

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.Ломоносова
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

В.Л.Аксенов, Т.В.Тропин

**ЛЕКЦИИ ПО ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ**

Учебное пособие

Москва, 2020 г.

УДК 538.9

Лекции по теории конденсированного состояния – М.:Физический факультет имени М.В.Ломоносова, 2020, ____ с.

Книга является учебным пособием, написанным на основе лекций, читаемых авторами на Физическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова в рамках магистерской программы «Нейтроннография наносистем и материалов». Цель данных лекций – донести до студентов-экспериментаторов современные базовые принципы, понятия и модели теории конденсированного состояния. В пособии дано краткое изложение теоретических методов, основанных на двухвременных корреляционных функциях и их обобщениях. Эти методы использованы для изучения базовых моделей в теории коллективных возбуждений в кристаллах и простых жидкостях. Рассмотрены наиболее актуальные темы физики мягкого вещества, интерес к которой растет и где методы теории конденсированного состояния начинают играть все большую роль.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей высших учебных заведений физического, химического, биологического и материаловедческого направлений.

Табл. ____ . Ил. ____ . Библиогр.: ____ назв.

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук, профессор Н.М.Плакида

доктор физ.-мат. наук, профессор Б.И.Садовников

Печатается по решению Ученого совета Физического факультета

© Физический факультет МГУ
имени М.В.Ломоносова, 2020 г.
© В.Л.Аксенов, Т.В.Тропин, 2020 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
РАЗДЕЛ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ	9
ГЛАВА 1. ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ	9
§ 1.1. Корреляционные функции	10
§ 1.2. Рассеяние частиц в конденсированном веществе	14
§ 1.3. Реакция на механическое возмущение	22
§ 1.4. Вариационный принцип Боголюбова	27
ГЛАВА 2. ДВУХВРЕМЕННЫЕ ФУНКЦИИ ГРИНА	31
§ 2.1. Определение двухвременных функций Грина	31
§ 2.2. Спектральные представления для корреляционных функций	33
§ 2.3. Спектральное представление для функций Грина	35
§ 2.4. Свойства симметрии и правила сумм	40
§ 2.5. Общий вид одночастичной функции Грина	42
ГЛАВА 3. НЕЭРГОДИЧНОСТЬ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ	45
§ 3.1. Изолированная и изотермическая восприимчивости. Константа неэргодичности	45
§ 3.2. Неэргодичность и локализация	48
§ 3.3. Функции релаксации	51
ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ	57
§ 4.1. Кинетическое уравнение для одночастичной функции распределения	58
§ 4.2. Уравнения Смолуховского и Фоккера-Планка	61
§ 4.3. Цепочка уравнений Боголюбова для кинетических функций распределения	67
§ 4.4. Кинетическое уравнение Больцмана	68
§ 4.5. Гидродинамические уравнения	72
§ 4.6. Основное кинетическое уравнение	75
РАЗДЕЛ II. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ	83
ГЛАВА 5. ФОНОНЫ В КРИСТАЛЛАХ	83
§ 5.1. Квазичастицы	83
§ 5.2. Гармоническое приближение	86

§ 5.3. Фононы	91
§ 5.4. Термодинамика фононов	94
§ 5.5. Разупорядоченные кристаллы	96
§ 5.6. Фонон-фононное взаимодействие	103
ГЛАВА 6. КВАНТОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ	113
§ 6.1. Квантовые эффекты в кристаллах	113
§ 6.2. Твердый гелий	115
§ 6.3. Диффузия в квантовых кристаллах	120
§ 6.4. Квантовая диффузия положительных мюонов	130
ГЛАВА 7. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	139
§ 7.1. Спонтанное нарушение симметрии и параметры порядка	139
§ 7.2. Микроскопическая модель структурного перехода	144
§ 7.3. Коллективные возбуждения	151
§ 7.4. Критическое поведение	160
§ 7.5. Неэргодичность и локализация	166
ГЛАВА 8. КЛАССИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ	173
§ 8.1. Рассеяние медленных нейтронов	173
§ 8.2. Молекулярно-кинетические теории	177
§ 8.3. Статический структурный фактор	181
§ 8.4. Гидродинамический предел	183
§ 8.5. Диффузия	186
§ 8.6. Фононы в простой жидкости	189
ГЛАВА 9. КВАНТОВАЯ БОЗЕ-ЖИДКОСТЬ	201
§ 9.1. Сверхтекучесть	201
§ 9.2. Теория Ландау сверхтекучести	205
§ 9.3. Спектр возбуждений	207
§ 9.4. Конденсация Бозе-Эйнштейна	215
§ 9.5. Теория Боголюбова слабонеидеального бозе-газа	221
§ 9.6. Параметр порядка	225
ГЛАВА 10. ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ	227
§ 10.1. Квазичастицы в изотропной ферми-жидкости	227
§ 10.2. Вырожденный электронный газ	232
§ 10.3. Электроны и фононы в металле	235
§ 10.4. Диэлектрики и полупроводники	244
ГЛАВА 11. ДИНАМИКА МАГНИТНОЙ РЕШЕТКИ	251
§ 11.1. Типы магнетиков	251

§ 11.2. Домены	257
§ 11.3. Суперпарамагнетизм	259
§ 11.4. Модели квантовой теории магнетизма	262
§ 11.5. Магноны	267
§ 11.6. Намагниченность	271
§ 11.7. Кластеры ближнего порядка	275
ГЛАВА 12. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ	281
§ 12.1. Основные свойства сверхпроводников	281
§ 12.2. Феноменологические теории	284
§ 12.3. Основы микроскопической теории	292
§ 12.4. Высокотемпературные сверхпроводники	304
§ 12.5. Фазовая когерентность	306
РАЗДЕЛ III. МЯГКОЕ ВЕЩЕСТВО	309
ГЛАВА 13. ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ – СТЕКЛО	309
§ 13.1. Феноменология перехода жидкость-стекло	309
§ 13.2. Типы систем, в которых наблюдается стеклование	316
§ 13.3. Теоретические методы описания стеклования	319
ГЛАВА 14. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ	333
§ 14.1. Силы взаимодействия коллоидных частиц	333
§ 14.2. Типы коллоидных растворов	338
§ 14.3. Примеры коллоидных систем	339
§ 14.4. Общие методы получения коллоидных систем	341
§ 14.5. Коллоидные растворы углеродных наночастиц	342
§ 14.6. Кинетика агрегации коллоидных систем	345
ГЛАВА 15. МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ	359
§ 15.1. Строение магнитных жидкостей	360
§ 15.2. Вязкость	364
§ 15.3. Структурная устойчивость	366
§ 15.4. Намагниченность	369
§ 15.5. Релаксация намагниченности	373
§ 15.6. Гидродинамика	375
§ 15.7. Малоугловое рассеяние нейтронов	377
ГЛАВА 16. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ	381
§ 16.1. Типы жидких кристаллов	381
§ 16.2. Переход нематик – изотропная жидкость	383
§ 16.3. Электрические и магнитные свойства	387

§ 16.4. Жидкие полимерные кристаллы	388
§ 16.5. Переход в системе идеальных стержней	392
ГЛАВА 17. ПОЛИМЕРЫ	397
§ 17.1. Строение и классификация	397
§ 17.2. Фазовые состояния	401
§ 17.3. Статистические модели полимерных цепочек	402
§ 17.4. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей	408
§ 17.5. Стеклование полимеров	417
ПРИЛОЖЕНИЯ	421
1. Фазовые диаграммы	421
2. Строение кристаллических твердых тел	426
3. Наноматериалы и нанотехнологии	433
4. Единицы магнитных величин	436
ЛИТЕРАТУРА	438
К РАЗДЕЛУ I	438
К РАЗДЕЛУ II	438
К РАЗДЕЛУ III	439
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	441

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие представляет собой расширенный конспект лекций, читаемых авторами на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова в рамках магистерской программы «Нейтроннография наносистем и материалов» (кафедра нейтроннографии). Цель данных лекций – донести до студентов-экспериментаторов современные базовые принципы, понятия и модели теории конденсированного состояния. Лекции основаны на известных фундаментальных учебниках и монографиях с добавлением отдельных тем, представляющих, по мнению авторов, методический и научный интерес.

Материал излагается с использованием, главным образом, методов статистической механики, развитых Н.Н.Боголюбовым и его учениками, в основу которых положены двухвременные корреляционные функции и их обобщения. При этом решаются две задачи. Первая – методическое единство изложения. Вторая – познакомить физиков-экспериментаторов с математическими методами, наиболее приспособленными для вычисления функции отклика, необходимой при исследовании процессов рассеяния излучений в веществе. В первую очередь это относится к экспериментам по рассеянию нейтронов данные которых используются в лекциях. Изложению теоретических методов посвящен раздел 1.

Раздел 2 «Коллективные возбуждения в кристаллах и жидкостях» содержит описание базовых моделей. В основном это относится к квантовой теории кристаллов, которая является методологической основой теории конденсированного состояния. Рассмотрены основные физические явления в рамках концепции квазичастиц, которая в определенном смысле играет роль «стандартной модели» в физике конденсированного состояния.

С жидкостями дело обстоит гораздо сложнее, поскольку для них в настоящее время подобной теории нет. Наиболее разработана теория квантовых жидкостей, которые проявляют целый ряд свойств, приведших к появлению фундаментальных понятий, общепринятых в современной физике. Что касается классических жидкостей, то с микроскопической точки зрения даже трудно дать точное определение жидкого состояния, поскольку по своим свойствам жидкости могут в чем-то походить на твердые тела, а в чем-то на газы. Тем не менее, мы ввели главу о классических жидкостях, которая касается в основном простых жидкостей. Эта глава обеспечивает переход к важнейшей в методологическом смысле главе о квантовой бозе-жидкости.

Нам представляется целесообразным совместное изучение твердых тел и жидкостей, имея в виду сходные черты, по крайней мере, в переходной области плавления (затвердевания). Полезны физические аналогии и использование теоретических методов и моделей, развитых первоначально для того или иного состояния.

Уточнения простых (часто интуитивных) определений твердого и жидкого состояний вещества до определенного момента помогают дать ответы на вопросы, как они устроены и каковы механизмы происходящих в них явлений. Однако последующие уточнения приводят, по существу, к бесконечному расширению основных понятий, а часто и к терминологической путанице, как с аморфными телами, которые твердые, но по структуре и физическим свойствам – жидкости. Поэтому еще в конце прошлого столетия было введено понятие «мягкое вещество» (или частично упорядоченные среды), обозначая этим термином все, что не является кристаллами и простыми жидкостями.

Раздел 3 посвящен именно таким системам, его задача познакомить студентов с современными проблемами в этой области, где методы физики конденсированного состояния начинают играть все большую роль. Есть еще одна причина. Мягкое вещество занимает промежуточное положение между конденсированным состоянием в обычном понимании (кристаллы и простые жидкости) и живой материей, представляющей собой наибольшую загадку для современной науки. Ряд физических свойств твердых тел и особенно мягкого вещества, является характерным для живой материи, которая, вообще говоря, тоже является объектом физики конденсированного состояния.

В картине жизни на молекулярном уровне, которую мы получаем из современной биологии, можно увидеть много общего с физикой «мягкого» вещества. Большинство материалов и компонент в этой области состоят из макромолекул (главное исключение – это вода). Образование биологических структур происходит в результате самосборки на молекулярном и макромолекулярном уровнях и можно ожидать, что развить законченное представление о процессах в биологии клеток, можно будет с привлечением базовых концепций, описанных в этой книге.

Современная тенденция развития физики конденсированного состояния состоит в движении от изучения кристаллов и простых жидкостей к мягкому веществу и биологическим структурам.

Совместное рассмотрение кристаллов, жидкостей и мягкого вещества с позиции коллективных возбуждений и слабо неравновесного поведения обусловлено ориентацией на экспериментаторов, использующих методы рассеяния нейтронов и синхротронного излучения, и которым, в силу междисциплинарного характера этих методов, приходится иметь дело с материалами в различных фазовых состояниях.

В Приложения 1 – 4 вынесены необходимые сведения из общей физики конденсированного состояния.

Авторы благодарны профессорам Н.М.Плакиде и Б.И.Садовникову за полезные обсуждения и ценные замечания. Один из нас (В.А.) хотел бы выразить признательность профессору Н.М.Плакиде за многолетнюю совместную работу, результаты которой нашли отражение в данной книге.

РАЗДЕЛ 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

При исследовании конкретных физических систем первым делом мы выбираем модель, описывающую рациональным образом интересующее нас явление. Рациональным в том смысле, что мы идем по пути сокращенного описания, оставляя наиболее характерные черты. Следующий шаг состоит в выборе математического аппарата, с помощью которого поставленная задача будет решаться с той или иной степенью полноты. В настоящее время существует большое разнообразие теоретических методов, направленных на исследование квантово-статистических моделей в физике конденсированного состояния. Для моделей, не имеющих точного решения, самым распространенным подходом является использование различных вариантов теории возмущений. К сожалению, для многих представляющих интерес моделей параметр, характеризующий отклонение от идеального, решаемого состояния (параметр взаимодействия), не является малой величиной.

Нам представляется, что относительно простым и наглядным методом, позволяющим вычислять как термодинамические, так и динамические характеристики системы, является метод двухвременных термодинамических корреляционных функций и его обобщения в виде двухвременных функций Грина, развитых Н.Н.Боголюбовым и его учениками [I.1 – I.5, I.8] (гл.1, 2). Особенно отметим прямую связь двухвременных корреляционных функций с функцией рассеяния, что оказывается крайне полезным для связи модельных расчетов с данными экспериментов по рассеянию частиц и излучений.

Развитием метода двухвременных корреляционных функций является метод релаксационных функций (гл. 3), позволяющий рассматривать некоторые неравновесные процессы. Исследование неравновесного поведения конденсированного вещества становится все более актуальным, особенно при изучении мягкого вещества, включая биологические системы, а неравновесная статистическая механика, фундаментальные основы которой были заложены Н.Н.Боголюбовым, является одним из наиболее активно развиваемых разделов теоретической физики. Однако обсуждение собственно неравновесной статистической механики не входит в программу данного курса. Поэтому мы, имея в виду темы раздела III, ограничились в гл. 4 рассмотрением различных вариантов кинетических уравнений.

ГЛАВА 1

ВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

§ 1.1. Корреляционные функции

Рассмотрим систему N частиц с парным взаимодействием. Гамильтониан ее в представлении вторичного квантования:

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right) \hat{\psi}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (1.1.1)$$

где $v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – потенциал взаимодействия, $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ и $\hat{\psi}^+(\mathbf{r})$ – операторы поля, подчиняющиеся определенным перестановочным соотношениям:

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^+(\mathbf{r}')]_{\eta} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}(\mathbf{r}')]_{\eta} &= [\hat{\psi}^+(\mathbf{r}), \hat{\psi}^+(\mathbf{r}')]_{\eta} = 0. \end{aligned} \quad (1.1.2)$$

Гамильтониан (1.1.1) является модельным гамильтонианом, который позволяет с помощью статистического усреднения вычислить наблюдаемые экспериментально величины, такие как энергия системы, намагниченность, электрический ток и так далее.

При вычислении статистических средних необходимо провести помимо квантовомеханического усреднения также усреднение по состояниям системы с помощью матрицы плотности или статистического оператора. Среднее значение наблюдаемой величины \bar{f} записывается в виде

$$\bar{f} = \sum_{n,m} \rho_{nm} f_{nm} \equiv Sp(\hat{\rho} \hat{f}) \equiv \langle \hat{f} \rangle, \quad (1.1.3)$$

где ρ_{nm} – статистическая матрица, f_{nm} – матрица оператора \hat{f} в некотором представлении, Sp (шпур) – сумма диагональных матричных элементов, n, m нумеруют состояния системы. Статистический оператор $\hat{\rho}$ удовлетворяет квантовомеханическому уравнению Лиувилля:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}) \equiv [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad Sp \hat{\rho} = 1, \quad (1.1.4)$$

где взятие шпура означает суммирование диагональных матричных элементов ρ_{nn} в некотором, вообще говоря, произвольном представлении. В классическом пределе, $\hbar \rightarrow 0$, уравнение (1.1.4) переходит в обычное уравнение Лиувилля, а матрица плотности может быть сведена к функции распределения частиц в фазовом пространстве их импульсов и координат.

В случае статистического равновесия оператор $\hat{\rho}$ не зависит от времени и, согласно (1.1.4), $[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$. Поэтому равновесный оператор $\hat{\rho}$ должен быть функцией \hat{H} и операторов, коммутирующих с \hat{H} .

Равновесное состояние системы с фиксированной температурой $\theta = k_B T$ и числом частиц N в объеме V описывается каноническим распределением Гиббса:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\hat{H}/\theta), \quad Z = Sp \exp(-\hat{H}/\theta), \quad (1.1.5)$$

где статистическая сумма Z определяет свободную энергию:

$$F = -\theta \ln Z(\theta, V, N). \quad (1.1.5a)$$

Запись статистической суммы и матрицы плотности с использованием экспоненты от оператора \hat{H} удобна тем, что она справедлива в любом представлении. Равновесное состояние системы с переменным числом частиц описывается большим каноническим ансамблем Гиббса:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Q} \exp[-(\hat{H} - \mu\hat{N})/\theta], \quad Q = Sp \exp[-(\hat{H} - \mu\hat{N})/\theta], \quad (1.1.6)$$

где статистическая сумма большого ансамбля Гиббса определяет термодинамический потенциал

$$\Omega = -\theta \ln Q(\theta, V, \mu). \quad (1.1.6a)$$

Химический потенциал системы μ определяется из дополнительного уравнения для среднего числа частиц в системе

$$\bar{N} = Sp(\hat{\rho}\hat{N}).$$

Для определения средних значений согласно (1.1.3) необходимо воспользоваться некоторым базисом волновых функций. Наиболее удобным является базис собственных волновых функций гамильтониана рассматриваемой задачи N тел:

$$\hat{H}\psi_{nN} = E_n\psi_{nN},$$

когда статистические операторы имеют диагональный вид:

$$\rho_n = \frac{1}{Z} \exp(-E_n/\theta), \quad (1.1.7)$$

$$\rho_{nN} = \frac{1}{Q} \exp[(\mu N - E_{nN})/\theta]. \quad (1.1.8)$$

Однако решение уравнения Шредингера для системы из N частиц является необычайно трудной задачей. Исключение составляет тривиальный случай невзаимодействующих частиц, когда многочастичная задача сводится к одночастичной. Поэтому более эффективным оказывается подход, основанный на методе корреляционных функций.

Рассмотрим среднюю энергию системы. Согласно (1.1.3) получаем ее в виде

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= Sp \left\{ \exp[(F - \hat{H})/\theta] \hat{H} \right\} = \int d^3\mathbf{r} \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \right) F_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

где мы ввели одночастичную

$$F_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\psi}^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}') \rangle \quad (1.1.10)$$

и двухчастичную

$$F_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\psi}^+(\mathbf{r})\hat{\psi}^+(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.1.11)$$

статические корреляционные функции.

Можно показать, что и свободная энергия системы вычисляется через функции F_1 и F_2 (упражнение 1.1.1).

Термодинамические потенциалы (1.1.5), (1.1.6) позволяют найти значения всех термодинамических параметров системы, например, давления

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right)_\theta,$$

среднего числа частиц

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_\theta \text{ и т.д.}$$

Следовательно, для термодинамического описания системы с парным взаимодействием (1.1.1) достаточно определить одночастичную (1.1.10) и двухчастичную (1.1.11) корреляционные функции. Последние могут быть определены из уравнений для временных корреляционных функций, которые являются естественным обобщением равновесных.

Рассмотрим изменение состояния системы N частиц со временем. Уравнение Шредингера для волновой функции $\Phi(t)$ имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(t). \quad (1.1.12)$$

Формальное решение этого уравнения может быть записано в виде (представление Шредингера)

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right)\Phi_H, \quad (1.1.13)$$

где функция Φ_H уже не зависит от времени. Вычислим изменения со временем матричного элемента некоторого оператора \hat{B} , используя (1.1.13),

$$B_{nm}(t) = (\Phi_n^*(t)\hat{B}\Phi_m(t)) = \left(\Phi_{H_n}^* \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \hat{B} \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \Phi_{H_m} \right) \equiv (\Phi_{H_n}^* \hat{B}(t)\Phi_{H_m}), \quad (1.1.14)$$

где

$$\hat{B}(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \hat{B} \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \quad (1.1.14a)$$

является представлением Гейзенберга для оператора \hat{B} . Таким образом, временная зависимость волновой функции в представлении Шредингера (1.1.13) может быть перенесена на временную зависимость оператора в (1.1.14) в представлении Гейзенберга.

Уравнение движения для оператора в представлении Гейзенберга имеет вид

$$i\hbar \frac{d\hat{B}(t)}{dt} = -\hat{H}\hat{B}(t) + \hat{B}(t)\hat{H} = [\hat{B}(t), \hat{H}]. \quad (1.1.15)$$

Построим также гейзенберговское представление для системы с переменным числом частиц, вводя оператор числа частиц \hat{N} в гамильтониан системы

$$\hat{H} = \hat{H} - \mu\hat{N}. \quad (1.1.16)$$

Совершая преобразование волновой функции системы

$$\tilde{\Phi}(t) = \exp\left(\frac{i\mu\hat{N}t}{\hbar}\right)\Phi(t), \quad i\hbar \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial t} = (\hat{H} - \mu\hat{N})\tilde{\Phi}(t),$$

определим гейзенберговское представление с гамильтонианом (1.1.16) в виде

$$\hat{B}(t) = \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right)\hat{B}\exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right). \quad (1.1.17)$$

После этих подготовительных операций введем временные корреляционные функции, определенные в виде равновесных средних от операторов в гейзенберговском представлении:

$$F_{AB}(t, t') = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle, \quad F_{BA}(t', t) = \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle. \quad (1.1.18)$$

В случае статистического равновесия эти функции зависят лишь от разности временных аргументов (упражнение 1.1.2):

$$F_{AB}(t, t') = F_{AB}(t - t'). \quad (1.1.19)$$

Рассмотрим уравнения движения для корреляционных функций (1.1.18). Учитывая (1.1.15), получаем

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = \langle [\hat{A}(t), \hat{H}] \hat{B}(t') \rangle. \quad (1.1.20)$$

В правую часть (1.1.20) входят временные корреляционные функции, вообще говоря, более высокого порядка, чем исходные $\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$, так как при коммутации оператора \hat{A} с гамильтонианом \hat{H} появляются операторы более сложного вида, чем \hat{A} . Для новых функций также можно получить уравнения типа (1.1.20), и, таким образом, мы получим бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений.

