$

Отсюда, в соответствии с общим видом распределения Гаусса (8.17), находим средний квадрат флуктуации параметра порядка в виде:

$$< (\Delta\eta)^2 >= \frac{T_c\chi}{V} \sim \frac{1}{|t|} \quad \text{при} \quad T \to T_c \tag{9.65}$$

Таким образом, величина флуктуаций вблизи T_c возрастает и расходится $\sim |T - T_c|^{-1}$.

Для более глубокого понимания этого явления нужно найти пространственную корреляционную функцию флуктуаций параметра порядка. Для неоднородного тела (а при учете флуктуаций в нем возникают неоднородности) термодинамический потенциал представляется в виде $\Phi = \int dV\Phi$, где Φ – плотность потенциала (функция координат). Целесообразно перейти к описанию с помощью потенциала $\Omega(T,\mu)$, относящемуся к некоторому выделенному в среде объему V, содержащему переменное число частиц N. Для потенциала $\Omega(T,\mu,\eta)$, отнесенного к единице объема, можно написать разложение, аналогичное (9.55):

$$\Omega(T,\mu,\eta) = \Omega_0(T,\mu) + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 - \eta h \tag{9.66}$$

где $\alpha = a/V,\ b = B/V,\ t = T - T_c(\mu)$. Это разложение относится к однородной среде. В неоднородном случае оно должно содержать пространственные производные η. При этом для длинноволновых флуктуаций можно ограничиться членами с производными низшего порядка и наиболее низких степеней по ним. Члены, линейные по производным вида $f(\eta)\frac{\partial\eta}{\partial x_i}$ при интегрировании по объему преобразуются в интегралы по поверхности тела, представляющие не интересные для нас поверхностные эффекты. Ограничимся простейшим случаем (справедливым для кристаллов кубической симметрии), когда плотность термодинамического потенциала записывается в виде:

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 + g(\nabla\eta)^2 - \eta h \tag{9.67}$$

Для устойчивости однородного тела надо потребовать $g > 0$, в противном случае Ω не имеет минимума при $\eta = const$.

Рассматривая флуктуации при заданных μ и T, надо писать их вероятность в виде:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta\Omega}{T}\right) \tag{9.68}$$

поскольку минимальная работа, требуемая в этих условиях для вывода системы из равновесия есть $R_{min} = \Delta\Omega$.

Рассмотрим флуктуации в симметричной фазе (при $h = 0$), когда $\bar{\eta} = 0$, так что $\Delta\eta = \eta$. Ограничиваясь членами второго порядка по флуктуациям, запишем изменение Ω в виде[4]:

$$\Delta\Omega = \int dV\{\alpha t(\eta)^2 + g(\nabla\eta)^2\} \tag{9.70}$$

Разложим флуктуирующую величину $\eta(\mathbf{r})$ в ряд Фурье:

$$\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} \quad \eta_{-\mathbf{k}} = \eta^*_{\mathbf{k}} \tag{9.71}$$

Для градиента имеем:

$$\nabla\eta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} \tag{9.72}$$

При подстановке этих выражений в (9.70) интегрирование по объему обращает в нуль все члены, за исключением тех, которые содержат произведения $\eta_{\mathbf{k}}\eta_{-\mathbf{k}} = |\eta_{\mathbf{k}}|^2$. Тогда получим:

$$\Delta\Omega = V\sum_{\mathbf{k}}(gk^2 + \alpha t)|\eta_{\mathbf{k}}|^2 \tag{9.73}$$

и отсюда:

$$< |\eta_{\mathbf{k}}|^2 >= \frac{T}{2V(gk^2 + \alpha t)} \tag{9.74}$$

– коррелятор Орнштейна – Цернике. Отсюда видно, что при $t \to 0$ действительно возрастают именно длинноволновые флуктуации с $k \sim \sqrt{\alpha t/g}$. Сама формула (9.74)

[4]Заметим, что аналогичные результаты получаются и по другую сторону точки перехода – в несимметричной фазе. Здесь $\bar{\eta} = (-\alpha t/2b)^{1/2}$ и для изменения Ω, с точностью до $\sim (\Delta\eta)^2$ получается

$$\Delta\Omega = \int dV\{-2\alpha t(\Delta\eta)^2 + g(\nabla\eta)^2\} \tag{9.69}$$

Поэтому для всех характеристик системы получатся выражения, отличающиеся от случая симметричной фазы лишь заменой αt на $2\alpha|t|$.

применима лишь при достаточно больших длинах волн k^{-1}, больших по сравнению с межатомным расстоянием a.

Определим корреляционную функцию:

$$G(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = <\eta(\mathbf{r}_1)\eta(\mathbf{r}_2)> \tag{9.75}$$

Она вычисляется как:

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} <|\eta_{\mathbf{k}}|^2> e^{i\mathbf{kr}} = V\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{kr}} <|\eta_{\mathbf{k}}|^2> \tag{9.76}$$

Тогда из (9.74) получаем[5]:

$$G(r) = \frac{T_c}{8\pi g r}\exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \tag{9.78}$$

где

$$\xi = \sqrt{\frac{g}{\alpha t}} \sim (T - T_c)^{-1/2} \tag{9.79}$$

Величина ξ называется корреляционным радиусом флуктуаций, им определяется порядок величины расстояний на которых эти корреляции существенно убывают. Мы уже сталкивались с этой величиной в теории Гинзбурга – Ландау, где она называлась длиной когерентности. Расходимость ξ при $T \to T_c (T > T_c)$ соответствует возникновению при $T = T_c$ *дальнего порядка.* Критический индекс корреляционного радиуса $\nu = 1/2$, что также является стандартным результатом теории среднего поля.

При $r = 0$ интеграл в (9.76) определяет средний квадрат флуктуации параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$ в данной точке. Его расходимость просто связана с неприменимостью выражения (9.74) в области больших $k \sim a^{-1}$. Ее легко ликвидировать введя обрезание интеграла:

$$G(0) = \frac{T}{4\pi^2}\int_0^{k_0} dk k^2 \frac{1}{gk^2 + \alpha t} \tag{9.80}$$

где $k_0 \sim 1/a$. Здесь возникает существенная зависимость от размерности пространства в котором рассматривается фазовый переход. Для d-мерного пространства вместо (9.80) нужно написать:

$$G(0) \sim \int_0^{k_0} dk k^{d-1} \frac{1}{k^2 + \xi^{-2}} \tag{9.81}$$

[5]Здесь использованы формулы преобразования Фурье:

$$\int dV \frac{e^{-\kappa r}}{r} e^{i\mathbf{kr}} = \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2}$$
$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{k^2 + \kappa^2} = \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi r} \tag{9.77}$$

Их проще всего получить, заметив, что функция $\varphi(r) = \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi r}$ удовлетворяет дифференциальному уравнению: $\nabla^2\varphi - \kappa^2\varphi = -4\pi\delta(r)$. Умножая это уравнение с обеих сторон на $e^{-i\mathbf{kr}}$ и интегрируя по всему пространству (причем интеграл от $e^{-i\mathbf{kr}}\nabla^2\varphi$ берется дважды по частям) получаем требуемый результат.

Этот интеграл легко оценить:

$$G(0) \sim \int_{\xi^{-1}}^{k_0} dk k^{d-3} \sim \begin{cases} k_0 - \xi^{-1} & d=3 \\ \ln(k_0\xi) & d=2 \\ \xi - \frac{1}{k_0} & d=1 \end{cases} \tag{9.82}$$

Отсюда видно, что при $T \to T_c$, когда $\xi \to \infty$, средний квадрат флуктуации параметра порядка в данной точке конечен при $d = 3$ и расходится для $d = 1, 2$. Это означает невозможность существования дальнего порядка для одномерных и двумерных систем [1, 2]. Подчеркнем, что здесь существенна расходимость интеграла в (9.82) на нижнем, а не на верхнем пределе. Размерность пространства $d = 2$ в теории критических явлений называется *нижней критической размерностью*. Приведенная аргументация не вполне корректна, но качественно правильна. Более серьезное доказательство невозможности дальнего порядка в низкоразмерных системах требует аккуратного анализа ситуации при $T < T_c$ [28]. В частности, нижняя критическая размерность $d = 2$ лишь для переходов, нарушающих непрерывную группу симметрии, тогда как для однокомпонентного параметра порядка изинговского типа нижняя критическая размерность $d = 1$. Это ясно, например, из точного решения Онсагера для двумерной модели Изинга, демонстрирующего существование фазового перехода для $d = 2$ [1, 2].

Во избежание недоразумений заметим, что выражение (9.65) определяет флуктуации параметра η, усредненного по объему V, линейные размеры которого $L \gg \xi$, обозначим ее $< \eta^2 >_V$. Среднее значение $\eta(\mathbf{r})$ по объему V есть $\eta_{\mathbf{k}=0}$. Поэтому, естественно, что при $k = 0$ (9.74) совпадает с (9.65) и, соответственно:

$$\chi = \frac{V}{T_c} \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) \tag{9.83}$$

Величину $< \eta^2 >_V$ можно непосредственно получить и из корреляционной функции по очевидной формуле:

$$< \eta^2 >_V = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 < \eta(\mathbf{r}_1)\eta(\mathbf{r}_2) > = \frac{1}{V} \int dV G(r) \tag{9.84}$$

Теперь мы можем сформулировать критерий применимости развитой здесь теории флуктуаций, основанной на разложении Ландау (9.67). В качестве такого условия следует потребовать, чтобы был мал, по сравнению с равновесным $\bar{\eta}^2 \sim \alpha|t|/b$, средний квадрат флуктуации параметра порядка η, усредненный по корреляционному объему $\sim \xi^3$. Эта величина получается из (9.65) при $V \sim \xi^3$, и мы приходим к условию:

$$\frac{T_c \chi}{\xi^3} \ll \frac{\alpha|t|}{b} \tag{9.85}$$

или, взяв χ и ξ из (9.61) и (9.79):

$$\alpha|t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{g^3} \tag{9.86}$$

что представляет собой критерий Гинзбурга применимости теории фазовых переходов Ландау[6]. Это неравенство определяет размер *критической области* вблизи

[6]Разложение по степеням $t = T - T_c$ в коэффициентах разложения Ландау требует также выполнения условия $t \ll T_c$, а для его совместимости с (9.86) требуется, чтобы удовлетворялось также неравенство вида: $\frac{T_c b^2}{\alpha g^3} \ll 1$.

T_c, внутри которой развитые флуктуации существенно меняют картину фазового перехода, в частности, найденные выше критические индексы[7]. Описание системы в критической области является предметом теории критических явлений [28]. В следующем разделе мы рассмотрим только отдельные качественные аспекты этой теории.

9.4 Скейлинг.

В теории критических явлений вводится следующий стандартный набор характеристик системы и их критических индексов, определяющих сингулярности этих величин в точке фазового перехода в зависимости от параметра $\tau = \frac{T-T_c}{T_c} \to 0$.

Параметр порядка:

$$\bar{\eta} \sim |\tau|^{\beta} \quad T \to T_c - 0 \tag{9.87}$$

$$\bar{\eta} \sim h^{\frac{1}{\delta}} \quad T = T_c \tag{9.88}$$

Восприимчивость:

$$\chi \sim \begin{cases} \tau^{-\gamma} & T \to T_c + 0 \\ |\tau|^{-\gamma'} & T \to T_c - 0 \end{cases} \tag{9.89}$$

Корреляционная функция (d – размерность пространства):

$$G(r) \sim \frac{\exp\left(-r/\xi\right)}{r^{d-(2-\eta)}} \tag{9.90}$$

где корреляционная длина:

$$\xi \sim \begin{cases} \tau^{-\nu} & T \to T_c + 0 \\ |\tau|^{-\nu'} & T \to T_c - 0 \end{cases} \tag{9.91}$$

В самой критической точке:

$$G(r) \sim \frac{1}{r^{d-(2-\eta)}} \tag{9.92}$$

$$G(k) \sim \frac{1}{k^{2-\eta}} \tag{9.93}$$

Аналогичным образом вводится критический индекс теплоемкости α:

$$C(\tau, h=0) = \frac{A^{+}}{\alpha}[\tau^{-\alpha} - 1] + B^{+} \quad T \to T_c + 0 \tag{9.94}$$

$$C(\tau, h=0) = \frac{A^{-}}{\alpha'}[|\tau|^{-\alpha'} - 1] + B^{-} \quad T \to T_c - 0 \tag{9.95}$$

при этом $\alpha = 0$ соответствует логарифмической особенности.

Задача теоретического описания критической области состоит, в конечном счете, в подтверждении этих выражений и в вычислении критических индексов $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, \eta, \nu, \nu'$.

Существенный прогресс в изучении критических явлений связан с идеей *скейлинга* или масштабной инвариантности. В основе этого подхода лежит представление

[7] Выше мы уже сталкивались с критерием Гинзбурга при обсуждении условий применимости теории Гинзбурга – Ландау, где оказалось, что в сверхпроводниках ширина критической области пренебрежимо мала.

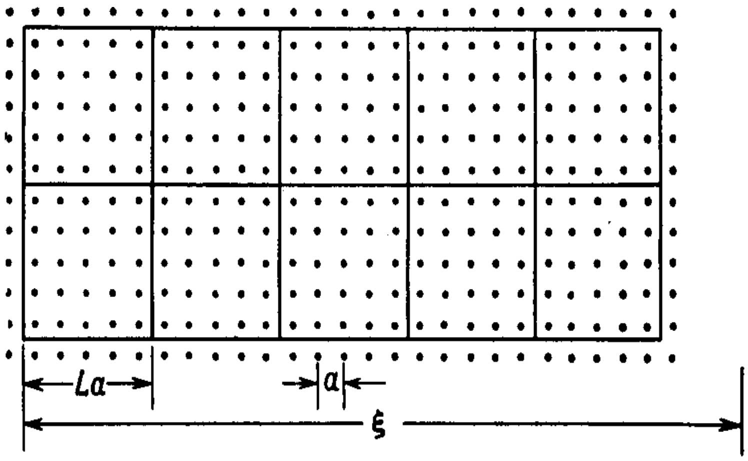

Рис. 9.3: Построение Каданова для решетки Изинга.

о том, что рост корреляционной длины вблизи T_c приводит к существенному взаимодействию флуктуаций, что и определяет особенности критического поведения. Поскольку радиус корреляций становится большим по сравнению с атомными размерами, многочастичные взаимодействия становятся столь же существенными сколь и одночастичные, двухчастичные и т.п. Вместе с тем, из условия $\xi \gg a$ казалось бы следует, что детали взаимодействия не столь существенны. Гипотеза масштабной инвариантности (подобия, скейлинга) утверждает, что сингулярная зависимость физических величин от $T - T_c$ есть следствие расходимости ξ, и что, до тех пор пока речь идет об этой сингулярной зависимости, единственный существенный параметр размерности длины – это ξ.

Проведем качественное рассмотрение на основе так называемого построения Каданова. Для простоты будем рассматривать систему из N изинговских спинов (см. (9.19)) в d-мерной решетке с параметром взаимодействия J, отличным от нуля только для ближайших соседей. Пусть система находится в магнитном поле H. Тогда гамильтониан (9.19) можно переписать в единицах T как:

$$\frac{H}{T} = -K \sum_{<ij>} s_i s_j - h \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{9.96}$$

где ввели безразмерные параметры $K = J/2T$ и $h = \tilde{\mu} H/T$.

Разобьем решетку на ячейки с линейными размерами La, где a – постоянная решетки, а L – произвольное число, гораздо большее единицы (см. Рис. 9-3). Таким образом, имеем $\mathcal{N} = N/L^d$ ячеек, каждая из которых содержит L^d спинов. В дальнейшем будем рассматривать область температур, достаточно близких к T_c, чтобы корреляционная длина ξ была гораздо больше размера ячейки, т.е. $\xi \gg La$. Все это делается для того, чтобы каждая ячейка, содержащая L^d спинов, где $1 \ll L \ll \xi/a$, содержала бы спины, ориентированные либо только "вверх", либо только "вниз". Тогда, суммарный магнитный момент каждой ячейки s_α ($\alpha = 1, 2, ..., \mathcal{N}$) ведет себя некоторым образом подобно моменту на одном узле s_i. Это предположение качественно справедливо, если ячейка целиком расположена внутри группы коррелирующих спинов. Результирующий момент ячейки равен L^d со знаком плюс или минус.

Удобно ввести $\tilde{s}_\alpha = s_\alpha/L^d$, т.е. нормировать спин ячейки на единицу. Поэтому, если записать гамильтониан как функцию моментов ячеек s_α (а не моментов узлов s_i), то можно ожидать, что его форма будет подобна (9.96) для модели узлов, но параметры K и h будут, конечно, другими, т.е. заменятся на K_L и h_L:

$$\frac{H}{T} = -K_L \sum_{<\alpha,\alpha'>} \tilde{s}_\alpha \tilde{s}_{\alpha'} - h_L \sum_\alpha \tilde{s}_\alpha \tag{9.97}$$

где суммирование идет по ячейкам α.

Когда магнитное поле $h \to 0$, эффективное поле h_L в ячеечной формулировке также стремится к нулю. Аналогично при $T \to T_c$ имеем $K \to K_c$ в изначальной формулировке, где $K_c = \frac{J}{2T_c}$, так что и $K_L \to K_c$. Поэтому можно записать скейлинговые условия пропорциональности:

$$\tau_L = \tau L^y \quad \text{т.е.} \quad K_L = K_c - \tau L^y \tag{9.98}$$

$$h_L = hL^x \tag{9.99}$$

где $\tau = K_c - K$, $\tau_L = K_c - K_L$. Критические значения параметров взаимодействия одни и те же в обоих формулировках, поскольку мы постулировали их эквивалентность[8]. Критические индексы x и y остаются неопределенными, но через них удается выразить все остальные критические индексы системы.

Рассмотрим изменение свободной энергии системы при малом изменении h. Предположим, что поле на разных узлах решетки разное, но меняется в пространстве достаточно медленно, так что оно эффективно постоянно в пределах данной ячейки Каданова. Тогда изменение свободной энергии системы:

$$\delta\left(\frac{F}{T}\right) = -\sum_i < s_i > \delta h_i = \sum_\alpha < s_\alpha > \delta h_{L\alpha} \tag{9.100}$$

где $< s_i >$ – средний спин на узле, а $< s_\alpha >$ – средний спин ячейки. Оба выражения должны быть эквивалентны. Поскольку изменение поля в пространстве считается медленным, в пределах данной ячейки можно записать:

$$L^d < s_i > \delta h_i =< s_\alpha > \delta h_{L\alpha} \tag{9.101}$$

Используя здесь (9.99), получаем:

$$< s_i >= L^{x-d} < s_\alpha > \tag{9.102}$$

Пусть теперь поле однородно и не зависит от номера узла i. Тогда намагниченность на узле (эквивалент параметра порядка $\bar{\eta}$) есть функция только τ и h:

$$< s_i >= F(\tau, h) \tag{9.103}$$

Поскольку, по нашему основному предположению, в терминах s_α описывается та же самая система, только с новыми значениями τ_L и h_L, величина $< s_\alpha >$ представляется *той же самой* функцией, но от *новых* переменных:

$$< s_\alpha >= F(\tau_L, h_L) \tag{9.104}$$

[8]Параметр τ, определенный здесь, имеет тот же смысл, что и выше в случае $J = const$. Но в принципе, последнее определение имеет более общий характер, так как фазовый переход может происходить и при изменении J при заданной температуре.

Тогда из (9.100), (9.102), (9.103), (9.104) получаем, что параметр порядка может быть записан как:

$$\bar{\eta} =< s >= F(\tau, h) = L^{x-d} F(L^y \tau, L^x h) \tag{9.105}$$

Однако длина L является лишь математической (мысленной) конструкцией и должна сокращаться! Это возможно лишь в том случае, когда функция $F(\tau, h)$ имеет вид:

$$\bar{\eta} = \left(\frac{h}{|h|}\right) |\tau|^{\frac{d-x}{y}} f\left(\frac{\tau}{|h|^{\frac{y}{x}}}\right) \tag{9.106}$$

Здесь фактор $h/|h|$ добавлен просто, чтобы обеспечить смену знака намагниченности при смене знака внешнего поля.

Явный вид функции $f(z)$, стоящей в (9.106), нам не известен. Однако, нам удалось перейти от неизвестной функции двух переменных τ и h к функции одной переменной $z = \tau/|h|^{\frac{y}{x}}$. Этого оказывается достаточным, чтобы выразить все критические индексы системы через индексы x и y, или, иначе говоря, выразить все индексы через любые два из них, подлежащие определению на эксперименте.

Например, вспоминая (9.87), т.е. $\bar{\eta} \sim |\tau|^{\beta}$, что справедливо при малых отрицательных τ и $h \to 0$, замечаем, что $f(-\infty) = const$ и

$$\beta = \frac{d-x}{y} \tag{9.107}$$

Дифференцируя (9.106) по h при $h \to 0$, получим восприимчивость: $\chi \sim |\tau|^{\frac{d-x}{y}} \frac{\partial}{\partial h} f(\tau/|h|^{\frac{y}{x}}) \sim |\tau|^{\frac{d-x}{y}+1} |h|^{-\frac{y}{x}-1} f'(z)$. Но зависимость от h в χ должна сократиться при $h \to 0$. Тогда ясно, что $f'(z) \sim z^{-\frac{x}{y}-1}$ и $\chi \sim |\tau|^{-\gamma} \sim |\tau|^{\frac{d-2x}{y}}$. Соответственно, имеем:

$$\gamma = \gamma' = \frac{2x-d}{y} \tag{9.108}$$

Аналогично, для $\tau = 0$ согласно (9.88) должно быть $\bar{\eta} \sim h^{\frac{1}{\delta}}$. Соответственно из (9.106), при $\tau = 0$, должна выпадать зависимость от τ, что возможно лишь при $f(z \to 0) \sim z^{\frac{x-d}{y}}$. Тогда из (9.106) сразу получаем $\bar{\eta} \sim |h|^{\frac{d-x}{x}}$, так что

$$\delta = \frac{x}{d-x} \tag{9.109}$$

Из этих соотношений немедленно получаем:

$$d/y = \gamma + 2\beta = \beta(\delta + 1) \tag{9.110}$$

– скейлинговое соотношение между экспериментально измеряемыми индексами β, γ, δ.

Интегрируя соотношение $\bar{\eta} \sim \frac{\partial F}{\partial h} \sim |\tau|^{\frac{d-x}{y}} f(\tau/|h|^{y/x})$ нетрудно получить $F \sim |\tau|^{\frac{d-x}{y}} \int dh f(\tau/|h|^{y/x}) \sim |\tau|^{\frac{d}{y}} \int dz \tilde{f}(z)$. Тогда для теплоемкости имеем:

$$C \sim -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \sim |\tau|^{\frac{d}{y}-2} \tag{9.111}$$

Сравнивая с (9.95), получаем:

$$\alpha = \alpha' = 2 - \frac{d}{y} \quad \text{или} \quad \frac{d}{y} = 2 - \alpha \tag{9.112}$$

так что сравнивая с (9.110) имеем еще:

$$\gamma + 2\beta = \beta(\delta + 1) = 2 - \alpha \tag{9.113}$$

Перейдем к рассмотрению корреляционной функции, которая, в общем случае, определяется для рассматриваемой системы как:

$$G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = G(R, \tau, h) =< [s_i- < s >][s_j- < s >] > \tag{9.114}$$

где R – расстояние между двумя выбранными узлами решетки: $R = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/a$. Аналогичным образом можно выписать корреляционную функцию в терминах ячеечных переменных s_α, определенных в (9.102). Соответствующее выражение должно обладать структурой идентичной с $G(R, \tau, h)$, но с изменением масштабов длины, τ и h:

$$\begin{aligned} R &\to R/L \\ \tau &\to \tau_L = \tau L^y \\ h &\to h_L = hL^x \end{aligned} \tag{9.115}$$

Отсюда следует:

$$G(R, \tau, h) = L^{2(x-d)} < [s_\alpha- < s_\alpha >][s'_\alpha- < s_\alpha >] >= L^{2(x-d)} G(R/L, \tau L^y, hL^x) \tag{9.116}$$

так что $G(R, \tau, h)$ не зависит от произвольно выбранной L только в том случае, когда она имеет вид:

$$G(R, \tau, h) = |\tau|^{2(d-x)/y} \tilde{G}(R|\tau|^{\frac{1}{y}}, \tau/|h|^{y/x}) \tag{9.117}$$

при $R \gg 1$, $|\tau| \ll 1$ и $h \ll 1$.

Соотношение (9.117) определяет критические индексы ν, ν', η. Сразу видим (ср. (9.90), (9.91)), что при $h = 0$ корреляционная длина $\xi \sim |\tau|^{-1/y}$. Соответственно, ее критический индекс:

$$\frac{1}{y} = \nu = \nu' = \frac{2 - \alpha}{d} \tag{9.118}$$

Наконец, последний критический индекс η, определяется из (см. (9.93)):

$$G(R, \tau = 0, h = 0) \sim \frac{1}{R^{d-2+\eta}} \tag{9.119}$$

Тогда, требуя сокращения τ–зависимости в (9.117) при $\tau \to 0$, получим $G(R) \sim R^{2(x-d)} \sim R^{2-d-\eta}$, так что:

$$-(d - 2 + \eta) = 2(x - d). \tag{9.120}$$

Из (9.109) имеем $x = \frac{d\delta}{\delta+1}$, тогда из (9.120) получаем с помощью (9.113):

$$d - 2 + \eta = \frac{2d}{\delta + 1} = \frac{2d\beta}{2 - \alpha} = \frac{2\beta}{\nu} \tag{9.121}$$

или

$$\beta = \frac{1}{2}(d - 2 + \eta)\nu \tag{9.122}$$

Из (9.110) и (9.118) имеем $\gamma = \frac{d}{y} - 2\beta = d\nu - 2\beta$, что с учетом (9.122) дает еще одно скейлинговое соотношение:

$$(2-\eta)\nu = \gamma. \tag{9.123}$$

Не представляет большого труда вывести и такие соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{2-\eta} &= 2-\alpha, \\ \delta &= \frac{d+2-\eta}{d-2+\eta}. \end{aligned} \tag{9.124}$$

В заключение нашего анализа приведем сводку скейлинговых соотношений между критическими индексами наиболее часто используемых в литературе:

$$\nu = \nu' = \frac{\gamma}{2-\eta} \tag{9.125}$$

$$\alpha = \alpha' = 2 - \nu d \tag{9.126}$$

$$\beta = \frac{1}{2}\nu(d-2+\eta) \tag{9.127}$$

Оказывается, что все экспериментальные данные в критической области самых различных физических систем удовлетворяют соотношениям между критическими индексами, полученным выше.

Теоретическая проблема *расчета* конкретных значений критических индексов в течение долгого времени была одной из самых трудных проблем статистической физики. Физической причиной этих трудностей является сильное взаимодействие флуктуаций в критической области, и отсутствие естественного малого параметра, по которому можно было бы пытаться строить какой-либо вариант теории возмущений. Тем не менее задача была успешно решена Вильсоном с использованием заимствованного из квантовой теории поля метода *ренормализационной группы*, представляющего собой, фактически, более строгую, с математической точки зрения, реализацию идеи масштабных преобразований по Каданову. К сожалению, мы лишены возможности излагать этот современный вариант теории критических явлений [28] в рамках данного курса. Ограничимся лишь на некоторыми качественными замечаниями.

Прежде всего заметим, что полученные выше в рамках теории Ландау или метода молекулярного поля значения критических индексов:

$$\begin{aligned} &\nu = \frac{1}{2} \quad \gamma = 1 \quad \eta = 0 \\ &\alpha = 0 \quad \beta = \frac{1}{2} \quad \delta = 3 \end{aligned} \tag{9.128}$$

не удовлетворяют скейлинговым соотношениям (9.127) и эксперименту в реальных трехмерных системах. В тоже время, нетрудно убедиться, что индексы теории Ландау (9.128) *удовлетворяют* скейлинговым соотношениям, если в них формально положить $d = 4$. В этом смысле можно сказать, что теория Ландау дает правильное описание критических явлений для размерности пространства $d = 4$ и, как показывается в современной теории [28], для всех $d > 4$. Размерность пространства $d = 4$ называется *верхней критической размерностью* теории. Замечательным результатом современной теории является утверждение об *универсальности* критического

Таблица 9.1: Критические индексы для модели с $n = 1$ (Изинг).

Индекс	Вильсон	Численный счет	Ландау
ν	0.626	0.642	0.5
η	0.037	0.055	0
γ	1.244	1.250	1
α	0.077	0.125	0
β	0.340	0.312	0.5
δ	4.460	5.15	3

поведения – величина критических индексов в самых различных физических системах определяется только размерностью пространства (системы), в котором изучается фазовый переход, и числом компонент n параметра порядка (т.е., фактически, типом симметрии, нарушаемой при фазовом переходе).