Точная интеграция бесконечной цепочки уравнений типа (1.1.20) в общем случае бывает невозможной. Если с помощью какого-либо приближенного приема цепочку уравнений удастся расцепить, т.е. превратить в конечную систему уравнений, то и тогда интеграция этой системы является весьма сложной, т.к. при этом необходимо учитывать граничные условия (типа условий ослабления корреляций). Значительно проще оказывается решение уравнений для функций Грина.

Временные корреляционные функции (1.1.18) содержат значительно бóльшую информацию о системе, чем соответствующие статические корреляционные функции (1.1.10) и (1.1.11). Можно показать, например, что для вычисления средней энергии (1.1.9) системы частиц с парным взаимодействием достаточно определить лишь одночастичную временную функцию (упражнение 1.1.3).

Упражнения к §1.1.

1.1.1. Показать, что свободная энергия системы частиц с парным взаимодействием выражается через одночастичные и двухчастичные статические корреляционные функции.

1.1.2. Показать, что в случае статистического равновесия двухвременные корреляционные функции зависят лишь от разности временных аргументов.

1.1.3. Показать, что для вычисления средней энергии системы частиц с парным взаимодействием достаточно определить лишь одночастичную временную корреляционную функцию.

§ 1.2. Рассеяние частиц в конденсированном веществе

Одним из наиболее информативных способов получения экспериментальной информации о конденсированном веществе является рассеяние частиц, особенно нейтронов и электронов, и электромагнитного излучения (света и рентгеновских лучей). В экспериментах по рассеянию можно получить прямую информацию о структурной организации исследуемого образца, а также информацию о спектре возбуждений и тем самым о силах взаимодействия.

1.2.1. Формула Ван Хова

Временные корреляционные функции $F_{AB}(t, t')$ (1.1.18), помимо информации о равновесных, термодинамических свойствах системы, несут еще важную динамическую информацию - они определяют энергетический спектр возбуждений системы. Как было показано Ван Ховом, сечение рассеяния частиц в первом борновском приближении выражается через временную корреляционную функцию, которая описывает пространственную и временную корреляцию рассеиваемой частицы при взаимодействии ее с системой многих частиц конденсированной среды. Получим эти соотношения.

Пусть взаимодействие системы многих частиц с рассеиваемой частицей, находящейся в точке \mathbf{r} , описывается оператором $\hat{V}(\mathbf{r})$. При рассеянии в результате этого взаимодействия система переходит из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$. Сама частица при этом рассеивается из состояния с

импульсом $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ и энергией $E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ в состояние с импульсом $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'$ и энергией $E' = \hbar^2 \mathbf{k}'^2 / 2m$. Вероятность такого перехода в единицу времени в первом борновском приближении определяется формулой (золотое правило Ферми)

$$dW(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{Z} \sum_{if} e^{-\beta E_i} \left| \langle f \mathbf{k}' | \hat{V}(r) | \mathbf{k} i \rangle \right|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f - \hbar \omega) \rho_{k'}(E') dE', \quad (1.2.1)$$

где δ -функция описывает сохранение энергии при рассеянии: E_i и E_f – начальное и конечное значение энергии системы многих частиц, а $\hbar \omega = E - E'$ и $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ – изменение энергии и волнового числа рассеиваемой частицы. В (1.2.1) проведено усреднение по всем начальным состояниям системы $|\mathbf{k}i\rangle = \varphi_k|i\rangle$ с каноническим распределением Гиббса (1.1.6) $\hat{\rho} = (1/Z) \exp(-\beta \hat{H})$, $Z = Sp \{ \exp(-\beta \hat{H}) \} \equiv \exp(-\beta F)$ и выполнено суммирование по всем конечным состояниям $|\mathbf{k}'f\rangle = \varphi_{k'}|f\rangle$. Вероятность перехода пропорциональна плотности конечных состояний рассеиваемой частицы $\rho_{k'}(E')$. Если в качестве волновых функций падающей частицы, $\varphi_k(\mathbf{r})$, и рассеянной частицы, $\varphi_{k'}(\mathbf{r})$, выбрать плоские волны, нормированные, соответственно, на единичный поток и δ -функцию:

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \left(\frac{m}{p} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad \varphi_{k'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\hbar\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}),$$

то для плотности конечных состояний (в единице объема) получим (переходя к сферическим координатам):

$$\rho_{k'}(E') = d^3 p' / dE' = p'^2 dp' d\Omega / dE' = m\hbar k' d\Omega.$$

При этом для дифференциального сечения рассеяния частиц в элемент телесного угла $d\Omega$ и в интервал энергий dE' получаем формулу ($E' = \hbar^2 \mathbf{k}'^2 / 2m$, $\hbar \mathbf{k}' = \mathbf{p}'$, $dE' = d\mathbf{p}' \mathbf{p}' / m$):

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \frac{dW(\mathbf{q}, \omega)}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\hbar^2 \pi} \right)^2 \frac{1}{Z} \sum_{if} e^{-\beta E_i} \left| \langle f | \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \hat{V}(\mathbf{r}) | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega) \quad (1.2.2)$$

Воспользуемся далее интегральным представлением δ -функции

$$\delta(E_f - E_i - \hbar \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) t \right] \quad (1.2.3)$$

и вводя представление Гейзенберга (1.1.14) для оператора $\hat{V}(\mathbf{r})$, запишем матричный элемент в виде:

$$\langle f | \hat{V}(\mathbf{r}) | i \rangle \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_f - E_i) t \right] = \langle f | \hat{V}(\mathbf{r}, t) | i \rangle,$$

где использованы соотношения: $\hat{H}|i\rangle = E_i|i\rangle$, $\hat{H}|f\rangle = E_f|f\rangle$, \hat{H} – гамильтониан системы. Подставляя теперь это выражение в (1.2.2) с учетом (1.2.3), получаем формулу Ван Хова:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \langle \hat{V}(\mathbf{r}') \hat{V}(\mathbf{r}, t) \rangle, \quad (1.2.4)$$

где было проведено суммирование по всем конечным состояниям, $\sum_f |f\rangle\langle f| = 1$, а

среднее по равновесному состоянию с распределением Гиббса (1.1.6) было обозначено угловыми скобками, как в (1.1.3), (1.1.18):

$$F_{AB}(t, t') = Sp[\hat{\rho} \hat{A}(t) \hat{B}(t')] \equiv \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle.$$

Таким образом, дифференциальное сечение рассеяния частиц в веществе определяется фурье-компонентой пространственно-временной корреляционной функции, связывающей операторы взаимодействия частицы с системой в точке \mathbf{r} в момент времени t и в точке \mathbf{r}' в нулевой момент $t' = 0$. Соотношение (1.2.4), выведенное Ван-Ховом, служит основой для экспериментальной проверки различных приближенных моделей в теории конденсированного состояния, на основе которых можно вычислить временную корреляционную функцию для операторов взаимодействия.

1.2.1. Рассеяние нейтронов

Рассмотрим более подробно рассеяние нейтронов в конденсированной среде (твердом теле или жидкости). Рассеяние тепловых нейтронов по сравнению с другими видами излучения (рентгеновские лучи, свет, заряженные частицы) обладает рядом преимуществ при изучении конденсированных сред.

Рассеяние тепловых нейтронов на ядрах вещества достаточно точно описывается псевдопотенциалом Ферми, который имеет вид локального взаимодействия нейтрона с ядром:

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_i \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_i a_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (1.2.5)$$

где суммирование проводится по всем ядрам рассеивателя, расположенным в точках с координатами \mathbf{R}_i ; a_i – приведенная длина рассеяния нейтрона с массой m на i -ом ядре.

Подставляя это выражение для оператора взаимодействия в (1.2.4), для дифференциального сечения рассеяния получим:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{ij} a_i a_j Y_{ij}(\mathbf{q}, \omega), \quad (1.2.6)$$

где введена фурье-компонента временной корреляционной функции:

$$Y_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j(t)} \rangle. \quad (1.2.6a)$$

Ядерная длина рассеяния a_i зависит от спинового состояния i -го ядра, а кроме того, для атомов одного и того же химического элемента может существенно меняться при изотопическом замещении. Поэтому при суммировании в (1.2.6) по всем рассеивающим частицам удобно провести усреднение по изотопическому и спиновому состоянию рассеивателя. Для системы из атомов одного химического элемента такое усреднение можно провести согласно следующей формуле (добавляя $\pm \sum_{i=j}$):

$$\sum_{ij} \bar{a}_i \bar{a}_j Y_{ij} = \sum_{i=j} \bar{a}_i^2 Y_{ii} + \sum_{i \neq j} \bar{a}_i \bar{a}_j Y_{ij} = a_{\text{нк}}^2 \sum_i Y_{ii} + a_k^2 \sum_{ij} Y_{ij}. \quad (1.2.7)$$

Введенные здесь когерентная, a_k , и некогерентная, $a_{\text{нк}}$, длины рассеяния определяются равенствами:

$$a_k = \bar{a} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i, \quad a_{\text{нк}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (a_i - \bar{a})^2, \quad (1.2.7a)$$

где N – полное число рассеивающих частиц. При усреднении в (1.2.7) мы предположили, что корреляционная функция Y_{ij} не зависит от изотопического и спинового состояния ядер. Для системы из атомов нескольких сортов необходимо ввести соответствующие длины рассеяния (1.2.7) для каждого сорта отдельно.

После усреднения (1.2.7), сечение рассеяния (1.2.6) представляется в виде суммы когерентного (κ) и некогерентного (нк) вкладов:

$$\frac{1}{N} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} [a_{\kappa}^2 S_{\kappa}(\mathbf{q}, \omega) + a_{\text{нк}}^2 S_{\text{нк}}(\mathbf{q}, \omega)]. \quad (1.2.8)$$

Когерентное рассеяние определяется функцией рассеяния Ван Хова:

$$S_{\kappa}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{ij} Y_{ij}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\mathbf{r} e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t), \quad (1.2.9)$$

где парная корреляционная функция

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}', t) \rangle \quad (1.2.10)$$

описывает пространственно-временную корреляцию плотностей:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)). \quad (1.2.11)$$

Некогерентная часть рассеяния в (1.2.8) определяется автокорреляционной функцией отдельной частицы:

$$S_{\text{нк}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_i Y_{ii}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G_s(\mathbf{r}, t), \quad (1.2.12)$$

где

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \delta(\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{r}) \rangle. \quad (1.2.13)$$

Рассмотрим далее упругое и неупругое рассеяние в (1.2.8). Упругое когерентное рассеяние определяется асимптотическим поведением функции (1.2.10) при больших временах, $t \rightarrow \infty$. В этом пределе корреляция в расположении

частиц для реальных, эргодических систем исчезает, и парная корреляционная функция (1.2.10) для операторов плотности распадается на их произведение:

$$G_{\infty}(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}') \rangle. \quad (1.2.14)$$

В результате для упругого когерентного рассеяния из (1.2.8), (1.2.9) и (1.2.14) получаем формулу:

$$\frac{1}{N} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_k^{yn} = N a_k^2 \delta(\hbar\omega) \left| \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle \right|^2, \quad (1.2.15)$$

где $\delta(\hbar\omega)$ описывает сохранение энергии нейтрона при рассеянии: $E = E'$ и $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$.

Если в системе отсутствует дальний порядок, как например, в жидкости, то средняя плотность частиц постоянна: $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = N/V$. В этом случае когерентное рассеяние (1.2.15) при $\mathbf{q} \neq 0$ отсутствует. Для систем с дальним порядком, например, для регулярной кристаллической решетки, когерентное рассеяние имеет вид брэгговских пиков при $\mathbf{q} = 2\pi\boldsymbol{\tau}$, где $\boldsymbol{\tau}$ – векторы обратной решетки.

Ближний порядок в расположении частиц, например, в жидкости или аморфном твердом теле, можно исследовать, измеряя полное, интегральное сечение когерентного рассеяния. Оно определяется статическим структурным фактором (упражнение 1.2.1):

$$S(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \hbar d\omega S_k(\mathbf{q}, \omega) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) \Big|_{t=0} = 1 + \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} g(\mathbf{r}), \quad (1.2.16)$$

где

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \rangle \quad (1.2.17)$$

статическая парная корреляционная функция, которая описывает распределение частиц системы относительно некоторой частицы, выбранной в качестве «нулевой». Эта функция и определяет ближний порядок в расположении частиц в системе.

Неупругое когерентное рассеяние определяется зависящей от времени частью корреляционной функции (1.2.10):

$$G'(\mathbf{r}, t) = G(\mathbf{r}, t) - G_{\infty}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}' \langle \delta\rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}', t) \rangle, \quad (1.2.18)$$

где $\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ – флуктуация плотности. Следовательно, соответствующий этой функции вклад в рассеяние (1.2.8), (1.2.9) обусловлен коллективными возбуждениями в системе многих частиц. Для одноквантовых процессов рассеяния, связанных с возбуждением или поглощением одной квазичастицы с энергией $\varepsilon(\mathbf{q})$, функция неупругого рассеяния в (1.2.9) имеет максимумы при $\hbar\omega = \pm\varepsilon(\mathbf{q})$ для заданного импульса рассеяния $\hbar\mathbf{q}$, что позволяет измерять дисперсионную кривую зависимости энергии квазичастиц $\varepsilon(\mathbf{q})$.

Некогерентное неупругое рассеяние (1.2.12) определяется динамикой отдельных частиц, связанной с их тепловым движением. Например, диффузия частиц в жидкости или твердом теле приводит к квазиупругому некогерентному рассеянию с функцией рассеяния (1.2.12) в виде центрального пика (при $\omega = 0$) с шириной $\Gamma \approx D\mathbf{q}^2$ (при малых \mathbf{q}), где D – коэффициент диффузии (см. подробнее Главу 4). Неупругое некогерентное рассеяние обычно используется для определения спектральной плотности колебаний частиц в твердом теле или жидкости. Упругое некогерентное рассеяние дает лишь однородный (независящий от $\mathbf{n} = \mathbf{q}/|\mathbf{q}|$) фон.

Кроме ядерного, нейтроны испытывают также магнитное рассеяние, обусловленное взаимодействием магнитного момента нейтрона с плотностью орбитальных и спиновых токов электронов, образующих твердое тело. Магнитное рассеяние характеризуется сечением $\sigma_m = 4\pi(\mathbf{r}_0\gamma)^2 = 3.6 \cdot 10^{-24}$ см² и по величине сравнимо с ядерным ($\gamma = -1.913$ – величина магнитного момента нейтрона, выраженная в ядерных магнетонах, $\mathbf{r}_0 = e^2/(m_e c)^2 = 2.8 \cdot 10^{-13}$ см – классический радиус электрона). Упругая часть магнитного рассеяния (1.2.15) определяется статическим распределением спиновой плотности и для магнитоупорядоченных веществ имеет максимумы при определенных значениях волнового вектора \mathbf{q} , равных векторам обратной решетки магнитной структуры. Неупругое рассеяние определяется динамикой спиновой системы, и в частности, позволяет исследовать спектр спиновых волн $\hbar\omega(\mathbf{q})$.

1.2.3. Рассеяние заряженных частиц

Помимо нейтронов для изучения свойств твердых тел используется рассеяние заряженных частиц, например, электронов, ионов. Получим выражение для сечения рассеяния быстрых заряженных частиц в веществе, когда можно пользоваться борновским приближением (1.2.4). Взаимодействие частицы с зарядом Ze и массой m с веществом, характеризуемым распределением плотности заряда $e\rho(\mathbf{r})$, определяется оператором:

$$V(\mathbf{r}) = Ze^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.2.19)$$

Вводя фурье-разложение оператора плотности заряда в системе:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \rho(\mathbf{q}, t), \quad (1.2.20)$$

где V – нормировочный объем системы, и фурье-компоненту кулоновского потенциала взаимодействия $v(\mathbf{q}) = 4\pi Ze^2 / \mathbf{q}^2$, для сечения рассеяния (1.2.4) получим:

$$\frac{1}{N} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right) = \frac{p'}{p} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 |v(q)|^2 S(\mathbf{q}, \omega), \quad (1.2.21)$$

где корреляционная функция Ван-Хова

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}, t) \rangle \quad (1.2.22)$$

выражается, как и в случае когерентного рассеяния нейтронов, через корреляционную функцию плотность-плотность (1.2.10).

Таким образом, с помощью рассеяния быстрых заряженных частиц в веществе можно исследовать спектр коллективных колебаний плотности заряда в системе. Например, с помощью измерения спектра энергетических потерь быстрых электронов в металле удастся исследовать спектр плазменных колебаний. Функция $S(\mathbf{q}, \omega)$ (1.2.22) непосредственно связана с продольной компонентой диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ (см. далее), и поэтому измерение сечения рассеяния заряженных частиц (1.2.22) позволяет изучить функцию $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$.

1.2.4. Рассеяние света

Рассеяние света в диэлектриках происходит за счет флуктуации диэлектрической проницаемости в поле падающей волны в виде:

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = e_i^{\alpha} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t},$$

где e_i^{α} – вектор поляризации, \mathbf{k}_i и ω_i – волновое число и частота падающей волны.

Для индуцированной поляризации среды получим:

$$\delta P_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \delta \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) E_{\beta}(\mathbf{r}, t), \quad (1.2.23)$$

где $\delta \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ – флуктуация тензора диэлектрической проницаемости.

Индукцированная поляризация среды создает переменное электрическое поле рассеяния, которое можно найти из уравнений Максвелла. Оно создает поток излучаемой мощности на данной частоте и с данной поляризацией. Дифференциальное сечение рассеяния света определяется аналогично формуле (1.2.4) пространственно-временной корреляционной функцией операторов поляризации (1.2.23), и может быть записано в виде:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega_f} \right) = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{(2\pi)^2} \left(\frac{\omega_f}{c} \right)^4 S_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega), \quad (1.2.24)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, $\omega = \omega_i - \omega_f$ – изменение волнового числа и частоты при рассеянии, ε – равновесная диэлектрическая проницаемость, c – скорость света. Корреляционная функция флуктуаций диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$S_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \frac{1}{V} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_f^{\alpha} e_f^{\gamma} \langle \delta \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \delta \varepsilon_{\gamma\delta}(\mathbf{r}', t) \rangle e_i^{\beta} e_i^{\delta}, \quad (1.2.25)$$

где e_f^{α} – вектор поляризации рассеянного света, V – объем системы.

В общем случае сечение рассеяния света (1.2.24) состоит из трех независимых компонент: скалярной, симметричной и антисимметричной, которые определяются соответствующими вкладами флуктуаций диэлектрической проницаемости в (1.2.25). В изотропной жидкости отлична от нуля только скалярная компонента: $\delta\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}\delta\varepsilon$, которая определяется в основном флуктуациями плотности, так как

$$\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho \delta T(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \delta\rho(\mathbf{r}, t),$$

а вклад от флуктуаций температуры $\sim(\partial\varepsilon/\partial T)_\rho$ обычно пренебрежимо мал (он оценивается величиной $(c_p/c_v - 1)$).

В твердых телах флуктуации диэлектрической проницаемости можно представить в виде разложения по нормальным колебаниям решетки, в результате чего корреляционная функция в (1.2.25) записывается в виде суммы вкладов от однофононных, двухфононных и процессов более высоких порядков, как в случае неупругого рассеяния нейтронов.

Спектральное распределение частот рассеянного света состоит из центральной, квазиупругой компоненты без изменения частоты, $\omega \approx 0$ (так называемое рэлеевское рассеяние), и смещенных по частоте компонент - комбинационное рассеяние (эффект Рамана-Ландсберга-Мандельштамма). Рэлеевское рассеяние обусловлено флуктуациями $\delta\varepsilon_{\alpha\beta}$ диффузного характера, а комбинационное рассеяние - распространяющимися в среде модами колебаний - длинноволновыми акустическими фононами, а в кристаллах и оптических модами. Интенсивность рассеяния света значительно увеличивается вблизи критических точек или фазовых переходов второго рода за счет неограниченного роста флуктуаций соответствующих параметров порядка.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов по рассеянию частиц или электромагнитного излучения в среде естественным образом приводит к понятию временных корреляционных функции системы многих частиц. Поэтому метод временных корреляционных функции является не только удобным теоретическим методом изучения системы многих частиц, но и адекватным методом описания экспериментов по рассеянию частиц и излучения в веществе - твердом теле или жидкости.

Упражнения к § 1.2.

1.2.1. Получить выражение для статического структурного фактора

$$S(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \hbar d\omega S(\mathbf{q}, \omega)$$

через статистическую парную корреляционную функцию

$$g(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \rangle.$$

§ 1.3. Реакция на механическое возмущение

1.3.1. Метод Кубо

Изучение реакции системы многих частиц на действие внешних полей – электрических, магнитных, механических сил и т.д. – представляет собой основной метод исследования физических свойств макроскопических тел. Рассеяние частиц в веществе, рассмотренное в §1.2, – один из примеров такого исследования. В общем случае включение внешних полей вызывает в системе неравновесные процессы, изучение которых позволяет определить и ряд равновесных характеристик системы. Для достаточно малых внешних возмущений можно ограничиться линейным по внешнему полю приближением и рассмотреть лишь линейную реакцию системы. Как было показано Кубо в 1957 г., линейная реакция системы описывается равновесными временными корреляционными функциями и поэтому непосредственно определяет равновесные свойства системы многих частиц.

Обычно различают механические возмущения, которые можно полностью описать добавлением к гамильтониану соответствующей энергии взаимодействия системы с полем, и термические возмущения, которые не допускают такого представления, согласно терминологии Кубо. К термическим возмущениям относятся, например, совершаемые над системой изменения ее объема или других параметров, не сопряженных с реальным внешним полем. Отметим, условность этого разделения, так как механические возмущения в высших приближениях вызывают термические возмущения (например, электрическое поле через выделение джоулева тепла), а термические – механические возмущения. Поэтому разделение возмущения на механические и термические можно провести лишь в линейном приближении. Мы будем обсуждать только механические возмущения, термические возмущения рассматриваются в неравновесной статической механике.

Рассмотрим статический ансамбль систем с не зависящим явно от времени гамильтонианом \hat{H} и изучим его реакцию на включение внешнего зависящего от времени возмущения \hat{H}_t^1 . Оператор \hat{H}_t^1 представляет энергию взаимодействия системы с некоторым внешним полем. Аргумент t снизу указывает на явную зависимость возмущения от времени через переменные поляризации. Полный гамильтониан, описывающий систему и ее взаимодействие с полем, равен $\hat{H}(t) = \hat{H} + \hat{H}_t^1$. Гамильтониан внешнего поля сюда не включен, так как внешнее поле считается заданным и не рассматривается как физическая подсистема, а лишь как источник возмущения. Предполагается, что при $t = -\infty$ внешнее возмущение отсутствует, т.е. $\hat{H}_{t=-\infty}^1 = 0$, а затем оно включается адиабатически.

Статистический оператор $\hat{\rho}$ удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля (1.1.4)

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{H}_t^1] = 0 \quad (1.3.1)$$

и начальному условию

$$\hat{\rho}(t)|_{t=-\infty} = \hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (1.3.2)$$

которое означает, что при $t \rightarrow -\infty$ система находилась в состоянии статистического равновесия и описывалась каноническим распределением Гиббса (1.1.5). В качестве $\hat{\rho}_0$ можно принять также и большое каноническое распределение Гиббса (1.1.6). Уравнение Лиувилля и начальное условие (1.3.2) полностью определяют статистический оператор для любого момента времени t .

Граничные условия в виде (1.3.2), означающие статистическое равновесие в бесконечно отдаленном прошлом, учтем, вводя в уравнение Лиувилля (1.3.1) бесконечно малый источник в правой части:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{H}_t^1] = -\varepsilon (\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0). \quad (1.3.3)$$

Дополнительный бесконечно малый член в правой части (1.3.3) имеет форму обычного релаксационного члена $(\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0)/\tau$, где $\tau = 1/\varepsilon$ имеет форму времени релаксации системы при взаимодействии ее с термостатом. Действительно, при отсутствии внешних возмущений ($\hat{H}_t^1 = 0$) и при $\varepsilon \neq 0$ единственным решением уравнения (1.3.3) является $\hat{\rho}_0$ – распределение Гиббса (1.1.5) или (1.1.6), а не произвольная функция интегралов движения, как при $\varepsilon = 0$.

Решение уравнения (1.3.3) можно получить методом итераций, принимая $\hat{\rho}_0$ в качестве нулевого приближения. Если возмущение \hat{H}_t^1 мало, то достаточно рассмотреть первое приближение и будем иметь

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_{t'}^1(t'-t), \hat{\rho}_0] dt', \quad (1.3.4)$$

где

$$\hat{H}_{t'}^1(t'-t) = \exp[i\hat{H}(t'-t)/\hbar] \hat{H}_{t'}^1 \exp[-i\hat{H}(t'-t)/\hbar].$$

Есть оператор возмущения в представлении Гейзенберга. Формула (1.3.4) служит основой всей теории линейной реакции Кубо.

Полученные до сих пор соотношения справедливы, если $\hat{\rho}_0$ – произвольное равновесное распределение. В случае канонического распределения Гиббса (1.1.5) полезно получить еще одну форму для возмущенного статистического оператора (1.3.4), воспользовавшись тождеством Кубо, которое справедливо для произвольного оператора \hat{A} (упражнение 1.3.1):

$$[\hat{A}, e^{-\beta \hat{H}}] = -e^{-\beta \hat{H}} \int_0^\beta e^{\lambda \hat{H}} [\hat{A}, \hat{H}] e^{-\lambda \hat{H}} d\lambda. \quad (1.3.5)$$

Используя тождество Кубо (1.3.5) для коммутатора $[\hat{H}_t^1, \hat{\rho}_0]$ в (1.3.4), получим

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \hat{\rho}_0 \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda \hat{H}} \dot{\hat{H}}_t^1(t'-t) e^{-\lambda \hat{H}} dt', \quad (1.3.6)$$

где

$$\dot{\hat{H}}_t^1(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}_t^1(t), \hat{H}].$$

Подобную же формулу можно получить и для большого канонического распределения Гиббса, совершая во всех формулах замену $\hat{H} \rightarrow \hat{H} - \mu \hat{N}$. Однако, формула (1.3.6) уже несправедлива, если $\hat{\rho}_0$ – микроканоническое распределение.

Формулы (1.3.4), (1.3.6) позволяют вычислить в линейном приближении по \hat{H}_t^1 среднее значение любой наблюдаемой величины, представляемой оператором \hat{A} :

$$\langle \hat{A} \rangle_t = Sp \{ \hat{\rho}(t) \hat{A} \}.$$

Подставляя сюда (1.3.4) или (1.3.6) и используя инвариантность шпура относительно циклической перестановки операторов, получим формулы Кубо для произвольного $\hat{\rho}_0$ и для распределения Гиббса

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \hat{A} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \langle [\hat{A}(t), \hat{H}_t^1(t')] \rangle dt', \quad (1.3.7)$$

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \langle \hat{A} \rangle - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda \hat{H}} \dot{\hat{H}}_t^1(t' - \lambda) e^{-\lambda \hat{H}} \hat{A}(t) \rangle dt', \quad (1.3.8)$$

где $\hat{A}(t)$ – оператор в представлении Гейзенберга и средние $\langle \dots \rangle$ – без индекса t вычисляются по равновесному состоянию системы с матрицей плотности $\hat{\rho}_0$.

Формулы (1.3.7), (1.3.8) дают принципиальное решение задачи о линейной реакции квантового статистического ансамбля на механическое возмущение \hat{H}_t^1 , с начальными условиями типа (1.3.2), определяющими изолированную, или кубовскую восприимчивость. Замечательная особенность соотношений Кубо (1.3.7), (1.3.8) состоит в том, что они выражают неравновесные свойства системы в виде средних по состоянию статистического равновесия и имеют весьма общий характер.

1.3.2 Обобщенная восприимчивость системы

Взаимодействие системы с внешними полями \hat{H}_t^1 часто удобно представить в виде

$$\hat{H}_t^1 = -\sum_j \hat{B}_t F_j(t),$$

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(\omega) d\omega. \quad (1.3.9)$$

При изучении релаксации системы к равновесному состоянию после выключения внешнего поля удобно записать его в виде

$$F(t) = \theta(-t) F_0$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{при } t > 0 \\ 0 & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (1.3.10)$$

Рассмотрим изменение средней величины, представляемой оператором \hat{A} , при действии внешнего возмущения (1.3.9). Согласно формулам Кубо (1.3.7), (1.3.8) получаем соотношение:

$$\delta A(t) = \langle \hat{A} \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{AB}(t-t') F(t') dt', \quad (1.3.11)$$

где $\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar}$.

В (1.3.11) введена функция реакции Кубо (или функция отклика):

$$\phi_{AB}(t-t') = -\frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle = \int_0^\beta \langle \dot{\hat{B}}(t' - i\hbar\lambda) \hat{A}(t) \rangle d\lambda, \quad (1.3.12)$$

где использовано $\dot{\hat{B}} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{B}, \hat{H}]$ и тождество Кубо (1.3.5).

Введем скалярное произведение Кубо-Мори:

$$(\hat{A}, \hat{B}) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda\hat{H}} \hat{A} e^{-\lambda\hat{H}} \hat{B} \rangle d\lambda = \int_0^1 \langle \hat{A}(-i\hbar\beta\tau) \hat{B} \rangle d\tau, \quad (1.3.13)$$

где $\tau = \lambda/\beta$. Тогда функцию реакции (1.3.12) можно представить в одной из эквивалентных форм:

$$\begin{aligned} \phi_{AB}(t-t') &= \beta \left(\hat{A}(t), \dot{\hat{B}}(t') \right) = -\beta \left(\dot{\hat{A}}(t), \hat{B}(t') \right) = \\ &= -\beta \left(\dot{\hat{B}}(t'), \hat{A}(t) \right) = -\beta \left(\hat{B}(t'), \dot{\hat{A}}(t) \right). \end{aligned} \quad (1.3.14)$$

При выводе этих равенств мы учли соотношение (1.1.19) для временных корреляционных функций:

$$\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle = \langle \hat{A}(t-t') \hat{B} \rangle = \langle \hat{A} \hat{B}(t'-t) \rangle = \langle \hat{B}(t' - i\hbar\beta t) \hat{A}(t) \rangle, \quad (1.3.15)$$

здесь использована коммутативность $e^{-\beta\hat{H}}$ и $e^{i\hat{H}t/\hbar}$ и при записи последних двух равенств произвели замену переменных $\tau' = \beta - \tau$ в интеграле (1.3.13). Подчеркнутое соотношение называется граничными условиями Кубо-Мартини-Швингера, т.к. Кубо ввел их в теорию необратимых процессов, а Мартини и

Швингер использовали их как граничные условия при решении уравнений для функции Грина.

Распространяя интегрирование по времени в (1.3.11) до ∞ введением ступенчатой функции $\theta(t)$, получаем:

$$\delta A(t) = \langle \hat{A} \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{\varepsilon(t'-t)} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle F(t') dt', \quad (1.3.16)$$

где

$$\langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \quad (1.3.17)$$

есть запаздывающая двухвременная функции Грина, введенная Боголюбовым и Тябликовым в 1959 г.

Функция реакции (1.3.12) отличается от функции Грина лишь отсутствием множителя $\theta(t)$:

$$\langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle = -\theta(t-t') \phi_{AB}(t-t'). \quad (1.3.18)$$

Физический смысл функции Грина (1.3.17) можно пояснить, рассмотрев внешнее возмущение в (1.3.16) в виде $F(t) = \delta(t-t_0)$. Тогда эффект последствия этого возмущения на среднее значение оператора \hat{A} описывается

$$\delta A(t) = - \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t_0) \rangle \rangle. \quad (1.3.19)$$

Рассмотрим теперь частотную зависимость изменения среднего значения величины \hat{A} в (1.3.11) или (1.3.16), вводя Фурье-разложение внешних полей в (1.3.9):

$$\delta A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \delta A(t) dt = \chi_{AB}(\omega) F(\omega). \quad (1.3.20)$$

где тензор обобщенной восприимчивости $\chi_{AB}(\omega)$ определяется фурье-компонентой функции Грина (1.3.17):

$$\chi_{AB}(\omega) = - \langle \langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon} = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B} \rangle \rangle dt \quad (1.3.21)$$

или преобразованием Лапласа от функции релаксации (1.3.12):

$$\chi_{AB}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t - \varepsilon t} \phi_{AB}(t) dt = -\beta \int_0^{\infty} e^{i\omega t - \varepsilon t} \left(\dot{\hat{A}}(t), \dot{\hat{B}} \right) dt. \quad (1.3.22)$$

Величина $\varepsilon \rightarrow 0$ в (1.3.21), (1.3.22) появилась автоматически за счет дополнительного бесконечно малого члена в правой части уравнения Лиувилля (1.3.3):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{H}_t^1] = -\varepsilon (\hat{\rho} - \hat{\rho}_0)$$

и как в (1.3.3) имеет смысл обратного времени релаксации системы при взаимодействии ее с термостатом.

В общем случае вычисление восприимчивостей и динамических свойств системы можно выполнять, рассматривая ортонормированный базис интегралов движения для конкретной модели. Однако этот подход вызывает существенные трудности, связанные с нахождением данного базиса и последующими расчетами. Более простой метод основан на вычислении сингулярных членов в спектральной плотности функции релаксации или антикоммутирующих функций Грина.

Упражнения к § 1.3.

1.3.1. Доказать тождество Кубо для произвольного оператора A :

$$\left[A, e^{-\beta H} \right] = -e^{-\beta H} \int_0^{\beta} e^{\lambda H} [A, H] e^{-\lambda H} d\lambda.$$

§ 1.4. Вариационный принцип Боголюбова [1.4]

В 1956 г. Н.Н. Боголюбовым была доказана вариационная теорема, лежащая в основе вариационного принципе Боголюбова. Данный принцип находит применение при получении точных в пределе решений для модельных задач квантовой статистической механики, а также в ряде других задач, в том числе и для получения физически важных оценок свободной энергии различных систем большого числа частиц. Ниже представлено доказательство данной теоремы.

Пусть \hat{F} – самосопряженный оператор, обладающий набором собственных значений f_n и собственных функций $|n\rangle$. Для формулировки вариационного принципа нам необходимо математически доказать свойство выпуклости среднего от экспоненциального оператора:

$$\left\langle e^{\hat{F}} \right\rangle \geq e^{\langle \hat{F} \rangle}, \quad \ln \left\langle e^{\hat{F}} \right\rangle \geq \langle \hat{F} \rangle. \quad (1.4.1)$$

Для этого введем параметр λ , определенный в интервале значений $0 \leq \lambda \leq 1$, и рассмотрим функцию

$$f(\lambda) = \left\langle e^{\lambda \hat{F}} \right\rangle e^{-\lambda \langle \hat{F} \rangle} = \left\langle e^{\lambda(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)} \right\rangle. \quad (1.4.2)$$

Производная этой функции по параметру λ тогда равна:

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = \left\langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle) e^{\lambda(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)} \right\rangle. \quad (1.4.3)$$

В случае $\lambda=0$ согласно определению функции $f(\lambda)$ имеем

$$f(0) = 1, \quad \left(\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} = \langle \hat{F} \rangle - \langle \hat{F} \rangle = 0. \quad (1.4.4)$$

По свойству выпуклости экспоненты, для $\lambda \geq 0$ и любых значениях x можем записать:

$$xe^{\lambda x} \geq x,$$

что позволяет сразу получить оценку средней величины, определяющей производную функции f :

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle \right) e^{\lambda(\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)} \right\rangle &= \sum_n \left(f_n - \langle \hat{F} \rangle \right) e^{\lambda(f_n - \langle \hat{F} \rangle)} \langle n | \hat{\rho} | n \rangle \geq \\ &\geq \sum_n \left(f_n - \langle \hat{F} \rangle \right) \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = \langle \hat{F} \rangle - \langle \hat{F} \rangle = 0. \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

Мы получили, что при $\lambda \geq 0$ производная $\partial f / \partial \lambda \geq 0$, то есть функция $f(\lambda)$ является возрастающей функцией параметра λ . Полагая $\lambda=1$, имеем

$$f(1) \geq f(0) = 1,$$

откуда следует неравенство

$$\left\langle e^{\hat{F}} \right\rangle \geq e^{\langle \hat{F} \rangle}. \quad (1.4.6)$$

Полагая статистический оператор ρ гиббсовским, выделим из определяющего его экспоненциальной части $e^{-\hat{H}/\theta}$, где $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ - гамильтониан рассматриваемой системы, содержащую только оператор \hat{H}_0 экспоненциальную часть. Продолжая использовать параметр λ положим

$$\exp\left(-\frac{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}{\theta} \lambda\right) = \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} \lambda\right) \hat{V}(\lambda). \quad (1.4.7)$$

Продифференцируем обе части (1.4.7) по λ :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} - \frac{\hat{H}_1}{\theta}\right) \exp\left(-\frac{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}{\theta} \lambda\right) &= \left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} - \frac{\hat{H}_1}{\theta}\right) \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} \lambda\right) \hat{V}(\lambda) = \\ &= -\frac{\hat{H}_0}{\theta} \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} \lambda\right) \hat{V}(\lambda) + \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} \lambda\right) \frac{\partial \hat{V}(\lambda)}{\partial \lambda}, \end{aligned}$$

откуда следует дифференциальное уравнение для $\hat{V}(\lambda)$ в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{V}(\lambda)}{\partial \lambda} = \exp\left(\frac{\hat{H}_0}{\theta} \lambda\right) \left(-\frac{\hat{H}_1}{\theta}\right) \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{\theta} \lambda\right) \hat{V}(\lambda), \\ \hat{V}(0) = 1. \end{cases} \quad (1.4.8)$$

Решение уравнения (1.4.8) имеет вид

$$\hat{V}(\lambda) = \exp \left\{ - \int_0^\lambda \exp \left(\frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) \left(- \frac{\hat{H}_1}{\theta} \right) \exp \left(- \frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) d\tau \right\}. \quad (1.4.9)$$

Полагая $\lambda=1$, получаем искомое выражение для экспоненциального оператора:

$$\exp \left(- \frac{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}{\theta} \right) = e^{-\hat{H}_0/\theta} \exp \left\{ - \int_0^1 \exp \left(\frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) \left(- \frac{\hat{H}_1}{\theta} \right) \exp \left(- \frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) d\tau \right\}. \quad (1.4.10)$$

Теперь возьмем в качестве оператора \hat{F} :

$$\hat{F} = - \int_0^1 \exp \left(\frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) \left(- \frac{\hat{H}_1}{\theta} \right) \exp \left(- \frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) d\tau. \quad (1.4.11)$$

Тогда, усредняя по распределению Гиббса, соответствующего системе, задаваемой гамильтонианом \hat{H}_0 и совершая циклическую перестановку операторов под знаком шпура, получаем, взяв интеграл по τ ,

$$\begin{aligned} \langle \hat{F} \rangle &= -Sp \left\{ \int_0^1 \exp \left(\frac{\hat{H}_0}{\theta} (1-\tau) \right) \left(- \frac{\hat{H}_1}{\theta} \right) \exp \left(- \frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) d\tau \right\} Sp^{-1} \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right) = \\ &= \frac{-Sp \left\{ \frac{\hat{H}_1}{\theta} \exp \left(- \frac{\hat{H}_0}{\theta} \right) \right\}}{Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right)}. \end{aligned} \quad (1.4.12)$$

Для среднего от экспоненциального оператора, при сделанном выборе \hat{F} получаем согласно (1.4.10):

$$\begin{aligned} \langle e^{\hat{F}} \rangle &= \frac{-Sp \left\{ e^{-\hat{H}_0/\theta} \exp \left[- \int_0^1 \exp \left(\frac{\hat{H}_0}{\theta} (1-\tau) \right) \left(- \frac{\hat{H}_1}{\theta} \right) \exp \left(- \frac{\hat{H}_0}{\theta} \tau \right) d\tau \right] \right\}}{Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right)} = \\ &= \frac{Sp \left\{ \exp \left(- \frac{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}{\theta} \right) \right\}}{Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right)}. \end{aligned} \quad (1.4.13)$$

Подставляя средние (1.4.12) и (1.4.13) в неравенство (1.4.6), получаем оценку для статистической суммы

$$Z = Sp \left\{ \exp \left(-\frac{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}{\theta} \right) \right\} \geq Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right) \exp \left[-\frac{Sp \left\{ \frac{\hat{H}_1}{\theta} e^{-\hat{H}_0/\theta} \right\}}{Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right)} \right], \quad (1.4.14)$$

которую можно представить в виде оценки верхней границы свободной энергии системы в виде основной формулы вариационного принципа Боголюбова:

$$F = -\theta \ln Sp \left\{ \exp \left(-\frac{\hat{H}_0 + \hat{H}_1}{\theta} \right) \right\} \leq \Psi = -\theta \ln Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right) + \frac{Sp \left\{ \hat{H}_1 e^{-\hat{H}_0/\theta} \right\}}{Sp \left(e^{-\hat{H}_0/\theta} \right)}. \quad (1.4.15)$$

Очевидно, что для успешного применения описанной методики необходимо выбрать гамильтониан H_0 так, чтобы величина $Z_0 = Sp \left(e^{-H_0/\theta} \right)$ и средние по распределению $e^{-H_0/\theta}$ могли быть вычислены (см. (1.4.15)). Выбор структуры оператора H_0 допускает некоторый произвол, не стоит забывать, что в вариационном методе мы включаем в него дополнительные вариационные параметры. Однако по физическим соображениям структура H_0 практически predetermined: она выбирается такой же, что у соответствующего типа идеальной системы (в частности, учитывается то, что системы другого типа как правило невозможно посчитать). Однако при этом эти свободные состояния берутся с новыми весами, которые представляют собой эффективный спектр возбуждений и учитывают определенную часть эффектов взаимодействия частиц рассматриваемой системы.

Наконец отметим, что в отличие от теории возмущений, вариационный метод позволяет исследовать решения, соответствующие фазовым переходам I и II рода. Действительно, после взятия шпуров и расчета Ψ в (1.4.15), параметры минимизации выбираются с задачей максимально понизить верхнюю границу свободной энергии F . И при этом не исключено, что условия минимизации величины Ψ по этим параметрам могут привести к негладким решениям, как раз и соответствующим фазовым переходам.