Вильсон предложил оригинальный метод расчета критических индексов, основанный на теории возмущения по искусственно определенному малому параметру $\varepsilon = 4 - d$ – отклонению от верхней критической размерности пространства $d = 4$, при которой индексы совпадают с предсказываемыми теорией среднего поля (ε – разложение). Ниже мы приводим значения критических индексов с точностью до членов $\sim \varepsilon^2$ для теории с n – компонентным параметром порядка [28]:

$$\gamma = 1 + \frac{n+2}{n+8}\frac{\varepsilon}{2} + \frac{n+2}{n+8}\frac{n^2+22n+52}{(n+8)^2}\frac{\varepsilon^2}{4} + ... \tag{9.129}$$

$$2\nu = 1 + \frac{n+2}{n+8}\frac{\varepsilon}{2} + \frac{n+2}{n+8}\frac{n^2+23n+60}{(n+8)^2}\frac{\varepsilon^2}{4} + ... \tag{9.130}$$

$$\eta = \frac{n+2}{2(n+8)^2}\varepsilon^2 + \frac{n+2}{2(n+8)^2}\left[\frac{6(3n+14)}{(n+8)^2} - \frac{1}{4}\right]\varepsilon^3 + ... \tag{9.131}$$

$$\delta = 3 + \varepsilon + \left[\frac{1}{2} - \frac{n+2}{(n+8)^2}\right]\varepsilon^2 + ... \tag{9.132}$$

$$\beta = \frac{1}{2} - \frac{3}{n+8}\frac{\varepsilon}{2} + \frac{(n+2)(2n+1)}{2(n+8)}\varepsilon^2 + ... \tag{9.133}$$

$$\alpha = \frac{4-n}{n+8}\frac{\varepsilon}{2} + ... \tag{9.134}$$

В Таблице 9.1 приведены значения индексов, полученные по этим формулам для $d = 3$ ($\varepsilon = 1$) и $n = 1$ (изинговский случай), в сравнении с результатами численных расчетов (высокотемпературные разложения) для трехмерной модели Изинга. Приведены также и значения индексов теории среднего поля (Ландау). Видно, что ε – разложение обеспечивает неплохое согласие с результатами численного анализа [9].

Современные методы расчета, существенно улучшающие результаты простейшего ε – разложения за счет учета вкладов высших порядков, дают значения индексов, практически совпадающие с результатами численных расчетов и эксперимента.

[9] Другой достаточно эффективный метод расчета критических индексов может быть основан на их разложении в ряд по обратным степеням числа компонент параметра порядка $1/n$ [28], поскольку при $n \to \infty$, как можно показать, критические индексы также определяются приближением самосогласованного поля (теорией Ландау).

Глава 10

ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА

10.1 Линейная реакция системы на механическое возмущение.

Основная часть курса посвящена задачам равновесной статистической механики. Существует, однако, широкий класс задач, связанных с неравновесными процессами, которые, фактически, могут быть корректно сформулированы и решены в рамках общего формализма равновесной теории. Речь идет о распространенной ситуации, когда система, исходно находящаяся в состоянии равновесия, выводится из него достаточно слабым внешним воздействием. Именно с таким классом задач имеет дело теория линейного отклика, причем для их решения существует хорошо разработанный общий подход[1].

Можно выделить два широких класса внешних возмущений, которые могут действовать на произвольную систему. Механическими возмущениями в статистической термодинамике неравновесных процессов называются возмущения, представляющие действие внешних полей, которые можно полностью описать добавлением к гамильтониану соответствующей энергии взаимодействия системы с полем. Возмущения, которые не допускают такого представления называют термическими. Примером их может быть действие температурных или концентрационных градиентов и т.п. Ниже, из соображений простоты, мы будем рассматривать только механические возмущения. Следует, впрочем, иметь ввиду, что аппарат, аналогичный излагаемому ниже, существует и для термических возмущений.

Рассмотрим реакцию квантового статистического ансамбля систем с гамильтонианом H, не зависящим от времени, на внешнее возмущение H_t^1, зависящее от времени. Полный гамильтониан системы равен:

$$\mathcal{H} = H + H_t^1 \tag{10.1}$$

Предположим, что при $t = -\infty$ внешнее возмущение отсутствовало, то есть:

$$H_t^1|_{t=-\infty} = 0 \tag{10.2}$$

[1] Дальнейшее изложение в этой главе следует, в основном, книге [4].

В большинстве практических случаев возмущение H_t^1 можно представить в виде:

$$H_t^1 = -\sum_j B_j F_j(t) \tag{10.3}$$

где $F_j(t)$ – функции от времени, являющиеся c-числами (внешние поля), а B_j – операторы, не зависящие явно от времени, сопряженные полям $F_j(t)$.

Для определенности рассмотрим адиабатически включающееся периодическое возмущение вида:

$$H_t^1 = -\sum_\omega e^{\varepsilon t - i\omega t} B_\omega \quad (\varepsilon \to +0) \tag{10.4}$$

где, в силу эрмитовости, $B_\omega^+ = B_{-\omega}$.

Как известно, статистический оператор ρ удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H + H_t^1, \rho] \tag{10.5}$$

а начальное условие для него, очевидно, нужно взять в виде:

$$\rho|_{t=-\infty} = \rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{T}} \tag{10.6}$$

который означает, что при $t = -\infty$ система находилась в состоянии статистического равновесия и описывалась каноническим ансамблем Гиббса. В качестве начального можно, разумеется, взять и большой канонический ансамбль.

Совершим каноническое преобразование следующего вида:

$$\rho_1 = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \tag{10.7}$$

Тогда уравнение Лиувилля приводится к виду (представление взаимодействия):

$$i\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = [H_t^1(t), \rho_1] \tag{10.8}$$

с начальным условием:

$$\rho_1|_{t=-\infty} = \rho_0 \tag{10.9}$$

и где ввели

$$H_t^1(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} H_t^1 e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \tag{10.10}$$

– оператор возмущения в гейзенберговском представлении с гамильтонианом H, что по отношению к полному гамильтониану (10.1) дает представление взаимодействия.

Уравнение (10.8) с начальным условием (10.9) можно записать в виде одного интегрального уравнения:

$$\rho_1(t) = \rho_0 + \int_{-\infty}^{t} dt' \frac{1}{i\hbar} [H_{t'}^1(t'), \rho_1(t')] \tag{10.11}$$

или, переходя к исходной матрице плотности $\rho(t)$ с помощью (10.7):

$$\rho(t) = \rho_0 + \int_{-\infty}^{t} dt' e^{-\frac{iH(t-t')}{\hbar}} \frac{1}{i\hbar} [H_{t'}^1, \rho] e^{\frac{iH(t-t')}{\hbar}} \tag{10.12}$$

где использовали (10.10).

Если возмущение H_t^1 мало, то решение уравнения (10.12) можно получить итерациями, принимая ρ_0 в качестве нулевого приближения. В первом приближении будем иметь:

$$\rho = \rho_0 + \int_{-\infty}^{t} dt' \frac{1}{i\hbar}[H_{t'}^1(t'-t), \rho_0]. \tag{10.13}$$

Второе слагаемое в правой части, фактически, представляет собой *неравновесную* добавку к матрице плотности, вычисленную в линейном приближении по внешнему воздействию. Пока мы еще не использовали явный вид ρ_0. Теперь пора это сделать, учитывая явный вид канонического распределения (10.6).

Воспользуемся так называемым тождеством Кубо, справедливым для любого оператора A:

$$[A, e^{-\beta H}] = -e^{-\beta H} \int_0^{\beta} d\lambda e^{\lambda H}[A, H]e^{-\lambda H} \tag{10.14}$$

доказательство которого будет дано чуть ниже. Тогда (10.13) можно переписать в виде:

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 - \int_0^{\beta} d\lambda \int_{-\infty}^{t} dt' e^{\lambda H} \dot{H}_{t'}^1(t'-t) e^{-\lambda H} \right\} \tag{10.15}$$

где

$$\dot{H}_{t'}^1(t'-t) = \frac{1}{i\hbar}[H_{t'}^1(t'-t), H] \tag{10.16}$$

В том случае, если ρ_0 – большое каноническое распределение формула (10.15) остается справедливой, но в ней надо заменить $H \to H - \mu N$.

Выведем теперь тождество Кубо. Положим

$$[A, e^{-\beta H}] = e^{-\beta H} S(\beta) \tag{10.17}$$

где $S(\beta)$ – оператор, который надо найти. Дифференцируя (10.17) по β, получаем дифференциальное уравнение для $S(\beta)$:

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = -e^{\beta H}[A, H]e^{-\beta H} \tag{10.18}$$

с начальным условием $S|_{\beta=0} = 0$. Интегрируя его с учетом начального условия, получаем (10.14).

Формулы (10.13) и (10.15) позволяют вычислить в линейном приближении по H_t^1 среднее значение любой наблюдаемой физической величины, представляемой соответствующим оператором A:

$$< A >= Sp\rho A$$

$$< A >=< A >_0 + \int_{-\infty}^{t} dt' \frac{1}{i\hbar} < [A(t), H_{t'}^1(t')] >_0 \tag{10.19}$$

где воспользовались (10.13) и учли инвариантность операции Sp относительно циклической перестановки операторов [2], причем

$$A(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} A e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \tag{10.20}$$

[2]Имеем $Sp[H_{t'}^1(t'-t), \rho_0]A = Sp\rho_0[A, H_{t'}^1(t'-t)]$ и т.д. Выражение для $A(t)$ возникает здесь с учетом (10.10) и последующих перестановок операторов под знаком Sp.

– оператор A в гейзенберговском представлении, а $< ... >_0 = Sp\rho_0 ...$ – усреднение с *равновесной* матрицей плотности. Последнее обстоятельство означает, по сути дела, что неравновесная задача линейного отклика системы сводится к задаче равновесной теории, поскольку все средние, которые нужно теперь вычислять, являются равновесными. Этот замечательный результат позволяет применить мощный аппарат равновесной статистической механики для решения таких, слабо неравновесных, задач.

Выражение (10.20) описывает реакцию (отклик) среднего значения оператора A на включение взаимодействия $H^1_{t'}$. Заметим, что здесь мы имеем дело с запаздывающей реакцией – отклик возникает в моменты времени, следующие за включением взаимодействия, что является выражением принципа причинности. Распространяя формально интегрирование по времени в (10.20) до $+\infty$, что можно сделать введением разрывной функции $\theta(t-t')$, удобно переписать (10.20) в виде:

$$< A > = < A >_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' << A(t) H^1_{t'}(t') >> \tag{10.21}$$

где ввели *запаздывающую двухвременную* (коммутаторную) функцию Грина (Боголюбов, Тябликов), определяемую для двух произвольных операторов A и B как [29]:

$$<< A(t), B(t') >> = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} < [A(t), B(t')] >_0 \tag{10.22}$$

где

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad t \geq t' \\ 0 & \text{при} \quad t < t' \end{cases} \tag{10.23}$$

В результате задача сводится к вычислению соответствующих двухвременных функций Грина, для чего существует хорошо разработанный математический аппарат [29].

Влияние внешнего возмущения можно выразить и в другой форме, через так называемые временные корреляционные функции. Для этого воспользуемся тождеством Кубо (10.14). Тогда:

$$\begin{aligned} < A > &= < A >_0 - \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^t dt' < e^{\lambda H} \dot{H}^1_{t'}(t') e^{-\lambda H} A(t) >_0 = \\ &= < A_0 > + \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^t dt' < e^{\lambda H} H^1_{t'}(t') e^{-\lambda H} \dot{A}(t) >_0 \end{aligned} \tag{10.24}$$

где использовали так называемое условие стационарности:

$$< A \dot{H}^1_{t'}(t'-t) >_0 = - < \dot{A}(t-t') H^1_{t'} >_0 . \tag{10.25}$$

Это равенство следует из того, что равновесное среднее значение произведения динамических переменных зависит лишь от разности времен:

$$< A H^1_{t'}(t'-t) >_0 = < A(t-t') H^1_{t'} >_0 \tag{10.26}$$

что получается циклическими перестановками операторов типа $e^{\frac{iHt}{\hbar}}$ под знаком усреднения. Дифференцируя (10.26) по t получим (10.25).

Выражение (10.24) можно также переписать в следующем виде:

$$< A > = < A >_0 - \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^t dt' < \dot{H}^1_{t'}(t' - i\hbar\lambda)A(t) >_0 =$$
$$= < A >_0 + \int_0^\beta d\lambda \int_{-\infty}^t dt' < H^1_{t'}(t' - i\hbar\lambda)\dot{A}(t) > . \qquad (10.27)$$

Формулы (10.21) и (10.27) дают общие выражения для линейной реакции системы на механическое возмущение. Для внешнего воздействия вида (10.3) их можно записать в виде:

$$< A > = < A >_0 - \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} dt' << A(t)B_j(t') >> F_j(t') \qquad (10.28)$$

$$< A > = < A >_0 + \sum_j \int_{-\infty}^t dt' \int_0^\beta d\lambda < e^{\lambda H} B_j(t') e^{-\lambda H} A(t) >_0 F_j(t') \qquad (10.29)$$

Это так называемые формулы Кубо для линейной реакции квантовомеханической системы, сводящие неравновесную задачу к вычислению равновесных корреляторов. Последняя задача, является, конечно, вполне нетривиальной и требует разработки специального формализма, примером которого может быть аппарат двухвременных коммутаторных функций Грина.

Физический смысл запаздывающей двухвременной функции Грина легко понять, рассмотрев реакцию системы на мгновенное δ-образное возмущение вида:

$$H^1_t = B\delta(t - t_1) \qquad (10.30)$$

подстановка которого в (10.21) дает:

$$< A > = < A >_0 + << A(t)B(t_1) >> \qquad (10.31)$$

Существует несколько хорошо разработанных подходов к расчету таких функций Грина. Мы кратко опишем лишь подход, основанный на методе уравнений движения (цепочек) [29]. Уравнение движения для функции Грина (10.22)

$$G_{AB}(t, t') \equiv << A(t), B(t') >> = \theta(t - t')\frac{1}{i\hbar} < [A(t), B(t')] >_0 \qquad (10.32)$$

легко получить из общего уравнения движения произвольного квантового оператора в представлении Гейзенберга:

$$i\hbar\frac{dA}{dt} = [A, H] = AH - HA \qquad (10.33)$$

Правую часть этого уравнения можно рассчитать в каждом конкретном случае с помощью явного выражения для гамильтониана и перестановочных соотношений для операторов. Дифференцируя (10.22) по t, получим уравнение:

$$i\hbar\frac{dG_{AB}}{dt} = \frac{d\theta(t - t')}{dt} < [A(t), B(t')] >_0 + << i\hbar\frac{dA(t)}{dt}, B(t') >> \qquad (10.34)$$

Учитывая очевидную связь разрывной функции $\theta(t)$ с δ-функцией от t:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{t'} dt\delta(t') \qquad (10.35)$$

и уравнения движения для оператора A (10.33), запишем уравнение движения для функции Грина в виде:

$$i\hbar\frac{dG_{AB}}{dt} = \delta(t-t') < [A(t), B(t')] >_0 + << \{A(t)H(t) - H(t)A(t)\}, B(t') >> . \tag{10.36}$$

В правую часть (10.36) входят двухвременные функции Грина, вообще говоря, более высокого порядка, чем исходная, что связано с наличием нетривиального взаимодействия практически в любой многочастичной системе. Для этих функций Грина можно опять составить уравнения движения типа (10.36) и получить *цепочку* зацепляющихся уравнений для функций Грина. Цепочка эта, вообще говоря, бесконечна и мы имеем тут дело с бесконечной системой интегро – дифференциальных уравнений, которую, конечно, нельзя решить в общем виде. Однако, в практических случаях, эту цепочку, как правило, удается “расцепить”, выразив, тем или иным способом, высшие функции Грина через низшие. Тогда возникает конечная система уравнений (или даже одно уравнение), которую уже можно решить. Общий рецепт расцепления отсутствует, это вопрос искусства теоретика, решающего ту или иную конкретную задачу. Примеры успешного решения ряда моделей таким методом можно найти в [29].

10.2 Электропроводность и магнитная восприимчивость.

Рассмотрим реакцию системы на внешнее электрическое поле. Возмущение (10.3) имеет при этом вид:

$$H_t^1 = -\sum_j e_j(\mathbf{E}\mathbf{x}_j)\cos\omega t e^{\varepsilon t} = -(\mathbf{E}\mathbf{P})\cos\omega t e^{\varepsilon t} \tag{10.37}$$

где e_j – заряд j-й частицы, $\mathbf{x}_j$ – радиус – вектор ее положения, $\mathbf{E}$ – среднее электрическое поле в среде, играющее роль внешней (c-числовой) “силы”,

$$\mathbf{P} = \sum_j e_j\mathbf{x}_j \tag{10.38}$$

– вектор поляризации, рассматриваемый как квантовомеханический оператор. Под влиянием этого возмущения, в соответствии с (10.21), в системе возникает электрический ток:

$$< J_\alpha >= \int_{-\infty}^{\infty} dt' << J_\alpha(t), H_{t'}^1(t') >> \tag{10.39}$$

Здесь нет постоянного слагаемого, так как в статистическом равновесии ток равен нулю, $< J_\alpha >= 0$. В (10.39) имеем:

$$H_t^1(t) = -(\mathbf{E}\mathbf{P}(t))\cos\omega t e^{\varepsilon t} \quad J_\alpha(t) = \sum_j e_j\dot{x}_{j\alpha}(t) = \dot{P}_\alpha(t) \tag{10.40}$$

где J_α – оператор электрического тока, $\dot{x}_{j\alpha}$ – компонента скорости j-й частицы.

С учетом (10.40) выражение (10.39) запишется в виде:

$$< J_\alpha >= -\sum_\beta \int_{-\infty}^{\infty} dt' << J_\alpha(t)P_\beta(t') >> E_\beta \cos\omega t' e^{\varepsilon t'} \tag{10.41}$$

Соответственно:

$$< J_\alpha >= \sum_\beta Re\{\sigma_{\alpha\beta}(\omega)e^{-i\omega t+\varepsilon t}\}E_\beta \qquad (10.42)$$

где

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\int_{-\infty}^{\infty} dte^{-i\omega t+\varepsilon t} << J_\alpha P_\beta(t) >> \qquad (10.43)$$

– тензор электропроводности в периодическом поле. Предел $\varepsilon \to 0$ здесь выполняется после термодинамического предела $V \to \infty, N \to \infty$ $(V/N \to const)$.

Итак, адиабатическое включение электрического поля приводит к возникновению электрического тока в системе с конечной электропроводностью, т.е. необратимого процесса. Статическая проводимость получается из (10.43) предельным переходом $\omega \to 0$:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \lim_{\varepsilon\to 0}\int_{-\infty}^{\infty} dte^{\varepsilon t} << J_\alpha P_\beta(t) >> \qquad (10.44)$$

Перепишем (10.43) в виде (переставляя операторы под Sp):

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0} dte^{-i\omega t+\varepsilon t} Sp\{[P_\beta(t),\rho_0]J_\alpha\} \qquad (10.45)$$

и воспользуемся тождеством Кубо:

$$[P_\beta(t),\rho_0] = -i\hbar\rho_0\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H}\dot{P}_\beta(t)e^{-\lambda H} \qquad (10.46)$$

Тогда получим:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \int_0^\beta d\lambda\int_0^\infty dte^{i\omega t-\varepsilon t} < e^{\lambda H}J_\beta e^{-\lambda H}J_\alpha(t) >_0 =$$

$$= \int_0^\beta d\lambda\int_0^\infty dte^{i\omega t-\varepsilon t} < J_\beta J_\alpha(t+i\hbar\lambda) >_0 \qquad (10.47)$$

– формулу Кубо для проводимости.

В статическом пределе имеем:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \lim_{\varepsilon\to 0}\int_0^\beta\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t} < J_\beta J_\alpha(t+i\hbar\lambda) >_0 \qquad (10.48)$$

Таким образом, задача вычисления проводимости сводится к расчету временных корреляционных функций токов в условиях статистического равновесия. В конкретных случаях, это, конечно, достаточно сложная задача, которая может решаться различными методами, для обсуждения которых здесь нет места.

Рассмотрим теперь отклик на включение однородного в пространстве переменного (периодического) внешнего магнитного поля $\mathbf{H}(t)$ с частотой ω:

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}\cos\omega te^{\varepsilon t} = Ree^{-i\omega t+\varepsilon t}\mathbf{H} \qquad (10.49)$$

Этому возмущению соответствует оператор (10.3) вида:

$$H_t^1 = -\mathbf{MH}(t) = -\mathbf{MH}\cos\omega te^{\varepsilon t} \qquad (10.50)$$

где $\mathbf{M}$ – оператор полного магнитного момента системы. Под влиянием этого возмущения магнитный момент системы меняется, согласно (10.21), как:

$$< M_\alpha >=< M_\alpha >_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' << M_\alpha(t) H^1_{t'}(t') >> \qquad (10.51)$$

где $< M_\alpha >_0$ – средняя проекция магнитного момента на ось α в состоянии статистического равновесия. Если в равновесном состоянии присутствует магнитное поле, то $< M_\alpha >_0 \neq 0$. Формулу (10.51) запишем в виде:

$$< M_\alpha >=< M_\alpha >_0 + \sum_\beta Re\{\chi_{\alpha\beta}(\omega) e^{-i\omega t+\varepsilon t}\} H_\beta \qquad (10.52)$$

где

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = -\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t+\varepsilon t} << M_\alpha M_\beta(t) >> \qquad (10.53)$$

– тензор магнитной восприимчивости в периодическом магнитном поле. С помощью тождества Кубо выражение (10.53) можно переписать также в виде:

$$\chi_{\alpha\beta} = \int_0^\beta d\lambda \int_0^\infty dt e^{i\omega t-\varepsilon t} < \dot{M}_\beta M_\alpha(t + i\hbar\lambda) > \qquad (10.54)$$

Эти формулы широко применяются, например, в теории магнитного резонанса.

В качестве элементарного примера использования формул Кубо рассмотрим электропроводность, исходя из простейших предположений о поведении временных корреляционных функций. Используя (10.22), (10.44) имеем:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} < [J_\alpha, P_\beta(t)] >_0 \qquad (10.55)$$

Предположим, что

$$< [J_\alpha, P_\beta(t)] >_0 \approx < [J_\alpha, P_\beta] >_0 e^{-\frac{|t|}{\tau}} \qquad (10.56)$$

где τ – некоторое время релаксации. Коррелятор при совпадающих временах находится элементарно:

$$\begin{aligned} < [J_\alpha, P_\beta] >_0 &=< [\sum_i \frac{e}{m} p_i^\alpha, \sum_j e x_j^\beta] >_0 = \\ &= \frac{e^2}{m} \sum_i [p_i^\alpha, x_i^\beta] = -i\hbar\delta_{\alpha\beta} \frac{e^2}{m} N \end{aligned} \qquad (10.57)$$

где N – число частиц, и мы воспользовались стандартным коммутационным соотношением $[x_i^\beta, p_i^\alpha] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$. В результате получаем:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{Ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} \lim_{\varepsilon\to 0} \int_{-\infty}^{0} dt e^{(\varepsilon+1/\tau)t} = \frac{Ne^2}{m}\tau\delta_{\alpha\beta} \qquad (10.58)$$

или, в расчете на единицу объема:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{ne^2}{m}\tau\delta_{\alpha\beta} \qquad (10.59)$$

что представляет собой обычную формулу Друде. Подчеркнем, что "настоящей" задачей микротеории является, конечно, вывод поведения типа (10.56) из той или иной модели и расчет соответствующих зависимостей τ от температуры (или концентрации примесей) для различных механизмов рассеяния. Именно здесь возникает необходимость использования современных методов теории систем многих частиц, таких, как метод функций Грина.

10.3 Спектральные представления временных корреляторов и двухвременные функции Грина*.

Рассмотрим некоторые общие свойства временных корреляционных функций. Введем, по определению:

$$F_{AB}(t-t') = < A(t)B(t') > \quad F_{BA}(t'-t) = < B(t')A(t) > \tag{10.60}$$

Пусть ψ_ν и E_ν – собственные функции и собственные значения гамильтониана рассматриваемой системы:

$$H\psi_\nu = E_\nu\psi_\nu \tag{10.61}$$

Тогда в явном виде можно написать:

$$< B(t')A(t) >= Z^{-1}\sum_\nu (\psi_\nu^\star B(t')A(t)\psi_\nu)e^{-\frac{E_\nu}{T}} \tag{10.62}$$

Используя свойство полноты $1 = \sum_\nu |\psi_\nu)(\psi_{\nu^\star}|$, перепишем (10.62) как:

$$< B(t')A(t) >= Z^{-1}\sum_{\mu\nu}(\psi_\nu^\star B(t')\psi_\mu)(\psi_\mu^\star A(t)\psi_\nu)e^{-\frac{E_\nu}{T}} =$$

$$= Z^{-1}\sum_{\mu\nu}(\psi_\nu^\star B(0)\psi_\mu)(\psi_\mu^\star A(0)\psi_\nu)e^{-\frac{E_\nu}{T}}\exp\{\frac{i}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)(t-t')\} \tag{10.63}$$

где учли, что

$$e^{-iHt/\hbar}\psi_\nu = e^{-iE_\nu t/\hbar}\psi_\nu \quad \psi_\mu^\star e^{iHt/\hbar} = \psi_\mu^\star e^{iE_\nu t/\hbar} \tag{10.64}$$

Аналогичным образом можно получить:

$$< A(t)B(t') >= Z^{-1}\sum_{\mu\nu}(\psi_\nu^\star A(0)\psi_\mu)(\psi_\mu^\star B(0)\psi_\nu)e^{-\frac{E_\nu}{T}}\exp\{\frac{i}{\hbar}(E_\mu - E_\nu)(t'-t)\} \tag{10.65}$$

Заменяя здесь индексы суммирования $\mu \rightleftharpoons \nu$ и сравнивая с (10.63), видим, что оба коррелятора можно представить в виде:

$$< B(t')A(t) >= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega)e^{i\omega(t-t')}$$
$$< A(t)B(t') >= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega)e^{\frac{\hbar\omega}{T}}e^{i\omega(t'-t)} \tag{10.66}$$

где ввели:

$$J_{BA}(\omega) = 2\pi Z^{-1}\sum_{\mu\nu}(\psi_\mu^\star B(0)\psi_\nu)(\psi_\nu^\star A(0)\psi_\mu)e^{-\frac{E_\mu}{T}}\delta(\frac{E_\mu - E_\nu}{\hbar} - \omega) \tag{10.67}$$

Соотношения (10.66) называются спектральными представлениями, а величина $J_{BA}(\omega)$ представляет собой так называемую спектральную плотность корреляционной функции $< B(t')A(t) >$. Из сравнения обоих выражений в (10.66) видим важное свойство:

$$J_{AB}(-\omega) = J_{BA}(\omega)e^{\frac{\hbar\omega}{T}} \tag{10.68}$$

Для всех реальных систем имеет место затухание корреляций во времени, так что

$$\lim_{|t-t'|\to\infty} < A(t)B(t') >=< A >< B > \tag{10.69}$$

где подразумевается, что величины (операторы) A и B не являются интегралами движения[3]. Если $< A >= 0$ и $< B >= 0$, то

$$\lim_{|t-t'|\to\infty} < A(t)B(t') >= 0 \tag{10.70}$$

В общем случае можно определить новые операторы $A(t)- < A >$ и $B(t)- < B >$, для которых всегда выполняется условие (10.70).

Среднее по времени от корреляционной функции равно нулю:

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}dt\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega J_{BA}(\omega)e^{-i\omega t} =$$

$$= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\delta(\omega)J_{BA}(\omega) = \lim_{T\to\infty}\frac{J_{BA}(0)}{2T} = 0 \tag{10.71}$$

если спектральная плотность конечна при $\omega = 0$, что характерно для спектра эргодического случайного процесса. В дальнейшем это свойство предполагается[4]. При этом везде подразумевается термодинамический предел $V \to \infty \quad (V/N \to const)$.

Спектральная плотность $J_{A^+A}(\omega)$ временного коррелятора, образованного из сопряженных операторов A и A^+ положительна:

$$J_{A^+A}(\omega) = 2\pi Z^{-1}\sum_{\mu\nu}(\psi_\mu^\star A^+(0)\psi_\nu)(\psi_\nu^\star A(0)\psi_\mu)e^{-\frac{E_\mu}{T}}\delta\left(\frac{E_\mu - E_\nu}{\hbar} - \omega\right) > 0 \tag{10.72}$$

поскольку все члены под знаком суммы положительны. Ясно, что и $J_{AA^+}(\omega) > 0$.

Пусть уравнения движения для A и B инвариантны относительно отражения времени, при котором $A \to \varepsilon_A A,\ B \to \varepsilon_B B$, где $\varepsilon_A,\ \varepsilon_B = \pm 1$, в зависимости от четности операторов при обращении скоростей. Рассмотрим спектральное разложение:

$$< A(t)B(t) >= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega e^{i\omega(t-t')}J_{AB}(\omega) \tag{10.73}$$

В квантовой механике операция обращения времени сводится к замене $t \to -t,\ t' \to -t',\ i \to -i$, так что левая часть этого равенства умножается на $\varepsilon_A\varepsilon_B$, а в правой части $J_{AB}(\omega)$ переходит в $J_{AB}^\star(\omega)$ (вследствие замены $i \to -i$). Следовательно, в рассматриваемом случае:

$$J_{AB}(\omega) = J_{AB}^\star(\omega)\varepsilon_A\varepsilon_B$$

$$J_{AB}(\omega) = J_{AB}^\star(\omega) \quad \text{при} \quad \varepsilon_A\varepsilon_B = 1 \tag{10.74}$$

[3]Если A и B интегралы движения, то корреляционная функция, очевидно, вообще не зависит от времени.

[4]В частности, это исключает из рассмотрения особенности спектральной плотности типа $\delta(\omega)$, характерные для систем с неэргодическим поведением [4].

так что спектральная плотность для операторов одинаковой четности действительна.