ГЛАВА 2

ДВУХВРЕМЕННЫЕ ФУНКЦИИ ГРИНА [1.3, 1.8]

§ 2.1. Определение двухвременных функций Грина

Рассмотрим более подробно свойства двухвременных функций Грина (1.3.17), введенных в §1.3, и установим их связь с корреляционными функциями. Определим запаздывающие (retired), опережающие (advanced) и причинные (caused) функции Грина (ФГ) ($\hbar = 1$):

$$G_{AB}^R(t, t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle^r = -i\theta(t-t') \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}(t') \right]_{\eta} \right\rangle, \quad (2.1.1a)$$

$$G_{AB}^a(t, t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle^a = i\theta(t'-t) \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{B}(t') \right]_{\eta} \right\rangle, \quad (2.1.1б)$$

$$G_{AB}^c(t, t') = \left\langle \left\langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle^c = -iT \left\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \right\rangle, \quad (2.1.1в)$$

где ступенчатая функция

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1, & t > t' \\ 0, & t < t' \end{cases}.$$

Коммутатор или антикоммутатор операторов

$$\left\{ \hat{A}, \hat{B} \right\}_{\eta} = \hat{A} \hat{B} - \eta \hat{B} \hat{A}, \quad \eta = \pm 1$$

и операторы \hat{A}, \hat{B} рассматриваются в гейзенберговском представлении:

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{H}t} \hat{A} e^{-i\hat{H}t}. \quad (2.1.2)$$

Статистическое среднее $\langle \dots \rangle$ вычисляется по каноническому ансамблю или большому каноническому ансамблю Гиббса (в последнем случае используется представление Гейзенберга с $\hat{H} = \hat{H} - \mu \hat{N}$). В (2.1.1.в) также введен оператор упорядочения по времени T :

$$T \hat{A}(t) \hat{B}(t') = \theta(t-t') \hat{A}(t) \hat{B}(t') + \eta \theta(t'-t) \hat{B}(t') \hat{A}(t)$$

Как видно, ФГ представляют собой некоторую комбинацию корреляционных функций, умноженную на разрывный множитель $\theta(t-t')$, в результате чего ФГ обладают особенностью при совпадающих временах: при $t = t'$ они не определены.

Рассмотрим уравнения движения для ФГ. Дифференцируя их по времени t и учитывая, что

$$\partial / \partial t \theta(t-t') = -\partial / \partial t \theta(t'-t) = \delta(t-t')$$

для любой ФГ (2.1.1) получаем:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left\langle \hat{A}(t), \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle = \delta(t-t') \left\langle \left[\hat{A}, \hat{B} \right]_{\eta} \right\rangle + \left\langle \left\langle \left[\hat{A}(t), \hat{H} \right], \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle. \quad (2.1.3)$$

Таким образом, уравнения движения для ФГ отличаются от уравнений движения для корреляционных функций (см. §1.1, (1.1.20)) наличием неоднородного члена в правой части, что во многих случаях облегчает решение этих уравнений.

Кроме коммутаторных и антикоммутаторных двухвременных функций Грина можно использовать и другие билинейные комбинации операторов $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t)$. В частности, для коммутирующих операторов, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, удобными оказываются ФГ, построенные на функциях релаксации:

$$\left((\hat{A}(t); \hat{B}^+(t')) \right)^K = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \varphi_{AB^+}^K(t-t') = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \int_0^\infty dt_1 \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(t_1+t), \hat{B}^+(t')] \rangle, \quad (2.1.4.a)$$

$$\left((\hat{A}(t); \hat{B}^+(t')) \right)^T = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \varphi_{AB^+}^T(t-t') = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \beta \langle \Delta \hat{A}(t), \Delta \hat{B}^+(t') \rangle, \quad (2.1.4b)$$

где использовано обозначение скалярного произведения Кубо-Мори (см. §1.3, (1.3.13)) и

$$\Delta \hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \quad \Delta \hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle. \quad (2.1.5)$$

Эти функции удовлетворяют стандартным уравнениям для ФГ, только вместо коммутаторов в правой части следует поставить изолированную $\chi_{AB^+}^K = \beta \langle \Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}^+ \rangle - \beta \mathcal{C}_{AB^+}$ или изотермическую $\chi_{AB^+}^T = \beta \langle \Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}^+ \rangle$ статические восприимчивости, соответственно.

Широко используются также ФГ, построенные непосредственно из корреляционных функций:

$$G_{AB^+}^>(t-t') = \theta(t-t') \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{A}(t) \hat{B}^+(t') \rangle, \quad (2.1.6a)$$

$$G_{AB^+}^<(t-t') = \eta \theta(t'-t) \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{B}^+(t') \hat{A}(t) \rangle. \quad (2.1.6b)$$

Их сумма составляет причинную ФГ:

$$\left\langle \left\langle \hat{A}(t) \hat{B}^+(t') \right\rangle \right\rangle^c = G_{AB^+}^>(t-t') + G_{AB^+}^<(t-t'). \quad (2.1.7)$$

Очевидно, что ФГ (2.1.6) удовлетворяет тем же уравнениям, что и другие ФГ, где в правой части вместо $\langle [\hat{A}, \hat{B}]_T \rangle$ стоят функции $\langle \hat{A} \hat{B}^+ \rangle$ или $\eta \langle \hat{B}^+ \hat{A} \rangle$ для $G^>$ и $G^<$ соответственно.

Установим связь ФГ с корреляционными функциями. Прежде отметим, что уравнения (2.1.3) одинаковы для всех ФГ типа (2.1.1). Поэтому их надо дополнить граничными условиями, что делается с помощью спектральных представлений.

§ 2.2. Спектральные представления для корреляционных функций

Рассмотрим спектральное представление для временных корреляционных функций. Обозначим через E_n и ψ_n собственные значения и собственные функции гамильтониана системы

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.2.1)$$

Тогда для корреляционной функции можем записать:

$$\begin{aligned} F_{BA}(t'-t) &= \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle = Q^{-1} \sum_n e^{-\frac{E_n}{\theta}} \psi_n^* \hat{B}(t') \hat{A}(t) \psi_n = \\ &= Q^{-1} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} \left(\psi_n^* e^{i\hat{H}t'} B e^{-i\hat{H}t'} \psi_m \right) \left(\psi_m^* e^{i\hat{H}t} A e^{-i\hat{H}t} \psi_n \right) = \\ &= Q^{-1} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} \left(\psi_n^* \hat{B} \psi_m \right) \left(\psi_m^* \hat{A} \psi_n \right) e^{-i(E_n - E_m)(t-t')}, \end{aligned} \quad (2.2.2a)$$

где мы воспользовались полнотой собственных функций ψ_n (2.2.1) при введении разложения по промежуточному состоянию и учли, что $e^{i\hat{H}t}\psi_n^* = e^{iE_n t}\psi_n^*$. Выполнив подобное же разложение для корреляционной функции F_{AB} , получим (учитывая $e^{-\frac{E_m}{\theta}} = e^{-\frac{E_n}{\theta}} e^{\frac{E_n - E_m}{\theta}}$):

$$\begin{aligned} F_{AB}(t-t') &= \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = Q^{-1} \sum_m e^{-\frac{E_m}{\theta}} (\psi_m^* \hat{A}(t) \hat{B}(t') \psi_m) = \\ &= Q^{-1} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} (\psi_m^* \hat{A} \psi_n) (\psi_n^* \hat{B} \psi_m) e^{\frac{E_n - E_m}{\theta}} e^{-i(E_n - E_m)(t-t')}. \end{aligned} \quad (2.2.2b)$$

Вводя теперь фурье-разложение для корреляционных функций в виде

$$\begin{aligned} F_{BA}(t'-t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) e^{i\omega(t'-t)} d\omega, \\ F_{AB}(t-t') &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) e^{i\omega(t-t')} d\omega \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

находим, сравнивая (2.2.2a) и (2.2.3), что спектральные плотности связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} J_{BA}(\omega) &= \frac{2\pi}{Q} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} (\psi_n^* \hat{B} \psi_m) (\psi_m^* \hat{A} \psi_n) \delta(E_n - E_m - \omega), \\ J_{AB}(\omega) &= e^{-\frac{\omega}{\theta}} J_{BA}(-\omega). \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

В (2.2.4) использованы соотношение $\omega = E_n - E_m$ и связь между $\delta(E_n - E_m - \omega)$ и экспонентой в (2.2.3).

Обсудим некоторые общие свойства спектральных интенсивностей и связанного с ними характера временной эволюции корреляционных функций.

Для систем, изучаемых в статистической механике, спектр E_n практически непрерывен из-за больших размеров системы, поэтому суммирование по состояниям в (2.2.4)

$$J_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{Q} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} (\psi_m^* \hat{B} \psi_n) (\psi_n^* \hat{A} \psi_m) \delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega\right) \quad (2.2.5)$$

по существу есть интегрирование, которое может «снять» δ -функцию. Следовательно, спектральная интенсивность, вообще говоря, не δ -образная функция; лишь в частных случаях "идеальных" систем, в которых элементарные возбуждения не затухают, она может быть δ -образной. Важно при этом отметить, что временные корреляционные функции для любой конечной системы, т.е. до предельного перехода $V \rightarrow \infty$, почти периодические функции времени. Эта квантово-механическая теорема аналогична классической теореме возврата Пуанкаре. Затухание корреляционных функций для реальных систем может быть получено лишь после предельного перехода $V \rightarrow \infty$ ($V/N = \text{const}$), который как бы исключает длинные циклы Пуанкаре.

Если \hat{A} или \hat{B} – интеграл движения, то временная корреляционная функция вообще не зависит от времени. Действительно, если \hat{A} – интеграл движения, то $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ и $\hat{A}(t) = e^{i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} \hat{A} e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} = \hat{A}(0)$, и, следовательно,

$$\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle = \langle \hat{A}(t-t') \hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{A}(0) \hat{B}(0) \rangle.$$

При записи фурье-представления для КФ предполагалось, что $\langle \hat{A} \rangle = 0$ и $\langle \hat{B} \rangle = 0$. В противном случае его следует записывать для корреляционной функции от операторов $\Delta \hat{B}$ и $\Delta \hat{A}$, введенных в (2.1.5),

$$\langle \Delta \hat{B}(t') \Delta \hat{A}(t) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega) e^{i\omega(t'-t)} d\omega. \quad (2.2.6)$$

При этом, если $J_{BA}(\omega)$ – непрерывная функция, то согласно лемме Римана-Лебега

$$\lim_{|t-t'| \rightarrow \infty} \langle \Delta \hat{B}(t') \Delta \hat{A}(t) \rangle = 0, \quad (2.2.7)$$

то есть в системе корреляции со временем затухают, и она обладает свойством эргодичности. Связь спектральной интенсивности для стационарного случайного процесса со свойствами эргодичности устанавливается теоремой Вигнера-Хинчина, согласно которой спектральная интенсивность $J_{BA}(\omega)$ для эргодических систем всюду конечна, включая $\omega = 0$. В этом случае среднее по времени от корреляционных функций равно нулю:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \langle \Delta \hat{B}(t) \Delta \hat{A} \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{BA}(\omega) e^{-i\omega t} = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{BA}(\omega) \delta(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} J_{BA}(0) = 0. \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

При изучении модельных систем в статистической механике, однако, может оказаться, что соотношение (2.2.8) не выполняется, т.е. корреляции определенных динамических величин со временем не затухают, и система по отношению к ним не обладает свойством эргодичности.

Пользуясь спектральным представлением (2.2.5):

$$J_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{Q} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} (\psi_m^* \hat{B} \psi_n) (\psi_n^* \hat{A} \psi_m) \delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega\right)$$

для константы неэргодичности (см. §3.2) находим представление

$$C_{BA} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta \hat{B}(t) \Delta \hat{A} \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} (\psi_n^* \Delta \hat{B} \psi_m) (\psi_m^* \Delta \hat{A} \psi_n) \Big|_{E_n=E_m}. \quad (2.2.9)$$

Соотношение (2.2.9) дает явное выражение константы неэргодичности, которое указывает на вырождение собственных состояний системы, допускающих ненулевые матричные элементы для операторов $\Delta \hat{B}^+$ и $\Delta \hat{A}$ между состояниями с одинаковой энергией, $E_n=E_m$. Это выражение прямо связано с наличием в системе определенных интегралов движения.

Таким образом, спектральную интенсивность (2.2.5) для неэргодических систем следует записывать в виде:

$$J_{B^+A}(\omega) = J'_{B^+A}(\omega) + 2\pi C_{B^+A} \delta(\omega), \quad (2.2.10)$$

где $J'_{B^+A}(\omega)$ – регулярная часть, удовлетворяющая условию (2.2.8), а нерегулярная часть C_{B^+A} определяется соотношением (2.2.9). Соответственно этому, фурье-разложение (2.2.6) для неэргодической системы принимает вид

$$\langle \Delta \hat{B}^+(t') \Delta \hat{A}(t) \rangle = C_{\hat{B}^+ \hat{A}} + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J'_{\hat{B}^+ \hat{A}}(\omega) e^{i\omega(t-t')}. \quad (2.2.11)$$

§ 2.3. Спектральное представление для функций Грина

Получим теперь спектральное представление для функций Грина, например, для запаздывающей ФГ. Введем фурье-разложение (2.1.1):

$$G_{AB}^r(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_{AB}^r(E) e^{-iE(t-t')},$$

где

$$\begin{aligned}
G_{AB}^r(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{AB}^r(t) e^{iEt} = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{iEt} \left\{ \langle \hat{A}(t) \hat{B} \rangle - \eta \langle \hat{B} \hat{A}(t) \rangle \right\} = \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{AB}(\omega) \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta \right) \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i(E-\omega)t}.
\end{aligned} \tag{2.3.1}$$

Воспользуемся интегральным представлением θ -функции:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t dt' \delta(t') e^{\varepsilon t'} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{-ixt}}{x+i\varepsilon} \Big|_{\varepsilon \rightarrow 0^+}. \tag{2.3.1}$$

Действительно, интегрирование по x можно провести в комплексной плоскости. При $t > 0$ контур интегрирования следует замыкать в нижней полуплоскости, где $\text{Im } x < 0$. В результате вычет в полюсе $x = -i\varepsilon$ дает $\theta(t) = 1$. При $t < 0$ контур замыкается в верхней полуплоскости, где нет полюса, и $\theta(t) = 0$.

Вычислим интеграл

$$\begin{aligned}
\frac{1}{i2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i(E-\omega)t} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x+i\varepsilon} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E-\omega-x)t} = \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x+i\varepsilon} \delta(E-\omega-x) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{E-\omega+i\varepsilon}.
\end{aligned}$$

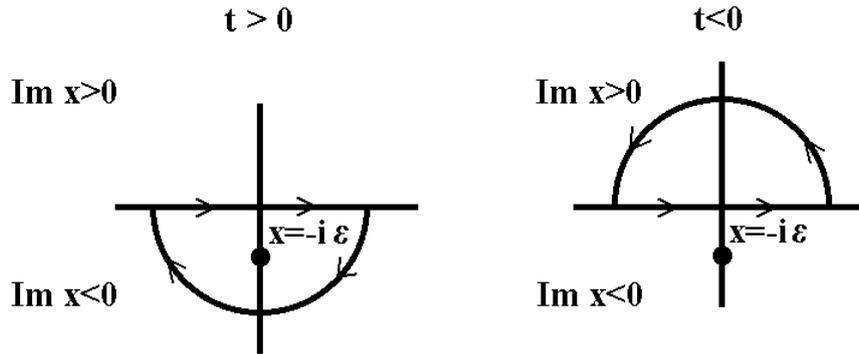


Рис. 2.1. Контурсы интегрирования в комплексной плоскости x .

Таким образом, фурье-компонента запаздывающей ФГ имеет представление

$$G_{AB}^r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{BA}(\omega) \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta \right) \frac{1}{E-\omega+i\varepsilon}. \tag{2.3.2}$$

Для опережающей функции в (2.1.1) $\theta(t) \rightarrow \theta(-t)$ и, следовательно, $\varepsilon \rightarrow -\varepsilon$. В результате получаем:

$$G_{AB}^a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{BA}(\omega) \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta \right) \frac{1}{E-\omega-i\varepsilon}. \tag{2.3.3}$$

Как можно показать, запаздывающую ФГ $G_{AB}^r(E)$ можно аналитически продолжить в верхнюю полуплоскость комплексного переменного E , $\text{Im } E > 0$, а

опережающую $G_{AB}^a(E)$ в нижнюю полуплоскость $\text{Im } E < 0$. Таким образом, можно ввести единую аналитическую функцию комплексного переменного

$$G_{AB}(E) = \begin{cases} G_{AB}^r(E) & \text{при } \text{Im } E > 0 \\ G_{AB}^a(E) & \text{при } \text{Im } E < 0 \end{cases}. \quad (2.3.4)$$

Спектральное представление которой имеет вид

$$G_{AB}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{BA}(\omega) \frac{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta}{E - \omega}. \quad (2.3.5a)$$

где E – комплексная переменная.

В дальнейшем мы можем опустить индексы (r, a) , рассматривая функции (2.1.1). Причинные функции (2.1.1в) определены только на вещественной оси и при $\theta \neq 0$ не могут быть аналитически продолжены в комплексную плоскость, в чем и состоит их неудобство.

Установим теперь связь между функциями Грина и корреляционными функциями. Пользуясь символическим равенством

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x), \quad (2.3.5)$$

где P – символ главного значения при интегрировании в (2.3.5a), получим:

$$G_{AB}(\omega \pm i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P d\omega' \frac{1}{\omega - \omega'} J_{BA}(\omega') \left(e^{\frac{\omega'}{\theta}} - \eta \right) \mp \frac{i}{2} \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta \right) J_{BA}(\omega) \quad (2.3.6)$$

откуда получаем для разности

$$\{G_{AB}(\omega + i\varepsilon) - G_{AB}(\omega - i\varepsilon)\} = \frac{1}{i} \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta \right) J_{BA}(\omega). \quad (2.3.7)$$

Соотношение (2.3.8) носит название флуктуационно-диссипационной теоремы Келлена-Велтона. Из (2.3.8) получаем также дисперсионное соотношение, связывающее действительную и мнимую части ФГ:

$$\text{Re } G_{AB}^{r,a}(\omega) = \mp \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{1}{\omega - \omega'} \text{Im } G_{AB}^{r,a}(\omega'). \quad (2.3.8)$$

Таким образом, по функции Грина $G_{AB}(E)$ может быть восстановлена корреляционная функция согласно (2.3.8).

Отметим, что соотношение (2.3.8)

$$(e^{\beta \hbar \omega} - \eta) J_{BA}(\omega) = i\hbar \left[\langle \langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon} - \langle \langle \hat{A} | \hat{B}^+ \rangle \rangle_{\omega-i\varepsilon} \right] \quad (2.3.9a)$$

в случае коммутаторной ФГ позволяет однозначно определить только регулярную часть спектральной интенсивности $J'_{BA}(\omega)$ в (2.2.10), не содержащую δ -образных особенностей при $\omega = 0$. Проще всего в этом убедиться, если написать спектральные представления непосредственно для фурье-компоненты ФГ

$$G_{AB}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{BA}(\omega) \frac{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta}{E - \omega}. \quad (2.3.9)$$

Действительно, подставляя в (2.3.10) спектральную плотность (2.2.5)

$$J_{BA}(\omega) = \frac{2\pi}{Q} \sum_{n,m} e^{-\frac{E_n}{\theta}} (\psi_m^* \hat{B} \psi_n) (\psi_n^* \hat{A} \psi_m) \delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} - \omega\right),$$

получаем:

$$G_{AB}(E) \equiv \left\langle \left\langle \hat{A} \middle| \hat{B}^+ \right\rangle \right\rangle_{\omega}^{\eta} = \frac{1}{Q} \sum_{n,m} (\psi_m^* \hat{B}^+ \psi_n) (\psi_n^* \hat{A} \psi_m) \left(e^{-\frac{E_n}{\theta}} - \eta e^{-\frac{E_m}{\theta}} \right) (\hbar\omega + E_n - E_m). \quad (2.3.10)$$

На основе этого представления получаем следующие предельные свойства при $\omega \rightarrow 0$ для коммутаторной ($\eta = +1$) и антикоммутаторной ($\eta = -1$) ФГ:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \hbar\omega \left\langle \left\langle \hat{A} \middle| \hat{B} \right\rangle \right\rangle_{\omega}^+ = 0, \quad (2.3.11)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \hbar\omega \left\langle \left\langle \hat{A} \middle| \hat{B} \right\rangle \right\rangle_{\omega}^- = \frac{2}{Q} \sum_{n,m} (\psi_n^* \hat{B} \psi_m) (\psi_m^* \hat{A} \psi_n) e^{-\frac{E_m}{\theta}} \Big|_{E_n=E_m} = 2C_{BA}. \quad (2.3.12)$$

Следовательно, коммутаторная ФГ не имеет особенностей при $\omega = 0$, а антикоммутаторная ФГ имеет полюс при $\omega = 0$, определяющий постоянную C_{BA} в спектральной интенсивности (2.2.10). Таким образом, для неэргодических систем, спектральная интенсивность которых имеет особенности при $\omega = 0$, формулы (2.2.9) и (2.3.9а) для коммутаторных ФГ не позволяют найти эту особенность – для ее вычисления необходимо использовать антикоммутаторную ФГ. Это важное обстоятельство следует учитывать в приближенных расчетах ФГ, поскольку свойство эргодичности системы может нарушаться не только вследствие модельности ее описания, но также и в результате сделанных приближений.

В некоторых случаях постоянную C_{BA} удобнее вычислять не с помощью АФГ по (2.3.13), а непосредственно в виде разности восприимчивостей $\beta C_{B^+A} = \chi_{B^+A}^T - \chi_{B^+A}^K$. Можно также использовать формулу Сузуки (см. § 3.2), которая связывает особенность в спектральной интенсивности с наличием в системе интегралов движения.

Помимо КФГ и АФГ нами были определены еще ФГ (2.1.4), связанные с функциями релаксации. Вводя фурье-разложение для них аналогично (2.3.1) для фурье-компоненты функций (2.1.4) получаем

$$\begin{aligned}
\left(\hat{A}|\hat{B}\right)_{\omega+i\varepsilon}^{K,T} &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \left(\hat{A}(t)|\hat{B}\right)^{K,T} e^{i\omega t - \varepsilon t} = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt \phi_{AB^+}^{K,T}(t) e^{i\omega t - \varepsilon t} = \phi_{AB^+}^{K,T}(\omega) \quad , \quad (2.3.13) \\
\phi_{AB^+}^{K,T}(\omega) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt \phi_{AB^+}^{K,T}(t) e^{i\omega t - \varepsilon t}
\end{aligned}$$

где было использовано определение лапласовского образа для кубовской $\phi_{AB^+}^K(\omega)$ и изотермической $\phi_{AB^+}^T(\omega)$ функций релаксации (см. § 1.3). Учитывая теперь соотношение $\hbar(\omega + i\varepsilon)\phi_{AB^+}^{K,T}(\omega) = \chi_{AB^+}^{K,T} - \chi_{AB^+}(\omega)$ и связь динамической восприимчивости с КФГ (см. §1.3)

$$\chi_{AB^+}(\omega) = -\left\langle\left\langle\hat{A}|\hat{B}\right\rangle\right\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -\int_0^{\infty} dt e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \left\langle\left\langle\hat{A}(t)|\hat{B}\right\rangle\right\rangle \quad (2.3.14a)$$

находим

$$\hbar(\omega + i\varepsilon)\left(\hat{A}|\hat{B}^+\right)_{\omega}^{K,T} = \left\langle\left\langle\hat{A}|\hat{B}^+\right\rangle\right\rangle_{\omega+i\varepsilon}^{\eta=+} + \chi_{AB^+}^{K,T}, \quad (2.3.14)$$

где $\chi_{AB^+}^K = -\left\langle\left\langle\hat{A}|\hat{B}^+\right\rangle\right\rangle_{\omega+i\varepsilon}^{\eta=+}$ и $\chi_{AB^+}^T = \chi_{AB^+}^K + \beta C_{AB^+}$ – статическая кубовская и изотермическая восприимчивости. Как обсуждалось в §1.3 лапласовский образ кубовской функции релаксации не имеет особенностей при $\omega \rightarrow 0$, ($\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \phi_{AB^+}^K(\omega) = 0$ для всех частот включая $\omega = 0$), а лапласовский образ изотермической функции релаксации для неэргодических систем имеет полюс при $\omega = 0$, определяющий константу C_{AB^+} . Из (2.3.15) ($\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} i\hbar \varepsilon \phi_{AB^+}^T(\omega = 0) = \chi_{AB^+}^T - \chi_{AB^+}^K = \beta C_{AB^+}$) непосредственно получаем соотношение:

$$\left(\hat{A}|\hat{B}\right)_{\omega+i\varepsilon}^T = \left(\hat{A}|\hat{B}\right)_{\omega+i\varepsilon}^K + \beta C_{AB} \frac{1}{\hbar(\omega + i\varepsilon)}, \quad (2.3.15a)$$

устанавливающее связь между фурье-компонентами ФГ (2.1.4).

Чтобы определить корреляционные функции по ФГ $\left\langle\left\langle\hat{A}|\hat{B}\right\rangle\right\rangle$ или $\left(\hat{A}|\hat{B}\right)^{K,T}$ (см. (2.1.4)), достаточно использовать связь спектральной интенсивности корреляционной функции с ФГ (2.3.9), (2.3.9a) или (2.3.14), (2.3.15):

$$\left\langle\hat{B}(t)\hat{A}\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{i\omega t}}{e^{\beta\hbar\omega} - \eta} \left[-\frac{\hbar}{\pi} \text{Im}_{\omega+i}^{\eta} \left\langle\left\langle\hat{A}|\hat{B}\right\rangle\right\rangle_{\omega+i}^{\eta} \right], \quad (2.3.15a)$$

$$\left\langle\hat{B}(t)\hat{A}\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{i\omega t} \hbar \omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \left[-\frac{\hbar}{\pi} \text{Im} \left(\hat{A}|\hat{B}\right)_{\omega+i}^{K,T} \right]. \quad (2.3.16b)$$

§ 2.4. Свойства симметрии и правила сумм

Рассмотрим кратко некоторые свойства симметрии функций Грина (2.1.1). Из определения запаздывающей и опережающей ФГ непосредственно следует:

$$\langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_i^{ret} = \eta \langle\langle \hat{B}(t'); \hat{A}(t) \rangle\rangle_i^a.$$

Совершая фурье-преобразование, получаем следующее свойство симметрии, их связывающее:

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_\omega^{ret} = \eta \langle\langle \hat{B} | \hat{A} \rangle\rangle_{-\omega}^a \quad (2.4.1)$$

или, переходя к единой аналитической функции (2.3.5) комплексной переменной E :

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_E = \eta \langle\langle \hat{B} | \hat{A} \rangle\rangle_{-E} \quad (2.4.2)$$

Рассмотрим операцию отражения времени: $t \rightarrow -t, t' \rightarrow -t', i \rightarrow -i$ для квантовомеханических операторов $\hat{A} \rightarrow \varepsilon_A \hat{A}, \hat{B} \rightarrow \varepsilon_B \hat{B}, \varepsilon_A, \varepsilon_B = \pm 1$, в зависимости от четности или нечетности операторов при обращении скоростей (для простоты считаем, что магнитное поле \vec{H} отсутствует, иначе при отражении времени следует произвести замену $\vec{H} \rightarrow -\vec{H}$). Рассматривая операцию отражения времени для корреляционной функции

$$\langle\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega(t-t')} J_{AB}(\omega)$$

получаем свойство симметрии для спектральной плотности

$$J_{AB}(\omega) = J_{AB}^*(\omega) \varepsilon_A \varepsilon_B. \quad (2.4.3)$$

Для операторов \hat{A}, \hat{B} одинаковой четности спектральная интенсивность вещественна:

$$J_{AB}(\omega) = J_{AB}^*(\omega) \quad (2.4.3.a)$$

и, согласно флуктуационно-диссипационной теореме (2.3.7), определяется мнимой частью ФГ:

$$J_{BA}(\omega) = - \left(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta \right)^{-1} 2 \text{Im} G_{AB}(\omega + i\varepsilon). \quad (2.4.4)$$

Рассмотрим операцию комплексного сопряжения:

$$\langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle^* = \eta \langle\langle \hat{A}^+(t); \hat{B}^+(t') \rangle\rangle, \quad (2.4.5)$$

которая приводит к свойству симметрии для фурье-компонент:

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_{-\omega}^* = \eta \langle\langle \hat{A}^+ | \hat{B}^+ \rangle\rangle_\omega. \quad (2.4.5a)$$

Если спектральная интенсивность $J_{AB}(\omega)$ вещественна, то, учитывая (2.4.1), также получаем:

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}^* = \left(\eta \langle\langle \hat{A}^+ | \hat{B}^+ \rangle\rangle_{-\omega+i\varepsilon} \right)^* = \eta \langle\langle \hat{A}^+ | \hat{B}^+ \rangle\rangle_{-\omega-i\varepsilon} = \langle\langle \hat{B}^+ | \hat{A}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}. \quad (2.4.6)$$

Коммутаторная функция ($\eta = 1$) для эрмитовских операторов $\hat{A} = \hat{A}^+$, $\hat{B} = \hat{B}^+$, согласно (2.4.5), вещественна, а ее фурье-компонента с учетом (2.4.6), (2.4.1) зависит лишь от квадрата комплексной переменной E :

$$\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_E^{\eta=1} = \langle\langle \hat{B} | \hat{A} \rangle\rangle_E^{\eta=1} = \langle\langle \hat{B} | \hat{A} \rangle\rangle_{-E}^{\eta=1} = G_{AB}(E^2). \quad (2.4.7)$$

Нетрудно также получить некоторые интегральные соотношения для фурье-компонент ФГ, носящие название правил сумм. Интегрируя фурье-компоненту запаздывающей ФГ (2.3.1) по всем частотам, получим:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{AB}^r(\omega) &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i\omega t} \langle[\hat{A}(t), \hat{B}]_{\eta}\rangle = \\ &= \frac{2\pi}{i} \int_0^{\infty} dt \delta(t) \langle[\hat{A}(t), \hat{B}]_{\eta}\rangle = \frac{\pi}{i} \langle[\hat{A}, \hat{B}]_{\eta}\rangle. \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

Рассмотрим уравнение движения (2.1.3) для фурье-компоненты:

$$\omega G_{AB}^r(\omega) = \langle[\hat{A}, \hat{B}]_{\eta}\rangle + \langle\langle [\hat{A}, \hat{H}]_{\eta}, \hat{B} \rangle\rangle$$

Интегрируя его по всем частотам, получаем другое правило сумм:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\{ \omega G_{AB}^r(\omega) - \langle[\hat{A}, \hat{B}]_{\eta}\rangle \right\} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \langle\langle [\hat{A}, \hat{H}]_{\eta} | \hat{B} \rangle\rangle_{\infty}^r = \\ &= \frac{\pi}{i} \langle\langle [\hat{A}, \hat{H}]_{\eta}, \hat{B} \rangle\rangle = \pi \left\langle \left[\dot{\hat{A}}, \hat{B} \right]_{\eta} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

Где $\dot{\hat{A}} = \frac{d\hat{A}}{dt} = -i[\hat{A}, \hat{H}]$. Рассматривая уравнения движения для последовательности функций $\langle\langle [\hat{A}, \hat{H}]_{\eta} | \hat{B} \rangle\rangle$, $\langle\langle [\hat{H}, [\hat{A}, \hat{H}]_{\eta}] | \hat{B} \rangle\rangle$ и т.д., получаем последовательность правил сумм типа (2.4.9).

Вспоминая, что запаздывающие ФГ являются обобщенной комплексной восприимчивостью (2.3.14), можем записать правила сумм в виде

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \chi_{AB}(\omega) = i \langle[\hat{A}, \hat{B}]_{\eta}\rangle \quad (2.4.9a)$$

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\{ \omega \chi_{AB}(\omega) + \langle[\hat{A}, \hat{B}]_{\eta}\rangle \right\} = - \left\langle \left[\dot{\hat{A}}, \hat{B} \right]_{\eta} \right\rangle \quad (2.4.10)$$

и далее, для последующих моментов по частоте от комплексной восприимчивости $\chi_{AB}(\omega)$.

Итак, схема вычисления с помощью ФГ заключается в следующем. Записываем уравнения движения. С помощью расщепления ФГ высокого порядка находим приближенное решение для начальной (искомой) ФГ. С помощью спектральных теорем находим корреляционные функции.

При вычислениях с помощью КФГ ($\eta = 1$) в (2.3.16a) необходимо дополнительно учитывать вклад неэргодической константы C_{A^+A} (см. (2.4.16)). Это же замечание относится и к формуле (2.2.10) при вычислениях с функцией релаксации Кубо. Изотермическая функция релаксации в (2.3.16б) автоматически

учитывает этот вклад согласно (2.3.15а). Следовательно, при изучении неэргодических систем удобнее пользоваться АФГ или изотермической функцией релаксации, которые мы рассмотрим отдельно.

§ 2.5. Общий вид одночастичной функции Грина

Рассмотрим теперь систему взаимодействующих ферми- или бозе-частиц, гамильтониан которых запишем в виде

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + H_{\text{int}}, \quad (2.5.1)$$

где энергия H_{int} приводит к переходам частиц между уровнями k . Явный вид H_{int} нам не потребуется. Запишем уравнение для одночастичной функции Грина $G_{kk'}(t-t') = \langle\langle a_k(t), a_{k'}^+(t') \rangle\rangle$:

$$\left(i \frac{d}{dt} - \varepsilon_k \right) G_{kk'}(t-t') = \delta(t-t') \delta_{kk'} + \langle\langle [a_k, H_{\text{int}}]; a_{k'}^+ \rangle\rangle. \quad (2.5.2)$$

Переходя к фурье-компонентам ФГ, получим следующее уравнение:

$$(\omega - \varepsilon_k) G_{kk'}(\omega) = \delta_{kk'} + \sum_{k_1} M_{kk_1}(\omega) G_{k_1 k'}(\omega), \quad (2.5.3)$$

где мы ввели массовый оператор одночастичной ФГ $M_{kk_1}(\omega)$ согласно уравнению

$$\sum_{k_1} M_{kk_1}(\omega) G_{k_1 k'}(\omega) = \langle\langle [a_k, H_{\text{int}}]; a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}. \quad (2.5.4)$$

Введем «нулевую» функцию Грина невзаимодействующих частиц (см. упр. 2.1):

$$G_{kk'}^0(\omega) = \delta_{kk'} \frac{1}{\omega - \varepsilon_k}. \quad (2.5.5)$$

Далее запишем уравнение (2.5.3) в виде уравнения Дайсона:

$$G_{kk'}(\omega) = G_{kk'}^0(\omega) + \sum_{k_1 k_2} G_{kk_1}^0(\omega) M_{k_1 k_2}(\omega) G_{k_2 k'}(\omega). \quad (2.5.6)$$

Формальное решение уравнения (2.5.6) имеет вид:

$$G_{kk'}(\omega) = \frac{1}{\left(G_{kk'}^0(\omega) \right)^{-1} - M_{kk'}(\omega)}. \quad (2.5.7)$$

Рассмотрим диагональную часть функции Грина $k=k'$, полагая $M_{kk'}(\omega) \approx \delta_{kk'} M_k(\omega)$:

$$G_k(\omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_k - M_k(\omega)}. \quad (2.5.8)$$

Вводя действительную и мнимую части массового оператора согласно уравнению

$$M_k(\omega \pm i\varepsilon) = \Delta_k(\omega) \mp i\Gamma_k(\omega), \quad (2.5.9)$$

запишем функцию Грина (2.5.8) в виде:

$$G_k(\omega \pm i\varepsilon) = \frac{1}{\omega - [\varepsilon_k + \Delta_k(\omega)] \pm i\Gamma_k(\omega)}. \quad (2.5.10)$$

Как видно, функция Грина (2.5.10) имеет полюс при комплексном значении переменной ω :

$$\omega = \varepsilon_k + \Delta_k(\omega) \quad (2.5.11)$$

и разрез вдоль действительной оси. Скачок значений функции при переходе через действительную ось определяет согласно (2.3.8) спектральную интенсивность:

$$\begin{aligned} J_k(\omega) &= \frac{1}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta} \frac{1}{i} (G_k(\omega + i\varepsilon) - G_k(\omega - i\varepsilon)) = \\ &= \frac{1}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta} \frac{2\Gamma_k(\omega)}{[\omega - (\varepsilon_k + \Delta_k(\omega))]^2 + \Gamma_k^2(\omega)}. \end{aligned} \quad (2.5.12)$$

Сравним (2.5.12) со спектральной плотностью идеального газа ферми- или бозе-частиц:

$$J_k(\omega) = -\frac{1}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta} 2 \operatorname{Im} \frac{1}{\omega - \varepsilon_k + i\varepsilon} = \frac{2\pi\delta(\omega - \varepsilon_k)}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta}. \quad (2.5.13)$$

Видно, что учет взаимодействия приводит к сдвигу энергии возбуждения, определяемого действительной частью массового оператора $\Delta_k(\omega)$, и к появлению конечной ширины уровня $\Gamma_k(\omega)$, определяемой мнимой частью массового оператора. То есть в результате учета взаимодействия «время жизни» частиц в состоянии « k » становится конечным: $\tau_k \sim 1/\Gamma_k$, так как возникает возможность перехода частиц в другие состояния.

Конечно, в общем случае вычисление массового оператора в уравнении (2.5.4) будет представлять определённые трудности (в явном виде его можно получить, выбрав H_{int} в (2.5.1)). Сейчас предположим, что взаимодействие достаточно слабое, так что сдвиг энергии возбуждения $\Delta_k(\omega)$ и ширина уровня $\Gamma_k(\omega)$ вблизи энергии $\omega = \tilde{\varepsilon}_k$ малы:

$$\Delta_k(\omega) \ll \tilde{\varepsilon}_k, \quad \Gamma_k(\tilde{\varepsilon}_k) \ll \tilde{\varepsilon}_k. \quad (2.5.14)$$

Тогда возможно разложение функции Грина в виде:

$$G_k(\omega) = \frac{1}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_k) \left(1 - \frac{d\Delta_k(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=\tilde{\varepsilon}_k} \right) + i\Gamma_k(\tilde{\varepsilon}_k)}, \quad (2.5.15)$$

где перенормированная энергия возбуждения $\tilde{\varepsilon}_k$ определяется из уравнения

$$\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k + \Delta_k(\tilde{\varepsilon}_k). \quad (2.5.16)$$

В этом случае спектральная интенсивность (2.5.12) принимает вид распределения Лоренца

$$J_k(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\tilde{\varepsilon}_k}{\theta}} - \eta} \left[\frac{1}{1 - \frac{d\Delta_k(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=\tilde{\varepsilon}_k}} \right]^{-1} \frac{2\tilde{\Gamma}_k}{[\omega - \tilde{\varepsilon}_k]^2 + \tilde{\Gamma}_k^2} \quad (2.5.17)$$

с полушириной распределения

$$\tilde{\Gamma}_k = \frac{\Gamma_k(\tilde{\varepsilon}_k)}{1 - \frac{d\Delta_k(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=\tilde{\varepsilon}_k}}. \quad (2.5.18)$$

Рассмотрим запаздывающую временную ФГ, интегрируя (2.5.15) по частоте ω в комплексной плоскости:

$$G_k^{ret}(t) = \langle \langle a_k(t); a_k^+ \rangle \rangle^{ret} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{1}{1 - \frac{d\Delta_k(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=\tilde{\varepsilon}_k}} \frac{1}{(\omega - \tilde{\varepsilon}_k) + i\tilde{\Gamma}_k} =$$

$$= -i\theta(t) e^{-i\tilde{\varepsilon}_k t} e^{-\tilde{\Gamma}_k t} \left[1 - \frac{d\Delta_k(\omega)}{d\omega} \Big|_{\omega=\tilde{\varepsilon}_k} \right]^{-1}, \quad (2.5.19)$$

где контур интегрирования при $t > 0$ следует замыкать в нижней полуплоскости (см. рис. 2.1), где имеется полюс ФГ в точке $\omega = \tilde{\varepsilon}_k - i\tilde{\Gamma}_k$, а при $t < 0$ контур замыкается в верхней полуплоскости, не имеющей полюсов, так что $G_k^{ret}(t < 0) = 0$.

Как следует из (2.5.19), $\tilde{\varepsilon}_k$ действительно определяет энергию одночастичного возбуждения, время жизни которого $\tau_k = \frac{1}{\tilde{\Gamma}_k}$. Если время жизни

$\tau_k \gg \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_k}$, то такое состояние описывает хорошо определенное возбуждения, которое мы будем называть квазичастицей.

Отметим также, что обычно Δ_k и Γ_k являются функциями температуры системы и поэтому условие $\tilde{\Gamma}_k \ll \tilde{\varepsilon}_k$ может выполняться лишь в определенной области температур и лишь для определенных состояний k . Поэтому введение квазичастиц может разумно описывать реальную системы лишь в определенной области температур и состояний k . Интегрируя спектральную плотность (2.5.17) по частотам, получим среднее число квазичастиц:

$$n_k = \langle a_k^+ a_k \rangle \approx \frac{1}{e^{\theta} - \eta}. \quad (2.5.20)$$

Понятием квазичастиц мы будем широко пользоваться в дальнейшем при обсуждении различных физических свойств реальных систем многих частиц.

Упражнения к § 2.5.

2.5.1. Вычислить двухвременную функцию Грина и корреляционные функции для идеального квантового газа с гамильтонианом: $H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k$.

ГЛАВА 3 НЕЭРГОДИЧНОСТЬ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ

Одним из важных вопросов при изучении динамики систем многих частиц является исследование поведения временных корреляционных функций при больших временах, $t \rightarrow \infty$. В таких исследованиях неизбежным образом появляется и исследуется понятие эргодичности. Напомним, для эргодических систем выполняется равенство термодинамического среднего среднему по времени. Для неэргодических систем это не так. В реальных физических системах, обладающих свойством эргодичности, корреляции флуктуаций затухают со временем, и временная корреляционная функция при $t \rightarrow \infty$ распадается на произведение независимых средних значений. Как было показано Кубо, при модельном рассмотрении свойство эргодичности может нарушаться, в результате чего появляется ненулевое предельное значение определенных корреляционных функций. Для ряда модельных систем такое поведение связано с локализацией флуктуаций. В настоящей главе рассмотрим базовые понятия, связанные с неэргодичностью и локализацией флуктуаций.

§ 3.1. Изолированная и изотермическая восприимчивости. Константа неэргодичности

В первую очередь, следуя Кубо, введем статические изолированную и изотермическую восприимчивости системы в общем виде и опишем один из методов их расчета.

Исследуем статический предел для обобщенной восприимчивости Кубо (1.3.21), (1.3.22) вводя разности $\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ и $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$,

$$\chi_{AB}^K = \beta(\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}) - \beta C_{AB}, \quad (3.1.1)$$

где мы ввели параметр

$$C_{AB} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta\hat{A}(t) \Delta\hat{B} \rangle. \quad (3.1.2)$$

Почему восприимчивость называется «изолированной»? Кубо в своей работе использовал специальную форму граничных условий: система сначала находилась в тепловом равновесии с термостатом, но в дальнейшем влияние термостата не учитывается, поскольку гамильтониан $\hat{H}_0 + \hat{H}_t^1$ относится лишь к самой системе. Отсюда и термин - изолированная восприимчивость системы.

Для эргодических систем выполняется принцип ослабления корреляций и временные корреляционные функции распадаются на произведения средних по равновесному состоянию:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \hat{A}(t) \hat{B} \rangle = \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle \quad (3.1.3)$$

В этом случае константа (2.3.24) $C_{AB} = 0$ и статическая восприимчивость Кубо (3.1.1)

$$\chi_{AB}^K = \beta(\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}). \quad (3.1.4)$$

В статистической механике изучается не только эргодические, но и системы, в которых в силу принятых модельных приближений принцип ослабления корреляций (3.1.3) не выполняется. Подобные модели часто представляют собой полезную идеализацию реальных систем, затухание корреляций в которых очень мало или несущественно в данной модели. Возможно и спонтанное нарушение эргодичности, при котором константа $C_{AB} \neq 0$ только в определенной области температур или параметров модели, как, например, при локализации частиц. В связи с этим, мы будем называть C_{AB} константой неэргодичности.