Сравнивая (10.73) и сопряженное ему соотношение:

$$< B^+(t')A^+(t) >= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t')} J_{AB}(\omega) \tag{10.75}$$

где мы учли вещественность спектральной плотности, убеждаемся, что для операторов одинаковой четности:

$$< A(t)B(t') >=< B^+(t)A^+(t') > \tag{10.76}$$

Если система находится во внешнем магнитном поле, спектральная плотность уже не будет вещественна. Поскольку уравнения движения инвариантны относительно $t \to -t$ с одновременной заменой $\mathbf{H} \to -\mathbf{H}$, то спектральная плотность удовлетворяет свойству симметрии:

$$J_{AB,\mathbf{H}}(\omega) = J^{\star}_{AB,-\mathbf{H}}(\omega)\varepsilon_A\varepsilon_B \tag{10.77}$$

так что

$$< B^+(t)A^+(t') >_{\mathbf{H}}=< A(t)B(t') >_{-\mathbf{H}} \varepsilon_A\varepsilon_B \tag{10.78}$$

Поскольку двухвременные функции Грина (10.22) определяются через временные корреляторы, они легко выражаются через спектральную плотность [4, 29]. Соответственно, для них и их фурье – образов по разности времен получаются аналогичные соотношения симметрии:

$$\begin{gathered} << A(t)B(t') >>=<< B^+(t)A^+(t') >> \\ << A|B >>_\omega=<< B^+|A^+ >>_\omega \end{gathered} \tag{10.79}$$

в отсутствие магнитного поля и для операторов одинаковой четности. В присутствие магнитного поля имеем:

$$\begin{gathered} << B^+(t)A^+(t') >>_{\mathbf{H}}=<< A(t)B(t') >>_{-\mathbf{H}} \varepsilon_A\varepsilon_B \\ << B^+|A^+ >>_{\omega,\mathbf{H}}=<< A|B >>_{\omega,-\mathbf{H}} \varepsilon_A\varepsilon_B \end{gathered} \tag{10.80}$$

Эти свойства симметрии оказываются важными при выводе принципа симметрии Онсагера для обобщенной восприимчивости.

10.4 Дисперсионные соотношения Крамерса–Кронига и принцип симметрии Онсагера.

Пусть на систему действует зависящее от времени возмущение механического типа, включаемое адиабатически и описываемое добавкой к гамильтониану вида:

$$H^1_t = -\sum_{j=1}^{n} F_j(t)B_j \tag{10.81}$$

где $F_j(t) \sim e^{\varepsilon t}$ при $t \to -\infty$, $\varepsilon \to +0$, B_j – некоторые динамические переменные (операторы), а $F_j(t)$ – c – числовые “силы”, с которыми внешние поля действуют на переменные B_j. Для простоты полагаем, что в состоянии статистического равновесия (при $F_j = 0$) имеем $< A_j >_0 = 0$, так что реакцию системы на возмущение (10.81) можно согласно (10.21) записать в виде:

$$< A_i > = \int_{-\infty}^{t} dt' \kappa_{ij}(t-t') F_j(t') \tag{10.82}$$

где

$$\kappa_{ij}(t-t') = - << A_i(t) B_j(t') >> \tag{10.83}$$

– обобщенная матрица реакции (отклика). Поскольку запаздывающая функция Грина отлична от нуля лишь при положительных аргументах, то

$$\kappa_{ij}(t-t') = 0 \quad \text{при} \quad t < t' \tag{10.84}$$

что является выражением *принципа причинности*: реакция системы не может предшествовать во времени тому возмущению, которое ее вызывает.

Разложим $F_j(t)$ и $< A_i >$ в интегралы Фурье:

$$< A_i > = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} A_i(\omega) \tag{10.85}$$

$$F_j(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} F_j(\omega) \tag{10.86}$$

где фурье – компоненты:

$$A_i(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} < A_i(t) > \tag{10.87}$$

$$F_j(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} F_j(t) \tag{10.88}$$

Проводя фурье – преобразование в (10.82) получим вместо интегрального алгебраическое уравнение линейной реакции:

$$A_i(\omega) = \kappa_{ij}(\omega) F_j(\omega) \tag{10.89}$$

где

$$\kappa_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \kappa_{ij}(t) = - << A_i | B_j >>_\omega =$$
$$= \int_{0}^{\infty} dt e^{-i\omega t - \varepsilon t} \int_0^\beta d\lambda < \dot{B}_j A_i(t + i\hbar\lambda) > \tag{10.90}$$

– обобщенная матрица восприимчивости. Последнюю формулу иногда называют флуктуационно – диссипационной теоремой Кубо[5].

Из вещественности A_i и F_j следует, что:

$$A_i(\omega) = A_i^\star(-\omega) \quad F_j(\omega) = F_j^\star(-\omega) \tag{10.91}$$

[5]Флуктуационно – диссипационная теорема может быть записана в разных формах и представляет собой связь между восприимчивостями (кинетическими коэффициентами) и соответствующими равновесными корреляторами (флуктуациями).

так что

$$\kappa_{ij} = \kappa^{\star}_{ij}(-\omega) \tag{10.92}$$

откуда

$$\begin{aligned} Re\kappa_{ij}(\omega) &= Re\kappa_{ij}(-\omega) \\ Im\kappa_{ij}(\omega) &= -Im\kappa_{ij}(-\omega) \end{aligned} \tag{10.93}$$

так что вещественная часть обобщенной восприимчивости $\kappa_{ij}(\omega)$ четна, а мнимая нечетна по ω[6].

Из свойств симметрии функций Грина (10.80) следует, что для обобщенной восприимчивости имеем:

$$\kappa_{ij}(\omega, \mathbf{H}) = \kappa_{ij}(\omega, -\mathbf{H})\varepsilon_i\varepsilon_k \quad \varepsilon_i\varepsilon_k = \pm 1 \tag{10.94}$$

В отсутствие магнитного поля:

$$\kappa_{ij}(\omega) = \kappa_{ij}(\omega)\varepsilon_i\varepsilon_k \tag{10.95}$$

Разбивая восприимчивость на симметричную и антисимметричную части

$$\kappa^s_{ij} = \frac{1}{2}(\kappa_{ij} + \kappa_{ji}) \quad \kappa^a_{ij} = \frac{1}{2}(\kappa_{ij} - \kappa_{ji}) \tag{10.96}$$

убеждаемся, что κ^s четна, а κ^a нечетна относительно обращения магнитного поля $\mathbf{H}$:

$$\kappa^s_{ij}(\omega, \mathbf{H}) = \kappa^s_{ji}(\omega, -\mathbf{H}) \quad \kappa^a_{ij}(\omega, \mathbf{H}) = -\kappa^a_{ji}(\omega, -\mathbf{H}) \tag{10.97}$$

при $\varepsilon_i\varepsilon_k = 1$. Эти свойства симметрии называются соотношениями симметрии Онсагера для обобщенной восприимчивости (кинетических коэффициентов). Они вытекают из общей теории линейного отклика и инвариантности уравнений движения относительно $t \to -t$, $\mathbf{H} \to -\mathbf{H}$ [7]. Соотношения Онсагера отражают на макроскопическом уровне инвариантность микроскопических уравнений движения относительно обращения времени. Они играют очень большую роль в термодинамике необратимых процессов.

Ввиду условия причинности (10.84) первый интеграл в (10.89) фактически сводится к (индексы i, j далее опускаем):

$$\kappa(\omega) = \int_0^{\infty} dt\kappa(t)e^{i\omega t} \tag{10.98}$$

Оказывается, что отсюда можно получить некоторые весьма общие соотношения для $\kappa(\omega)$, используя аппарат теории функций комплексных переменных. Введем комплексную частоту $\omega = \omega' + i\omega''$ и исследуем свойства $\kappa(\omega)$ в верхней полуплоскости этой переменной. Из (10.98) и из факта конечности $\kappa(t)$ при всех положительных t следует, что $\kappa(\omega)$ есть конечная однозначная функция во всей верхней полуплоскости ω и нигде не обращается в ней в бесконечность, т.е. не имеет там особых точек. Действительно, при $\omega'' > 0$ в подинтегральном выражении в (10.98) имеется экспоненциально убывающий множитель $\exp(-t\omega'')$, а поскольку и функция $\kappa(t)$ конечна

[6]Можно показать, что $Im\kappa_{ij}$ определяет диссипацию энергии внешнего поля, так что $Im\kappa_{ij}(\omega > 0) > 0$.

[7]Такие же свойства симметрии справедливы и для отклика на термические возмущения.

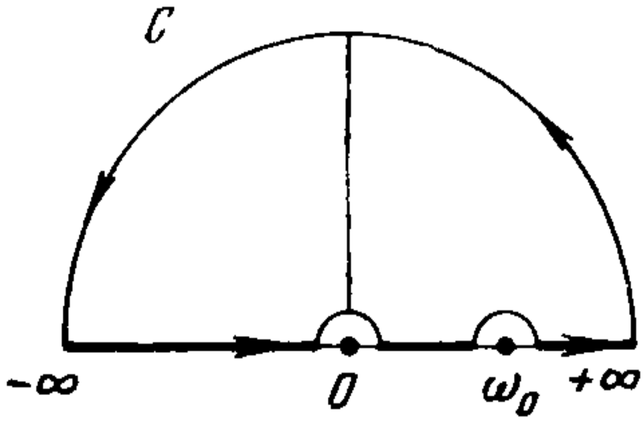

Рис. 10.1: Контур интегрирования, используемый при выводе соотношений Крамерса – Кронига.

во всей области интегрирования, то интеграл в (10.98) сходится. Подчеркнем, что вывод об отсутствии особых точек у $\kappa(\omega)$ в верхней полуплоскости является, с физической точки зрения, следствием принципа причинности. Последний проявляется в том, что интегрирование в (10.98) идет от 0 до ∞ (а не от $-\infty$ до ∞). Функция $\kappa(\omega)$ не имеет особенностей и на самой вещественной оси ($\omega'' = 0$), за исключением, возможно, лишь начала координат ($\omega = 0$).

Выведем теперь формулы, связывающие действительную и мнимую части функции $\kappa(\omega)$ друг с другом. Для этого выберем какое – либо положительное действительное значение $\omega = \omega_0$ и проинтегрируем величину $\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0}$ по контуру C, показанному на Рис. 10-1. На бесконечности $\kappa \to 0$ и поэтому функция $\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0}$ стремится к нулю быстрее, чем $1/\omega$. Поэтому интеграл $\int_C d\omega \frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0}$ сходится, а поскольку $\kappa(\omega)$ не имеет особых точек в верхней полуплоскости, и точка $\omega = \omega_0$ исключена из области интегрирования, то функция $\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0}$ аналитична во всей области внутри контура C, так что рассматриваемый интеграл равен нулю (теорема Коши).

Интеграл по бесконечно удаленной полуокружности обращается в нуль сам по себе (ввиду достаточно быстрого убывания подинтегрального выражения). Точку ω_0 обходим по бесконечно малой полуокружности (радиуса $\rho \to 0$). Этот обход происходит по часовой стрелке и дает в интеграле вклад, равный $-i\pi\kappa(\omega_0)$ (интеграл по полному кружку дает $-2i\pi\kappa(\omega_0)$). Если $\kappa(0)$ конечно, то обход начала координат является излишним и интегрирование вдоль всей вещественной оси дает, таким образом:

$$\lim_{\rho\to 0}\left\{\int_{-\infty}^{\omega_0-\rho} d\omega\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0} + \int_{\omega_0+\rho}^{\infty} d\omega\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0}\right\} - i\pi\kappa(\omega_0) = 0 \tag{10.99}$$

Первый член здесь есть интеграл от $-\infty$ до ∞, понимаемый в смысле главного значения, поэтому получаем:

$$i\pi\kappa(\omega_0) = P\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0} \tag{10.100}$$

Это же соотношение сразу же получается если рассмотреть интеграл от $\frac{\kappa(\omega)}{\omega-\omega_0+i\delta}$ вдоль вещественной оси, воспользовавшись известной формулой:

$$\frac{1}{x+i\delta} = P\frac{1}{x} - i\pi\delta(x) \quad \delta \to +0 \tag{10.101}$$

Предыдущие рассуждения, по сути дела, представляют собой вывод этого весьма полезного соотношения.

Переменная интегрирования ω в (10.100) пробегает лишь вещественные значения. Переобозначим ее ξ, а через ω обозначим заданное вещественное значение ω_0. Тогда, отделяя в (10.100) действительную и мнимую части, найдем:

$$Re\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{Im\kappa(\xi)}{\xi-\omega} \tag{10.102}$$

$$Im\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{Re\kappa(\xi)}{\xi-\omega} \tag{10.103}$$

– соотношения Крамерса – Кронига. Единственным свойством функции $\kappa(\omega)$, использованным при выводе этих формул, является отсутствие особых точек в верхней полуплоскости[8]. Поэтому можно сказать, что соотношения Крамерса – Кронига являются прямым следствием принципа причинности.

Воспользовавшись нечетностью функции $Im\kappa(\xi)$ можно переписать первое из этих соотношений как:

$$Re\kappa(\omega) = \frac{1}{\pi}P\int_{0}^{\infty} d\xi \frac{Im\kappa(\xi)}{\xi-\omega} + P\int_{0}^{\infty} d\xi \frac{Im\kappa(\xi)}{\xi+\omega} \tag{10.104}$$

или

$$Re\kappa(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_{0}^{\infty} d\xi \frac{\xi Im\kappa(\omega)}{\xi^2-\omega^2} \tag{10.105}$$

Если функция $\kappa(\omega)$ имеет полюс в точке $\omega = 0$, вблизи которой $\kappa = iA/\omega$, то обход этого полюса по полуокружности дает в интеграле дополнительный вещественный вклад $-A/\omega$, который должен быть прибавлен к левой стороне (10.100). Соответственно, такой же член появится и в (10.103):

$$Im\kappa(\omega) = -\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{Re\kappa(\xi)}{\xi-\omega} + \frac{A}{\omega} \tag{10.106}$$

Соотношения Крамерса – Кронига относятся к важнейшим точным соотношениям, позволяющим контролировать теоретические модели и расчеты, а также имеющим и важные экспериментальные применения: по измерениям $Re\kappa(\omega)$ в широком интервале частот можно восстанавливать значения $Im\kappa(\omega)$ (и наоборот), проводя численное интегрирование по экспериментальным данным.

[8]Что касается свойства $\kappa \to 0$ при $\omega \to \infty$, то оно не является существенным: если бы предел κ_∞ был отличен от нуля, то надо было бы просто рассматривать разность $\kappa - \kappa_\infty$ вместо κ, с соответствующим изменением всех формул.

Глава 11

ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ СИСТЕМ МНОГИХ ЧАСТИЦ

11.1 Метод квазичастиц и функции Грина.

Выше мы видели определяющую роль, которую в современной теории конденсированного состояния играет концепция квазичастиц. Полное формальное обоснование эта концепция получает в рамках формализма функций Грина, который является стандартным аппаратом современной теории систем многих частиц. Метод функций Грина дает возможность четко сформулировать критерии существования квазичастиц в конкретных системах, а также представляет собой универсальный метод проведения расчетов практически любых физических характеристик многочастичных систем с учетом различных типов взаимодействий. Данный метод возник в связи с задачами квантовой теории поля, где впервые, в частности, был сформулирован чрезвычайно эффективный и удобный подход, основанный на использовании *диаграмм Фейнмана*. Последующее перенесение этих идей и методов в теорию систем многих частиц, по сути дела, и привело к созданию современной теории конденсированного состояния [3]. Естественно, что в рамках данного курса мы лишены возможности дать последовательное изложение метода функций Грина, нашей целью является лишь введение ряда основных понятий и качественная иллюстрация простых применений[1].

Ниже, в основном, рассматривается случай температуры $T = 0$. Оказывается, что обобщение практически всех уравнений метода функций Грина на случай конечных температур может быть проведено достаточно элементарно, соответствующие изменения будут кратко сформулированы в конце нашего изложения. Начнем со случая

[1]Наиболее ясное и четкое изложение метода функций Грина и диаграммной техники в применении к задачам статистической физике дано в классической книге [30]. Достаточно полное изложение дано и в [2]. Более элементарное изложение можно найти в [31, 32], откуда и взят излагаемый ниже материал.

одной квантовомеханической частицы, описываемой уравнением Шредингера [2]:

$$i\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} - H\psi(\mathbf{r},t) = 0 \tag{11.1}$$

Вместо него можно ввести уравнение для функции Грина $G(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t')$:

$$i\frac{\partial G}{\partial t} - HG = i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t') \tag{11.2}$$

с начальным условием $G(\mathbf{r},t+0;\mathbf{r}',t) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$. Функция Грина имеет смысл *амплитуды вероятности* перехода частицы из точки $\mathbf{r}'$ в момент времени t в точку $\mathbf{r}$ в момент времени t. Квадрат модуля амплитуды дает соответствующую вероятность перехода. В этом легко убедиться, выразив ψ-функцию в момент времени $t+\tau$ через ψ-функцию в момент t:

$$\psi(\mathbf{r},t+\tau) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r},t+\tau;\mathbf{r}'t)\psi(\mathbf{r}',t) \tag{11.3}$$

В самом деле, легко удостовериться, что записанная таким образом $\psi(\mathbf{r},t+\tau)$ удовлетворяет уравнению Шредингера (11.1), а при $\tau\to 0$ она переходит в $\psi(\mathbf{r},t)$ из-за начального условия $G(\mathbf{r},t+0;\mathbf{r}',t) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$. Кроме того, положим, что $G=0$ для $\tau<0$ (принцип причинности!).

Пусть имеется система собственных функций уравнения Шредингера:

$$H\varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \varepsilon_\lambda\varphi_\lambda(\mathbf{r}) \tag{11.4}$$

В зависимости от задачи, физический смысл квантовых чисел λ может быть различным. В трансляционно – инвариантной системе $\lambda\to\mathbf{p}$, для частицы во внешнем магнитном поле это набор квантовых чисел Ландау и т.п. Сейчас мы рассмотрим частицу в потенциальном поле:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \tag{11.5}$$

Это может быть, в частности, и вполне нетривиальная задача о нуклонах в потенциальной яме – атомном ядре [32], тогда λ представляют квантовые числа оболочечной модели ядра. Любое решение уравнения Шредингера можно разложить по этой полной системе функций:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \sum_\lambda c_\lambda(t)\varphi_\lambda(\mathbf{r}) \tag{11.6}$$

и представить (11.3) в виде:

$$c_\lambda(t+\tau) = \sum_{\lambda'} G_{\lambda\lambda'}(\tau)c_{\lambda'}(t) \tag{11.7}$$

$$G_{\lambda\lambda'}(\tau) = \int d^3r d^3r' G(\mathbf{r},\mathbf{r}'\tau)\varphi^\star_\lambda(\mathbf{r})\varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}') \tag{11.8}$$

[2]Ниже, как принято в большинстве современных работ, мы используем систему единиц, в которой $\hbar=1$. При необходимости, $\hbar$ всегда легко восстановить в конечных формулах.

– функция Грина в λ-представлении. Поскольку φ_λ – собственная функция гамильтониана H, не зависящего от времени, то переходы в другие состояния не происходят, так что $c_\lambda(t+\tau) = e^{-i\varepsilon_\lambda \tau} c_\lambda(t)$, т.е.

$$G_{\lambda\lambda'}(\tau) = G_\lambda(\tau)\delta_{\lambda\lambda'} = e^{-i\varepsilon_\lambda\tau}\theta(\tau) \tag{11.9}$$

где $\theta(\tau) = 1$ при $\tau \geq 0$ и $\theta(\tau) = 0$ при $\tau < 0$. Проведем преобразование Фурье:

$$G_\lambda(\varepsilon) = \frac{1}{i}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\varepsilon\tau} G_\lambda(\tau) \tag{11.10}$$

$$G_\lambda(\tau) = i\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} e^{-i\varepsilon\tau} G_\lambda(\varepsilon) \tag{11.11}$$

Тогда, после элементарного интегрирования получаем:

$$G_\lambda(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\delta} \quad \delta \to +0 \tag{11.12}$$

Знак $\delta \to 0$ выбран здесь так, чтобы $G_\lambda(\tau) = 0$ при $\tau < 0$. В самом деле, имеем:

$$\begin{aligned} G_\lambda(\tau) &= i\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \frac{e^{-i\varepsilon\tau}}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\delta} \\ &= \begin{cases} e^{-i\varepsilon_\lambda\tau} & \text{при} \quad \tau > 0 \\ 0 \quad \text{при} \quad \tau < 0 \end{cases} \end{aligned} \tag{11.13}$$

Действительно, подинтегральное выражение имеет полюс при $\varepsilon = \varepsilon_\lambda - i\delta$. Тогда, при $\tau > 0$ можно замкнуть контур интегрирования по ε в нижней полуплоскости (поскольку множитель $e^{-i\varepsilon\tau}$ обеспечивает тогда экспоненциальное затухание интегрируемого выражения на бесконечно удаленной полуокружности), полюс попадает внутрь замкнутого контура, и интеграл (по теореме Коши) равен выписанному выражению. При $\tau < 0$, по тем же причинам, связанным с необходимостью занулить вклад от бесконечно удаленной полуокружности, нужно замкнуть контур интегрирования в верхней полуплоскости ε. Тогда внутри контура полюса нет и интеграл равен нулю.

В смешанном $(\mathbf{r}, \varepsilon)$ представлении получаем:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = \sum_{\lambda,\lambda'} G_{\lambda\lambda'}(\varepsilon)\varphi_\lambda(\mathbf{r})\varphi^\star_{\lambda'}(\mathbf{r}') = \\ = \sum_\lambda \frac{\varphi_\lambda(\mathbf{r})\varphi^\star_\lambda(\mathbf{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\delta} \end{aligned} \tag{11.14}$$

Здесь в сумму по λ входит суммирование по всем связанным состояниям частицы в поле и 0интегрирование по ее сплошному спектру. При этом мы видим, что $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$ имеет полюса при значениях ε равных ε_λ – энергиям связанных состояний и разрез (континуум полюсов) на той части оси ε, которая соответствует непрерывному спектру.

Перейдем теперь к рассмотрению многочастичной системы. Ниже повсюду мы подразумеваем систему, состоящую из фермионов. Для системы бозе – частиц можно провести аналогичное рассмотрение, но у нас нет места и времени для обсуждения особенностей бозе – систем [2, 30]. Для начала рассмотрим случай невзаимодействующих фермионов (ферми – газ). Выше мы видели, что элементарными возбуждениями в системе фермионов являются попарно рождающиеся частицы (над поверхностью Ферми) и дырки (под поверхностью Ферми).

Найдем функцию Грина частицы $G_{\lambda\lambda'}(\tau)$, т.е. амплитуду перехода из состояния с одной частицей в состоянии λ в состояние с частицей в λ' в системе невзаимодействующих фермионов. При этом нужно учесть принцип Паули – должны быть исключены переходы в занятые состояния. Поэтому в определение функции Грина нужно ввести дополнительный множитель $(1 - n_\lambda)$, где

$$n_\lambda = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad \varepsilon_\lambda \leq \varepsilon_F \\ 0 & \text{при} \quad \varepsilon_\lambda > \varepsilon_F \end{cases} \tag{11.15}$$

– число частиц в состоянии λ (фермиевская функция распределения при $T = 0$). Таким образом получаем:

$$G^+_{\lambda\lambda'}(\tau) = (1 - n_\lambda)\delta_{\lambda\lambda'} \begin{cases} e^{-i\varepsilon_\lambda \tau} & \text{при} \quad \tau > 0 \\ 0 \quad \text{при} \quad \tau < 0 \end{cases} \tag{11.16}$$

Найдем теперь аналогичное выражение для дырки. Так как число дырочных "свободных" мест на уровне λ пропорционально n_λ, получаем:

$$G^-_{\lambda\lambda'}(\tau) = n_\lambda \delta_{\lambda\lambda'} \begin{cases} e^{i\varepsilon_\lambda \tau} & \text{при} \quad \tau > 0 \\ 0 \quad \text{при} \quad \tau < 0 \end{cases} \tag{11.17}$$

где учли, что энергия дырки, отсчитанная от уровня Ферми, противоположна по знаку энергии частицы.

Удобно ввести функцию Грина $G_\lambda(\tau)$, определенную как для $\tau > 0$, так и для $\tau < 0$:

$$G_\lambda(\tau) = \begin{cases} G^+_\lambda(\tau) & \text{при} \quad \tau > 0 \\ -G^-_\lambda(-\tau) & \text{при} \quad \tau < 0 \end{cases} \tag{11.18}$$

Фурье – образ этой функции легко вычисляется:

$$\begin{aligned} G_\lambda(\varepsilon) = -i(1 - n_\lambda)\int_0^\infty d\tau e^{-i\varepsilon_\lambda \tau + i\varepsilon\tau} + in_\lambda \int_{-\infty}^0 d\tau e^{i\varepsilon_\lambda \tau + i\varepsilon\tau} = \\ = \frac{1 - n_\lambda}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\delta} + \frac{n_\lambda}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda - i\delta} \end{aligned} \tag{11.19}$$

где $\delta \to +0$ нужно ввести для обеспечения сходимости интегралов. Это выражение удобно переписать как:

$$\begin{aligned} G_\lambda(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\delta sign \varepsilon_\lambda} = \\ = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda + i\delta} & \text{при} \quad \varepsilon_\lambda > \varepsilon_F \\ \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_\lambda - i\delta} & \text{при} \quad \varepsilon_\lambda < \varepsilon_F \end{cases} \end{aligned} \tag{11.20}$$

где ввели знаковую функцию $sign(x) = 1$ для $x > 0$ и $sign(x) = -1$ при $x < 0$. Обратим внимание, что фурье – образ функции Грина имеет полюс при ε равной энергии частицы (дырки).

Перейдем к системе взаимодействующих фермионов. Функцию Грина одной частицы в системе взаимодействующих фермионов определим выражением:

$$G^+(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t')_{t>t'} =< 0|\hat{\psi}(\mathbf{r}t)\hat{\psi}^+(\mathbf{r}'t')|0 > \tag{11.21}$$

где $|0>$ – точная собственная функция основного состояния ("вакуум") системы, соответствующая заполненной ферми – сфере, $\hat{\psi}(\mathbf{r}t)$ – фермиевский оператор вторичного квантования в гейзенберговском представлении:

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}t) = e^{iHt}\hat{\psi}(\mathbf{r})e^{-iHt} \tag{11.22}$$

где H – гамильтониан рассматриваемой многочастичной системы, включающий взаимодействие. Оператор $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ может быть выражен через операторы уничтожения a_λ частиц в состояниях λ ($\hat{\psi}^+$ – через операторы рождения a_λ^+):

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_\lambda a_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \tag{11.23}$$

Выражение (11.21), очевидно, имеет смысл амплитуды перехода частицы из точки $(\mathbf{r}'t')$ в точку $(\mathbf{r}t)$.

Аналогичным образом для дырки можно написать:

$$G^-(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t')_{t>t'} =< 0|\hat{\psi}^+(\mathbf{r}t)\hat{\psi}(\mathbf{r}'t')|0 > \tag{11.24}$$

где учтено, что уничтожение частицы в данной точке эквивалентно рождению дырки.

Выражения (11.21) и (11.24) определены для $t > t'$. Их можно объединить в одну функцию Грина, описывающую при $t > t'$ частицу, а при $t < t'$ дырку (аналогично (11.18)):

$$G(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t') = \begin{cases} G^+(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t') & \text{при} \quad t > t' \\ -G^-(\mathbf{r}'t';\mathbf{r}t) & \text{при} \quad t < t' \end{cases} \tag{11.25}$$

Иначе это определение можно записать как:

$$G(x,x') =< 0|T\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^+(x')|0 > \tag{11.26}$$

где обозначили $x = (\mathbf{r}t)$, а оператор T-упорядочения означает, что величины, стоящие справа от T, располагаются в порядке убывания времени в аргументах, с учетом смены знака при перестановке фермиевских операторов. Формальное определение операции T-произведения, взятое из квантовой теории поля, выглядит следующим образом:

$$T\left\{F_1(t_1)F_2(t_2)\right\} = \begin{cases} F_1(t_1)F_2(t_2) & \text{при} \quad t_1 > t_2 \\ -F_2(t_2)F_1(t_1) & \text{при} \quad t_1 < t_2 \end{cases} \tag{11.27}$$

– для фермиевских операторов, и

$$T\left\{B_1(t_1)B_2(t_2)\right\} = \begin{cases} B_1(t_1)B_2(t_2) & \text{при} \quad t_1 > t_2 \\ B_2(t_2)B_1(t_1) & \text{при} \quad t_1 < t_2 \end{cases} \tag{11.28}$$

– для бозевских операторов. Функция Грина, определенная согласно (11.26) называется фейнмановской или причинной (T-упорядоченной)[3].

Ограничимся случаем бесконечной однородной (трансляционно инвариантной) системы, тогда $G(\mathbf{r}t;\mathbf{r}'t') = G(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t')$. Соответственно удобно перейти к фурье – представлению по $t-t'$ и по $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$:

$$G(\mathbf{p}\tau) = \int d^3r G(\mathbf{r}\tau)e^{-i\mathbf{pr}} \tag{11.29}$$

где

$$G(\mathbf{p}\tau) = \begin{cases} <0|a_{\mathbf{p}}e^{-iH\tau}a^+_{\mathbf{p}}|0> e^{iE_0\tau} & \tau > 0 \\ -<0|a^+_{\mathbf{p}}e^{iH\tau}a_{\mathbf{p}}|0> e^{-iE_0\tau} & \tau < 0 \end{cases} \tag{11.30}$$

где E_0 – энергия основного состояния.