Сравним выражение для статической кубовской восприимчивости (3.1.1) с изотермической статической восприимчивостью. Для вычисления последней рассмотрим среднее значение величины \hat{A} в равновесном состоянии в присутствии внешнего поля $\hat{H}_1 = -\hat{B}F_1$:

$$\langle \hat{A} \rangle_F = Sp \left\{ e^{-\beta(\hat{H} + \hat{H}_1)} \hat{A} \right\} / Sp \left\{ e^{-\beta(\hat{H} + \hat{H}_1)} \right\}.$$

Пользуясь известным разложением операторной экспоненты в ряд по \hat{H}_1

$$e^{-\beta(\hat{H} + \hat{H}_1)} = e^{-\beta \hat{H}} \left\{ 1 - \int_0^{\beta} d\lambda e^{\lambda \hat{H}} \hat{H}_1 e^{-\lambda \hat{H}} + \dots \right\} \quad (3.1.5)$$

для изотермической восприимчивости, согласно ее определению, получаем (упражнение 3.1.1):

$$\chi_{AB}^T = \left[\frac{\partial \langle \hat{A} \rangle_F}{\partial F} \right]_{F=0} = \beta(\hat{A}, \hat{B}) - \beta \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle = \beta(\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}). \quad (3.1.6)$$

Следовательно, изотермическая статическая восприимчивость (3.1.6) совпадает с кубовской (3.1.1) только для эргодических систем, когда при выполнении условия (3.1.3) имеет место формула (3.1.4). Для неэргодических систем восприимчивости не равны и их разность определяет константу неэргодичности:

$$\beta C_{AB} = \chi_{AB}^T - \chi_{AB}^K \quad (3.1.7)$$

Вопрос о соотношении изолированной восприимчивости (3.1.1) и изотермической (3.1.6) обсуждался, начиная с работы Кубо (1957) многими авторами. В частности, были доказаны неравенства:

$$\chi_{AB}^K \leq \chi_{AB}^T, \quad (3.1.8)$$

$$\chi_{AB}^K \leq \chi_{AB}^S \leq \chi_{AB}^T, \quad (3.1.9)$$

где адиабатическая восприимчивость

$$\chi_{AB}^S = \left[\frac{\partial}{\partial F} \langle A \rangle_F \right]_S = \chi_{AB}^T + \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial \beta} \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_S^{-1}$$

вычисляется при фиксированной энтропии S .

В наиболее простой форме неравенство (3.1.8) было получено Сузуки. Вводя ортогональный набор интегралов движения H_j для системы с гамильтонианом H согласно определению

$$[H_j, H] = 0, \quad \langle H_i H_j \rangle = \delta_{ij} \langle H_i^2 \rangle \quad (3.1.10)$$

он представил произвольный оператор A в виде разложения по этому базису:

$$A = \sum_j a_j H_j + A',$$

где

$$a_j = \langle A H_j \rangle / \langle H_j^2 \rangle \quad \text{и} \quad \langle A' H_j \rangle = 0.$$

Здесь первый член представляет собой диагональную, второй недиагональную части оператора A относительно эволюции с оператором Лиувилля \hat{L} . Пользуясь далее спектральным представлением для временной корреляционной функции, Сузуки получил следующее выражение для инвариантной части

$$\langle A^\circ B^\circ \rangle = \sum \langle A H_j \rangle \langle H_j^2 \rangle^{-1} \langle B H_j \rangle. \quad (3.1.11)$$

В результате для разности восприимчивостей можно получить:

$$\chi_{AB}^T - \chi_{AB}^K = \beta \sum_j \langle \Delta A H_j \rangle \langle H_j^2 \rangle^{-1} \langle \Delta B H_j \rangle. \quad (3.1.12)$$

Для восприимчивости от сопряженных операторов сразу же приходим к неравенству

$$\chi_{AA^+}^T - \chi_{AA^+}^K = \beta \sum_j \left| \langle \Delta A H_j \rangle \right|^2 \langle H_j^2 \rangle^{-1} \geq 0. \quad (3.1.13)$$

Как видно из выражения (3.1.12) нарушение принципа ослабления корреляций (3.1.3) и появление неэргодического поведения обусловлено существованием в системе характерных интегралов движения (3.1.10), определяющих диагональные части соответствующих операторов. Оказывается, что спонтанное нарушение эргодичности тесно связано с явлением локализации, при котором интегралами движения H_j оказываются локальные операторы. В общем случае вычисление разности восприимчивостей и константы неэргодичности с помощью (3.1.12) вызывает существенные трудности, связанные с нахождением ортогонального базиса интегралов движения (3.1.10). Более простой метод основан на вычислении сингулярных членов в спектральной плотности функции релаксации или антикоммутирующих функций Грина (гл. 2 и далее).

Упражнения к § 3.1.

3.1.1. Получить выражение для статической изотермической восприимчивости:

$$\chi_{AB}(\omega=0) = \beta(\Delta A, \Delta B) - \beta \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta A(t) \Delta B \rangle.$$

3.1.2. Получить выражение для статической изотермической восприимчивости:

$$\chi_{AB}^T = \beta(\Delta A, \Delta B).$$

§3.2. Неэргодичность и локализация

Итак, согласно Сузуки неэргодичность, выражаемая ненулевой разностью между изотермической и изолированной восприимчивостями Кубо, обусловлена существованием характерных интегралов движения в рассматриваемой модельной системе. Применяя критерий неэргодичности к априори локальным операторам, таким как локальные флуктуации атомов или спины в узлах решетки, запишем необходимое условие неэргодического поведения динамической системы в виде:

$$C_{ii} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta A_i(t) \Delta B_i \rangle \neq 0. \quad (3.2.1)$$

Данный критерий можно также рассматривать как критерий локализации, так как он связан с существованием локальных интегралов движения. Обсудим это утверждение подробнее.

Из физических соображений очевидным представляется тот факт, что если в системе существуют только протяженные состояния, то какие-либо корреляции на больших временах отсутствуют. Случай $C_{ii} \neq 0$, следовательно, возможен только для ограниченной в пространстве динамики в системе, то есть когда состояние $\Delta A_i(t)$ всегда остается скоррелированным с начальным состоянием $\Delta A_i(t=0)$. Это утверждение легко проверяется для моделей, сводимых к одночастичному случаю, например для системы невзаимодействующих электронов. Рассматривая операторы числа частиц n_i в качестве локальных операторов в пространстве чисел заполнения, для $T \rightarrow 0$ можно показать, что

$$\beta C_{ii} = \beta \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta n_i(t) \Delta n_i(0) \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{\pi} G_{ii}(\omega + i\varepsilon) G_{ii}(\omega - i\varepsilon) \Big|_{\omega = \varepsilon_f}. \quad (3.2.2)$$

В (3.2.2) мы использовали расщепление $\langle \Delta n_i(t) \Delta n_i(0) \rangle = \langle a_i^+(t) a_i \rangle \langle a_i(t) a_i^+ \rangle$ и спектральную теорему для определения $\langle a_i^+(t) a_i \rangle$ из соответствующей функции Грина $G_{ij}(t) = -i\theta(t) \langle [a_i(t), a_j^+] \rangle$. В этом случае условие $C_{ii} \neq 0$ есть просто критерий локализации Андерсона в спектральном представлении.

Что происходит с системой при «включении» взаимодействия частиц? Воспользуемся формулой Сузуки (3.1.12) и для константы неэргодичности запишем:

$$C_{ii} = \sum_j \langle \Delta A_i H_j \rangle \langle H_j \Delta A_i \rangle / \langle H_j^2 \rangle. \quad (3.2.3)$$

Из (3.2.3) следует, что для случаев, когда существуют лишь аддитивные или протяженные интегралы движения, то есть когда они удовлетворяют выражениям $\langle H_j \rangle \sim V$, $\langle H_j^2 \rangle \sim V$ и $\langle H_j \Delta A_j \rangle \sim \text{const}$, где V – объем системы, константа неэргодичности C_{ii} всегда равна нулю в пределе $V \rightarrow \infty$. С другой стороны, условие $C_{ii} \neq 0$ (где A_i – априори локальный оператор) приводит к требованию существования интегралов движения H_j нового вида, для которых $\langle H_j \rangle$, $\langle H_j^2 \rangle$ и $\langle H_j \Delta A_j \rangle$ есть неисчезающие конечные величины в пределе $V \rightarrow \infty$. Учитывая, что $\langle H_j \rangle$, $\langle H_j^2 \rangle$ не зависят от граничных условий, то H_j должны быть локальными интегралами движения.

Таким образом, мы приходим к утверждению, что критерий (3.2.1) является необходимым и достаточным условием для явления локализации. Этот критерий естественным образом обобщает локализацию для одночастичных моделей на системы большого числа взаимодействующих частиц. Как уже отмечалось выше, расчет константы неэргодичности по формуле (3.2.3) сопряжен с некоторыми трудностями, в то время как подход, основанный на двухвременных функциях Грина, позволяет решать задачу для многих модельных систем. Эффективным также является метод, основанный на введении проекционного оператора, предложенный Мори. Для простоты рассмотрим флуктуации единственной классической динамической переменной $A(t)$. Изложим основные этапы и итоговый результат для задачи нахождения усредненной автокорреляционной функции:

$$C_{AA}(t, t') \equiv C_{AA}(t - t') = \langle A(t) A(t') \rangle. \quad (3.2.4)$$

Запишем преобразование Лапласа:

$$C(z) = \int_0^{\infty} dt e^{izt} C(t) = \beta^{-1} \int \frac{d\omega}{\pi i} \frac{\chi''(\omega)}{\omega(\omega - z)}, \quad (3.2.5)$$

где первое равенство в (3.2.5) справедливо лишь при $\text{Im}z > 0$, тогда как второе определяет $C(z)$ для $\text{Im}z < 0$ через функцию отклика, описывающую поглощение:

$$\chi''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') e^{i\omega(t - t')} \left\langle \frac{i}{2} \{ A(t), A(t') \} \right\rangle, \quad (3.2.6)$$

где $\{ \}$ – классические скобки Пуассона. Можно показать, что всегда существует аналитическая при $\text{Im}z \neq 0$ функция $D(z)$, с помощью которой $C(z)$ представляется в виде

$$C(z) = \frac{i}{\beta} \chi \frac{1}{z + iD(z)}, \quad (3.2.7)$$

где

$$\chi = \beta C(t=0) = \int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\omega)}{\omega}. \quad (3.2.8)$$

Согласно классической механике, величина $A(t)$ удовлетворяет уравнению движения и мы можем подставить его формальное решение $A(t) = e^{iLt} A(0)$ в равенство (3.2.4), тогда

$$C(t) = \langle A(t) A(0) \rangle = \langle A(0) A(-t) \rangle = \langle A(0) e^{-iLt} A(0) \rangle. \quad (3.2.9)$$

Мы здесь использовали инвариантность относительно трансляции во времени, которая всегда имеет место для среднего по равновесному состоянию. Выполним в уравнении (3.2.9) преобразование Лапласа и запишем

$$C(z) = \left\langle A \frac{i}{z-L} A \right\rangle \quad (3.2.10)$$

(как и прежде, считаем $A \equiv A(0)$). Будем рассматривать выражение в (3.2.10) как матричный элемент оператора $i(z-L)^{-1}$, стоящего между векторами $\langle A|$ и $|A\rangle$. Для этого определим гильбертово пространство наблюдаемых $|A\rangle$ динамических переменных со скалярным произведением равным произведению этих переменных, усредненному по равновесному состоянию: $\langle A|B\rangle \equiv \langle A^* B \rangle_{\text{равн}}$. Отметим, что в этом пространстве оператор Лиувилля L является эрмитовым.

Возвращаясь к выражению (3.2.9) отметим, что оператор e^{-iLt} «поворачивает» вектор $|A\rangle$, и если не учитывать нормировочную константу, корреляционная функция $C(t)$ представляет собой компоненту повернутого вектора, параллельную первоначальному. Поэтому возникает мысль определить оператор, проектирующий вектор на $|A\rangle$, а именно проекционный оператор P :

$$P \equiv |A\rangle \langle A| A \rangle^{-1} \langle A| \equiv 1 - Q. \quad (3.2.11)$$

Полностью эквивалентное определение:

$$\langle B|P|C\rangle = \langle B^* A \rangle \frac{1}{\langle A^* A \rangle} \langle A^* C \rangle \quad (3.2.12)$$

для произвольных переменных B и C . Ясно, что P действительно является оператором проектирования, поскольку $P^2 = P$ и $PQ = QP = 0$. Также, ясно, что оператор P является эрмитовым оператором.

Поскольку $P + Q = 1$, запишем $L = LP + LQ$. Воспользуемся в (3.2.10) операторным тождеством

$$\frac{1}{X+Y} \equiv \frac{1}{X} - \frac{1}{X} Y \frac{1}{X+Y}.$$

и получим

$$C(z) = \langle A| \frac{i}{z-LQ-LP} |A\rangle = \langle A| \frac{i}{z-LQ} + \frac{1}{z-LQ} LP \frac{i}{z-L} |A\rangle. \quad (3.2.13)$$

Рассмотрим первый член в (3.2.13). Для этого разложим оператор $(z-LQ)^{-1}$ в ряд:

$$\frac{i}{z-LQ} = \frac{i}{z} \left(1 + \frac{1}{z} LQ + \frac{1}{z^2} LQLQ + \dots \right),$$

и учтем, что $Q|A\rangle = 0$, и тогда

$$\langle A | \frac{i}{z-LQ} | A \rangle = \frac{i}{z} \langle A | A \rangle = \frac{i}{z} C(t=0). \quad (3.2.14)$$

Рассмотрим теперь второй член в (3.2.13) и подставим вместо P выражение (3.2.11), получим

$$P \frac{i}{z-L} | A \rangle = | A \rangle \frac{1}{\langle A | A \rangle} \langle A | \frac{i}{z-L} | A \rangle = | A \rangle C^{-1}(t=0) C(z).$$

В результате равенство (3.2.13) сводится к следующему:

$$C(z) = \frac{1}{z} C(t=0) + \langle A | \frac{1}{z-LQ} L | A \rangle C^{-1}(t=0) C(z). \quad (3.2.15)$$

Далее, умножим (3.2.15) на z , преобразуем его часть следующим образом:

$$\langle A | \frac{z}{z-LQ} L | A \rangle = \langle A | \left[1 + LQ \frac{1}{z-LQ} \right] L | A \rangle \equiv [\Omega - i\Sigma(z)] C(t=0), \quad (3.2.16)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega &= \langle A | L | A \rangle C^{-1}(t=0); \\ \Sigma &= \langle A | LQ \frac{i}{z-LQ} L | A \rangle C^{-1}(t=0). \end{aligned} \quad (3.2.17)$$

В итоге, с учетом (3.2.8) уравнение (3.2.15) принимает вид

$$C(z) = \frac{i\beta^{-1}}{z - \Omega + i\Sigma(z)} \chi, \quad (3.2.18)$$

то есть мы получили дисперсионное соотношение (3.2.7) с $D(z) = \Sigma(z) + i\Omega$. В работах по теории поля величина, аналогичная $\Sigma(z) + i\Omega$ известна как массовый оператор, в то время как в неравновесных системах $\Sigma(z)$ называют функцией памяти, а в квантовой механике с помощью подобного уравнения определяется собственная энергия. Отметим, что согласно определению (3.2.17) $\Sigma(z)$ обращается в нуль при $z \rightarrow \infty$. Поэтому выделенная в формуле (3.2.18) частота Ω является пределом собственной энергии при высоких частотах $z \rightarrow \infty$. В этом смысле Ω имеет сходство с хартри-фоковской частью собственной энергии в теории функций Грина. Итак, сформулированный подход позволяет находить временную корреляционную функцию системы.

§ 3.3. Функции релаксации

В некоторых задачах удобно исследовать не динамическую восприимчивость системы при постоянно действующем внешнем поле, как в (1.3.20) ($\delta A(\omega) = \chi_{AB}(\omega) F(\omega)$), а релаксацию системы к равновесному состоянию после выключения внешнего поля: $F(t) = \theta(-t) F_0$. В этом случае поведение системы описывается функцией релаксации, которая для изолированной системы

с учетом (1.3.11) $(\delta A(t) = \langle \hat{A} \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{AB}(t-t') F(t') dt')$, определяется соотношением:

$$\delta A(t) = \langle \hat{A} \rangle_t - \langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{AB}(t-t') F_0 dt' = \varphi_{AB}^K(t) F_0, \quad (3.3.1)$$

где

$$\varphi_{AB}^K(t) = \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon(t-t')} \phi_{AB}(t-t') dt' = \int_t^{\infty} e^{-\varepsilon t_1} \phi_{AB}(t_1) dt_1 \quad (3.3.2)$$

есть функция релаксации Кубо, описывающая релаксацию среднего значения возмущенной величины $\langle \hat{A} \rangle_t$ к равновесному значению $\langle \hat{A} \rangle$ для изолированной системы при $t > 0$ после выключения возмущения. Начальное значение функции релаксации (3.3.2) согласно (1.3.22) $(\chi_{AB}(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t - \varepsilon t} \phi_{AB}(t) dt)$ определяется статическим значением кубовской восприимчивости:

$$\varphi_{AB}^K(t=0) = \int_0^{+\infty} e^{-\varepsilon t_1} \phi_{AB}(t_1) dt_1 = \chi_{AB}^K. \quad (3.3.3)$$

Представим (3.3.1) в виде (так как $\delta A(0) = \chi_{AB}^K(0) F_0$, или $F_0 = \delta A(0) / \chi_{AB}^K(0)$):

$$\delta A(t) = \varphi_{AB}^K(t) [\chi_{AB}^K]^{-1} \delta A(t=0). \quad (3.3.4)$$

Эта формула непосредственно связывает значение величины отклонения в момент времени $t > 0$ с ее начальным значением при $t = 0$.

Функция релаксации Кубо с учетом определений (1.3.17), (1.3.19) может быть представлена в виде:

$$\varphi_{AB}^K(t) = \beta (\hat{A}(t), \hat{B}) - \beta \lim_{t \rightarrow \infty} (\hat{A}(t), \hat{B}), \quad (3.3.5)$$

откуда следует, что функция релаксации Кубо удовлетворяет условию:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \varphi_{AB}^K(t) = 0. \quad (3.3.6)$$

Отсюда, согласно (3.3.1), следует: $\delta A(t \rightarrow \infty) = 0$. Физический смысл этого условия очевиден: после снятия внешнего возмущения изолированная система должна возвращаться в исходное равновесное состояние за время $t \gg t_c$ – характерное время релаксации системы.

Для эргодических систем, удовлетворяющих принципу ослабления корреляций (3.1.3) $(\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \hat{A}(t), \hat{B} \rangle = \langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle)$, функция релаксации Кубо принимает вид:

$$\varphi_{AB}^K(t) = \beta (\Delta \hat{A}(t), \Delta \hat{B}). \quad (3.3.7)$$

В общем же случае, когда константа неэргодичности (3.1.2) $C_{AB} \neq 0$, функция релаксации принимает вид:

$$\varphi_{AB}^K(t) = \beta(\Delta\hat{A}(t), \Delta\hat{B}) - \beta C_{AB}. \quad (3.3.8)$$

Помимо исследования релаксации изолированной системы представляет интерес изучение релаксации системы, находящейся в контакте с термостатом.

Здесь мы рассмотрим самый простой случай системы в термостате, когда $F(t)$ в (1.3.9) ($\hat{H}_t^1 = -\sum_j \hat{B}_j F_j(t)$) изменяется квазистатически, то есть настолько медленно, что неравновесное состояние можно приблизительно описать квазиравновесным распределением

$$\hat{\rho}_q(t) = [Z(F(t))]^{-1} \exp\{-\beta(\hat{H} - \hat{B}F(t))\}, \quad (3.3.9)$$

где

$$Z(F(t)) = Sp \exp\{-\beta(\hat{H} - \hat{B}F(t))\}. \quad (3.3.10)$$

Это распределение можно использовать как начальное условие при решении уравнения Лиувилля (1.3.1) ($\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{H}_t^1]$) вместо равновесного распределения Гиббса (1.1.5). Проще всего это сделать, вводя в уравнение Лиувилля бесконечно малый источник согласно (1.3.3):

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} - \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{H}_t^1] = -\varepsilon(\hat{\rho} - \hat{\rho}_0),$$

или

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\hat{L} + i\hat{L}_t^1 \right) \hat{\rho} = -\varepsilon(\hat{\rho} - \hat{\rho}_0), \quad (3.3.11)$$

где операторы Лиувилля определяются как

$$i\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}], \quad i\hat{L}_t^1 = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}_t^1], \quad \hat{H}_t^1 = -\hat{B}F(t).$$

Для исследования линейной реакции системы нужно решать уравнение (3.3.11) в линейном приближении по $F(t)$. Для этого удобно представить его в интегральной форме. Запишем (3.3.11) в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\hat{L} + \varepsilon \right) (\hat{\rho} - \hat{\rho}_q) = - \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\hat{L} \right) \hat{\rho}_q - i\hat{L}_t^1 \hat{\rho}.$$

Перейдем к представлению взаимодействия, находим, что $\hat{\rho}$ удовлетворяет интегральному уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{(i\hat{L} + \varepsilon)t} [(\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_q(t))] = e^{(i\hat{L} + \varepsilon)t} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + i\hat{L} \right) \hat{\rho}_q(t) + i\hat{L}_t^1 \hat{\rho}(t) \right\}.$$

Рассматривая правую часть как неоднородный член, решение запишем

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_q(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{(i\hat{L} + \varepsilon)(t-t')} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t'} + i\hat{L} \right) \hat{\rho}_q(t') + i\hat{L}_t^1 \hat{\rho}(t') \right\}. \quad (3.3.12)$$

Первая итерация ($\hat{\rho}(t') \rightarrow \hat{\rho}_q(t')$) этого уравнения дает

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_q(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{(i\hat{L} + \varepsilon)(t'-t)} \left\{ \frac{\partial \hat{\rho}_q(t')}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{\rho}_q(t'), \hat{H} + \hat{H}_t^1] \right\}$$

и поскольку $[\hat{\rho}_q(t'), \hat{H} + \hat{H}_t^1] = 0$, получаем

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_q(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{(i\hat{L} + \varepsilon)(t'-t)} \frac{\partial \hat{\rho}_q(t')}{\partial t}. \quad (3.3.13)$$

Вычислим теперь квазиравновесный оператор (3.9)

$\hat{\rho}_q = Z^{-1} \exp[-\beta(\hat{H} + \hat{H}_t^1)]$ в линейном по $F(t)$ приближении, пользуясь разложением операторной экспоненты в ряд (2.3.27):

$$\hat{\rho}_q(t) = \hat{\rho}_0 + \beta \int_0^1 d\tau e^{-\beta\hat{H}\tau} (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle) e^{\beta\hat{H}\tau} \hat{\rho}_0 F(t) = \hat{\rho}_0 + \beta \int_0^1 d\tau \Delta\hat{B}(i\beta\hbar\tau) \hat{\rho}_0 F(t) \quad (3.3.14)$$

($\tau = \lambda/\beta$), где среднее $\langle \dots \rangle$ и $\Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$ определены с равновесным оператором $\hat{\rho}_0$. Подставляя (3.3.14) в (3.3.13) для неравновесной матрицы плотности в линейном по $F(t)$ приближении получаем, (используя $e^{i\hat{L}t} \hat{A} = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{i\hat{H}t/\hbar}$ – связь представления взаимодействия и представления Гейзенберга)

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \beta \int_0^1 d\tau \Delta\hat{B}(i\beta\hbar\tau) \hat{\rho}_0 F(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \beta \int_0^1 d\tau \Delta\hat{B}(t'-t + i\beta\hbar\tau) \hat{\rho}_0 \frac{\partial}{\partial t'} F(t') \quad (3.3.15)$$

Следовательно, изменение средней величины \hat{A} при действии внешнего квазистатического поля в изотермических условиях описывается формулой:

$$\langle \hat{A} \rangle_t^T = Sp[\hat{\rho}(t)\hat{A}] = \langle \hat{A} \rangle + \beta \langle \hat{A}, \Delta\hat{B} \rangle F(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \beta \langle \hat{A}(t), \Delta\hat{B}(t') \rangle \frac{\partial}{\partial t'} F(t') \quad (3.3.16)$$

или, после интегрирования по частям, второе слагаемое сокращается ($-e^{\varepsilon(t'-t)} \beta \langle \hat{A}(t), \Delta\hat{B}(t') \rangle F(t') \Big|_{-\infty}^t$) и получаем

$$\langle \hat{A} \rangle_t^T = \langle \hat{A} \rangle + \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \langle \hat{A}(t), \Delta\hat{B}(t') \rangle F(t') + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \beta \langle \hat{A}(t), \Delta\hat{B}(t') \rangle F(t') \quad (3.3.17)$$

В отличие от формулы (1.3.7), описывающей линейную реакцию изолированной системы, в (3.3.17) имеется дополнительный член, связанный с учетом действия термостата на систему: он определяется инвариантной частью корреляционной функции (см. (3.1.6)) и отличен от нуля только для неэргодических систем.

Выбирая теперь внешнее возмущение в виде $F(t) = \theta(-t)F_0$ для определения изотермической релаксации из (3.3.17) получаем уравнение (интегрируя второе слагаемое по частям, тогда третье слагаемое сокращается):

$$\langle \hat{A} \rangle_t^T = \langle \hat{A} \rangle + \beta \langle \hat{A}(t), \Delta\hat{B} \rangle F_0. \quad (3.3.18)$$

Следовательно, изотермическая функция релаксации определяется формулой:

$$\delta A(t) = \varphi_{AB}^T(t) F_0.$$

Поскольку $\phi_{AB}^K = \beta(\Delta\hat{A}(t), \hat{B}(t)) - \beta C_{AB}$, то

$$\phi_{AB}^T(t) = \beta(\Delta\hat{A}(t), \Delta\hat{B}) = \phi_{AB}^K(t) + \beta C_{AB} \quad (3.3.19)$$

и ее начальное значение связано с изотермической восприимчивостью (2.3.28):

$$\phi_{AB}^T(t=0) = \chi_{AB}^T, \quad \chi_{AB}^T = \left. \frac{\partial A}{\partial F} \right|_{F=0} = \beta(\Delta\hat{A}, \hat{B}).$$

В отличие от кубовской, изотермическая функция (3.3.19) для неэргодических систем имеет конечный предел при $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{AB}^T(t) = \beta C_{AB} \quad (\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{AB}^{KT}(t) = 0) \quad (3.3.20)$$

и, согласно (3.3.18):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \hat{A} \rangle_t^T = \langle \hat{A} \rangle \beta C_{AB} F_0. \quad (3.3.21)$$

Это соотношение показывает, что после снятия внешнего возбуждения неэргодическая система ($C_{AB} \neq 0$), находящаяся в контакте с термостатом, не возвращается в исходное равновесное состояние, в отличие от изолированной системы (см. (3.3.1), (3.3.2)).

Установим, связь функций релаксации ϕ^T и ϕ^K (3.3.8), (3.3.9) с динамической восприимчивостью (1.3.21). Дифференцируя (3.3.8), (3.3.19) по времени t , получаем для них одинаковые уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_{AB}^{K,T}(t) = \beta(\Delta\hat{A}(t), \Delta\hat{B}), \quad (3.3.22)$$

которые отличаются лишь начальными условиями:

$$\phi_{AB}^K(t=0) = \chi_{AB}^K = \beta(\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}) - \beta C_{AB}, \quad (3.3.23a)$$

$$\phi_{AB}^T(t=0) = \chi_{AB}^T = \beta(\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}). \quad (3.3.23b)$$

Выполним в (3.3.22) преобразование Лапласа:

$$\phi_{AB}^{K,T}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t - \varepsilon t} \phi_{AB}^{K,T}(t), \quad (3.3.24)$$

где множитель $1/i\hbar$ добавлен для удобства. Учитывая определение (1.3.21) для динамической (кубовской) восприимчивости, из уравнения (3.3.22) получаем

$$\hbar(\omega + i\varepsilon)\phi_{AB}^{K,T}(\omega) = \chi_{AB}^{K,T} - \chi_{AB}(\omega). \quad (3.3.25)$$

Для функции релаксации Кубо, удовлетворяющей условию (3.3.6), находим

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \phi_{AB}^K(\omega) = 0. \quad (3.3.26)$$

для всех частот, включая $\omega = 0$. Это соотношение доказывается аналогично (3.1.6) с учетом (3.3.6). Следовательно, для кубовской функции релаксации получаем соотношение

$$\hbar\omega\phi_{AB}^K(\omega) = \chi_{AB}^K - \chi_{AB}(\omega), \quad (3.3.27)$$

где в соответствии с (2.3.23) $\chi_{AB}^K = \chi_{AB}(\omega = 0)$.

В отличие от кубовской, изотермическая функция релаксации для неэргодических систем имеет при $t \rightarrow \infty$ конечный предел (3.3.20) и поэтому ее лапласовский образ в (3.3.25) ($\hbar(\omega + i\varepsilon)\phi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}^T - \chi_{AB}(\omega)$) обладает особенностью при $\omega = 0$:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} i\hbar\varepsilon\phi_{AB}^T(\omega=0) = \chi_{AB}^T - \chi_{AB}^K = \beta C_{AB}. \quad (3.3.28)$$

Это предельное соотношение может быть использовано для вычисления константы неэргодичности (2.3.24) и связанной с ней разности изотермической и кубовской восприимчивостей.

Иногда, помимо изолированной или кубовской динамической восприимчивости (2.3.21) вводят изотермическую динамическую восприимчивость $\chi_{AB}^T(\omega)$ с помощью соотношения, аналогичного (3.3.27):

$$\hbar\omega\phi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}^T - \chi_{AB}^T(\omega). \quad (3.3.29)$$

Как следует из этого определения и (3.3.25)

$$\chi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}^T - \hbar\omega\phi_{AB}^T.$$

Согласно (3.3.25), $\hbar(\omega + i\varepsilon)\phi_{AB}^{K,T}(\omega) = \chi_{AB}^T - \chi_{AB}(\omega)$. Тогда заменяя χ_{AB}^T :

$$\chi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}(\omega) + \hbar(\omega + i\varepsilon)\phi_{AB}^T(\omega) - \hbar\omega\phi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}(\omega) + \hbar i\varepsilon\phi_{AB}^T(\omega).$$

Подставляя $\phi_{AB}^T(\omega)$

$$\chi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}(\omega) + \frac{i\varepsilon}{\omega + i\varepsilon} [\chi_{AB}^T - \chi_{AB}(\omega)]$$

изотермическая восприимчивость удовлетворяет соотношению

$$\chi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}(\omega) + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{i\varepsilon}{\omega + i\varepsilon} [\chi_{AB}^T - \chi_{AB}(\omega)]. \quad (3.3.30)$$

Следовательно, при $\omega \neq 0$ восприимчивости совпадают $\chi_{AB}^T(\omega) = \chi_{AB}(\omega)$, а при $\omega = 0$ изотермическая восприимчивость (3.3.30) становится равной своему статическому значению (3.1.6): $\chi_{AB}^T(\omega = 0) = \chi_{AB} = \beta(\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B})$.

Таким образом, рассмотренные в данном разделе функции релаксации – кубовская (3.3.8) и изотермическая (3.3.19), однозначно связаны с соответствующими динамическими восприимчивостями (см. (3.3.27), (3.3.29)).

Упражнения к § 3.3.

3.3.1. Показать, что функция релаксации может быть представлена в виде:

$$\Phi_{AB}^K(t) = \beta(A(t), B) - \beta \lim_{t \rightarrow \infty} (A(t), B)$$

3.3.2. Показать, что функция релаксации удовлетворяет условию

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \Phi_{AB}^K(\omega) = 0 \text{ для всех частот, включая } \omega = 0.$$

ГЛАВА 4

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ [I.4, I.6, I.9]

В настоящей главе мы приведем кинетические уравнения, которые лежат в основе теоретических исследований неравновесных процессов в статистической физике. Напомним, что при описании данных явлений в физике возможны два принципиально разных подхода: феноменологический и микроскопический. Феноменологический подход сформулирован в неравновесной термодинамике, задачей которой является установление связей между макроскопическими параметрами без использования атомно-молекулярных представлений в явном виде. Второй метод подразумевает обобщение методов статистической физики на неравновесные системы. Это кинетический метод, где используются развитые в статистической физике описания состояния с помощью функций распределения и корреляционных функций. В неравновесном состоянии эти функции не совпадают с равновесными функциями распределения, и в общем случае зависят от времени и координат.

Основными задачами физической кинетики являются нахождение уравнений, определяющих изменения функций распределения во времени, и установление связей между микро- и макроскопическими величинами. Отметим, что если в равновесном состоянии мы имеем универсальное решение в виде распределений Гиббса, то в неравновесных состояниях особенности системы и внешних воздействий сказываются так сильно, что универсальной формулы для функции распределения не найдено.

В настоящей главе представлены основные кинетические уравнения для описания систем в рамках микроскопического подхода. Вначале мы вводим одночастичную функцию распределения и запишем для нее уравнение движения в общем виде. Далее изложены физические основы уравнения Смолуховского и Фоккера-Планка. Представлены основы метода цепочек уравнения Боголюбова и вывод уравнения Больцмана для разреженных газов на их основе. Далее рассматриваются некоторые вопросы для уравнений переноса. Завершает главу раздел, посвященный основному кинетическому уравнению в форме Паули и Цванцига.

Центральным объектом исследования в данной главе станет газ нейтральных частиц разной плотности. В классической кинетике метод рассмотрения неравновесных процессов существенно зависит от того, является ли газ «плотным» или «разреженным». Для нейтральных молекул силы молекулярного взаимодействия быстро спадают с увеличением расстояния между ними и существует достаточно определенный радиус действия сил межмолекулярного взаимодействия R_0 . При не слишком высоких температурах, величину r_0 можно считать постоянной порядка 1-10 нм. Это то расстояние, на котором энергия взаимодействия двух молекул становится одного порядка с их

средней кинетической энергией $\sim k_B T$. Таким образом, пока расстояние между двумя молекулами превышает R_0 , они двигаются только под действием внешнего поля. На расстояниях меньших R_0 , взаимодействие между молекулами существенно меняет характер их движения.

Если газ настолько разрежен, что длина свободного пробега $\lambda \gg R_0$, то и соответственно время свободного пробега τ много больше времени взаимодействия двух молекул $\tau_{ст}$. Так как длина свободного пробега имеет порядок величины $1/nR_0^2$, где n - плотность числа молекул, то критерий применимости «разреженного» приближения $n \ll R_0^3$. В силу неравенства $\tau_{св} \gg \tau_{ст}$ мы можем считать процесс столкновения молекул мгновенным (здесь $\tau_{св}$ - время между столкновениями молекул, а $\tau_{ст}$ - эффективное время их взаимодействия). При этом, изменение их координат за время столкновения можно считать равным нулю, а изменение проекции скорости и импульса - ненулевыми. Таким образом, в этом приближении, столкновение сопровождается лишь скачкообразным изменением импульса обеих молекул. В момент столкновения точка, соответствующая молекуле в фазовом пространстве, скачком переходит из одного положения в другое, и, следовательно, уравнение непрерывности для функции распределения в данном приближении несправедливо. Это значит, что существуют источники и стоки функции распределения, мощность которых определяется столкновениями между молекулами.

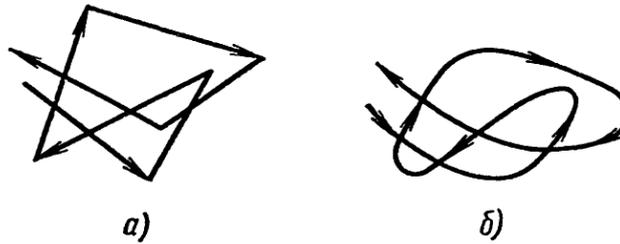


Рис. 4.1. *a* - случай разреженного газа. *б* - случай плотного газа.

В противоположном предельном случае плотных газов ($nR_0^3 \sim 1$ или $nR_0^3 > 1$) имеем $\lambda \sim R_0$, $\tau_{св} \sim \tau_{ст}$ или $\lambda < R_0$, $\tau_{св} < \tau_{ст}$. В этом случае понятие столкновения вообще теряет смысл, так как молекула все время находится внутри сферы действия соседних молекул. Каждая частица одновременно взаимодействует с очень большим числом соседей, поэтому ее влияние на распределение остальных частиц крайне незначительно. Тем самым нахождение функции распределения частиц системы сводится к задаче о движении одной частицы в поле, созданном остальными частицами. Благодаря движению частиц это поле флуктуирует, и движение выбранной частицы является стохастическим.

§4.1. Кинетическое уравнение для одночастичной функции распределения

Аналогично предыдущей части курса, рассмотрим одночастичную функцию распределения для системы N частиц (только в классическом пределе):

$$F(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = N \int w_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N, \quad \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = N, \quad (4.1.1)$$

Где w_N – функция распределения N частиц. Величина $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ суть среднее число частиц в элементарном объеме $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ в момент времени t . Функцией $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ определяются многие физические характеристики системы, в первую очередь локальная плотность числа частиц:

$$n(t, \mathbf{r}) = \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (4.1.2)$$

Также, например, поток энергии и локальная температура:

$$\mathbf{q}(t, \mathbf{r}) n(t, \mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (4.1.3)$$

$$\frac{3}{2} \theta(t, \mathbf{r}) n(t, \mathbf{r}) = \frac{m}{2} \int \left(\frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u}(t, \mathbf{r}) \right)^2 F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}.$$

В общем виде, знание функции F позволяет найти различные *кинетические коэффициенты* системы. Пусть, например, ξ – некая аддитивная физическая величина. Тогда выражения

$$\bar{\xi} = \frac{\int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \xi d\mathbf{p}}{\int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}}, \quad \bar{\xi v_i} = \frac{\int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{p_i}{m} \xi d\mathbf{p}}{\int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}}. \quad (4.1.4)$$

представляют собой пространственную плотность и плотность потока для макроскопической величины ξ .

Нахождение функции распределения F составляет одну из важнейших задач физической кинетики. Ее знание позволяет решить широкий класс задач, относящихся к неравновесным состояниям системы. Получим кинетическое уравнение для функции $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$. Для этого рассмотрим для простоты однокомпонентную систему N частиц с парным взаимодействием:

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{1 \leq i \leq N} \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (4.1.5)$$

Уравнения движения для одночастичной корреляционной функции были получены в предыдущих главах курса. В нашем случае повторим аналогичный вывод, начиная с уравнения Лиувилля для функции распределения:

$$\frac{\partial w_N}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial w_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) = \{H_0, w_N\}_{кл} + \{H_1, w_N\}_{кл}, \quad (4.1.6)$$

где $\{\}_{кл}$ – классические скобки Пуассона. Из структуры гамильтониана получим:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{\substack{j \\ (j \neq i)}} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (4.1.7)$$

Теперь, чтобы получить кинетические уравнения, необходимо подействовать на левую и правую части уравнения для w_N интегралом:

$$N \int \dots d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N.$$

Если опустить часть гамильтониана, отвечающую за взаимодействие частиц между собой (H_1), тогда получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N \int w_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N &= \frac{\partial U(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \int w_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N - \\ &- \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \int w_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N. \end{aligned} \quad (4.1.8)$$

Видно, что интегралы в данном уравнении выражают одночастичную корреляционную функцию, то есть мы получили кинетическое уравнение для функции $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ для газа невзаимодействующих частиц:

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} = \frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = 0, \quad (4.1.9)$$

представляющее собой уравнение Лиувилля для системы, состоящей из одной частицы.

Полученное уравнение описывает идеальную систему, не способную релаксировать к равновесному состоянию. Если условно восстановить опущенную часть, отвечающую за взаимодействие частиц, можно записать:

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{cm}, \quad (4.1.10)$$

где $(\partial F / \partial t)_{cm}$ – так называемый интеграл столкновений. В общем виде он будет получен ниже, по смыслу же, $(\partial F / \partial t)_{cm} d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ представляет собой скорость изменения числа частиц в элементарном объеме $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ за счет их взаимодействия друг с другом. Частота и эффективность взаимодействий определяется потенциалом $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, а также локальными значениями макроскопических параметров. Понятно, что для разных типов взаимодействия, интеграл столкновений будет иметь разный вид. Для замыкания кинетического уравнения, необходимо выразить его через $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ в рамках некоторого подхода. Отметим также, что при выборе данного подхода необходимо обеспечивать релаксационный характер эволюции системы (поскольку мы описываем термодинамические системы, и, следовательно, должны следовать нулевому началу термодинамики).

Релаксационный член вместо интеграла столкновений

Замена интеграла столкновений релаксационным членом приводит к достаточно простому для приложений кинетическому уравнению.

Пусть F_0 – равновесная одночастичная функция распределения. Следовательно,

$$F(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} \rightarrow F_0.$$

Если рассматривать завершающую часть релаксационного процесса (или слабонеравновесное состояние), можно характеризовать процесс простейшим образом – с помощью одного параметра, времени релаксации τ :

$$F_1(t) \equiv F(t) - F_0 \cong \tilde{F}_1(0)e^{-t/\tau} \quad (4.1.11)$$

Сразу получаем:

$$\dot{F}_1(t) \cong -\frac{1}{\tau} F_1(t) = -\frac{F(t) - F_0}{\tau}. \quad (4.1.12)$$

Распишем полную производную F_1 в левой части кинетического уравнения, и получим кинетическое уравнение с релаксационным членом:

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{F - F_0}{\tau}. \quad (4.1.13)$$

Данное уравнение по смыслу его вывода предназначено для описания релаксации близких к равновесному состояний. Отметим также, что как мы уже делали в предыдущих разделах, аналогичный вывод можно произвести для уравнения Лиувилля для матрицы плотности квантовых систем, и получить уравнение с релаксационным членом для оператора ρ .

§ 4.2. Уравнения Смолуховского и Фоккера-Планка

Вернемся к рассмотрению функций распределения $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ и рассмотрим отдельно случай плотного газа частиц. Напомним, что в этом случае движение частицы в поле других частиц является стохастическим и описывается уравнением Ланжевена. Рассмотрим уравнение Смолуховского и вывод уравнения Фоккера-Планка для таких систем.

4.2.1. Уравнение Смолуховского

Введем функцию $W(y, x | \tau, t)$ – плотность вероятности перехода частицей из точки y в точку x за время τ . Тогда вероятность перехода частицы из точки x в элемент объема dy вблизи точки y за время τ есть

$$d\omega = W(y, x | \tau, t) dy, \quad (4.2.1)$$

где t есть время выхода частицы из точки x . Заметим, что формула (4.2.1) уже содержит некоторую гипотезу о ходе процесса. В общем случае, вероятность перехода может зависеть от предшествующей истории частицы – от координат и импульсов в моменты, предшествующие t . В нашем случае такая зависимость отсутствует, то есть мы имеем дело с марковскими процессами, которые с очень хорошей точностью описывают кинетические процессы в газах с большой плотностью.

Рассмотрим последовательный переход частицы из x в y через точку z за время $t + \tau$, где t – есть время перехода из x в z , а τ – время перехода из z в y . Поскольку процессы перехода из x в z и из z в y независимы, то для вероятности перехода из x в интервал dy через определенную с точностью до dz промежуточную точку имеем выражение

$$W(y, z | \tau, t_0 + t) W(z, x | t, t_0) dz dy. \quad (4.2.2)$$

Для того, чтобы найти $W(y, x | t + \tau, t_0)$ достаточно проинтегрировать (4.2.2) по всем положениям промежуточной точки. Поэтому для функции W получаем нелинейное интегральное уравнение

$$W(y, x | t + \tau, t_0) = \int dz W(y, z | \tau, t_0 + t) W(z, x | t, t_0), \quad (4.2.3)$$

которое называется уравнением Смолуховского (или уравнением Чепмена-Колмогорова-Смолуховского).

Отметим, что при выводе этого уравнения мы пользовались лишь определением вероятности перехода для марковского процесса и теоремами умножения и сложения вероятностей. Полученное уравнение можно преобразовать в линейное дифференциальное уравнение, называемое уравнением Фоккера-Планка.