Квазичастицы в системе можно ввести, если рассматриваемая (одночастичная) функция Грина представляется в виде ($\tau > 0$):

$$G(\mathbf{p}\tau) \approx Ze^{-i(\varepsilon(\mathbf{p})-\gamma(\mathbf{p}))\tau} + ... \quad \text{причем} \quad \gamma(\mathbf{p}) \ll \varepsilon(\mathbf{p}) \tag{11.31}$$

т.е. функция Грина содержит вклад, напоминающий по структуре функцию Грина свободного ферми – газа, рассмотренную выше. Результат (11.31) означает, что в состоянии $|0>$ с амплитудой Z присутствует пакет, изображающий квазичастицу с энергией $\varepsilon(\mathbf{p})$ и *затуханием* $\gamma(\mathbf{p})$, причем требование $\gamma(\mathbf{p}) \ll \varepsilon(\mathbf{p})$ означает слабость затухания (или хорошую “определенность” квазичастицы) [4]. Аналогичным образом, при $\tau < 0$ можно определить функцию Грина квазидырки. Таким образом, в системе с хорошо определенными квазичастицами фурье – образ функции Грина (11.26) представляется в виде:

$$G(\mathbf{p}\varepsilon) = Z\left\{\frac{1-n_{\mathbf{p}}}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) + i\gamma(\mathbf{p})} + \frac{n_{\mathbf{p}}}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) - i\gamma(\mathbf{p})}\right\} + G_{reg}(\mathbf{p}\varepsilon) =$$
$$= \frac{Z}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) + i\gamma(\mathbf{p})sign(p-p_F)} + G_{reg}(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.32}$$

Видим, что полюс этого выражения определяет спектр квазичастиц и их затухание. Это есть общее и важнейшее свойство функций Грина, позволяющее находить с их помощью спектр элементарных возбуждений в многочастичной системе. Величина G_{reg} в (11.32) определяется вкладом многочастичных возбуждений и, в большинстве случаев, не представляет особого интереса. В тоже время, в системах с сильным взаимодействием (корреляциями) бывают ситуации, когда в функции Грина нельзя выделить полюсный вклад, связанный с одночастичными элементарными возбуждениями (квазичастицами). Тогда все определяется именно вкладом G_{reg} и исследование свойств системы существенно усложняется.

[3] Подчеркнем, что это определение вовсе не совпадает с определением двухвременной функции Грина (10.22), возникающей в теории линейного отклика, даже если в последней перейти к пределу нулевой температуры. Преимущество использования фейнмановских функций Грина состоит в том, что для их вычисления можно построить диаграммную технику, тогда как для функций Грина типа (10.22) это невозможно. Существует ряд точных соотношений и методов, позволяющих выразить функции Грина теории линейного отклика через фейнмановские функции Грина при $T=0$ и их обобщение для случая конечных температур, которое будет рассмотрено в дальнейшем [2, 30]

[4] Это условие выполнено в теории ферми – жидкости Ландау, где вблизи поверхности Ферми $\varepsilon(\mathbf{p}) \approx v_F(|\mathbf{p} - p_F|)$, а $\gamma(\mathbf{p}) \sim (|\mathbf{p}| - p_F)^2$.

Зачем еще нужны функции Грина? Оказывается, что с их помощью можно вычислять средние (по основному состоянию) значения различных физических характеристик многочастичных систем. Рассмотрим простые примеры. С помощью введенной выше *одночастичной* функции Грина можно рассчитать средние по основному состоянию от операторов вида однократной суммы по всем частицам (одночастичных операторов) вида:

$$\hat{A} = \sum_i \hat{A}_i(\xi_i, \mathbf{p}_i) \tag{11.33}$$

где ξ_i – например, совокупность пространственных и спиновых переменных, а $\mathbf{p}_i$ – импульсы отдельных частиц, составляющих систему. Примеры:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \tag{11.34}$$

– плотность частиц в точке $\mathbf{r}$,

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{e}{m} \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \tag{11.35}$$

– плотность тока в точке $\mathbf{r}$ и т.д.

Оператор $\hat{A}$ в представлении вторичного квантования имеет вид:

$$\hat{A} = \int d\xi \psi^+(\xi) A(\xi, \mathbf{p}) \psi(\xi) \tag{11.36}$$

Рассмотрим функцию Грина (11.25), (11.26) при $t = t' - 0$:

$$G(\xi, \xi', \tau)|_{\tau \to -0} = - < 0|\psi^+(\xi')\psi(\xi)|0 > \tag{11.37}$$

Тогда среднее значение оператора $\hat{A}$ по основному состоянию будет равно:

$$< A >= \int d\xi A(\xi, \mathbf{p}) G(\xi, \xi', \tau = -0)|_{\xi = \xi'} = -SpAG|_{\tau = -0} \tag{11.38}$$

Таким образом величина $G|_{\tau=-0}$ с точностью до знака совпадает с одночастичной матрицей плотности (ср. (1.163)) при $T = 0$:

$$\rho(\xi', \xi) =< 0|\psi^+(\xi')\psi(\xi)|0 >= -G|_{\tau=-0} \tag{11.39}$$

Для определения средних от двухчастичных операторов вида:

$$\hat{B} = \sum_{ik} B_{ik}(\xi_i \mathbf{p}_i; \xi_k \mathbf{p}_k) \tag{11.40}$$

нужно вычислять двухчастичную функцию Грина:

$$G_2(1, 2; 3, 4) =< 0|T\psi(1)\psi(2)\psi^+(3)\psi^+(4)|0 > \tag{11.41}$$

и т. д.

Из (11.37) сразу получаем распределение частиц по импульсам в виде:

$$n(\mathbf{p}) = -i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} G(\mathbf{p}\varepsilon) e^{-i\varepsilon\tau}|_{\tau \to -0} \tag{11.42}$$

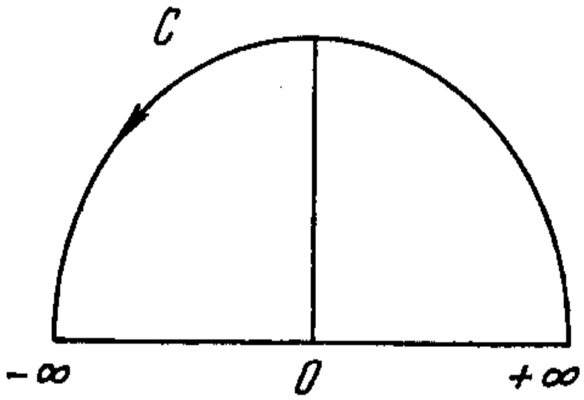

Рис. 11.1: Контур интегрирования, используемый при вычислении функции распределения.

Здесь нельзя просто перейти к пределу $\tau = 0$, так как $G \sim \frac{1}{\varepsilon}$ и при $\varepsilon \to \infty$ интеграл $\int d\varepsilon G(\mathbf{p}\varepsilon)$ расходится. При конечном отрицательном τ можно заменить интеграл по вещественной оси ε на интеграл по замкнутому контуру C, показанному на Рис. 11-1. После этого можно положить $\tau = 0$, так что:

$$n(\mathbf{p}) = -i \int_C \frac{d\varepsilon}{2\pi} G(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.43}$$

Пусть функция Грина имеет вид типа (11.32) (квазичастицы!):

$$G(\mathbf{p}\varepsilon) = \frac{Z}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) + i\gamma(\mathbf{p}) sign(p - p_F)} + G_{reg}(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.44}$$

Видим, что затухание (мнимость в знаменателе первого слагаемого) меняет знак при $p = p_F$: оно положительно при $p > p_F$ и отрицательно при $p < p_F$. Поэтому при $p < p_F$ внутри контура C имеется полюс и интеграл равен Z, а при $p > p_F$ полюс переходит в нижнюю полуплоскость и интеграл по C равен нулю. Поэтому, пренебрегая регулярным многочастичным вкладом G_{reg}, имеем:

$$n(p_F - 0) - n(p_F + 0) = Z \tag{11.45}$$

Поскольку $0 \leq n(p) \leq 1$, отсюда следует, что $0 < Z < 1$. Отсюда понятно, что качественный вид функции распределения фермиевских частиц при $T = 0$ (ферми – жидкость!) имеет вид, представленный на Рис. 11-2. Таким образом, несмотря на взаимодействие между частицами (не обязательно слабое!), которое "разбрасывает" частицы по импульсам, от функции распределения Ферми свободных частиц в ферми – жидкости остается "воспоминание" в виде разрыва (скачка) при $p = p_F$. Это утверждение составляет содержание так называемой теоремы Мигдала, являющейся микроскопическим оправданием одного из главных предположений феноменологической теории ферми – жидкости Ландау. Разумеется, проведенное рассмотрение имеет смысл только для импульсов p близких к p_F, где применимо понятие квазичастиц: $\gamma \sim (p - p_F)^2$.

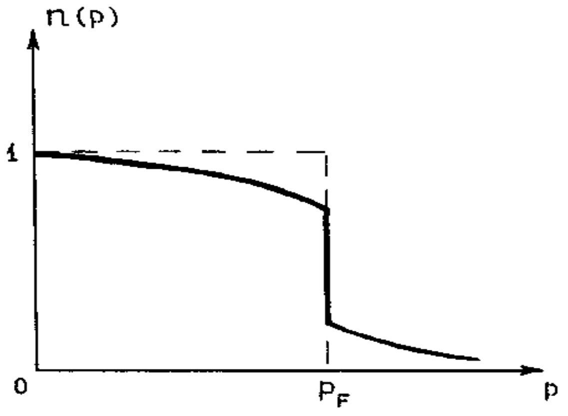

Рис. 11.2: Качественный вид функции распределения частиц в ферми – жидкости при $T = 0$.

11.2 Диаграммный метод в проблеме многих тел.

Метод диаграмм Фейнмана есть элегантная и компактная формулировка правил вычисления функций Грина по теории возмущений. К сожалению, мы лишены возможности детального вывода этих правил в рамках данного курса, для этого следует обратиться к книгам [30, 3], где дается детальное изложение метода функций Грина. Более элементарное, но весьма подробное рассмотрение можно найти в книге [31]. Мы ограничимся рассмотрением и формулировкой элементарных правил диаграммной техники (без вывода), достаточных для того, чтобы приобрести некоторые представления о методе и "не пугаться" самого вида фейнмановских диаграмм, которые очень часто встречаются в современной литературе.

Для конкретности рассмотрим систему взаимодействующих фермионов, гамильтониан которой в представлении вторичного квантования имеет вид:

$$H = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon(\mathbf{p}) a^+_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{pqk}} V_{\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} a^+_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}} \tag{11.46}$$

При определении $G(\mathbf{p}\tau)$ мы имеем дело с движением одной частицы. При отсутствии взаимодействия (свободная функция Грина) мы можем представить такое движение прямой линией, проведенной, например, справа налево. Поскольку невозмущенное основное состояние представляет собой сферу Ферми, существует также и возможность движения дырки, которое будем представлять линией, проведенной слева направо. Таким образом, линия представляет свободную функцию Грина $G(\mathbf{p}\tau)$. Взаимодействие – это рассеяние одной частицы на другой.

В первом порядке теории возмущений по $V_{\mathbf{k}}$ имеется два вида процессов, представленных диаграммами Фейнмана, показанными на Рис. 11-3. Процесс (a) — частица движется как свободная до тех пор, пока она не испытывает прямое рассеяние на частицах, находящихся внутри ферми – сферы в момент времени τ_1, затем она снова движется как свободная от момента τ_1 до τ. Акт взаимодействия представлен волнистой линией, круговая линия описывает процесс, при котором частица была

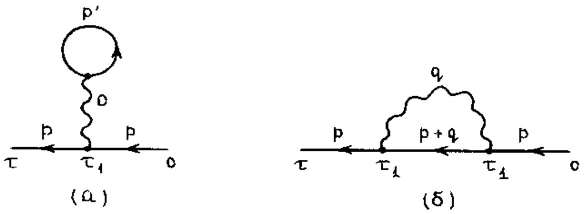

Рис. 11.3: Диаграммы первого порядка для функции Грина.

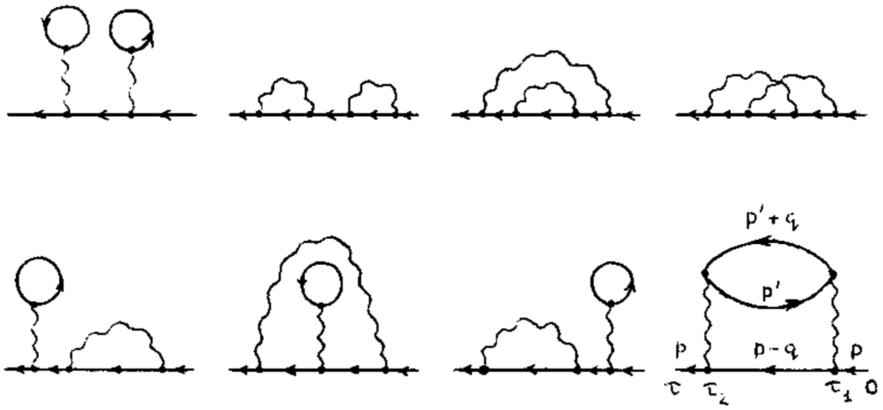

Рис. 11.4: Диаграммы второго порядка для функции Грина.

выбита из состояния с данным импульсом под ферми – сферой, а затем возвратилась снова в это же состояние. Процесс (б) — обменное рассеяние на частицах, находящихся под сферой Ферми.

Во втором порядке теории возмущений число возможных процессов рассеяния возрастает, примеры соответствующих диаграммы Фейнмана показаны на Рис. 11-4. Все диаграммы, кроме последней, представляют различные комбинации уже рассмотренных процессов первого порядка. Последняя диаграмма описывает нечто новое — в момент τ_1 частица рассеивается, рождая из под ферми сферы пару частица – дырка. В момент τ_2 частица рассеивается опять и при этом пара аннигилирует, возвращаясь в первоначальное состояние. Физически этот процесс соответствует поляризации частиц, находящихся под поверхностью Ферми.

Наиболее удобно правила диаграммной техники формулируются для фурье – образа функции Грина $G(\mathbf{p}\varepsilon)$. В этом случае стрелки на линиях больше не означают направление времени, а просто соответсвуют входящим и выходящим "энергииям" ε и импульсам $\mathbf{p}$, которые сохраняются в каждой вершинной части диаграммы (точке взаимодействия). Сформулируем теперь правила, по которым каждой фейнмановской диаграмме сопоставляются аналитические выражения:

1. Каждой прямой сплошной линии приписывается значение импульса $\mathbf{p}$ и "энер-

гии" ε и сопоставляется выражение:

$$iG_0(\mathbf{p}\varepsilon) = \frac{i}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) + i\delta sign\varepsilon(\mathbf{p})}. \tag{11.47}$$

2. Каждому взаимодействию (волнистой линии) сопоставляется множитель $-iV_{\mathbf{q}}$ (если взаимодействие мгновенное) или $-iV(\mathbf{q}\omega)$ для запаздывающего взаимодействия.

3. В каждой вершине взаимодействия (точке присоединения волнистой линии) сохраняется энергия и импульс при условии, что величины энергии и импульса, приписанные линиям, направленным к вершине берутся со знаком плюс, а энергии и импульсы, выходящие из вершины – со знаком минус.

4. По каждой свободной (т.е. не фиксированной законами сохранения) переменной $\mathbf{p}$ и ε в диаграмме необходимо выполнить интегрирование:

$$\frac{1}{(2\pi)^4}\int d^3\mathbf{p}\int d\varepsilon... \tag{11.48}$$

5. Каждой замкнутой фермионной петле сопоставляется множитель (-1).

6. При суммировании по спинам (например в петле) вводится множитель 2.

Рассмотрим простейшие примеры выражений, сопоставляемых конкретным диаграммам. Например, графику Рис. 11-3 (а) соответствует аналитическое выражение вида:

$$i^2G_0(\mathbf{p}\varepsilon)(-iV_0)\left\{\frac{2}{(2\pi)^3}\int d^3p'(-n(\mathbf{p}'))\right\}iG_0(\mathbf{p}\varepsilon) = G_0(\mathbf{p}\varepsilon)(-iV_0)NG_0(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.49}$$

где в первом выражении уже учли (11.43), а N – полное число частиц. Таким образом получается поправка Хартри. График Рис. 11-3 (б) аналогичным образом дает:

$$i^2G_0(\mathbf{p}\varepsilon)\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q(-iV_{\mathbf{q}})(-n(\mathbf{p}+\mathbf{q}))G_0(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.50}$$

– поправку Фока. Последней диаграмме на Рис. 11-4 соответствует:

$$G_0(\mathbf{p}\varepsilon)\frac{1}{(2\pi)^4}\int d^3q\int d\omega iG_0(\mathbf{p}-\mathbf{q}\varepsilon-\omega)(-iV_{\mathbf{q}})^2[-i\Pi_0(\mathbf{q}\omega)]G_0(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.51}$$

где ввели так называемый поляризационный оператор, описываемый простой петлей на рассматриваемом графике:

$$\begin{aligned}-i\Pi_0(\mathbf{q}\omega) = 2(-i)(-1)\int\frac{d^3p'}{(2\pi)^3}\int\frac{d\varepsilon'}{2\pi}(i)^2G_0(\mathbf{p}'+\mathbf{q}\varepsilon+\omega)G_0(\mathbf{p}'\varepsilon') = \\ = i\int\frac{d^3p}{(2\pi)^3}\frac{n(\mathbf{p})-n(\mathbf{p}-\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{q})-\varepsilon(\mathbf{p})+\omega+i\delta sign\omega}\end{aligned} \tag{11.52}$$

Заметим, что это выражение дает простейший вклад в поляризационный оператор, в общем случае к нему добавляются поправки высших порядков типа показанных на Рис. 11-5.

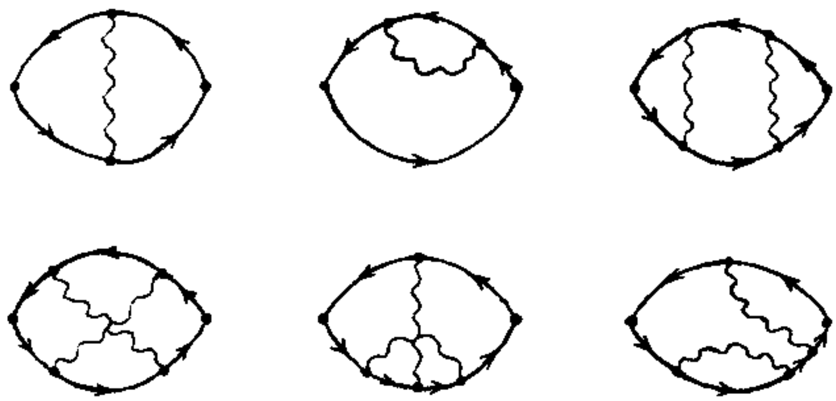

Рис. 11.5: Поправки высших порядков для поляризационного оператора.

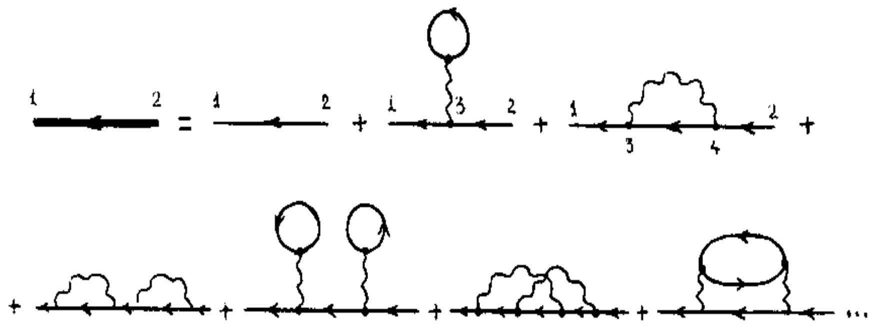

Рис. 11.6: Диаграммный ряд для полной (точной) функции Грина.

11.3 Уравнение Дайсона.

Замечательной особенностью фейнмановской диаграммной техники является возможность проведения наглядного графического суммирования бесконечных последовательностей диаграмм. Будем обозначать *точную* функцию Грина жирной линией, а функцию Грина свободной частицы – тонкой, как и выше. Полная амплитуда перехода из точки 2 в точку 1 равна, очевидно, сумме всех возможных амплитуд перехода, возникающих во всех порядках теории возмущений, т.е. сумме всех диаграмм, типа показанных на Рис. 11-6. Проклассифицируем эти графики следующим образом. Прежде всего отделим единственный график, соответствующий свободному движению. Все остальные графики имеют такой вид: до некоторой точки частица движется свободно, затем происходит столкновение, в результате которого образуется и уничтожается несколько частиц и дырок (или происходит рассеяние на частицах, находящихся под ферми – сферой), а затем опять опять свободное движение и акты рассеяния повторяются. Обозначим через Σ сумму графиков *неразрезаемых по одной линии частицы.* Примеры таких графиков приведены на Рис. 11-7. Ве-

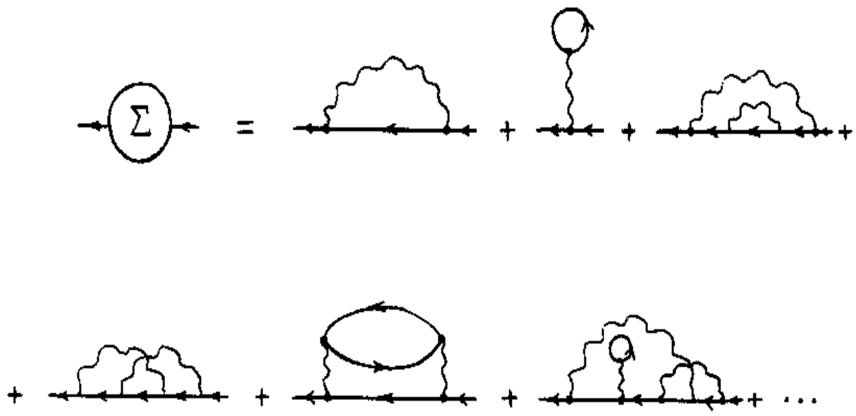

Рис. 11.7: Простейшие графики для неприводимой собственно – энергетической части.

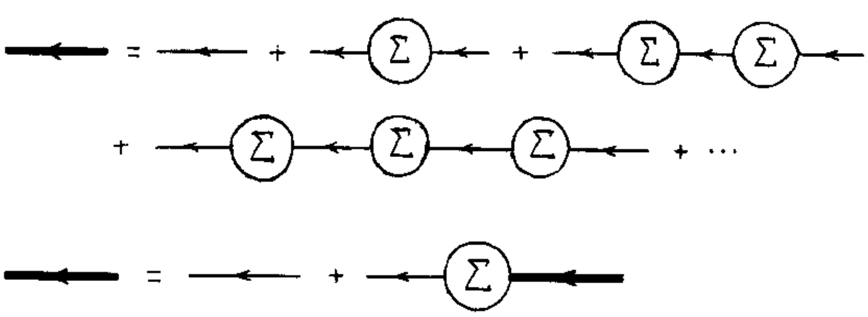

Рис. 11.8: Диаграммный вывод уравнения Дайсона.

личина Σ называется неприводимой собственно – энергетической частью. Нетрудно сообразить, что полная функция Грина определяется так называемым уравнением Дайсона, графический вывод которого дан на Рис. 11-8. В аналитическом виде это есть следующее интегральное уравнение:

$$G(1,2) = G_0(1,2) + \int d\tau_3 d\tau_4 G_0(1,3)\Sigma(3,4)G(4,2) \tag{11.53}$$

Его итерации очевидным образом воспроизводят весь ряд теории возмущений для функции Грина. После перехода к фурье – представлению уравнение Дайсона превращается в алгебраическое:

$$G(\mathbf{p}\varepsilon) = G_0(\mathbf{p}\varepsilon) + G_0(\mathbf{p}\varepsilon)\Sigma(\mathbf{p}\varepsilon)G(\mathbf{p}\varepsilon), \tag{11.54}$$

которое легко решается:

$$G(\mathbf{p}\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p}) - \Sigma(\mathbf{p}\varepsilon)} \tag{11.55}$$

где учли явный вид $G_0(\mathbf{p}\varepsilon)$. Отсюда ясно, что собственно – энергетическая часть $\Sigma(\mathbf{p}\varepsilon)$ описывает в компактном виде изменения, происходящие в движении частицы в результате ее взаимодействия с другими частицами. В общем случае эта величина состоит из действительной и мнимой частей (именно поэтому в (11.55) опущена бесконечно малая мнимость от свободной функции Грина $i\delta sign(\varepsilon - \varepsilon_F)$). Энергия квазичастицы может быть определена теперь как решение уравнения, определяющего полюс функции Грина:

$$\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p}) + \Sigma(\mathbf{p}\varepsilon) \tag{11.56}$$

Это уравнение относительно ε может оказаться очень сложным!

Рассмотренным выше примерам (11.49), (11.50) и (11.51) соответствуют следующие вклады в собственно – энергетическую часть:

$$\Sigma_H = NV_0 \tag{11.57}$$

$$\Sigma_F = -\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} V_{\mathbf{q}} n(\mathbf{p}+\mathbf{q}) \tag{11.58}$$

$$\Sigma_{pol} = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \int \frac{d\omega}{2\pi} V_{\mathbf{q}}^2 \Pi_0(\mathbf{q}\omega) G_0(\mathbf{p}-\mathbf{q}\varepsilon-\omega) \tag{11.59}$$

Вернемся еще раз к вопросу о том, когда в системе можно ввести хорошо определенные квазичастицы, т.е. свести *точную* функцию Грина к виду (11.32). В ферми – системе удобно все энергии отсчитывать от химпотенциала μ. Для свободных частиц тогда имеем $\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} - \mu$. В изотропной системе $\Sigma(\mathbf{p}\varepsilon)$ зависит только от модуля $\mathbf{p}$. Введем величину импульса Ферми p_F в системе *взаимодействующих* фермионов по формуле:

$$\frac{p_F^2}{2m} + \Sigma(p_F, 0) = \mu \tag{11.60}$$

Это определение подразумевает $Im\Sigma(p,0) \to 0$ при $p \to p_F, \varepsilon \to 0$ (ферми – жидкость!). Действительно, в системе взаимодействующих фермионов можно в достаточно общем виде доказать, что $Im\Sigma(p\varepsilon) \sim Max\{\varepsilon^2, (p-p_F)^2\} sign\varepsilon$. Тогда, разлагая $\Sigma(p\varepsilon)$ в ряд по $p-p_F$ и ε, получим следующее выражение для $G(p\varepsilon)$ вблизи границы Ферми:

$$\begin{aligned} G^{-1} = \varepsilon - \frac{p^2}{2m} + \mu - \Sigma(p\varepsilon) \approx \\ \approx \varepsilon - \frac{p^2}{2m} + \mu - \Sigma(p_F,0) - \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial p}\right)_F (p-p_F) - \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial\varepsilon}\right)_F \varepsilon + i\alpha|\varepsilon|\varepsilon = \\ = \left[1 - \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial\varepsilon}\right)_F\right]\varepsilon - \left[\frac{p_F}{m} + \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial p}\right)_F\right](p-p_F) + i\alpha'|\varepsilon|\varepsilon \end{aligned} \tag{11.61}$$

где $\alpha' = const$. Из (11.61) видно, что функция Грина представляется в желаемом виде:

$$G(p\varepsilon) = \frac{Z}{\varepsilon - v_F(p-p_F) + i\alpha|\varepsilon|\varepsilon} + G_{reg} \tag{11.62}$$

где в G_{reg} входит все опущенное в (11.61) и мы определили:

$$Z^{-1} = 1 - \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial\varepsilon}\right)_F = \left(\frac{\partial G^{-1}}{\partial\varepsilon}\right)_F \tag{11.63}$$

$$v_F = \frac{p_F}{m^\star} = \frac{\frac{p_F}{m} + \left(\frac{\partial\Sigma}{\partial p}\right)_F}{\left(\frac{\partial G^{-1}}{\partial \varepsilon}\right)_F} = -\frac{\left(\frac{\partial G^{-1}}{\partial p}\right)_F}{\left(\frac{\partial G^{-1}}{\partial \varepsilon}\right)_F} \tag{11.64}$$

$$\tag{11.65}$$

причем $\alpha = Z\alpha'$. Таким образом, мы получаем функцию Грина фермиевских квазичастиц с эффективной массой $m^\star$, которая, как и все остальное, определяется поведением $\Sigma(p\varepsilon)$ вблизи уровня Ферми. Заметим, что в упрощенном случае, когда $\Sigma(p\varepsilon)$ не зависит от p, так что $\left(\frac{\partial\Sigma}{\partial p}\right)_F = 0$, имеем:

$$\frac{p_F}{m^\star} = \frac{p_F}{m}Z \quad \text{т.е.} \quad \frac{m^\star}{m} = Z^{-1} \tag{11.66}$$

что придает величине Z смысл фактора перенормировки массы. В силу отмеченного выше общего свойства $Z < 1$, эффективная масса в ферми – жидкости всегда возрастает по сравнению со случаем свободных частиц.

Декларированные выше свойства $\Sigma(p\varepsilon)$ достаточно легко проверяются при анализе простейших диаграмм Фейнмана в простых моделях точечного или кулоновского взаимодействия. Последовательный отбор и суммирование доминирующих подпоследовательностей графикой удается провести в приближении высокой или наоборот малой плотности фермионов, когда существуют соответствующие параметры малости [30, 2, 31]. При этом основные положения теории ферми – жидкости получают полное микроскопическое подтверждение. В общем случае, отбор какой – либо доминирующей последовательности графиков оказывается невозможным (типичный пример – электроны в металле!) и приходится довольствоваться рассмотрением общего характера, типа проведенного выше, что составляет основу микроскопического подхода в теории ферми – жидкости Ландау.

В последние годы был предложен ряд моделей так называемых сильно коррелированных систем, в которых основные предположения теории ферми – жидкости Ландау, такие например, как возможность введения хорошо определенных квазичастиц, могут нарушаться. Это довольно типично для систем пониженной размерности, в частности для одномерных систем. Для двумерных систем вопрос еще не решен окончательно, они являются, в этом смысле, пограничными. Однако в большинстве реальных систем и моделей ферми – жидкостной подход оказывается чрезвычайно успешным.

Разумеется, весьма близкая по виду диаграммная техника может быть построена и для других основных типов взаимодействия квазичастиц в многочастичных системах, таких как электрон – фононное или электрон – примесное взаимодействие. При этом, в зависимости от вида взаимодействия может несколько меняться топология диаграмм, также как и смысл величин, сопоставляемых отдельным их элементам. Например, в случае электрон – фононного взаимодействия волнистые линии обычно обозначают фононные функции Грина, а в задаче рассеяния электронов на случайно расположенных примесях в графиках отсутствуют замкнутые петли.

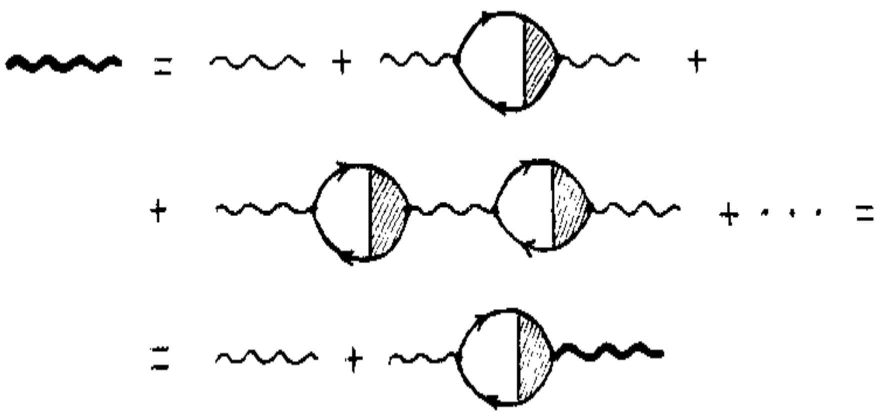

Рис. 11.9: Диаграммы Фейнмана для эффективного взаимодействия между частицами.

11.4 Эффективное взаимодействие и диэлектрическая проницаемость.

В качестве еще одного примера использования диаграммного метода рассмотрим графическое суммирование, приводящее к картине эффективного (экранированного) взаимодействия в системе фермионов. Эффективное (полное) взаимодействие можно определить графиками, показанными на Рис. 11-9. На Рис. 11-10 показаны графики для полного поляризационного оператора и для так называемых *вершинных частей*, представляющих собой сложные диаграммные блоки, описывающие процессы многократного рассеяния фермионов друг на друге. К сожалению для этих величин невозможно сформулировать замкнутые уравнения общего вида, типа рассмотренного выше уравнения Дайсона. В конкретных приближениях и моделях это иногда, тем не менее, удается сделать. Экранированное эффективное взаимодействие (“жирная” волнистая линия на Рис. 11-9) можно связать с зависящей от частоты и волнового вектора диэлектрической проницаемостью системы $\epsilon(\mathbf{q}\omega)$. Тогда из графиков, показанных на Рис. 11-9, получаем экранированное взаимодействие в виде:

$$-i\mathcal{V}(\mathbf{q}\omega) \equiv -\frac{iV_{\mathbf{q}}}{\epsilon(\mathbf{q}\omega)}$$

$$= -iV_{\mathbf{q}} + (-iV_{\mathbf{q}})[-i\Pi(\mathbf{q}\omega)](-iV_{\mathbf{q}}) + (-iV_{\mathbf{q}})[-i\Pi(\mathbf{q}\omega)](-iV_{\mathbf{q}})[-i\Pi(\mathbf{q}\omega)](-iV_{\mathbf{q}}) + ...$$

$$= -iV_{\mathbf{q}} + (-iV_{\mathbf{q}})[-i\Pi(\mathbf{q}\omega)](-i\mathcal{V}(\mathbf{q}\omega)) =$$

$$= -iV_{\mathbf{q}} + (-iV_{\mathbf{q}})[-i\Pi(\mathbf{q}\omega)](-iV_{\mathbf{q}})\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}\omega)} =$$

$$= -iV_{\mathbf{q}}\left\{1 - V_{\mathbf{q}}\Pi(\mathbf{q}\omega)\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}\omega)}\right\}$$

так что имеем:

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}\omega)} = 1 - V_{\mathbf{q}}\Pi(\mathbf{q}\omega)\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}\omega)} \tag{11.67}$$

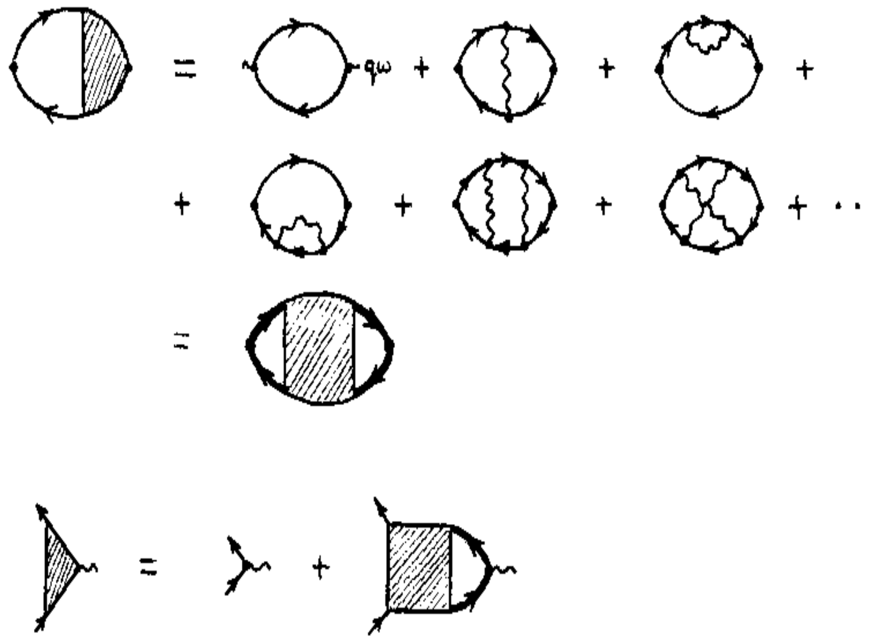

Рис. 11.10: Полный поляризационный оператор и вершинные части.

Отсюда следует общее выражение для диэлектрической проницаемости многочастичной системы через поляризационный оператор:

$$\epsilon(\mathbf{q}\omega) = 1 + V_{\mathbf{q}}\Pi(\mathbf{q}\omega) \tag{11.68}$$

В случае кулоновского взаимодействия в системе электронов имеем $V_q = \frac{4\pi e^2}{q^2}$, так что:

$$\epsilon(\mathbf{q}\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2}\Pi(\mathbf{q}\omega) \tag{11.69}$$

Рассмотрим простейшее приближение для поляризационного оператора (11.52)[5]. После вычисления соответствующих интегралов поляризационный оператор запишется в виде [30, 31]:

$$\Pi_0(q\omega) = \nu_F \Phi(q\omega) \tag{11.70}$$

где ν_F – электронная плотность состояний на уровне Ферми, а

$$\Phi(q\omega) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1} dx \frac{v_F q x}{\omega - v_F q x} =$$
$$= 1 - \frac{\omega}{2v_F q}\ln\left|\frac{\omega + v_F q}{\omega - v_F q}\right| + i\pi\frac{\omega}{2v_F q}\theta(v_F q - \omega). \tag{11.71}$$

[5]Данное приближение оправдано в пределе достаточно высокой плотности, когда кулоновское взаимодействие можно считать слабым. Соответствующие оценки были приведены выше при обсуждении основных свойств ферми – газа.

В частности $\Phi(q0) = 1$, что дает:

$$\Pi(q0) = \nu_F \tag{11.72}$$

Тогда получаем:

$$\epsilon(q0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2}\nu_F = 1 + \frac{\kappa^2}{q^2} \tag{11.73}$$

где

$$\kappa^2 = 4\pi e^2 \nu_F \tag{11.74}$$

Соответственно:

$$\mathcal{V}(q0) = \frac{4\pi e^2}{q^2\epsilon(q0)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa^2} \tag{11.75}$$

что описывает дебаевскую экранировку кулоновского потенциала в квантовой плазме электронов при температуре $T = 0$. Очевидно, что в координатном пространстве $\mathcal{V}(r) = \frac{e^2}{r}e^{-\kappa r}$, так что величина (11.74), фактически, определяет радиус экранирования κ^{-1}.

В обратном пределе высоких частот $\omega \gg v_F q$ можно убедиться, что $\Phi(q\omega) = -\frac{v_F^2 q^2}{3\omega^2}$, так что имеем:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 v_F^2}{3\omega^2}\nu_F = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{11.76}$$

где учли, что $\nu_F = \frac{3}{2}\frac{n}{\varepsilon_F}$, где n – концентрация электронов. Здесь также введен квадрат частоты плазменных колебаний:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \tag{11.77}$$

Уравнение $\epsilon(q\omega) = 0$ определяет частоту плазменных колебаний (плазмонов) для всей области q. В частности, при малых значениях q, когда затухание плазмонов отсутствует, можно найти их спектр в виде:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5}v_F q^2 \tag{11.78}$$

Фактически, частота плазмонов очень слабо зависит от длины волны, а дисперсия является малой добавкой.

11.5 Функции Грина при конечной температуре.

Обсуждавшаяся выше диаграммная техника может быть почти непосредственно обобщена на случай конечных температур [30]. Ниже мы кратко рассмотрим это обобщение, ограничиваясь снова только случаем ферми – систем. Термодинамическая функция Грина фермиевской частицы определяется согласно Мацубаре как:

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}, \tau_2 - \tau_1) = -i < T a_{\mathbf{p}}(\tau_2) a^+_{\mathbf{p}}(\tau_1) > \tag{11.79}$$

где по определению:

$$a_{\mathbf{p}}(\tau) = e^{(H-\mu N)\tau} a_{\mathbf{p}} e^{-(H-\mu N)\tau} \tag{11.80}$$

причем $0 < \tau_1, \tau_2 < \beta = \frac{1}{T}$ – действительные величины, а угловые скобки обозначают усреднение по большому каноническому распределению Гиббса, которое сейчас удобно записать как:

$$< A >= \frac{Sp\rho A}{Sp\rho} \quad \text{где} \quad \rho = e^{-\beta(H-\mu N)} \tag{11.81}$$

С учетом $Z = Sp\rho$ это эквивалентно определение, использовавшемуся выше. Причина, по которой функцию Грина $\mathcal{G}$ можно разложить в тот же диаграммный ряд, что и рассмотренную выше для случая $T = 0$ функцию G, состоит в следующем. Мы видели, что диаграммное разложение для G является, фактически, фундаментальным следствием зависящего от времени уравнения Шредингера (11.1). Статоператор ρ, записанный в виде (11.81) удовлетворяет так называемому уравнению Блоха:

$$\frac{\partial\rho}{\partial\beta} = -(H - \mu N)\rho \tag{11.82}$$

в чем легко убедиться прямым дифференцированием. Между этим уравнением и нестационарным уравнением Шредингера (11.1) имеется очевидное соответствие:

$$\psi \leftrightarrow \rho \quad H \leftrightarrow H - \mu N \quad it \leftrightarrow \beta \tag{11.83}$$

Таким образом, производя в формулах предыдущих разделов замену:

$$H \to H - \mu N \quad it \to \tau \tag{11.84}$$

можно получить диаграммную технику для $\mathcal{G}$, практически того же вида, что и для случая $T = 0$. Замена $H \to H - \mu N$ приводит лишь к сдвигу одночастичной энергии на величину μ:

$$H_0 - \mu N = \sum_{\mathbf{p}} (\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu) a^+_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}} \tag{11.85}$$

Хотя мацубаровские функции Грина $\mathcal{G}$ зависят от "мнимого времени" τ [6], всегда можно перейти и к реальному времени путем замены (в конечных выражениях) $\tau \to it$, или, точнее, путем аналитического продолжения на действительную ось времени.

Выше отмечено, что значения τ_1 и τ_2 в (11.79) ограничены интервалом от 0 до β. Поэтому, при переходе к $(\mathbf{p}, \omega)$ – представлению следует ввести периодически продолженнную функцию $\mathcal{G}$, получаемую периодическим повторением $\mathcal{G}$ на интервале от $-\infty$ до ∞. Тогда для нее можно написать разложение в *ряд* Фурье:

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_n \tau} \mathcal{G}(\mathbf{p}\omega_n) \tag{11.86}$$

где суммирование идет по дискретным (мацубаровским) частотам $\omega_n = \pi n T$. Соответственно

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}\omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta}^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \mathcal{G}(\mathbf{p}\tau) \tag{11.87}$$

[6] Величина τ действительна, но функция Грина $\mathcal{G}$ получается из G заменой $it \to \tau$, так что фактически речь идет о переходе к $t = -i\tau$ – "мнимому времени".

Разность "времен" $\tau = \tau_2 - \tau_1$ заключена в интервале $(-\beta, \beta)$, поскольку величины τ_1 и τ_2 пробегают интервал $(0, \beta)$. Сама функция $\mathcal{G}(\mathbf{p}\tau)$ периодически повторяется на интервалах $(-\beta, \beta), (\beta, 3\beta), (3\beta, 5\beta), ..., (-3\beta, -\beta), ...$ Для системы, состоящей из фермионов, четные значения n выпадают из ряда для $\mathcal{G}(\mathbf{p}\tau)$ благодаря "квазипериодическому" граничному условию вида:

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}, \tau) = -\mathcal{G}(\mathbf{p}, \tau + \beta) \quad \text{для} \quad \tau < 0 \tag{11.88}$$

В справедливости этого соотношения нетрудно убедиться, воспользовавшись свойством $SpAB = SpBA$. Полагая $\tau' - \tau > 0$ имеем:

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}, \tau - \tau') = \frac{i}{Z} Spe^{-\beta(H-\mu N)} a^+_{\mathbf{p}}(\tau') a_{\mathbf{p}}(\tau) = \frac{i}{Z} Spa_{\mathbf{p}}(\tau) e^{-\beta(H-\mu N)} a^+_{\mathbf{p}}(\tau') e =$$
$$= \frac{i}{Z} Spe^{-\beta(H-\mu N)} e^{\beta(H-\mu N)} a_{\mathbf{p}}(\tau) e^{-\beta(H-\mu N)} a^+_{\mathbf{p}}(\tau') = \frac{i}{Z} Spe^{-\beta(H-\mu N)} a_{\mathbf{p}}(\tau + \beta) a^+_{\mathbf{p}}(\tau') \tag{11.89}$$

или

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}, \tau - \tau') = -\mathcal{G}(\mathbf{p}, \tau - \tau' + \beta) \tag{11.90}$$

что при $\tau' = 0$ совпадает с (11.88), что и требовалось доказать. Знак минус возник здесь в связи с антикоммутацией фермиевских операторов. Подставляя (11.88) в (11.86) видим, что все слагаемые с четными n действительно обращаются в нуль. Таким образом, фактически, для фермионов всегда имеем дело с нечетными мацубаровскими частотами:

$$\omega_n = \frac{(2n+1)\pi}{\beta} = (2n+1)\pi T \tag{11.91}$$

Для бозонов, аналогичным образом, остаются лишь четные мацубаровские частоты

$$\omega_n = \frac{2n\pi}{\beta} = 2n\pi T \tag{11.92}$$

Вспоминая выражения (11.16), (11.17) и (11.18) для свободных функций Грина при $T = 0$, нетрудно понять, что свободная мацубаровская функция Грина ферми – частиц равна:

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{p}, \tau_2 - \tau_1) = -i\{\theta(\tau_2 - \tau_1)(1 - n(\mathbf{p})) - \theta(\tau_1 - \tau_2)n(\mathbf{p})\} e^{-(\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu)(\tau_2 - \tau_1)} \tag{11.93}$$

где $n(\mathbf{p}) = [e^{\beta(\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu)} + 1]^{-1}$ – функция Ферми при конечных T. Таким образом, ступенчатые функции Ферми, входящие в определение G_0 при $T = 0$ размываются эффектами конечных T, что приводит к тому, что в состоянии с данным $\mathbf{p}$ как бы одновременно могут находиться и электрон и дырка.

Подставляя (11.93) в (11.87) находим:

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{p}\omega_n) = \frac{i}{i\omega_n - \varepsilon(\mathbf{p}) + \mu} \quad \omega_n = (2n+1)\pi T \tag{11.94}$$

С точностью до перехода к дискретным частотам, которые также "сохраняются" в вершинах взаимодействия, мацубаровская диаграммная техника при $T > 0$ вполне

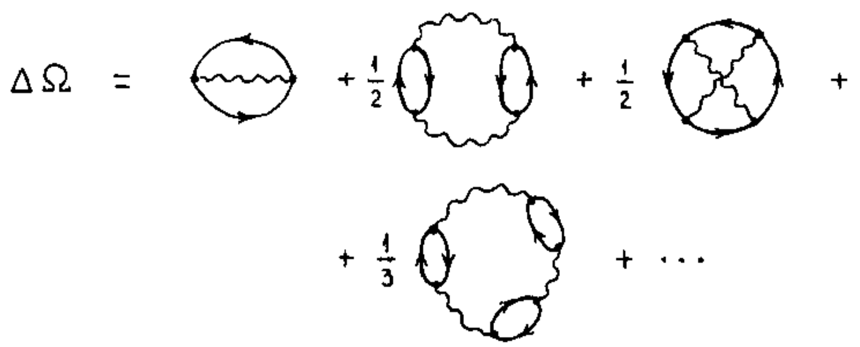

Рис. 11.11: Диаграммное разложение термодинамического потенциала.

идентична рассмотренной выше технике $T = 0$. В частности, полная (точная) функция Грина определяется уравнением Дайсона:

$$\mathcal{G}(\mathbf{p}\omega_n) = \frac{i}{i\omega_n - \varepsilon(\mathbf{p}) + \mu - \Sigma(\mathbf{p}\omega_n)} \quad \omega_n = (2n+1)\pi T \tag{11.95}$$

Подчеркнем, однако, что мацубаровские функции Грина вовсе не имеют смысла функций распространения (амплитуд перехода) квантовой механики!

Вычисление мацубаровских функций Грина дает принципиальную возможность нахождения любых термодинамических величин в многочастичной системе при конечных температурах. В частности, можно построить диаграммное разложение для поправки от взаимодействия к термодинамическому потенциалу Ω [30]. Соответствующие диаграммы низших порядков показаны на Рис. 11-11. Для конкретности приведены диаграммы для задачи взаимодействующих фермионов. Ряд теории возмущений для $\Delta\Omega$ имеет вид замкнутых петель, при этом нужно ограничиться только связанными диаграммами. Некоторая осложняющая особенность этого разложения состоит в появлении в этом ряду комбинаторного фактора $\frac{1}{n}$ перед вкладом n-го порядка. Это делает ряд для $\Delta\Omega$ весьма неудобным для суммирования бесконечных последовательностей диаграмм. В частности, для $\Delta\Omega$ не существует ничего подобного уравнению Дайсона. Поскольку $\Omega = -VP(\mu, T)$, речь здесь фактически идет о вычислении поправки к давлению $\Delta P = P - P_0(\mu, T)$, где P_0 – давление в системе свободных частиц (идеальном газа), т.е. о поправках от взаимодействия к уравнению состояния.

В заключение отметим, что существует диаграммная техника, предложенная Келдышем, пригодная для решения задач при конечных температурах и, что более важно, для анализа неравновесных процессов в многочастичных системах в реальном времени. Достаточно подробное изложение этого аппарата можно найти в [17].

Приложение A

Движение в фазовом пространстве, эргодичность и перемешивание.

A.1 Эргодичность.

Из классической механики известно, что дифференциальные уравнения движения любой консервативной механической системы могут быть записаны в гамильтоновой форме:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \tag{A.1}$$

где q_k, p_k – обобщенные координаты и импульсы ($k = 1, 2, ..., n = 3N$, т.е. всего $2n = 6N$ уравнений, где N – число частиц в системе, n – число степеней свободы),

$$H(p, q) = H(p_1, p_2, ..., p_n; q_1, q_2, ..., q_n) \tag{A.2}$$

гамильтониан системы, равный полной энергии, выраженной как функция обобщенных координат и импульсов. Гамильтонова функция связана с функцией Лагранжа L известным соотношением:

$$H = \sum_{k=1}^{n} p_k \dot{q}_k - L \tag{A.3}$$

В дальнейшем, в этом разделе, мы следуем, в основном, книге [12].

Уравнения движения (A.3) можно проинтегрировать, а решения записать в виде:

$$p_k = \varphi_k(q_l^0, p_l^0, t) \quad q_k = \psi_k(q_l^0, p_l^0, t) \tag{A.4}$$

где q_l^0, p_l^0 – начальные значения координат и импульсов. При этом функции φ_k, ψ_k представляют собой (по теореме единственности) однозначные и непрерывные функции аргументов q_l^0, p_l^0.

Чтобы получить интегралы движения (сохраняющиеся величины), поступим следующим образом. Разделим на уравнение $\dot{p}_1 = -\frac{\partial H}{\partial q_1}$ остальные $2n - 1$ уравнений

(A.1). Тогда получим:

$$\frac{dq_1}{dp_1} = -\frac{\frac{\partial H}{\partial p_1}}{\frac{\partial H}{\partial q_1}} \quad ,..., \quad \frac{dp_n}{dp_1} = -\frac{\frac{\partial H}{\partial q_n}}{\frac{\partial H}{\partial q_1}} \tag{A.5}$$

Эта система уравнений не содержит времени t (для H не зависящего от t) и определяет, таким образом, сохраняющиеся величины. Всего у нее имеется $2n-1$ интегралов, причем в это число входит, очевидно, интеграл энергии, который мы обозначим как:

$$\Phi_1(q,p) \equiv H(p,q) = \alpha_1 = E \tag{A.6}$$

тогда как остальные $2n-2$ интеграла движения можно записать как:

$$\begin{aligned} &\Phi_2(q,p) = \alpha_2,...,\Phi_n(q,p) = \alpha_n \\ &\Psi_2(q,p) = \beta_2,...,\Psi_n(q,p) = \beta_n \end{aligned} \tag{A.7}$$

где $\alpha_1,...,\alpha_n;\beta_2,...,\beta_n$ – постоянные интегрирования. Еще один интеграл движения можно получить решая уравнение $\dot{p}_1 = -\partial H/\partial q_1$ и используя (A.6),(A.7). Он может быть записан в виде:

$$\Psi_1(q,p) = t + \beta_1 \tag{A.8}$$

Действительно, прибавление к t произвольной константы не нарушает уравнений движения, так как время t входит в них только под знаком дифференцирования.

Рассмотрим простейший пример системы с одной степенью свободы – гармонический осциллятор. Тогда (полагая массу $m = 1$) гамильтониан имеет вид:

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2). \tag{A.9}$$

Уравнения Гамильтона имеют вид:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\omega^2 q \tag{A.10}$$

и имеют следующие решения (интегралы):

$$q = q^0 \cos\omega t + \frac{p^0}{\omega}\sin\omega t \quad p = -\omega q^0 \sin\omega t + p^0 \cos\omega t \tag{A.11}$$

что можно переписать в виде интеграла энергии

$$2H = p^2 + \omega^2 q^2 = 2E \tag{A.12}$$

и соотношения, определяющего зависимость p и q от времени:

$$\frac{1}{\omega}\arccos\frac{\omega q}{\sqrt{p^2+\omega^2 q^2}} = t + \beta \tag{A.13}$$

Системе с одной степенью свободы, в соответствии со сказанным выше, отвечают эти два интеграла движения. Состояние осциллятора можно изобразить точкой на фазовой плоскости (p,q), представляющей фазовое пространство этой простейшей системы. Движение системы представляется перемещением фазовой точки по “фазовой поверхности” (линии на плоскости (p,q)), определяемой величиной энергии E.

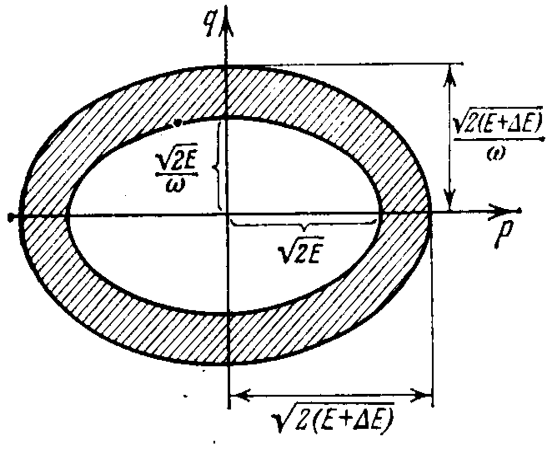

Рис. А.1: Фазовое пространство гармонического осциллятора. Показаны изоэнергетические "поверхности представляющие собой эллипсы, соответствующие осцилляторам, отличающимся на ΔE по энергии. Микроканоническая функция распределения равна константе, отличной от нуля в полоске Ω между этими эллипсами.

Эти линии постоянной энергии, как очевидно из (А.12), представляют собой семейство подобных эллипсов (см. Рис.А-1). Второй интеграл (А.13) определяет скорость движения фазовой точки по этим кривым. Легко видеть, что интегралы уравнений движения осциллятора (А.11) с использованием (А.12),(А.13) можно переписать также в виде:

$$q = \frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta) \quad p = \sqrt{2E}\cos(t+\beta). \tag{A.14}$$

Для этой простейшей системы *среднее по времени* вычисляется элементарно. В силу периодичности движения (А.14) среднее от любой функции $F(q,p)$ за бесконечно большой промежуток времени может быть сведено к среднему по периоду $T = \frac{2\pi}{\omega}$:

$$\widetilde{F} = \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dtF\left\{\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta), \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta)\right\}. \tag{A.15}$$

Это среднее зависит от E, причем E имеет здесь определенное значение. Можно не меняя величины (А.15) взять от него среднее значение по бесконечно малому интервалу значений E:

$$\widetilde{F} = \lim_{\Delta E\to 0}\frac{1}{\Delta E}\int_E^{E+\Delta E} dE\widetilde{F} =$$

$$= \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\int_E^{E+\Delta E} dE\int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} dtF\left\{\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta), \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta)\right\}. \tag{A.16}$$

Проведем здесь замену переменных – от E и t перейдем к q и p. Пользуясь (А.14) вычисляем якобиан перехода:

$$\frac{\partial(q,p)}{\partial(t,E)} = \begin{vmatrix} \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta) & \frac{1}{\omega\sqrt{2E}}\sin\omega(t+\beta) \\ -\omega\sqrt{2E}\sin\omega(t+\beta) & \frac{1}{\sqrt{2E}}\cos\omega(t+\beta) \end{vmatrix} = 1 \tag{A.17}$$

Тогда получаем:

$$\widetilde{F} = \lim_{\Delta E \to 0} \frac{\omega}{2\pi \Delta E} \int dq \int dp F(q,p) \quad (A.18)$$

где интегрирование распространено на бесконечно узкую полоску между эллипсами постоянной энергии E и $E + \Delta E$.

С другой стороны можно определить *микроканоническое* распределение для осциллятора, задав плотность вероятности $\rho(p,q)$ равной константе (не зависящей от конкретных значений p и q) в полоске Ω между эллипсом $p^2 + \omega^2 q^2 = 2E$ и эллипсом $p^2 + \omega^2 q^2 = 2(E + \Delta E)$ и равной нулю вне этой полоски (см. Рис.А-1):

$$\rho(p,q) = \begin{cases} \frac{\omega}{2\pi\Delta E} & \text{при} \quad p,q \subset \Omega \\ 0 \quad \text{при} & p,q \not\subset \Omega \end{cases} \quad (A.19)$$

где для обеспечения нормировки $\rho(p,q)$ на единицу мы учли, что площадь полоски Ω равна:

$$\Delta(\pi ab) = \Delta \left(\frac{2\pi E}{\omega} \right) = \frac{2\pi \Delta E}{\omega}, \quad (A.20)$$

где через a и b обозначили полуоси эллипса, соответствующего энергии E. Тогда микроканоническое среднее (по фазовому пространству) от $F(q,p)$ равно:

$$< F >= \int dpdq\rho(p,q)F(q,p) = \lim_{\Delta E \to 0} \frac{\omega}{2\pi\Delta E} \int \int_{p^2+\omega^2q^2=2(E+\Delta E)}^{p^2+\omega^2q^2=2E} dpdqF(q,p) \quad (A.21)$$

Сравнивая (А.18) и (А.21) видим, что в рассматриваемом простейшем случае системы с одной степенью свободы среднее по времени просто совпадает с микроканоническим средним.

В общем случае интегралы уравнений Гамильтона можно, как мы видели выше, представить в виде:

$$\begin{aligned} p_k &= \varphi_k(t + \beta_1, \beta_2, ..., \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, ...\alpha_n) \\ q_k &= \psi_k(t + \beta_1, \beta_2, ..., \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, ...\alpha_n) \end{aligned} \quad (A.22)$$

или в сокращенной записи:

$$X = \Phi(t + \beta_1, \beta_2, ..., \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, ...\alpha_n) \quad (A.23)$$

Среднее по времени от произвольной функции состояния системы $F(X)$ равно:

$$\widetilde{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^\infty dt F(X) =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^\infty dt F\{\Phi(t + \beta_1, \beta_2, ..., \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, ...\alpha_n)\} \quad (A.24)$$

Это среднее, очевидно, вообще говоря зависит от *всех* $2n - 1$ постоянных интегрирования (интегралов движения) $\beta_2, ..., \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, ...\alpha_n$, кроме β_1, от которой оно не зависит. В тоже время, в основной части курса, мы показали, что статистико – механические средние от любой функции состояния в *равновесии* зависят лишь от одного интеграла движения – энергии[1]. Поэтому рассматриваемые нами многочастичные

[1]При фиксированных внешних параметрах типа объема, давления, физических полей и т.п.

системы должны обладать тем специальным свойством, что для них средние по времени от любой *однозначной* функции состояния зависят только от интеграла энергии $\alpha_1 = E$:

$$\widetilde{F}(X) = f_F(E) \tag{A.25}$$

Такие системы называются *эргодическими*. Для эргодической системы среднее по времени от любой однозначной функции состояния равно среднему статистическому по микроканоническому распределению.

В самом деле, рассмотрим микроканоническое среднее:

$$< F >= \int dX F(X) w_E(X) \tag{A.26}$$

где

$$w_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)}. \tag{A.27}$$

Так как величина $< F >$ от времени не зависит, то среднее по времени от нее равно ей самой, так что:

$$< F >= \widetilde{< F >} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int dX F(X) w_E(X). \tag{A.28}$$

Переменные X определяют состояние системы в момент времени t, заменим их переменными X_0, определяющими состояние системы в момент времени $t = 0$. Эти переменные связаны между собой решениями уравнений Гамильтона, что можно записать как:

$$X = \Phi(t, X_0) \tag{A.29}$$

следовательно

$$F(X) = F\{\Phi(t, X_0)\} \tag{A.30}$$

Очевидно, что $H(X) = H(X_0)$, так что

$$w_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)} = \frac{\delta\{H(X_0) - E\}}{\Omega(E)} = w_E(X_0), \tag{A.31}$$

а по теореме Лиувилля имеем $dX = dX_0$. Поэтому после замены переменных имеем:

$$< F >= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int dX_0 w_E(X_0) F\{\Phi(t, X_0)\} \tag{A.32}$$

Изменим порядок интегрирования по t и X_0, тогда получим:

$$< F >= \int dX_0 w_E(X_0) \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt F\{\Phi(t, X_0)\} = \int dX_0 w_E(X_0) \widetilde{F} \tag{A.33}$$

Однако, в силу условия эргодичности среднее по времени $\widetilde{F}$ зависит только от энергии $H(X_0)$, а именно:

$$\widetilde{F} = f_F[H(X_0)] \tag{A.34}$$

поэтому

$$< F >= \int dX_0 w_E(X_0) f_F[H(X_0)] \tag{A.35}$$

Но $w_E(X_0)$ отлична от нуля только при $H = E$, так что $f_F(H)$ можно вынести за знак интеграла, положив $H = E$. Тогда получаем:

$$< F >= f_F(E) \int dX_0 w_E(X_0) = f_F(E) = \widetilde{F} \tag{A.36}$$

где учли, что интеграл равен единице по условию нормировки. Таким образом равенство временного и микроканонического средних доказано.

Могут-ли существовать эргодические механические системы в смысле данного выше определения? Казалось-бы нет, поскольку среднее по времени (A.24) заведомо зависит других интегралов движения $\alpha_2, \alpha_3, ..., \beta_n$. Пусть один из них $\Phi_2(X) = \alpha_2$. Среднее по времени от функции $\Phi_2(X)$ очевидно равно α_2 и зависит вовсе не от интеграла энергии $E = \alpha_1$, а от α_2. Дело, однако, в том, что для эргодических систем левые части всех интегралов уравнений движения $\Phi_k = \alpha_k, \Psi_k = \beta_k \quad (k = 2, ..., n)$, кроме интегралов энергии, импульса и момента импульса являются *многозначными* функциями координат и импульсов (причем их нельзя преобразовать к однозначным). Это всегда так для систем с *неразделяющимися* переменными (а системы с разделяющимися переменными тривиальны - они точно решаются и называются также *интегрируемыми*, их движение не является случайным и статистика для их описания не нужна!)[2]. Рассматривая покоящиеся и невращающиеся многочастичные системы мы забываем про интегралы импульса и момента, что же касается эргодичности, то теперь становится понятной сделанная выше при ее определении важная оговорка об *однозначности* функции $F(q, p)$. С точки зрения физической задачи, очевидно, имеет смысл рассматривать только однозначные функции состояния. Предметом статистической механики, естественно, является изучение достаточно "сложных"(совершающих сложное движение) *неинтегрируемых* систем. В последние десятилетия было изучено довольно много конкретных примеров таких систем, состоящих даже из весьма небольшого числа частиц (т.е. систем даже с небольшим числом степеней свободы) и проявляющих все свойства эргодического движения [14].

A.2 Теорема возврата Пуанкаре.

Продолжим обсуждение характера движения наших систем в фазовом пространстве, перейдя на несколько более абстрактный язык. Пусть имеется фазовая точка (p, q). Определим оператор сдвига во времени $\hat{T}(t)$ на величину t:

$$(q(t), p(t)) = \hat{T}(t)(q(0), p(0)) \tag{A.37}$$

который, фактически, полностью описывает движение фазовой точки и определяется уравнениями Гамильтона. Мы не будем заниматься явным построением таких операторов для конкретных систем, ясно, что в принципе они всегда существуют. Теорема Лиувилля выражает сохранение произвольного фазового объема Γ под действием оператора $\hat{T}$:

$$\Gamma(t) = \hat{T}(t)\Gamma(0) = \Gamma(0) \tag{A.38}$$

Из теоремы Лиувилля достаточно просто доказывается теорема Пуанкаре о возврате [14]. Пусть консервативная система (H не зависит от времени) совершает финитное

[2] Подробнее об этом написано в параграфе 52 книги [13], где показано, что в общем случае систем с неразделяющимися переменными набор однозначных интегралов движения ограничивается теми, постоянство которых есть выражение свойств однородности и изотропии пространства и времени, т.е. законами сохранения энергии, импульса и момента

(т.е. в ограниченной области фазового пространства) движение. Рассмотрим некоторую область (множество точек) фазового пространства A и выберем в ней точку $z_0 = (q_0, p_0)$ в качестве начальной. Тогда, как оказывается, можно показать, что по истечении некоторого времени система с неизбежностью вернется в область A (теорема Пуанкаре). Исключением может быть только множество начальных точек из A меры нуль. Доказательство можно провести от противного. Обозначим через B множество всех точек из A, которые никогда не возвращаются в A. Пусть через некоторое большое время t_1 множество точек B переходит в B_1:

$$\hat{T}(t_1)B = B_1 \tag{A.39}$$

Согласно определению B пересечение B_1 и A равно нулю:

$$B_1 \cap A = \emptyset \tag{A.40}$$

Через интервал $t_2 = 2t_1$ имеем:

$$\hat{T}(2t_1)B = \hat{T}(t_1)B_1 \equiv B_2 \tag{A.41}$$

Тогда имеем и

$$B_2 \cap B_1 = \emptyset \tag{A.42}$$

Если бы это было не так, то существовали бы точки, которые не выходят из области B_1. Но из обратимости уравнений Гамильтона следует, что эти точки не могли бы и войти в B_1. Это противоречит их прошлому: при $t = 0$, по нашему предположению, они принадлежали A. Продолжая применять оператор $\hat{T}(nt_1)$ к B, получим бесконечную последовательность $B_1, B_2, ...$ непересекающихся образов множества B. Согласно теореме Лиувилля:

$$\Gamma(B) = \Gamma(B_1) = \Gamma(B_2) = ..., \tag{A.43}$$

так что в процессе движения точки из B покрывают фазовый объем $\Gamma = \infty$. Однако из финитности движения следует, что эта область должна быть конечной. Последнее возможно лишь в случае $\Gamma(B) = 0$, что и доказывает теорему Пуанкаре.

Из теоремы Пуанкаре следует, что система будет бесконечное число раз возвращаться в исходную область A. Казалось бы это противоречит необратимой эволюции многочастичных систем, наблюдающейся на эксперименте, и возможности ее описания на основе представлений статистической механики. На самом деле это не так. Рассмотрим понятие среднего времени возврата или времени *цикла Пуанкаре*. Проведем его грубую оценку для простейшей многочастичной системы – идеального газа [33]. Пусть в объеме V находится N молекул газа. Будем понимать под возвратом повторение начального состояния каждой молекулы с точностью Δv по скорости и Δx по координате. Этой точности соответствует объем фазового пространства $\Delta\Gamma = [m\Delta v\Delta x]^{3N}$, тогда как всему набору состояний газа с фиксированной энергией $E = \sum_i \frac{mv_i^2}{2} = \frac{3}{2}NT$ соответствует объем[3]:

$$\Gamma \approx C_{3N}(m^2 \sum_i v_i^2)^{3N/2} V^N \approx C_{3N} \left(3NTm\right)^{3N/2} V^N. \tag{A.44}$$

[3]Здесь $C_{3N} \approx \left(\frac{2\pi e}{3N}\right)^{3N/2}$ связано с константой в выражении для объема n-мерного шара $V_n = CR^n$, точное выражение $C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)}$ при $n \gg 1$, с учетом асимптотики Γ-функции $\Gamma(n/2) \approx (2\pi)^{1/2}(n/2)^{(n-1)/2}e^{-n/2}$ дает $C_n \approx \left(\frac{2\pi e}{n}\right)^{n/2}$

Прежде чем вернуться с заданной точностью в исходное положение, фазовая точка, изображающая систему должна пройти число состояний, равное по порядку $\sim \frac{\Gamma}{\Delta\Gamma}$. Пусть τ – некоторое характерное время в газе, например время свободного пробега молекулы. Тогда для времени возврата можно написать следующую грубую оценку:

$$\tau_R \sim \tau\frac{\Gamma}{\Delta\Gamma} \sim C_{3N}\left(\frac{V}{\Delta x^3}\right)^N\left(\frac{3NT}{m\Delta v^2}\right)^{3N/2}\tau \sim \left(\frac{V}{\Delta x^3}\right)^N\left(\frac{T}{m\Delta v^2}\right)^{3N/2}\tau. \qquad (A.45)$$

Пусть $\Delta x \sim 0.1(V/N)^{1/3}$, т.е. порядка 10% межчастичного расстояния в газе, а $\Delta v \sim 0.1(T/m)^{1/2}$, т.е. порядка 10% средней скорости, так что условия на "возврат"довольно мягкие. Тогда получаем:

$$\tau_R \sim \tau(10N)^N(10^2)^{3N/2} \sim \tau N^N \qquad (A.46)$$

Для $1cm^3$ газа в нормальных условиях $N \sim 10^{18}$, так что

$$\frac{\tau_R}{\tau} \sim (10^{18})^{10^{18}} \sim 10^{2\ 10^{19}} \qquad (A.47)$$

и отношение времени возврата τ_R к времени свободного пробега $\tau \sim 10^{-6}$сек, к одной секунде, к одному году, или даже к характерному времени “существования” нашей Вселенной ($\sim 10^{10}$лет $\sim 10^{17}$сек) с логарифмической точностью одинаково и составляет величину порядка $10^{2\ 10^{19}}$. Таким образом время цикла Пуанкаре даже для столь простой системы невообразимо огромно, а вероятность возврата соответственно невообразимо мала. *Наиболее вероятным* поэтому является наблюдаемое на эксперименте необратимое поведение многочастичных систем.

А.3 Неустойчивость траекторий и перемешивание.

Рассмотрим движение капли “фазовой жидкости” в фазовом пространстве. Характер этого движения может быть очень сложным, с течением времени границы капли могут приобретать “амебообразную” форму, а капля эффективно заполняет различные области фазового пространства (см. Рис.А-2). Объем капли при этом сохраняется (теорема Лиувилля). Такое движение называется *перемешивающим*. Точки, которые в начальный момент времени были близки, с течением времени удаляются друг от друга и начинают двигаться фактически независимо. Свойство перемешивания естественно ожидать у систем, характеризующимся *неустойчивым* движением, у которых изначально близкие фазовые траектории быстро (экспоненциально) удаляются друг от друга, или, иначе говоря, сколь угодно малые возмущения начальных условий приводят к сколь угодно сильному отклонению фазовой траектории от своего невозмущенного вида. Если фазовое пространство является конечным (а нас интересует как раз такой случай – система движется по гиперповерхности, соответствующей конечной энергии), то фазовые траектории не могут разойтись из-за неустойчивости более чем на характерный размер пространства и начинают “запутываться”. Если обозначить через $D(t)$ *расстояние* между двумя точками в фазовом пространстве, принадлежащим двум разным траекториям в момент времени t, то формальное определение локальной неустойчивости движения выглядит следующим образом [14] – существует направление в фазовом пространстве в котором:

$$D(t) = D_0e^{h_0t} \qquad (A.48)$$

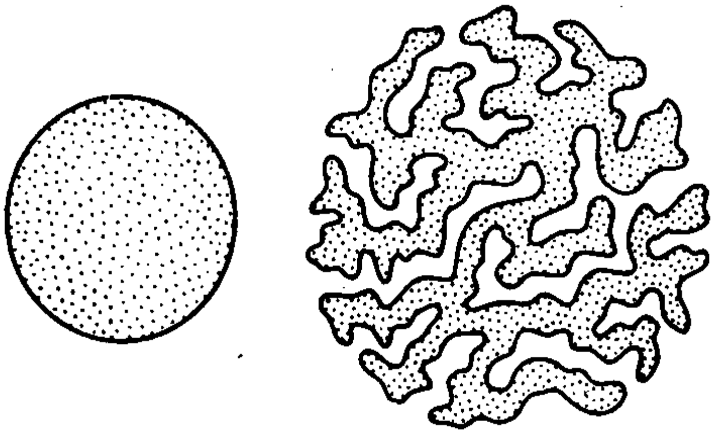

Рис. А.2: Качественная эволюция фазовой капли при перемешивании.

где инкремент неустойчивости (показатель Ляпунова $h_0 > 0$) является, вообще говоря, функцией точки в фазовом пространстве и имеет, как можно показать [14], также и статистический смысл обратного времени "расцепления" корреляций траекторий при перемешивающем движении. Очевидно, что обсуждаемая картина имеет прямое отношение к идее описания роста энтропии на языке огрубленной функции распределения, рассмотренной в основной части курса. Возникает вопрос – нельзя-ли определить понятие энтропии так, чтобы оно могло применяться непосредственно к динамическим системам, используя только свойства траекторий системы (а не функции распределения)? Эта задача была решена Колмогоровым, который ввел понятие динамической или K-энтропии. Рассмотрим снова эволюцию некоторого начального элемента фазового объема $\Delta\Gamma_0$. В силу теоремы Лиувилля:

$$\Delta\Gamma(t) = \Delta\Gamma_0 \tag{A.49}$$

однако структура фазовой капли меняется со временем (ср. Рис.А-2). В ней появляются пузыри, пустоты и т.п. С ростом t "пузырчатая" структура становится все более мелкой, а огибающая фазовой капли расширяется и ограничивает все больший объем. Возьмем теперь некоторую ε (размерности Γ) и "огрубим" структурную сетку фазовой капли с точностью до ε. Тогда качественно ясно, что все тонкие фазовые "нити" с толщиной меньше ε эффективно "оденутся" и огрубленный фазовый объем $\widetilde{\Delta\Gamma(t)}$ фактически будет расти со временем. Зная (А.48) нетрудно понять, что

$$\widetilde{\Delta\Gamma(t)} = \Delta\Gamma_0 e^{ht} \tag{A.50}$$

где h – некоторая величина, характеризующая усредненный по объему инкремент неустойчивости фазовых траекторий h_0. Тогда энтропия:

$$S = \ln \widetilde{\Delta\Gamma(t)} = \ln(\Delta\Gamma_0 e^{ht}) = ht + \ln \Delta\Gamma_0 \tag{A.51}$$

Нас интересует определение физических величин, в том числе и энтропии S, с возможно большей точностью. При точности огрубления ε, очевидно, что не имеет смысла выбирать $\Delta\Gamma_0$ меньше, чем ε. Поэтому положим $\Delta\Gamma_0 = \varepsilon$ и перейдем к пределу $\varepsilon \to 0$. Рассмотрим выражение:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\ln\widetilde{\Delta}\Gamma(t) = \lim_{\varepsilon\to 0}\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}(ht + \ln\varepsilon) = h \tag{A.52}$$

Это выражение и определяет K-энтропию h. Подчеркнем, что порядок предельных переходов здесь крайне существен. Перечислим основные свойства K-энтропии:

1. K-энтропия h определяет скорость изменения энтропии S в результате чисто динамического процесса перемешивания траекторий в фазовом пространстве.

2. K-энтропия h, инкремент локальной неустойчивости h_0 и обратное время расцепления временных корреляций – величины одного порядка.

Эти свойства раскрывают физический смысл энтропии Колмогорова.

Как энтропия физической системы S достигает максимума? При $\varepsilon \to 0$, т.е. при определении энтропии $S(t) = ht$ $(t \to \infty)$ со сколь угодно большой точностью, энтропия S максимума не достигает, но положение меняется, если фиксировать конечный порядок огрубления ε_0. Тогда из (A.50) легко найти характерное время t_0, в течение которого область $\Delta\Gamma_0 = \varepsilon_0$ расширяется до значения $\widetilde{\Delta}\Gamma = 1$:

$$t_0 = \frac{1}{h}\ln\frac{1}{\varepsilon_0} \tag{A.53}$$

За это время фазовая капля ε_0 равномерно растекается по всему фазовому объему и дальнейший рост энтропии прекращается.

Приложение B

Статистическая механика и теория информации.

B.1 Связь распределений Гиббса с максимумом информационной энтропии.

Информационная энтропия.

Понятие энтропии в статистической механике тесно связано с аналогичным понятием в теории информации [34]. Существует довольно обширная литература, где эта связь детально обсуждается [35, 36], ниже мы остановимся лишь на нескольких задачах, иллюстрирующих некоторые основные принципы, связывающие эти фундаментальные понятия.

В узком понимании, теория информации представляет собой статистическую теорию связи, т.е. передачи сигналов, сообщений и т.п. [34]. В качестве основного понятия в этой теории фигурирует *информационная* энтропия, выступающая в качестве меры информации, содержащейся в данном сообщении, тексте и т.д., рассматриваемых, как более или менее случайная последовательность символов или событий. Точнее, информационная энтропия представляет собой меру неопределенности в информации, соответствующей данному статистическому распределению таких событий. Пусть p_k – некоторое дискретное распределение вероятностей событий, нумеруемых индексом k. Информационной энтропией называется величина [34][1]:

$$H = -\sum_{k=1}^{n} p_k \ln p_k; \quad \sum_{k}^{n} p_k = 1 \tag{B.1}$$

В самом деле, величина H равна нулю, если какое-либо из $p_k = 1$, а все остальные $p_k = 0$, т.е. когда результат испытания может быть предсказан с достоверностью и неопределенность в информации отсутствует. Величина H принимает наибольшее значение, когда все p_k равны между собой, т.е. $p_k = 1/n$. Очевидно, что этот предельный случай обладает наибольшей неопределенностью – нам ничего не известно

[1]Мы отвлекаемся от несущественного для нас обстоятельства, что в теории информации в данном определении обычно используют вместо ln логарифм по основанию 2, т.е. log_2, что связано с измерением объема информации в *битах*

об отдельных событиях, все они равновероятны (т.е. буквы текста появляются абсолютно случайно, в применении к физике абсолютно случайно реализуются те или иные состояния системы и т.п.). Максимальность информационной энтропии соответствует максимальности нашего *незнания* о событиях, наша информация о них минимальна.

Энтропия H аддитивна для совокупности независимых событий, реализующихся с вероятностями u_i и v_i, т.к. если $p_{ik} = u_i v_k$, то

$$H = -\sum_{ik} p_{ik} \ln p_{ik} = -\sum_i u_i \ln u_i - \sum_k v_k \ln v_k; \quad \sum_i u_i = 1; \quad \sum_k v_k = 1 \qquad (B.2)$$

Для распределения вероятностей непрерывной величины x с плотностью $f(x)$ информационная энтропия равна:

$$H = -\int dx f(x) \ln f(x); \quad \int dx f(x) = 1 \qquad (B.3)$$

Для независимых событий опять имеем аддитивность, если $f(x,y) = f_1(x) f_2(y)$, то:

$$H = -\int dx \int dy f(x,y) \ln f(x,y) = -\int dx f_1(x) \ln f_1(x) - \int dy f_2(y) \ln f_2(y) \qquad (B.4)$$

Для функции распределения $\rho(p,q)$ в фазовом пространстве гиббсовская энтропия, по сути дела, является также и информационной энтропией:

$$S = -\int d\Gamma \rho \ln \rho; \int d\Gamma \rho = 1 \qquad (B.5)$$

и ее можно рассматривать как меру нашего незнания (отсутствия информации) о состояниях макроскопической физической системы.

Для ансамблей с переменным числом частиц (B.5) обобщается как:

$$S = -\sum_{N \geq 0} \int d\Gamma_N \rho_N \ln \rho_N; \quad \sum_{N \geq 0} \int d\Gamma_N \rho_N = 1. \qquad (B.6)$$

Ниже мы рассмотрим экстремальные свойства распределений Гиббса, установленные им задолго до создания теории информации. Они легко получаются из рассмотренного выше неравенства Гиббса (1.187):

$$\int d\Gamma \rho' \ln \left(\frac{\rho'}{\rho} \right) \geq 0 \qquad (B.7)$$

где ρ и ρ' – два нормированных распределения, определенных в одном фазовом пространстве. Знак равенства имеет место лишь при $\rho = \rho'$.

Экстремальность микроканонического распределения.

Докажем, что микроканоническое распределение соответствует максимуму информационной энтропии среди всех распределений с тем же числом частиц в том же слое энергии. Пусть ρ – функция распределения микроканонического ансамбля, а ρ'

– произвольная функция распределения, определенная в том же фазовом пространстве и в пределах того же энергетического слоя, причем

$$\int d\Gamma\rho' = \int d\Gamma\rho = 1 \tag{B.8}$$

Подставляя ρ и ρ' в неравенство (B.7), получаем:

$$-\int d\Gamma\rho' \ln\rho' \le -\int d\Gamma\rho' \ln\rho = -\ln\rho \int d\Gamma\rho' = -\int d\Gamma\rho\ln\rho \tag{B.9}$$

что и требовалось доказать. В (B.9) мы воспользовались постоянством микроканонического распределения ρ в энергетическом слое и условием нормировки для ρ и ρ'.

Экстремальность канонического распределения Гиббса.

Покажем, что каноническое распределение Гиббса соответствует максимуму информационной энтропии при заданной средней энергии системы:

$$< H >= \int d\Gamma H\rho \tag{B.10}$$

и при сохранении нормировки:

$$\int d\Gamma\rho = 1. \tag{B.11}$$

Рассмотрим каноническое распределение:

$$\rho = Z^{-1}\exp\left(-\beta H\right); \quad Z = \int d\Gamma \exp\left(-\beta H\right) \tag{B.12}$$

где $\beta = 1/T$. Пусть ρ' – некоторое другое нормированное распределение, соответствующее той же самой средней энергии, что и каноническое распределение ρ:

$$\int d\Gamma\rho' H = \int d\Gamma\rho H \tag{B.13}$$

а в остальном ρ' произвольно. Подставляя (B.12) в (B.7), получим:

$$-\int d\Gamma\rho'\ln\rho' \le -\int d\Gamma\rho'\ln\rho = \ln Z + \beta\int d\Gamma\rho' H = \ln Z + \beta\int d\Gamma\rho H$$

$$\text{т.е.} \quad -\int d\Gamma\rho'\ln\rho' \le -\int d\Gamma\rho\ln\rho \tag{B.14}$$

что и требовалось доказать.

Экстремальность большого канонического ансамбля Гиббса.

Для разнообразия проведем доказательство для квантового случая. Энтропия квантового ансамбля определяется как:

$$S = -Sp\rho\ln\rho \tag{B.15}$$

где ρ – матрица плотности. В диагональном представлении имеем (ср. (1.175)):

$$S = -\sum_k w_k \ln w_k \tag{B.16}$$

что прямо имеет вид (В.1) информационной энтропии для дискретной последовательности событий.

Экстремальные свойства квантовых ансамблей можно получить, используя неравенство:

$$Sp\rho' \ln \rho' \geq Sp\rho' \ln \rho \tag{B.17}$$

где ρ и ρ' – произвольные нормированные статистические операторы. Равенство опять имеет место лишь при $\rho = \rho'$. Это неравенство следует из $\ln x \geq 1 - 1/x$, что справедливо при $x > 0$ (равенство имеет место при $x = 1$). Поставляя сюда $x = \rho'\rho^{-1}$ и усредняя по ρ', имеем:

$$Sp\rho' \ln(\rho'\rho^{-1}) \geq Sp\rho'(1 - \rho\rho'^{-1}) = 0 \tag{B.18}$$

т.к. обе матрицы плотности нормированы на единицу, а операторы под знаком Sp можно переставлять.

Покажем теперь, что большое каноническое распределение Гиббса соответствует максимуму информационной энтропии при заданной средней энергии:

$$< H >= Sp\rho H \tag{B.19}$$

и среднем числе частиц:

$$< N >= Sp\rho N \tag{B.20}$$

при сохранении нормировки:

$$Sp\rho = 1. \tag{B.21}$$

Запишем большое каноническое распределение в виде:

$$\rho = \exp\left(\frac{\Omega - H + \mu N}{T}\right); \quad e^{-\frac{\Omega}{T}} = Sp \exp\left(-\frac{H - \mu N}{T}\right). \tag{B.22}$$

Тогда из неравенства (В.17) получаем (считая, что ρ' – любая другая матрица плотности с теми же средними (В.19), (В.20),(В.21)):

$$-Sp\rho' \ln \rho' \leq -Sp\rho' \ln \rho = -Sp\left[\rho'\left(\frac{\Omega}{T} - \frac{H}{T} + \frac{\mu N}{T}\right)\right] = -Sp\rho \ln \rho \tag{B.23}$$

что и требовалось! Здесь использовали (В.19),(В.20),(В.21), справедливые для ρ и ρ', т.е.

$$Sp\rho' H = Sp\rho H; \quad Sp\rho' N = Sp\rho N. \tag{B.24}$$

Рассмотренные экстремальные свойства статистических ансамблей Гиббса можно положить в основу их определения. Это дает еще один подход к обоснованию равновесной статистической механики[2]. Из этих построений видно, что энтропия сеть мера недостатка информации о действительной структуре многочастичной системы.

[2]По сути дела, мы просто показали, что разные варианты распределения Гиббса соответствуют максимуму термодинамической энтропии при выполнении соответствующих дополнительных условий. Это, естественно, определяет соответствующие равновесные состояния.

Рис. B.1: Демон Максвелла.

Этот недостаток информации приводит к тому, что возможно большое разнообразие различных микросостояний, которые мы практически не можем отличить друг от друга. Таким образом, недостаток информации соответствует действительному беспорядку в скрытых степенях свободы. Этот недостаток информации максимален, когда система находится в равновесном состоянии, тогда мы практически ничего не знаем о деталях ее микроструктуры, все определяется небольшим числом термодинамических параметров. Попытки уточнить детали внутреннего "устройства" системы неизбежно будут выводить ее из равновесного состояния (уменьшать энтропию).

B.2 "Демон" Максвелла и его изгнание.

Интересные информационные аспекты статистической термодинамики можно рассмотреть при анализе задачи о "демоне" Максвелла [35]. Мы только что видели, что попытки вмешаться в микропроцессы внутри макроскопической системы, с целью приобретения информации о деталях внутреннего движения частиц, могут вывести систему из состояния равновесия. Возможно первый пример таких действий был рассмотрен Максвеллом, который предложил парадокс о "демоне" (микроскопическом существе или автомате), который "работал-бы" против второго начала термодинамики. Простейший вариант такого "демона" можно представить себе следующим образом. Пусть у нас имеется сосуд с газом, находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Пусть в этом сосуде имеется перегородка (разделяющая сосуд на части A и B) с отверстием, которое снабжено дверцей. Тогда можно представить себе, что "демон", располагаясь у этой дверцы может пропускать через отверстие только более быстрые молекулы газа, летящие, скажем, из A в B, а из B в A – только более медленные молекулы. Тогда по прошествии некоторого времени, после начала такой деятельности, в части сосуда, обозначенной B соберется, в среднем, больше быстрых молекул, чем в части A. Термодинамическое равновесие будет нарушено, температура газа в части B станет выше температуры газа в части B. Такой процесс явно противоречит второму началу термодинамики, так нетрудно заставить переходить тепло все время из более холодной области газа в более горячую. Важно подчеркнуть, что в качестве "демона" легко представить себе некоторое автоматическое устройство, которое, таким образом, будет нарушать второе начало. Тем более, кажется, что "интеллектуальный демон" справится с этой задачей без труда. В тоже время, второе начало носит универсальный характер, все процессы в природе должны ему подчиняться. В действительности это так и есть – никакой "демон" не сможет обеспечить процесс уменьшения энтропии в замкнутой системе, включающей его самого. Парадокс Максвелла впервые был разрешен Сциллардом, в результате довольно простого анализа, который приводится ниже [35].

Дело в том, что "демон" должен суметь пронаблюдать отдельные молекулы, с целью отделения "быстрых" от "медленных". А для этого ему нужно воспользоваться, какими-то физическими методами наблюдения, например, можно освещать молекулы "фонариком" и потом только как следует "рассмотрев" их начинать действовать. Поэтому, изолированная система, к которой мы должны применять второе начало, состоит, на самом деле из:

- газа при постоянной температуре $T = T_0$, заключенного в замкнутом сосуде с перегородкой с отверстием, разделяющим сосуд на две половины,
- демона, управляющего дверцей в отверстии,
- заряженной батарейки и электрической лампочки.

Батарейка нагревает нить лампы до высокой температуры $T_1 > T_0$. Это условие необходимо для получения света с энергией квантов $\hbar\omega_1 > T_0$, что необходимо для того, чтобы эти кванты могли распознаваться на фоне теплового излучения, существующего в сосуде с газом при температуре T_0. На протяжении опыта батарейка отдает полную энергию E, нить лампочки излучает эту энергию и теряет энтропию. Изменение энтропии лампочки есть:

$$S_f = -\frac{E}{T_1} \tag{B.25}$$

и вводит в газ отрицательную энтропию. Без вмешательства демона, энергия E поглощается в газе при температуре T_0 и мы наблюдаем общее возрастание энтропии:

$$S = \frac{E}{T_0} + S_f = \frac{E}{T_0} - \frac{E}{T_1} > 0 \tag{B.26}$$

Рассмотрим теперь работу демона. Он сможет обнаружить молекулу, если по меньшей мере один квант энергии $\hbar\omega_1$ рассеивается молекулой и попадает в "глаз" демона (или в фотоприемник). Это означает, в конечном счете, увеличение энтропии демона:

$$\Delta S_d = \frac{\hbar\omega_1}{T_0} \tag{B.27}$$

Полученная информация может быть использована для уменьшении энтропии системы. Исходная энтропия системы равна:

$$S_0 = \ln\Omega_0 \tag{B.28}$$

где Ω_0 – статистический вес (замкнутой) системы. После получения информации система определена более полно, Ω_0 уменьшается на некоторую величину p_0:

$$\Omega_1 = \Omega_0 - p \tag{B.29}$$

Это приводит к уменьшению энтропии:

$$\Delta S_i = S_1 - S_0 = \ln(\Omega_0 - p) - \ln\Omega_0 \approx -\frac{p}{\Omega_0} \tag{B.30}$$

поскольку во всех практических случаях $p \ll \Omega_0$. Общий баланс энтропии выражается соотношением:

$$\Delta S_d + \Delta S_i = \frac{\hbar\omega_1}{T_0} - \frac{p}{\Omega_0} > 0 \tag{B.31}$$

так как $\hbar\omega_1/T_0 > 1$, но $p/\Omega_0 \ll 1$. Таким образом, в конечном счете, энтропия изолированной системы возрастает, как это и требуется из второго начала термодинамики.

Рассмотрим все это чуть подробнее, на примере исходной постановки задачи. Предположим, что по прошествии некоторого времени, демон сумел создать разность температур ΔT:

$$\begin{gathered} T_B > T_A; \quad T_B - T_A = \Delta T \\ T_B = T_0 + \frac{1}{2}\Delta T; \quad T_A = T_0 - \frac{1}{2}\Delta T \end{gathered} \tag{B.32}$$

Далее демон выбирает быструю молекулу в области A с кинетической энергией $\frac{3}{2}T(1+\varepsilon_1)$ и направляет ее в область B. Затем он выбирает медленную молекулу в B с кинетической энергией $\frac{3}{2}T(1-\varepsilon_2)$ и дает ей проникнуть в A. Для того чтобы пронаблюдать эти две молекулы, демону требуется два световых кванта и, следовательно, имеется увеличение его энтропии:

$$\Delta S_d = 2\frac{\hbar\omega_1}{T_0} > 2 \tag{B.33}$$

Обмен молекулами приводит к переносу из A в B энергии:

$$\Delta Q = \frac{3}{2}T(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \tag{B.34}$$

что, с учетом (B.32), соответствует уменьшению полной энтропии:

$$\Delta S_i = \Delta Q\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) \approx -\Delta Q\frac{\Delta T}{T^2} = -\frac{3}{2}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)\frac{\Delta T}{T}. \tag{B.35}$$

Величины ε_1 и ε_2 скорее всего малы, $\Delta T \ll T$, и поэтому:

$$\begin{gathered} \Delta S_i = -\frac{3}{2}\eta; \quad \eta \ll 1, \quad \text{так что} \\ \Delta S_d + \Delta S_i = \left(2\frac{\hbar\omega_1}{T_0} - \frac{3}{2}\eta\right) > 0 \end{gathered} \tag{B.36}$$

что соответствует второму началу термодинамики.

Можно рассмотреть и другой пример – демон при низкой температуре (например в криостате), тогда его температура $T_2 \ll T_0$. При этом он может "ловить" кванты $\hbar\omega$, испускаемые молекулами газа при температуре T_0. Тогда вместо рассмотренных выше условий $T_1 > T_0$ и $\hbar\omega_1 > T_0$ имеем неравенства $\hbar\omega > T_2$ и $T_2 < T_0$, с которыми все наши рассуждения повторяются. Всегда нужна некоторая разность температур, в противном случае демон не будет работать, но сработать против второго начала он не сможет никогда.

Полученные результаты выражают очень важный физический закон: физическое измерение приводит, в конечном итоге, к соответствующему увеличению энтропии. Имеется некоторый нижний предел, ниже которого измерение становится невозможным. Грубо этот предел соответствует уменьшению энтропии $\sim 1(\sim k_B)$.

Более тщательное исследование показывает, что точное значение этого предела есть $k_B \ln 2 \approx 0.7 k_B$ на один бит полученной информации [35].

Это, однако, не конец истории с демоном Максвелла. Хотя все приведенные выше рассуждения несомненно справедливы, более поздние исследования показали, что в принципе существуют способы определения положения молекул, не связанные с их облучением светом и не приводящие к соответствующему росту энтропии [37]. Вообще оказалось, что некоторые операции обработки данных, включая, например, перезапись данных с одного устройства на другое, могут быть (при определенных условиях) свободны от термодинамических ограничений. Причина же, по которой соответствующий демон все равно не сможет нарушить второе начало, состоит в том, что для того чтобы определить положение молекулы, он должен сначала "забыть" о результате предыдущего измерения, т.е. уничтожить информацию ("расплатиться" в термодинамическом смысле)[3]. Соответствующее очищение памяти (например компьютера) есть термодинамически необратимая операция, приводящая к общему возрастанию энтропии замкнутой системы[4]. Мы не будем подробно рассматривать эти интересные вопросы, детали можно найти в [36, 37].

[3] Любое состояние памяти компьютера представляется своим физическим состоянием (набором токов, напряжений, намагниченностью и т.п.).

[4] Если демон обладает очень большой памятью, он может, конечно, просто запомнить результаты всех измерений. Тогда логически необратимые шаги совершаться не будут. Проблема, однако, в том, что такая последовательность шагов не является термодинамическим циклом. Демон при этом увеличивает энтропию своей памяти, чтобы уменьшить энтропию окружающей среды.

Приложение C

Кинетические уравнения.

C.1 Кинетическое уравнение Больцмана.

Рассмотрим вывод основного уравнения кинетической теории газов, определяющего функцию распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ для отдельных атомов в общем неравновесном случае [1]. Это уравнение является основным при решении множества задач *физической кинетики* газов [5, 17]. Аналогичные квантовые кинетические уравнения описывают неравновесные процессы в газах квазичастиц в квантовых жидкостях и твердых телах при низких температурах.

Если столкновениями атомов можно было бы пренебречь, то каждый атом представлял бы собой замкнутую подсистему и для функции распределения была бы справедлива теорема Лиувилля, в силу которой

$$\frac{df}{dt} = 0 \tag{C.1}$$

Полная производная означает здесь дифференцирование вдоль фазовой траектории атома, определяемой уравнениями движения. В отсутствие внешнего поля величина импульса свободно движущегося атома остается постоянной, а меняются только его координаты $\mathbf{r}$. Тогда

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f \tag{C.2}$$

где $\mathbf{v}$ – скорость. Если же газ находится во внешнем поле $U(\mathbf{r})$, то

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla f + \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \tag{C.3}$$

где $\mathbf{F} = -\nabla U$ – сила, действующая на атом со стороны поля. В дальнейшем для краткости полагаем, что внешнее поле отсутствует и $\mathbf{F} = 0$.

Учет столкновений нарушает равенство (C.1), функция распределения перестает быть постоянной вдоль фазовых траекторий и вместо (C.1) нужно написать:

$$\frac{df}{dt} = St\ f \tag{C.4}$$

[1] Выше, при рассмотрении больцмановской статистики (см. например (3.8), (3.28) и т.п.), эта функция распределения обозначалась как $n(p, q)$. Для простоты мы ограничимся рассмотрением одноатомных газов.

где символ $St\ f$ обозначает скорость изменения функции распределения благодаря столкновениям. Используя (C.2) можем написать:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\nabla f + St\ f, \tag{C.5}$$

что определяет полное изменение функции распределения в заданной точке фазового пространства, где первое слагаемой в правой части есть убыль числа атомов в заданном элементе фазового пространства, связанная с их свободным движением. Величину $St\ f$ называют *интегралом столкновений*, а уравнение (C.4) – *кинетическим уравнением*.

Конечно, кинетическое уравнение приобретает смысл только после установления явного вида интеграла столкновений. Для качественного анализа кинетических явлений в газе часто используется грубая оценка интеграла столкновений с помощью понятия *времени свободного пробега* τ – среднего времени между двумя последовательными столкновениями атомов (τ – приближение):

$$St\ f \approx -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{C.6}$$

где f_0 – равновесная функция распределения. Числитель этого выражения обеспечивает обращение интеграла столкновений в нуль в равновесном случае, а знак минус выражает тот факт, что столкновения являются механизмом установления статистического равновесия, т.е. стремятся уменьшить отклонение функции распределения от равновесной. В этом смысле величина τ играет роль времени релаксации для установления равновесия в каждом элементе объема газа.

Последовательный вывод интеграла столкновений в классическом газе можно провести методом Боголюбова, который дает регулярную процедуру получения не только простейшего уравнения Больцмана (которое несложно получить и из чисто эвристических соображений [17]), но и поправок к нему. Ниже мы, однако, ограничимся лишь выводом именно больцмановского интеграла столкновений, чего вполне достаточно для иллюстрации общего метода.

Исходным пунктом метода Боголюбова является использование цепочки уравнений для частичных функций распределения (1.93):

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = \{H^{(s)}, F_s\} + \frac{N}{V}\sum_{i=1}^{s}\int \frac{\partial U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|)}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1} \tag{C.7}$$

В конечном счете мы должны построить *замкнутое* уравнение для одночастичной функции распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \frac{N}{V}F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ [2].

Для $F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ из (C.7) и определения скобок Пуассона немедленно имеем первое уравнение цепочки в виде:

$$\frac{\partial F_1(t,\tau_1)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial F_1(t,\tau_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{N}{V}\int \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial F_2(t,\tau_1,\tau_2)}{\partial \mathbf{p}_1} d\tau_2 \tag{C.8}$$

где, для краткости, введены аргументы $\tau = \mathbf{r}, \mathbf{p}$.

[2]Функция распределения $f(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ нормирована на полное число частиц (3.28), а $F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ на единицу, согласно (1.80).

Аналогичным образом, второе уравнение цепочки имеет вид:

$$\frac{\partial F_2}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_2} = \\ = \frac{N}{V}\int d\tau_3 \left[\frac{\partial F_3}{\partial \mathbf{p}_1}\frac{\partial U_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\partial F_3}{\partial \mathbf{p}_2}\frac{\partial U_{23}}{\partial \mathbf{r}_2}\right] \tag{C.9}$$

Нетрудно убедиться, что интеграл, стоящий в правой части последнего уравнения мал. В самом деле, потенциал взаимодействия $U(r)$ заметно отличен от нуля только в пределах радиуса действия сил d, т.е. при $r < d$. Поэтому в рассматриваемом интеграле по $d\tau_3$ интегрирование по координатам происходит фактически лишь по областям $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3| < d$ или $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3| < d$, т.е. по объему $\sim d^3$. Используя (1.81) имеем $\frac{1}{V}\int F_3 d\tau_3 = F_2$, где интегрирование ведется по всему фазовому объему. Тогда получаем следующую оценку:

$$\frac{N}{V}\int \left[\frac{\partial F_3}{\partial \mathbf{p}_1}\frac{\partial U_{13}}{\partial \mathbf{r}_1}\right] d\tau_3 \sim \frac{\partial U(r)}{\partial r}\frac{\partial F_2}{\partial p_1}\frac{d^3}{a^3} \tag{C.10}$$

где a – среднее расстояние между частицами в газе. Тогда ясно, что правая сторона уравнения (С.9) мала по параметру $(d/a)^3$ (газ считается достаточно разреженным!) по сравнению с членами, содержащими $\partial U/\partial r$ в левой части. Поэтому ей можно просто пренебречь. Совокупность слагаемых в левой части уравнения представляет собой полную производную dF_2/dt, в которой $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ рассматриваются как функции времени, удовлетворяющие уравнениям движения для задачи двух тел с гамильтонианом:

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \tag{C.11}$$

Таким образом, имеем:

$$\frac{d}{dt}F_2(t,\tau_1,\tau_2) = 0 \tag{C.12}$$

До сих пор наше рассмотрение носило чисто механический характер. Для вывода кинетического уравнения необходимо сделать некоторые предположения *статистического* характера. А именно, предположим, что все сталкивающиеся в разреженном газе частицы являются статистически независимыми. Это утверждение будет играть роль начального условия к дифференциальному уравнению (С.12). Именно оно вносит асимметрию по отношению к обоим направлениям времени, в результате чего из инвариантных к обращению времени уравнений механики получается *необратимое* кинетическое уравнение. Суть дела здесь в том, что корреляция между координатами и импульсами частиц газа возникает лишь в течение достаточно короткого времени столкновения $\sim d/v$ (v – средняя скорость частиц газа) и распространяется на расстояния порядка d.

Пусть t_0 – некоторый момент времени, предшествующий столкновению, когда две частицы находятся достаточно далеко друг от друга ($|\mathbf{r}_{10} - \mathbf{r}_{20}| \gg d$, где индекс нуль отличает значения величин в этот момент). Статистическая независимость сталкивающихся частиц означает, что в такой момент t_0 двухчастичная функция распределения F_2 факторизуется на одночастичные функции F_1. Поэтому интегрирование уравнения (С.12) от t_0 до t дает:

$$F_2(t,\tau_1,\tau_2) = F_1(t_0,\tau_{10})F_1(t_0,\tau_{20}) \tag{C.13}$$

Здесь $\tau_{10} = (\mathbf{r}_{10}, \mathbf{p}_{10})$ и $\tau_{20} = (\mathbf{r}_{20}, \mathbf{p}_{20})$ нужно понимать как те значения координат и импульсов, которые должны иметь частицы в момент t_0 для того, чтобы к моменту t приобрести требуемые значения $\tau_1 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ и $\tau_2 = (\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$. В этом смысле τ_{10} и τ_{20} являются функциями от τ_1, τ_2 и $t - t_0$. Более того, от $t - t_0$ зависят только $\mathbf{r}_{10}$ и $\mathbf{r}_{20}$, а значения $\mathbf{p}_{10}$ и $\mathbf{p}_{20}$, относящиеся к свободному движению частиц перед столкновением, от выбора $t - t_0$ не зависят.

Вернемся к уравнению (C.8) — будущему кинетическому уравнению. Его левая сторона уже имеет требуемый вид, но нас теперь интересует правая часть, которая должна превратиться в интеграл столкновений. Подставим туда F_2 из (C.13) и перейдем от функции F_1 к $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \frac{N}{V} F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Тогда получим:

$$\frac{\partial f(t,\tau_1)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f(t,\tau_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = St\ f \tag{C.14}$$

где

$$St\ f = \int d\tau_2 \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} [f(t_0, \tau_{10}) f(t_0, \tau_{20})] \tag{C.15}$$

В интеграле (C.15) существенна только область $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \sim d$ — область, где происходит реальное столкновение частиц. В этой области, в первом приближении, можно вообще пренебречь координатной зависимостью функции f, поскольку она заметно меняется на масштабах порядка длины пробега l, существенно превышающих d. Окончательный вид интеграла столкновений, на самом деле, не изменится, если мы вообще будем рассматривать пространственно однородный случай, предположив, что функция f не зависит от координат. В соответствии со сказанным чуть выше, это означает, что в функциях $f(t_0, \mathbf{p}_{10})$ и $f(t_0, \mathbf{p}_{10})$ можно пренебречь и явной (через $\mathbf{r}_{10}(t), \mathbf{r}_{20}(t)$) зависимостью от времени.

Преобразуем подинтегральное выражение в (C.15), воспользовавшись (C.12)) с учетом отсутствия явной зависимости от времени:

$$\frac{d}{dt} f(t_0, \mathbf{p}_{10}) f(t_0, \mathbf{p}_{20}) = \left(\mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f(t_0, \mathbf{p}_{10}) f(t_0, \mathbf{p}_{20}) = 0 \tag{C.16}$$

Выразим отсюда производную по $\mathbf{p}_1$ через производные по $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ и $\mathbf{p}_2$ и подставим полученное выражение в (C.15). Член с производной $\partial/\partial \mathbf{p}_2$ исчезает после преобразования (по теореме Гаусса) в интеграл по поверхности в импульсном пространстве. После этого получаем:

$$St\ f(t, \mathbf{p}_1) = \int \mathbf{v}_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} [f(t_0, \mathbf{p}_{10}) f(t_0, \mathbf{p}_{20})] d^3r d^3p_2 \tag{C.17}$$

где введена относительная скорость частиц $\mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ и учтено, что $\mathbf{p}_{10}$ и $\mathbf{p}_{20}$, а с ними и все выражение в квадратных скобках, зависят не от $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ по отдельности, а лишь от разности $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Введем вместо $\mathbf{r} = (x, y, z)$ цилиндрические координаты z, ρ, φ с осью z вдоль $\mathbf{v}_{12}$. Замечая, что $\mathbf{v}_{12}\partial/\partial \mathbf{r} = v_{12}\partial/\partial z$, и интегрируя по dz, перепишем (C.17) в виде:

$$St\ f(t, \mathbf{p}_1) = \int [f(t_0, \mathbf{p}_{10}) f(t_0, \mathbf{p}_{20})] \,|_{-\infty}^{\infty}\, v_{12} \rho d\rho d\varphi d^3p_2 \tag{C.18}$$

где пределы $z = \pm\infty$ нужно понимать как расстояния большие по сравнению с d, но малые по сравнению с длиной пробега l. Это связано с тем, что при переходе от (С.15) к (С.18) использовалось уравнение (С.16), справедливое лишь до тех пор, пока рассматриваемые частицы не испытают следующего столкновения.

Вспомним теперь, что $\mathbf{p}_{10}$ и $\mathbf{p}_{20}$ – начальные (в момент t_0) импульсы частиц, которые в конечный момент t имеют импульсы $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$. Если в конечный момент времени $z = z_1 - z_2 = -\infty$, частицы 1 и 2 находятся на расстоянии заведомо превышающем d и не взаимодействуют друг с другом, столкновения еще не было, так что начальные и конечные импульсы совпадают: $\mathbf{p}_{10} = \mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_{20} = \mathbf{p}_2$ при $z = -\infty$. Если же в конечный момент времени $z = +\infty$, то столкновение уже произошло, в результате чего частицы приобрели импульсы $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$. В этом случае обозначим $\mathbf{p}_{10} = \mathbf{p}'_1(\rho)$ и $\mathbf{p}_{20} = \mathbf{p}'_2(\rho)$ при $z = \infty$. Эти значения импульсов являются функциями координаты ρ, играющей роль прицельного параметра, а произведение

$$\rho d\rho d\varphi = d\sigma \tag{C.19}$$

представляет собой классическое эффективное сечение рассеяния [13].

Заметим, наконец, что явную зависимость функций $f(t_0, \mathbf{p}_{10})$ и $f(t_0, \mathbf{p}_{20})$ от t_0 можно заменить, в рассматриваемом приближении, такой же зависимостью от t. В самом деле, справедливость утверждения (С.13) требует лишь соблюдения неравенства $t - t_0 \gg d/v$: в момент t_0 расстояние между частицами должно быть велико по сравнению с радиусом действия сил d. В тоже время, разность $t - t_0$ можно выбрать так, чтобы удовлетворялось условие $t - t_0 \ll l/v$, где l – длина пробега. Отношение l/v представляет собой время свободного пробега, которое как раз и определяет характерное время изменения функции распределения. Тогда изменение функции распределения за время $t - t_0$ будет относительно малым и им можно пренебречь.

С учетом сделанных утверждений приводим (С.18) к окончательному виду:

$$St\ f(t, \mathbf{p}_1) = \int [f(t, \mathbf{p}'_1) f(t, \mathbf{p}'_2) - f(t, \mathbf{p}_1) f(t, \mathbf{p}_2)] v_{12} d\sigma d^3 p_2 \tag{C.20}$$

называемому интегралом столкновений Больцмана. Кинетическое уравнение (С.5) с таким интегралом столкновений называется кинетическим уравнением Больцмана.

Больцман получил вид интеграла столкновений из простых эвристических соображений и нетривиальной гипотезы о молекулярном хаосе. Ясно, что интеграл столкновений $St\ f = \bar{R} - R$, где $\bar{R}$ – скорость увеличения функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)$ за счет столкновений атомов в газе, а R – скорость ее уменьшения за счет этих же столкновений. Определим сначала величину R. Для этого рассмотрим какой – нибудь атом в элементе объема d^3r вблизи точки $\mathbf{r}$, импульс которого лежит в элементе объема импульсного пространства d^3p_1 вблизи $\mathbf{p_1}$. В том же самом пространственном объеме имеются атомы с произвольными импульсами $\mathbf{p_2}$, которые можно рассматривать как пучок частиц, падающих на атом, имеющий импульс $\mathbf{p}_1$. Плотность потока падающих атомов равна:

$$I = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) d^3 p_2 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|. \tag{C.21}$$

Согласно гипотезе молекулярного хаоса, функция распределения f в (С.21) *совпадает* с рассматриваемой нами функцией распределения, подлежащей определению из кинетического уравнения. Это кажется почти очевидным, но как раз это и есть основной момент вывода, не имеющий строгого обоснования. Число столкновений типа $\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$, происходящих в элементе объема d^3r в единицу времени, равно:

$$I d\sigma = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d\sigma \tag{C.22}$$

Скорость уменьшения R функции распределения получается в результате суммирования (C.22) по всем значениям $\mathbf{p}_2$ и умножением полученного результата на пространственную плотность атомов в элементе объема d^3p_1 пространства скоростей:

$$R = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \int d^3p_2 d\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \tag{C.23}$$

Подобным же образом можно вычислить и величину $\bar{R}$. Для этого рассмотрим столкновения $\mathbf{p'}_1, \mathbf{p'}_2 \to \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$, где импульс $\mathbf{p}_1$ считается фиксированным. Пусть на атом, имеющий импульс $\mathbf{p'}_1$, падает пучок атомов с импульсами $\mathbf{p'}_2$. Плотность потока падающих атомов равна:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p'}_2, t) d^3p'_2 |\mathbf{v'}_2 - \mathbf{v'}_1|. \tag{C.24}$$

Число столкновений рассматриваемого типа в единицу времени равно:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p'}_2, t) d^3p'_2 |\mathbf{v'}_2 - \mathbf{v'}_1| d\sigma'. \tag{C.25}$$

Скорость увеличения $\bar{R}$ функции распределения определяется интегралом:

$$\bar{R} d^3p_1 = \int d^3p'_2 d\sigma' |\mathbf{v'}_2 - \mathbf{v'}_1| [f(\mathbf{r}, \mathbf{p'}_1, t) d^3p'_1] f(\mathbf{r}, \mathbf{p'}_2, t). \tag{C.26}$$

В силу обратимости уравнений движения механики сечения процессов рассеяния, обратных по отношению друг к другу, равны: $d\sigma = d\sigma'$. Кроме того, из законов сохранения следует (рассматриваем упругие столкновения!):

$$\begin{gathered} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v'}_1 - \mathbf{v'}_2| \\ d^3p_1 d^3p_2 = d^3p'_1 d^3p'_2. \end{gathered} \tag{C.27}$$

Тогда

$$\bar{R} = \int d^3p_2 d\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{p'}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p'}_2, t). \tag{C.28}$$

Необходимо отметить, что здесь импульс $\mathbf{p}_1$ задан, тогда как $\mathbf{p'}_1$ и $\mathbf{p'}_2$ являются функциями $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$.

Объединяя найденные выражения для R и $\bar{R}$, и вводя очевидные сокращенные обозначения, получаем:

$$St\ f = \bar{R} - R = \int d^3p_2 d\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \tag{C.29}$$

что совпадает с (C.20).

C.2 H – теорема.

Предоставленный самому себе неравновесный газ, как и всякая замкнутая макроскопическая система, стремится перейти в равновесное состояние. Соответственно эволюция неравновесной функции распределения согласно кинетическому уравнению должна сопровождаться ростом энтропии газа. Покажем, что это действительно так.

Выше мы показали (см. (3.25), (3.30)), что энтропия идеального газа, находящегося в неравновесном макроскопическом состоянии, описывающемся функцией распределения f, равна:

$$S = \int f \ln \frac{e}{f} dV d^3p. \tag{C.30}$$

Дифференцируя это выражение по времени, запишем:

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t}\left(f \ln \frac{e}{f}\right) dV d^3p = -\int \ln f \frac{\partial f}{\partial t} dV d^3p. \tag{C.31}$$

Поскольку установление статистического равновесия в газе осуществляется столкновениями молекул, то возрастание энтропии должно быть связано именно со столкновительной частью изменения функции распределения. Изменение же этой функции, связанное со свободным движением атомов, не может изменить энтропии газа. Действительно, эта часть изменения функции распределения дается (для газа во внешнем поле) первыми двумя членами в правой части уравнения:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\nabla f - \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + St\ f. \tag{C.32}$$

Их вклад в производную dS/dt равен:

$$-\int \ln f \left[-\mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{F}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}\right] dV d^3p = \int \left[\mathbf{v}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right]\left(f \ln \frac{f}{e}\right) dV d^3p. \tag{C.33}$$

Интеграл по dV от члена с производной $\partial/\partial\mathbf{r}$ преобразуется согласно теореме Гаусса в интеграл по поверхности, он обращается в нуль, поскольку за пределами занимаемого газом объема $f = 0$. Аналогичным образом, член с производной $\partial/\partial\mathbf{p}$ при интегрировании по d^3p преобразуется в интеграл по бесконечно удаленной поверхности в импульсном пространстве и тоже обращается в нуль.

Таким образом, для изменения энтропии остается:

$$\frac{dS}{dt} = -\int \ln f St\ f d^3p dV. \tag{C.34}$$

Подставляя сюда больцмановский интеграл столкновений (C.29), получаем:

$$\frac{dS}{dt} = -\int d^3p_1 \int dp_2^3 d\sigma |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f_2' f_1' - f_2 f_1) \ln f_1. \tag{C.35}$$

Этот интеграл не меняется при взаимной перестановке переменных $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$, поскольку сечение рассеяния инвариантно относительно этой перестановки. Совершая эту замену переменных интегрирования и беря половину от суммы нового выражения и прежнего выражения (C.35), получаем:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{2}\int d^3p_1 \int d^3p_2 d\sigma |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f_2' f_1' - f_2 f_1) \ln(f_1 f_2). \tag{C.36}$$

Этот интеграл также инвариантен относительно взаимной перестановки $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ и $\mathbf{p'}_1, \mathbf{p'}_2$, так как каждому прямому столкновению соответствует обратное столкновение с тем же самым сечением рассеяния. Следовательно можно написать:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{2}\int d^3p_1' \int d^3p_2' d\sigma' |\mathbf{v'}_2 - \mathbf{v'}_1| (f_2 f_1 - f_2' f_1') \ln(f_1' f_2'). \tag{C.37}$$

Замечая, что $d^3p'_1d^3p'_2 = d^3p_1d^3p_2$ и $|\mathbf{v'}_2 - \mathbf{v'}_1| = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$ и $d\sigma' = d\sigma$, возьмем половину суммы выражений (С.36), (С.37), в результате чего получим:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{4}\int d^3p_1 \int d^3p_2 d\sigma|\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|(f'_2f'_1 - f_2f_1)[\ln(f_1f_2) - \ln(f'_1f'_2)]. \tag{C.38}$$

Подинтегральное выражение в (С.38) никогда не бывает положительным, что ясно после использования уже известного нам неравенства $\ln x < x - 1$. Соответственно, мы доказали H–теорему Больцмана: $\frac{dS}{dt} \geq 0$, что эквивалентно закону возрастания энтропии [3].

Нетрудно понять, что $\frac{dS}{dt} = 0$ в том и только том случае, когда подинтегральное выражение в (С.38) тождественно равно нулю. Это имеет место только когда входящие в интеграл столкновений функции распределения равны их равновесным больцмановским выражениям. Отсюда, кстати, ясно, что при произвольных начальных условиях функция распределения $f(\mathbf{p}, t)$ стремится при $t \to \infty$ стремится к равновесному значению.

С.3 Квантовые кинетические уравнения.

Перейдем к рассмотрению квантовых кинетических уравнений. Наша задача состоит в выводе замкнутого уравнения для одночастичной матрицы плотности из боголюбовской цепочки уравнений для частичных матриц плотности типа (1.163). Рассматриваемый ниже вариант метода Боголюбова принадлежит Зырянову [38].

Стартуем с квантового уравнения Лиувилля (1.128) для полной (N – частичной) матрицы плотности:

$$i\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = [H, \rho] \equiv H\rho - \rho H \tag{C.39}$$

Будем работать в представлении вторичного квантования, построенном на собственных функциях гамильтониана “свободных частиц”:

$$H_0|\nu >= E_\nu|\nu > \tag{C.40}$$

$$H_0 = \sum_\nu E_\nu a^+_\nu a_\nu \tag{C.41}$$

где a^+_ν, a_ν — операторы рождения и уничтожения фермионов или бозонов в квантовом состоянии $|\nu >$. Под ν подразумевается набор квантовых чисел, характеризующих данные возбуждения. Чаще всего имеются ввиду свободные частицы, характеризуемые импульсом (квазиимпульсом) и спином: $|\nu >= |\mathbf{p}, \sigma >= \chi_\sigma e^{i\mathbf{pr}/\hbar}$, где χ_σ – спиновая часть волновой функции. При этом в отсутствие магнитного поля $E_\nu \equiv E_p = p^2/2m$. Однако можно рассмотреть и менее тривиальные случаи. Например ν может быть набором квантовых чисел Ландау для электрона в однородном магнитном поле: $\nu = \{n, p_z, \sigma\}$, это могут быть квантовые числа уровней в какой-то другой точно решаемой задаче, когда гамильтониан удается представить в диагональном виде (С.41).

Операторы вторичного квантования удовлетворяют обычным коммутационным соотношениям:

$$[a_\nu, a^+_{\nu'}]_\pm = \delta_{\nu\nu'} \tag{C.42}$$

[3] Название H–теорема имеет исторический характер — в работах Больцмана рассматривалась величина $H = -S$.

$$[a_\nu, a_{\nu'}]_\pm = 0 \quad [a_\nu^+, a_{\nu'}^+]_\pm = 0 \tag{C.43}$$

где $\pm$ относится к фермионам и бозонам соответственно. Предполагаем, что эти операторы взяты в шредингеровском представлении, т.е. не зависящими от времени.

Наша цель состоит в получении уравнений для одночастичных матриц плотности, которые определяются из (1.163) как:

$$F_{1\nu\nu'} =< \nu|F_1|\nu' >= Sp\rho a_\nu^+ a_{\nu'} \equiv < a_\nu^+ a_{\nu'} > \tag{C.44}$$

Естественно, имеется в виду рассмотреть случай взаимодействующих частиц, когда полный гамильтониан системы имеет вид:

$$H = H_0 + V \tag{C.45}$$

где V – некоторый гамильтониан взаимодействия, также записанный в представлении вторичного квантования.

Используя уравнение Лиувилля (C.39) можем записать:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t} Sp\rho a_\nu^+ a_{\nu'} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} < a_\nu^+ a_\nu >= Sp[H,\rho] a_\nu^+ a_{\nu'} = \\ = Sp\rho[a_\nu^+ a_{\nu'}, H] =< [a_\nu^+ a_{\nu'}, H] > \end{aligned} \tag{C.46}$$

где провели очевидную циклическую перестановку операторов под знаком Sp. Таким образом задача сводится к вычислению среднего значения коммутатора, стоящего в правой части. На этом этапе уже следует конкретизировать ту или иную модель взаимодействия.

C.3.1 Электрон – фононное взаимодействие.

Рассмотрим не самый простой случай — систему электронов (фермионов), находящихся в состояниях $|\nu >$, взаимодействующих с фононами (бозонами), состояния которых характеризуются квазиимпульсом $|\mathbf{k} >$. Тогда:

$$H_0 = H_{el}^0 + H_{ph}^0 \tag{C.47}$$

$$H_{el}^0 = \sum_\nu E_\nu a_\nu^+ a_\nu \quad H_{ph}^0 = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \tag{C.48}$$

$$V = H_{el-ph} = \sum_{\nu,\nu',\mathbf{k}} A(\nu',\nu,\mathbf{k}) a_\nu^+ a_{\nu'} (b_{\mathbf{k}} + b_{-\mathbf{k}}^+) \tag{C.49}$$

где $A(\nu',\nu,\mathbf{k}) = g_{\mathbf{k}} < \nu|e^{i\mathbf{kr}}|\nu' >$ – матричный элемент электрон – фононного взаимодействия, $g_{\mathbf{k}}$ – константа этого взаимодействия.

В рассматриваемой системе нужно, вообще говоря, построить систему связанных кинетических уравнений для одночастичных матриц плотности электронов (C.44) и фононов:

$$N_{1\mathbf{k}\mathbf{k}'} =< \mathbf{k}|N_1|\mathbf{k}' >= Sp\rho b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}'} =< b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}'} > \tag{C.50}$$

Соответственно, рассмотрим точные уравнения движения типа (C.46):

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} < a_\kappa^+ a_{\kappa'} >=< [a_\kappa^+ a_{\kappa'}, H_{el}^0 + H_{ph}^0 + H_{el-ph}] > \tag{C.51}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} < b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'} >=< [b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}, H^0_{el} + H^0_{ph} + H_{el-ph}] > \tag{C.52}$$

Далее необходимо непосредственно вычислить различные имеющиеся здесь коммутаторы, используя основные коммутационные соотношения (C.42), (C.43). В частности, нетрудно получить следующие соотношения:

$$[a^+_{\nu} a_{\nu'}, a^+_{\kappa} a_{\kappa'}] = a^+_{\nu} a_{\kappa'} \delta_{\nu'\kappa} - a^+_{\kappa} a_{\nu'} \delta_{\nu\kappa'} \tag{C.53}$$

$$[b^+_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}'}, b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'}] = b^+_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{k}} - b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{q}'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{k}'} \tag{C.54}$$

Тогда с использованием (C.53) в (C.51) получаем:

$$\begin{aligned}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + E_{\kappa} - E_{\kappa'}\right) F_{1\kappa\kappa'} = \sum_{\nu\nu'\mathbf{q}} \{ A(\nu', \nu, \mathbf{q})[\delta_{\nu\kappa'} H^{\star}_{\kappa\nu'\mathbf{q}} - \delta_{\kappa\nu'} H^{\star}_{\nu\kappa'\mathbf{q}}] + \\ + A^{\star}(\nu', \nu, \mathbf{q})[\delta_{\nu\kappa'} H_{\kappa\nu'\mathbf{q}} - \delta_{\kappa\nu'} H_{\nu\kappa\mathbf{q}}] \}\end{aligned} \tag{C.55}$$

где ввели:

$$H^{\star}_{\kappa\kappa'\mathbf{q}} =< a^+_{\kappa} a_{\kappa'} b_{\mathbf{q}} > \quad H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}} =< a^+_{\kappa} a_{\kappa'} b^+_{\mathbf{q}} > \tag{C.56}$$

Аналогичным образом, с помощью (C.54) из (C.52) получим:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}\right) N_{1\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{\nu\nu'} \{ A^{\star}(\nu', \nu, \mathbf{k}) H_{\nu\nu'\mathbf{k}} - A(\nu', \nu, \mathbf{k}) H^{\star}_{\nu\nu'\mathbf{k}'} \} \tag{C.57}$$

Таким образом возникают первые уравнения боголюбовской цепочки. На следующем этапе нужно выписать уравнения движения для $H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}, H^{\star}_{\kappa,\kappa'\mathbf{q}}$:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t} < a^+_{\kappa} a_{\kappa} b_{\mathbf{q}} > &=< [a^+_{\kappa} a_{\kappa'} b_{\mathbf{q}}, H^0_{el} + H^0_{ph} + H_{el-ph}] > \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t} < a^+_{\kappa} a_{\kappa'} b^+_{\mathbf{q}} > &=< [a^+_{\kappa} a_{\kappa'} b^+_{\mathbf{q}}, H^0_{el} + H^0_{ph} + H_{el-ph}] > \end{aligned} \tag{C.58}$$

Используя снова (C.53), (C.54), а также

$$[b_{\mathbf{q}}, b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}] = b_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \quad [b^+_{\mathbf{q}}, b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}] = -b^+_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \tag{C.59}$$

получаем:

$$\begin{aligned}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + E_{\kappa} - E_{\kappa'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}\right) H_{\kappa',\kappa,\mathbf{q}} = \sum_{\gamma\gamma'\mathbf{q}'} A(\gamma', \gamma, \mathbf{q}') \{ < a^+_{\kappa} a_{\gamma'} b_{\mathbf{q}'} b^+_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma\kappa'} + \\ + < a^+_{\kappa} a_{\gamma'} b^+_{-\mathbf{q}'} b^+_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma\kappa'} - < a^+_{\gamma} a_{\kappa'} b_{\mathbf{q}'} b^+_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma'\kappa} - \\ - < a^+_{\gamma} a_{\kappa'} b^+_{-\mathbf{q}'} b^+_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma'\kappa} - < a^+_{\kappa} a_{\kappa'} a^+_{\gamma} a_{\gamma'} > \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \}\end{aligned} \tag{C.60}$$

$$\begin{aligned}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + E_{\kappa} - E_{\kappa'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}\right) H^{\star}_{\kappa',\kappa,\mathbf{q}} = \sum_{\gamma\gamma'\mathbf{q}'} A^{\star}(\gamma', \gamma, \mathbf{q}') \{ < a^+_{\kappa} a_{\gamma'} b_{\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma\kappa'} + \\ + < a^+_{\kappa} a_{\gamma'} b^+_{-\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma\kappa'} - < a^+_{\gamma} a_{\kappa'} b_{\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma'\kappa} - \\ - < a^+_{\gamma} a_{\kappa'} b^+_{-\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}} > \delta_{\gamma'\kappa} - < a^+_{\kappa} a_{\kappa'} a^+_{\gamma} a_{\gamma'} > \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \}\end{aligned} \tag{C.61}$$

Можно, конечно, и продолжать этот процесс, выписывая следующие уравнения цепочки, которые становятся все более громоздкими, но для большинства практических задач этих уравнений достаточно, если взаимодействие достаточно мало. Единственным способом замыкания боголюбовской цепочки является приближенное выражение ("расцепление") высших корреляторов через низшие (факторизация высших матриц плотности через низшие). Эта процедура, к сожалению, не является вполне однозначной в общем случае. В рассматриваемой задаче двухчастичные корреляторы можно следующим образом приближенно выразить через одночастичные[4]:

$$\begin{aligned} < a^+_\kappa a_{\kappa'} b^+_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}'} > &\approx F_{1\kappa\kappa'} N_{1\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ < a^+_\kappa a_{\kappa'} b_{\mathbf{k}} b^+_{\mathbf{k}'} > \approx < a^+_\kappa a_{\kappa'} >< \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + b^+_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}} > &= F_{1\kappa\kappa'}(\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + N_{1\mathbf{k}\mathbf{k}'}) \\ < a^+_\kappa a_{\kappa'} a^+_\nu a_{\nu'} > &\approx F_{1\kappa\kappa'} F_{1\nu\nu'} + F_{1\kappa\nu'}(\delta_{\kappa'\nu} - F_{1\nu\kappa'}) \\ < a^+_\kappa a_{\kappa'} b_{\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}} > = < a_\kappa a_\kappa b^+_{\mathbf{k}'} b^+_{\mathbf{k}} > &= 0 \end{aligned} \tag{C.62}$$

Используя (C.62) в (C.60) и формально интегрируя это уравнение, получаем:

$$H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(E_\kappa - E_{\kappa'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})(t-t_0)} \left\{ H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t_0) + \frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} dt' e^{\frac{i}{\hbar}(E_\kappa - E_{\kappa'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})(t-t')} I^{FN}_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t') \right\} \tag{C.63}$$

где t_0 – начальный момент времени, и мы положили:

$$\begin{aligned} I^{FN}_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t') = \sum_{\gamma\gamma'\mathbf{q}} & A(\gamma', \gamma, \mathbf{q}')[(F_{1\kappa\gamma'}\delta_{\gamma\kappa'} - \\ -F_{1\gamma\kappa'}\delta_{\gamma'\kappa})(\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} + N_{1\mathbf{q}\mathbf{q}'}) & - (F_{1\kappa\kappa'}F_{1\kappa\gamma'}(\delta_{\gamma\kappa'} - F_{1\gamma\kappa'}))\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}]_{t'} \end{aligned} \tag{C.64}$$

где последний индекс означает, что все функции распределения (одночастичные матрицы плотности) в квадратных скобках взяты в момент времени t'.

Введем теперь боголюбовское "условие ослабления корреляций " в далеком прошлом:

$$\lim_{t_0 \to -\infty} H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t_0) = 0 \tag{C.65}$$

Выбор этого условия в бесконечном прошлом связан с принципом причинности, и условие (C.65) выделяет "направление времени".

Тогда (C.63) можно переписать как:

$$H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' e^{-\frac{i}{\hbar}(E_\kappa - E_{\kappa'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})(t'-t)} I^{FN}_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t') \tag{C.66}$$

что после замены переменной $t' - t = \tau$ дает:

$$H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{0} d\tau e^{-i(E_\kappa - E_{\kappa'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})\frac{\tau}{\hbar}} I^{FN}_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}(t+\tau) \tag{C.67}$$

[4]Нетрудно видеть, что здесь выделены все возможные комбинации пар ("спаривания") операторов рождения и уничтожения, средние от которых и дают одночастичные матрицы плотности. Такое представление эквивалентно использованию т.н. теоремы Вика, справедливой при усреднении по равновесной матрице плотности [30].

Таким образом, значение коррелятора $H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}}$ в момент t определяется значениями матриц плотности F_1 и N_1 во все предыдущие моменты времени (решение с "памятью"). Предположим, следуя Боголюбову, что характерный временной масштаб "памяти" порядка характерного (микроскопического) времени электрон – фононного взаимодействия τ_0, а по его прошествии эволюция всех (кинетических) величин определяется лишь временной зависимостью одночастичных матриц плотности. Тогда, интересуясь эволюцией системы на временах $t \gg \tau_0$, можно эффектами "памяти" в (C.67) полностью пренебречь. Соответственно, с использованием

$$\frac{1}{i}\int_{-\infty}^{0} dte^{\mp ixt} = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{i}\int_{-\infty}^{0} dte^{\mp i(x\pm i\varepsilon)t} = \\ = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{x\pm i\varepsilon} = P\frac{1}{x}\mp i\delta(x) \tag{C.68}$$

сразу же получаем:

$$H_{\kappa\kappa'\mathbf{q}} = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{E_\kappa - E_{\kappa'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} + i\varepsilon}\sum_{\gamma\gamma'\mathbf{q}'} A(\gamma',\gamma,\mathbf{q}')\Big\{(F_{1\kappa\gamma'}\delta_{\gamma\kappa'} - \\ -F_{1\gamma\kappa'}\delta_{\gamma'\kappa})(\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} + N_{1\mathbf{q}\mathbf{q}'}) - (F_{1\kappa\kappa'}F_{1\gamma\gamma'} + F_{1\kappa\gamma'}(\delta_{\gamma\kappa'} - F_{1\gamma\kappa'}))\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}\} \tag{C.69}$$

Аналогичным образом, из (C.61) получаем:

$$H^\star_{\kappa\kappa'\mathbf{q}} = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{E_\kappa - E_{\kappa'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} + i\varepsilon}\sum_{\gamma\gamma'\mathbf{q}'} A^\star(\gamma',\gamma,\mathbf{q}')\{(F_{1\kappa\gamma'}\delta_{\gamma\kappa'}(N_{1\mathbf{q}'\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}) - \\ -F_{1\gamma\kappa'}\delta_{\gamma'\kappa}N_{1\mathbf{q}\mathbf{q}'}) - (F_{1\gamma\kappa'}F_{1\kappa\gamma'} - F_{1\kappa\kappa'}F_{1\gamma\gamma'})\delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}\} \tag{C.70}$$

Заметим, что решения (C.67) и (C.67) немедленно следуют из (C.60) и (C.61) (с учетом расцепления (C.62)) если предположить отсутствие *явной* зависимости H и $H^\star$ от времени, что позволяет сделать в (C.60) и (C.61) формальную замену $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to i\varepsilon$[5].

Собственно говоря, подстановка (C.69) и (C.70) в (C.55) и (C.57) уже дает замкнутые кинетические уравнения для F_1 и N_1. Однако их общий вид существенно упрощается, если предположить диагональность одночастичных матриц плотности:

$$F_{1\kappa\kappa'} = F_{1\kappa}\delta_{\kappa\kappa'} \quad N_{1\mathbf{k}\mathbf{k}'} = N_{1\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \tag{C.71}$$

Разумеется, справедливость этого предположения зависит от свойств рассматриваемой системы и квантовых чисел электронов ν, а также от возможности пренебрежения пространственными неоднородностями в фононном газе. Если соответствующие условия выполнены, квантовые кинетические уравнения для электронов и фононов приобретают окончательный вид:

$$\frac{\partial F_{1\kappa}}{\partial t} = \\ \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\nu\mathbf{q}}\big\{|A(\kappa,\nu,\mathbf{q})|^2\delta(E_\kappa - E_\nu + \hbar\omega_{\mathbf{q}})[F_{1\nu}(1-F_{1\kappa})(N_{1\mathbf{q}}+1) - F_{1\kappa}(1-F_{1\nu})N_{1\mathbf{q}}]$$

[5] Это соответствует гипотезе Боголюбова о том, что на характерных для кинетики временах, высшие матрицы плотности (функции распределения) зависят от времени только через соответствующую зависимость одночастичных матриц (функций распределения).

$$+|A(\nu,\kappa,\mathbf{q})|^2\delta(E_\kappa - E_\nu - \hbar\omega_{\mathbf{q}})[F_{1\nu}(1-F_{1\kappa})N_{1\mathbf{q}} - F_{1\kappa}(1-F_{1\nu})(N_{1\mathbf{q}}+1)]\Big\} \tag{C.72}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}N_{1\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\nu\nu'}|A(\nu,\nu',\mathbf{k})|^2\delta(E_{\nu'} - E_\nu - \hbar\omega_{\mathbf{k}})\left\{[F_{1\nu'} - F_{1\nu}]N_{1\mathbf{k}} + F_{1\nu'}(1-F_{1\nu})\right\} \tag{C.73}$$

Полученные кинетические уравнения (интегралы столкновений) для электрон – фононной системы являются основой для решения многих задач кинетики в твердых телах [38].

C.3.2 Электрон – электронное взаимодействие.

Рассмотрим теперь кратко вывод кинетического уравнения в системе взаимодействующих электронов (фермионов), гамильтониан который записывается в виде:

$$H = \sum_\nu E_\nu a_\nu^+ a_\nu + \sum_{\mu\mu'\nu\nu'} < \mu\nu|U|\mu'\nu' > a_\nu^+ a_\mu^+ a_{\nu'} a_{\mu'} \tag{C.74}$$

где мы предполагаем, что взаимодействие имеет короткодействующий (экранированный) характер (случай кулоновского взаимодействия требует специального рассмотрения). Его матричный элемент:

$$< \mu\nu|U(\mathbf{r})|\mu'\nu' >= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}U(\mathbf{k}) < \mu|e^{i\mathbf{kr}}|\mu' >< \nu|e^{i\mathbf{kr}}|\nu' > \tag{C.75}$$

Введем снова частичные матрицы плотности:

$$F_{1\kappa\kappa'} = Sp\rho a_\kappa^+ a_{\kappa'} =< a_\kappa^+ a_{\kappa'} > \tag{C.76}$$

$$< \kappa\kappa'|F_2|\nu\nu' >= Sp\rho a_\kappa^+ a_{\kappa'}^+ a_\nu a_{\nu'} =< a_\kappa^+ a_{\kappa'}^+ a_\nu a_{\nu'} > \tag{C.77}$$

Тогда соответствующие уравнения движения (цепочка) имеют вид:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + E_\kappa - E_{\kappa'}\right)F_{1\kappa\kappa'} = \sum_{\nu\nu'\mu\mu'} < \mu\nu|U|\mu'\nu' > [< \nu\mu|F_2|\mu'\nu' > \delta_{\kappa\mu'} -$$
$$- < \nu\mu|F_2|\mu'\kappa' > \delta_{\nu'\kappa} + < \kappa\mu|F_2|\mu'\nu' > \delta_{\kappa'\nu} - < \kappa\nu|F_2|\mu'\nu' > \delta_{\mu\kappa'}] \tag{C.78}$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + E_{\kappa'} + E_\kappa - E_\gamma - E_{\gamma'}\right) < \kappa\kappa'|F_2|\gamma\gamma' >=$$
$$= \sum_{\mu\mu'\nu\nu'} < \mu\nu|U|\mu'\nu' >< [a_\nu^+ a_\mu^+ a_{\nu'} a_{\mu'}, a_\kappa^+ a_{\kappa'}^+ a_\gamma a_{\gamma'}] > \tag{C.79}$$

После вычисления коммутаторов в (C.79) возникают средние от произведения трех операторов рождения и трех операторов уничтожения, в которых можно провести расцепление вида:

$$< a_\nu^+ a_\mu^+ a_{\nu'} a_{\kappa'}^+ a_\gamma a_{\gamma'} >\approx F_{1\nu\gamma'}F_{1\mu\nu'}F_{1\kappa'\gamma} + F_{1\nu\nu'}F_{1\mu\gamma}F_{1\kappa'\gamma'} +$$
$$+F_{1\nu\gamma}F_{1\mu\gamma'}(\delta_{\nu'\kappa'} - F_{1\kappa'\nu'})$$
$$< a_\kappa^+ a_\nu^+ a_\mu^+ a_{\mu'} a_\gamma a_{\gamma'} >\approx F_{1\mu\mu'}F_{1\nu\gamma}F_{1\kappa\gamma'} + F_{1\kappa\mu'}F_{1\nu\gamma'}F_{1\kappa'\gamma'} + F_{1\kappa\gamma}F_{1\nu\mu'}F_{1\mu\gamma'} \tag{C.80}$$

Также как и выше, при рассмотрении достаточно медленных кинетических процессов, можно провести в (C.79) замену $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to i\varepsilon$, что позволяет (с учетом (C.80)) немедленно получить его решение. После подстановки его в (C.78) получаем кинетическое уравнение для $F_{1\kappa\kappa'}$. Предполагая диагональность $F_{1\kappa\kappa'} = F_{1\kappa}\delta_{\kappa\kappa'}$ можно привести его к следующему виду:

$$\frac{\partial F_{1\kappa}}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\nu\nu'\kappa'} |<\nu\nu'|U|\kappa\kappa'>|^2\delta(E_\nu + E_{\nu'} - E_\kappa - E_{\kappa'})$$
$$[F_{1\nu}(1-F_{1\kappa})F_{1\nu'}(1-F_{1\kappa'}) - F_{1\kappa}(1-F_{1\nu})F_{1\kappa'}(1-F_{1\nu'})] \qquad (C.81)$$

В импульсном представлении:

$$|\kappa>= \frac{1}{\sqrt{V}}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}} \qquad (C.82)$$
$$F_{1\kappa} \to n_{\mathbf{p}} \qquad (C.83)$$
$$E_\kappa \to \varepsilon(\mathbf{p}) = p^2/2m \qquad (C.84)$$
$$<\mu|e^{i\mathbf{kr}}|\nu>= \frac{1}{V}\int d\mathbf{r}e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}'-\mathbf{p}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad \text{и т.д.} \qquad (C.85)$$

так что кинетическое уравнение для электронов запишется как

$$\frac{\partial n_{\mathbf{p}}}{\partial t} = \frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^6\hbar}\int d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2|U(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'_1)|^2\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}'_1-\mathbf{p}'_2)$$
$$\delta(\varepsilon(\mathbf{p}_1)+\varepsilon(\mathbf{p}_2)-\varepsilon(\mathbf{p}'_1)-\varepsilon(\mathbf{p}'_2))\left[n_{\mathbf{p}'_1}n_{\mathbf{p}'_2}(1-n_{\mathbf{p}_1})(1-n_{\mathbf{p}_2})-\right.$$
$$\left.-n_{\mathbf{p}_1}n_{\mathbf{p}_2}(1-n_{\mathbf{p}'_1})(1-n_{\mathbf{p}'_2})\right] \qquad (C.86)$$

где $U(\mathbf{p})$ – фурье – образ потенциала взаимодействия.

Записывая энтропию электронного газа аналогично (5.15):

$$S = 2\int\frac{d^3p}{(2\pi)^3}[(1-n_{\mathbf{p}})\ln(1-n_{\mathbf{p}}) - n_{\mathbf{p}}\ln n_{\mathbf{p}}] \qquad (C.87)$$

и используя (C.86) можно, после достаточно громоздких вычислений, доказать квантовый вариант H – теоремы: $\frac{dS}{dt} \geq 0$.

Равновесное распределение Ферми:

$$n^0_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(p)-\mu}{T}}+1} \qquad (C.88)$$

обращает интеграл столкновений в (C.86) в нуль, в чем можно убедиться непосредственными вычислениями, с учетом закона сохранения энергии рассеивающихся частиц, выражаемого δ – функцией в интеграле столкновений. Нетрудно видеть, что в (C.86) при этом тождественно обращается в нуль комбинация функций распределения в квадратных скобках.

Полученное выражение для интеграла столкновений играет определяющую роль при рассмотрении низкотемпературной кинетики в металлах (ферми – жидкости).

Литература

[1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. “Наука”, М, 1964

[2] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1. “Наука”, М, 1976

[3] Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. Статистическая физика. Часть 2. “Наука”, М, 1978

[4] Д.Н.Зубарев. Неравновесная статистическая термодинамика. “Наука”, М, 1971

[5] Дж.В.Гиббс. Основные принципы статистической механики. ГТТИ, М, 1947

[6] Дж.В.Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. “Наука”, М, 1982

[7] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. “Наука”, М, 1974

[8] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Теория поля. “Наука”, М, 1973

[9] Я.М.Гельфер, В.Л.Любошиц, М.И.Подгорецкий. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. “Наука”, М, 1975

[10] А.Я.Хинчин. Математические основания статистической механики. Гостехиздат, М, 1943

[11] Я.Г.Синай. Введение в эргодическую теорию. “Фазис”, М, 1996

[12] М.А.Леонтович. Введение в термодинамику. Статистическая физика. “Наука”, М, 1983

[13] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Механика. “Наука”, М, 1973

[14] Г.М.Заславский. Стохастичность динамических систем. “Наука”, М, 1984

[15] Н.Н.Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистисческой физике. Гостехиздат, М, 1946 (Избранные труды, т.2, "Наукова думка Киев 1970)

[16] К.П.Гуров. Основания кинетической теории. “Наука”, М, 1966

[17] Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. Физическая кинетика. “Наука”, М, 1979

[18] А.И.Ахиезер, С.В.Пелетминский. Методы статистической физики. “Наука”, М, 1977

[19] Ф.М.Куни. Статистическая физика и термодинамика. “Наука”, М, 1981

[20] Н.Н.Боголюбов. Лекции по квантовой статистике. (Избранные труды, т.2, "Наукова думка Киев 1970)

[21] И.М.Лифшиц, М.Я.Азбель, М.И.Каганов. Электронная теория металлов. “Наука”, М, 1971

[22] С.А.Васильев. Бозе-конденсация в идеальном газе. Природа, $N^0 1$, 58 (1996)

[23] Д.Пайнс, Ф.Нозьер. Теория квантовых жидкостей. “Мир”, М, 1967

[24] А.А.Абрикосов. Основы теории металлов. “Наука”, М, 1987

[25] Н.Н.Боголюбов. Квазисредние в задачах статистической механики. (Избранные труды, т.3, "Наукова думка Киев 1971)

[26] П.Де Жен. Сверхпроводимость металлов и сплавов. “Мир”, М, 1968

[27] В.П.Минеев. Сверхтекучий гелий-3. “Знание”, М, 1984

[28] Ш.Ма. Современная теория критических явлений. “Мир”, М, 1980

[29] Д.Н.Зубарев. Двухвременные функции Грина в статистической физике. УФН **71**, 71 (1960)

[30] А.А.Абрикосов, Л.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз, М, 1962

[31] Р.Маттук. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. “Мир”, М, 1969

[32] А.Б.Мигдал. Качественные методы в квантовой механике. “Наука”, 1975

[33] Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. “Наука”, М, 1977

[34] К.Шеннон. Математическая теория связи. (Работы по теории информации и кибернетике). ИЛ, М, 1963

[35] Л.Бриллюэн. Наука и теория информации. Физматгиз, М, 1960

[36] Б.Б.Кадомцев. Динамика и информация. УФН, М, 1997

[37] Ч.Г.Беннет. Демоны, двигатели и второе начало термодинамики. В Мире Науки,$N^0 1$, 53 (1988)

[38] П.С.Зырянов, М.И.Клингер. Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках. “Наука”, М, 1976