4.2.2. Уравнение Фоккера-Планка

Положим в (4.2.3) $t_0=0$ и получим

$$W(y, x | t + \tau, 0) = \int dz W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0). \quad (4.2.4)$$

Введем интегрируемую функцию $g(x)$, удовлетворяющую следующим граничным условиям при $|x| \rightarrow \infty$

$$g(x) \rightarrow 0, \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \rightarrow 0, \dots \quad (4.2.5)$$

Умножим теперь уравнение (4.2.4) на $g(y)dy$ и проинтегрируем по всем значениям y :

$$\int W(y, x | t + \tau, 0) g(y) dy = \iint W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0) g(y) dy dz. \quad (4.2.6)$$

Разложим в правой части $g(y)$ в ряд Тейлора по степеням $(y_i - z_i)$, получим

$$\begin{aligned} \int W(y, x | t + \tau, 0) g(y) dy = \iint & \left(g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i} (y_i - z_i) + \right. \\ & \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} (y_i - z_i)(y_k - z_k) + \dots \right) W(y, z | \tau, t) W(z, x | t, 0) dy dz. \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

Проинтегрируем первый член в правой части по y и учтем условие нормировки функции W :

$$\begin{aligned} \int g(y) \frac{W(y, x | t + \tau, 0) - W(y, x | t, 0)}{\tau} dy - \int a_i^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial g}{\partial z_i} W(z, x | t, 0) dz - \\ - \frac{1}{2} \int b_{ik}^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} W(z, x | t, 0) dz - \dots = 0, \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned}
a_i^{(\tau)}(z, t) &= \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i) W(y, z | \tau, t) dy, \\
b_{ik}^{(\tau)}(z, t) &= \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i)(y_k - z_k) W(y, z | \tau, t) dy,
\end{aligned} \tag{4.2.9}$$

...

Шестимерный вектор $a_i^{(\tau)}(z, t)$ есть средняя скорость точки в фазовом пространстве за время τ в точке z и в момент времени t . Шестимерный тензор $b_{ik}^{(\tau)}(z, t)$ - это функция корреляции между i -й и k -й проекциями смещения точки за время τ , отнесенную к единице времени, а след этого тензора есть средний квадрат смещения точки за время τ , отнесенный к единице времени

$$b_{ii}^{(\tau)} = \frac{1}{\tau} \int (y_i - z_i)^2 W(y, z | \tau, t) dy. \tag{4.2.10}$$

Следующие коэффициенты разложения (4.2.8) представляют собой корреляции и средние степени смещения точки в фазовом пространстве более высокого порядка. Будем считать, что для малых значений τ вероятность больших перемещений $(y_i - z_i)$ мала, и чем выше степень n для этой разности в подынтегральной функции, тем меньше соответствующий корреляционный коэффициент.

Перейдем к пределу $\tau \rightarrow 0$ и введем обозначения

$$a_i(z, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} a_i^{(\tau)}(z, t), \quad b_{ik}(z, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} b_{ik}^{(\tau)}(z, t). \tag{4.2.11}$$

Преобразуем второе и третье слагаемые в (4.2.8):

$$\begin{aligned}
&\int a_i(z, t) \frac{\partial g}{\partial z_i} W(z, x | t, 0) dz = \\
&= \int \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i} [a_i(z, t) W(z, x | t, 0) g(z)] - g(z) \frac{\partial}{\partial z_i} [W(z, x | t, 0) a_i(z, t)] \right\} dz,
\end{aligned} \tag{4.2.12}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} \int b_{ik}^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} W(z, x | t, 0) dz = \\
&= \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i} \left[b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0) \frac{\partial g}{\partial z_k} \right] - \frac{\partial}{\partial z_k} \left[g(z) \frac{\partial}{\partial z_i} b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0) \right] + \right. \\
&\left. + g(z) \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_k} [b_{ik}(z, t) W(z, x | t, 0)] \right\} dz.
\end{aligned} \tag{4.2.13}$$

Первое слагаемое в правой части (4.2.12) и первые два слагаемых в правой части (4.2.13) с помощью теоремы Гаусса можно преобразовать в интеграл по бесконечно удаленной граничной поверхности. Тогда они обнуляются, согласно условию (4.2.5). В результате получаем:

$$\int g(y) \left\{ \frac{\partial W(y, x | t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [W(y, x | t, 0) a_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [W(y, x | t, 0) b_{ik}(y, t)] \right\} dy = 0, \quad (4.2.14)$$

откуда, ввиду произвольности функции $g(y)$, при любых конечных y имеем уравнение

$$\frac{\partial W(y, x | t, 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [W(y, x | t, 0) a_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [W(y, x | t, 0) b_{ik}(y, t)] = 0. \quad (4.2.15)$$

Уравнение (4.2.15) называется уравнением Фоккера-Планка. В ходе его вывода, получилось, что задачу о коллективном движении частиц системы мы свели к задаче о блуждании одной частицы при усреднении по расположениям остальных частиц, поэтому иногда данное уравнение называют мономолекулярным кинетическим уравнением.

Уравнение (4.2.15) описывает эволюцию функции плотности вероятности. Выясним, как можно из этого уравнения получить уравнение для функции распределения $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$ (для краткости будем в этом разделе обозначать ее как $F(t, x)$). Пусть при $t=0$ функция распределения в точке x фазового пространства равна $F(0, x)$. Для изменения числа частиц в объеме dx за время t , то есть разности между числом частиц, ушедшим из объема dx за время t и пришедших в объем dx за то же время, имеем

$$[F(t, x) - F(0, x)] dx = dx \int [W(x, z | t, 0) F(0, z) - W(z, x | t, 0) F(0, x)] dz. \quad (4.2.16)$$

Сокращая на dx и учитывая нормировку функции W , получаем уравнение

$$F(x, t) = \int W(x, z | t, 0) F(0, z) dz. \quad (4.2.17)$$

Уравнение (4.2.15) показывает, что умножение на $W(x, z | t, 0)$ и интегрирование по z эквивалентно одновременному сдвигу в фазовом пространстве на вектор $(x-z)$ и во времени на отрезок t .

Умножая уравнение (4.2.15) на $F(0, x)$ и интегрируя по x , получим уравнение Фоккера-Планка для функции распределения $F(t, y)$:

$$\frac{\partial F(t, y)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i} [F(t, y) a_i(y, t)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k} [F(t, y) b_{ik}(y, t)] = 0. \quad (4.2.18)$$

Можно переписать уравнение (4.2.15) в форме уравнения непрерывности в фазовом пространстве

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial J_k}{\partial y_k} = 0, \quad (4.2.19)$$

где введен шестимерный вектор плотности тока в фазовом пространстве

$$J_k = a_k(y, t) F(t, y) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y_i} [b_{ik}(y, t) F(t, y)]. \quad (4.2.20)$$

Такая форма записи уравнения Фоккера-Планка позволяет трактовать его в различных видах и позволяет делать обобщения. Например, если под символами

x , y понимать не точки фазового пространства, а точки трехмерного пространства мы получим уравнение с плотностью тока (4.2.15), но в трехмерном пространстве. Вектор тогда a_k представляет собой обычную скорость частицы \mathbf{v} , а тензор b_{ik} - функцию корреляции между смещениями частицы в направлениях координатных осей.

Рассмотрим пример – газ нейтральных частиц в отсутствии внешнего поля. В этом случае вследствие однородности пространства и времени, функция плотности вероятности будет зависеть только от расстояния между точками, и не будет зависеть от времени

$$W(y, x | \tau, t) = W(|y - x|, \tau). \quad (4.2.21)$$

Поэтому, для $a_i(y, t)$, $b_{ik}(y, t)$ имеем

$$\begin{aligned} a_i(y, t) &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|y - x|, \tau) (y_i - x_i) dx = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|z|, \tau) z_i dz = 0. \end{aligned} \quad (4.2.22)$$

в силу нечетности подинтегральной функции и

$$b_{ik}(y, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int W(|y - x|, \tau) (y_i - x_i)(y_k - x_k) dx = b \delta_{ik}, \quad (4.2.23)$$

где

$$b = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int W(|z|, \tau) z_k^2 dz = const. \quad (4.2.24)$$

Мы получили, что уравнение Фоккера-Планка для газа нейтральных частиц в отсутствии внешнего поля имеет вид

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{1}{2} b \nabla^2 F. \quad (4.2.25)$$

Сравнивая его с уравнением диффузии

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D \nabla^2 F. \quad (4.2.26)$$

получаем соотношение Эйнштейна между коэффициентом b и коэффициентом диффузии D :

$$b = 2D. \quad (4.2.27)$$

Другой пример получим, если под x понимать координаты не молекул газа, а броуновской частицы, взвешенной в газе или жидкости. В этом случае уравнение Фоккера-Планка описывает блуждание броуновской частицы. Тогда, пользуясь аналогом формулы (4.2.10) для трехмерного случая, получим

$$\overline{\Delta x^2} = 3b\tau = 6D\tau, \quad (4.2.28)$$

то есть средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени.

Если броуновские частицы находятся во внешнем поле, то первое слагаемое в выражении (4.2.20) для тока также отлично от нуля. Пренебрегая зависимостью коэффициента b от координат, что строго справедливо для

однородных полей и приближенно выполняется для неоднородных полей на небольших расстояниях, получаем для тока \mathbf{J} выражение

$$\mathbf{J} = \mathbf{a}F - \frac{1}{2}b\nabla F. \quad (4.2.29)$$

Известно, что в состоянии равновесия для частиц имеет место распределение Больцмана

$$F(\mathbf{r}) = F_0 e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}}, \quad (4.2.30)$$

а ток \mathbf{J} равен нулю, и, следовательно, имеем

$$\mathbf{J} = F_0 \left(\mathbf{a} + \frac{1}{2} \frac{b\nabla U(\mathbf{r})}{k_B T} \right) e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}} = F_0 \left(\mathbf{a} - \frac{b\mathbf{F}}{2k_B T} \right) e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}} = 0, \quad (4.2.31)$$

$$\mathbf{a} = \frac{b\mathbf{F}}{2k_B T} = \frac{D\mathbf{F}}{k_B T} = q\mathbf{F},$$

где $q = D/k_B T$ – подвижность, а $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$ – сила. Мы получили закон Стокса для сопротивления вязкой жидкости движению частицы, согласно которому сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости. Для частиц сферической формы, выражение для подвижности получается из известной задачи о стоксовском движении шарика в вязкой среде:

$$q = \frac{1}{6} \pi \eta r, \quad (4.2.32)$$

где η – коэффициент вязкости, а r – радиус частицы.

Уравнение Фоккера-Планка носит весьма общий характер. Помимо приведенных примеров, оно справедливо, например, для описания нуклеации и роста кластеров в различных системах, или в задачах ядерной физики. В случае нуклеации, уравнение описывает эволюцию в пространстве размеров растущих кластеров. Так, если n – число атомов/молекул в составе кластера, то можно записать

$$\frac{\partial F(n,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(n,t)}{\partial n}, \quad (4.2.33)$$

где $F(n,t)$ – число кластеров размером n в единице объема в момент времени t , а $J(n,t)$ – поток в пространстве размеров кластеров:

$$J(n,t) = -\omega_{n,n+1}^{(+)} \left(\frac{\partial F(n,t)}{\partial n} + \frac{F(n,t)}{k_B T} \frac{\partial \Delta\Phi(n)}{\partial n} \right), \quad (4.2.34)$$

где $\omega_{n,n+1}^{(+)}$ – вероятность присоединения частицы к кластеру в единицу времени (соответствует коэффициенту диффузии в пространстве размеров кластеров), а $\Delta\Phi$ – так называемая работа по образованию кластера размером n .

§ 4.3. Цепочка уравнений Боголюбова для кинетических функций распределения

Следуя Боголюбову, теперь, вместе с одночастичной КФ (будем теперь обозначать ее F_1), введем последовательность корреляционных функций - двухчастичную, трехчастичную и так далее:

$$\begin{aligned}
 F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) &= V \int w_N \frac{dqdp}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1}, \\
 F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) &= V^2 \int w_N \frac{dqdp}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2}, \\
 &\dots\dots\dots \\
 F_i(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) &= V^i \int w_N \frac{dqdp}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}, \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}
 \tag{4.3.1}$$

Повторим операцию, аналогичную выполненной в § 4.1, оставив при этом слагаемое отвечающее за взаимодействие (также обратим внимание, что в (4.1.1) и (4.3.1) выбраны разные множители и нормировочки):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}_1} &= \\
 = \frac{1}{V} \sum_{j \geq 2} \int d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \left(V^2 \int w_N \frac{dqdp}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_j} \right). &
 \end{aligned}
 \tag{4.3.2}$$

Как видно, в правой части уравнения выделена двухчастичная функция $F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$. Слагаемые в сумме отличаются только обозначением переменных интегрирования, поэтому получаем:

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}_1} = \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_2(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}', \mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'. \tag{4.3.3}$$

Мы получили первое уравнение цепочки Боголюбова для кинетических функций распределения. В учебных задачах оно, как правило, является основным, однако для практики полезно получить хотя бы следующее уравнение цепочки. Для этого на уравнение Лиувилля (4.1.9) подействуем операцией

$$V^2 \int \dots d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_3 \dots d\mathbf{p}_N. \tag{4.3.4}$$

В результате получим:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)}{\partial t} &= \left\{ \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1) + U(\mathbf{r}_2) + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), F_2 \right\}_{кл} + \\
 + \frac{1}{v} \int &\left\{ (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)), F_3 \right\}_{кл} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{p}_3.
 \end{aligned}
 \tag{4.3.5}$$

Видно, что в правой части второго уравнения цепочки стоит трехчастичная КФ, то есть уравнения последовательно «зацепляются» друг за друга через

интегральный член. Можно записать это в общем виде (аналогичные уравнения мы имеем для квантовых КФ, для ДФГ):

$$L_1(F_1) = \Phi_1(F_2), \quad L_1(F_2) = \Phi_1(F_3), \dots \quad (4.3.6)$$

Полученная цепочка зацепляющихся уравнений эквивалентна исходному уравнению Лиувилля и тем самым не описывает необратимость. К тому же, сложность её решения совпадает со сложностью решения уравнения Лиувилля. Не все решения этих уравнений имеют физический смысл. Исходной задачей физической кинетики в этом случае является построение замкнутого уравнения (уже приближенного), например, для одночастичной функции F_1 :

$$L_1(F_1) = \tilde{\Phi}(F_1), \quad (4.3.7)$$

где интеграл столкновений $\tilde{\Phi}(F_1)$ должен обеспечивать соответствующий статистической системе релаксационный характер эволюции. При построении уравнения (4.3.7) принципиально важную роль играет *принцип ослабления корреляций* Боголюбова. Этот принцип накладывает нелинейные связи на кинетические функции распределения F_1 , F_2 , и т.д. для случаев, когда расстояние между частицами превышает некоторый корреляционный радиус. Так, для двухчастичной функции распределения имеем:

$$F_2(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \Big|_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} \rightarrow F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) F_1(t, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2). \quad (4.3.8)$$

Выражение (4.3.8) имеет характер дополнительного условия к уравнениям цепочки. Следует заметить, что эти условия при построении замкнутых кинетических уравнений провоцируют и нелинейную относительно F_1 структуру функционала $\tilde{\Phi}(F_1)$ и, следовательно, получаемого кинетического уравнения для функции распределения F_1 .

Таким образом, такая «программа» исследований (принцип ослабления корреляций совместно с идеей об иерархии релаксационных процессов) позволяет получить как уравнение Больцмана (для случая низкой плотности и малого радиуса корреляций $R_0^3 / \nu \ll 1$), так и уравнение Власова для плазмы (для случая дальнего действия, $R_0^3 / \nu \gg 1$). Описание и вывод уравнения Власова из цепочки Боголюбова оставим за пределами данной монографии, при желании с ним можно ознакомиться в классических работах и учебниках.

§ 4.4. Кинетическое уравнение Больцмана

Кинетическое уравнение Больцмана в широком смысле – основное уравнение микроскопической теории неравновесных процессов, в частности кинетической теории газов. Это уравнение, выведенное Л. Больцманом (L. Boltzmann) в 1872 г., представляет собой уравнение баланса одинаковых нейтральных частиц в элементе фазового объема, учитывая, что изменение их функции распределения со временем происходит вследствие движения частиц под

воздействием внешних сил и столкновений между ними. Существуют разные способы вывода уравнения Больцмана, с которыми можно ознакомиться в соответствующей литературе. Его можно получить непосредственно из первого уравнения цепочки Боголюбова (4.3.3), а также рассматривая первые два уравнения цепочки. Сначала перечислим принимаемые при этом допущения, и далее сам вывод уравнения.

4.4.1. Вывод уравнения Больцмана из цепочки уравнений Боголюбова

Во-первых, мы пренебрегаем тройными столкновениями частиц, то есть рассматриваем системы типа разреженных газов. Пусть взаимодействие между частицами, $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|)$, имеет конечный радиус действия R_0 , величина которого меньше среднего расстояния между частицами:

$$R_0 \ll a = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}, \text{ или } \frac{R_0^3}{v} \ll 1. \quad (4.4.1)$$

Во временных масштабах имеем, что время взаимодействия частиц, $\tau_{ст}$, значительно меньше времени свободного пробега. Основное время частицы двигаются как свободные, при этом эволюция системы будет определяться парными соударениями частиц между собой.

Во-вторых, мы воспользуемся принципом ослабления корреляций. Для двух частиц во время столкновения, на интервале $\Delta t \sim \tau_{ст}$, происходит сильное изменения (функции F_2), однако в статистическом смысле, для функции F_1 , эти изменения сглаживаются. Действительно, отметим, что в правой части уравнения (4.3.3) стоит интеграл по всему фазовому пространству, следовательно, сама функция F_1 за промежуток времени Δt изменится мало. Исходя из этих соображений, при переходе от механического ($\Delta t < \tau_{ст}$) к кинетическому этапу эволюции системы ($\Delta t \gg \tau_{ст}$), Боголюбов предположил, что все функции F_s , $s \geq 2$ начинают зависеть от времени не непосредственно, а через зависимость от функции распределения F_1 .

В-третьих, рассмотрим пространственно неоднородный случай, когда эта неоднородность является крупномасштабной с точки зрения молекулярной единицы длины, длины свободного пробега. При выводе уравнений, значит, мы будем иметь дело с однородным случаем, когда F_1 не зависит от \mathbf{r}_1 вообще.

Выпишем полностью первое уравнение цепочки Боголюбова, и второе уравнение в нулевом порядке по параметру R_0^3/v :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(t, x_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_1}{\partial \mathbf{p}_1} &= \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_2(t, x_1, x_2)}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \\ \frac{\partial F_2(t, x_1, x_2)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{r}_2} - \frac{\partial (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + U(\mathbf{r}_1))}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_1} &- \\ - \frac{\partial (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + U(\mathbf{r}_2))}{\partial \mathbf{r}_2} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_2} &= 0. \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

Для простоты вывода рассмотрим однородный случай (F_1 не зависит от \mathbf{r}_1) и также положим $U=0$. Согласно принципу ослабления корреляций имеем:

$$F_2(t, x_1, x_2) \Big|_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} \rightarrow F_1(t, x_1) F_1(t, x_2), \quad x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i). \quad (4.4.3)$$

Далее, введем оператор динамического сдвига на время τ величин x_i - $S_{-\tau}^{(s)}(1, \dots, s)$. В соответствии с уравнением Лиувилля, функция распределения F_s сохраняет свою величину вдоль траекторий механического движения системы, имеем:

$$\begin{aligned} F_s(t, x_1, \dots, x_s) &\equiv F_s(t, x_1(t, x_0), \dots, x_s(t, x_0)) = \\ &= F_s(t - \tau, x_1(t - \tau, x_0), \dots, x_s(t - \tau, x_0)) = S_{-\tau}^{(s)}(1, \dots, s) F_s(t - \tau, x_1, \dots, x_s). \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

Если предположить, что τ столь велико, что частицы оказываются разведенными на расстояния, превышающие радиус корреляции, то функция F_s распадется на произведение одночастичных функций, и можно записать:

$$\begin{aligned} F_s(t, x_1, \dots, x_s) &= \prod_{i=1}^s F_1(t - \tau, x_i(t - \tau, x_0)) = \\ &= S_{-\tau}^{(s)}(1, \dots, s) \prod_{i=1}^s F_1(t - \tau, x_i) = S_{-\tau}^{(s)}(1, \dots, s) \prod_{i=1}^s S_{-\tau}^{(1)}(i) F_1(t, x_i). \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

Введем оператор

$$\sigma_s(1, \dots, s) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)}(1, \dots, s) \prod_{i=1}^s S_{-\tau}^{(1)}(i). \quad (4.4.6)$$

Тогда принцип ослабления корреляций (4.4.5) можно записать как

$$F_s(t, x_1, \dots, x_s) = \sigma_s(1, \dots, s) F_1(t, x_1) \dots F_1(t, x_s). \quad (4.4.7)$$

Заметим, что в (4.4.7) и слева и справа стоят одни и те же аргументы t, x_1, \dots, x_s .

Вернемся к рассмотрению уравнений (4.4.2). Заметим, что в пространственно однородном случае, когда $\partial F_1 / \partial t \sim R_0^3 / v$ первым слагаемым во втором уравнении цепочки можно пренебречь. Проинтегрируем оставшиеся четыре члена второго уравнения по \mathbf{r}_2 и \mathbf{p}_2 с целью получить выражение, соответствующее правой части первого уравнения цепочки. Учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{p}_2^\alpha} d\mathbf{p}_2^\alpha = F_2 \Big|_{\mathbf{p}_2^\alpha = -\infty}^{+\infty} = 0 \quad (4.4.8)$$

и что в пространственно однородном случае функция F_2 зависит от разности $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$, получим из оставшихся трех членов

$$\int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial F_2(t, x_1, x_2)}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 = \int \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{R} d\mathbf{p}_2. \quad (4.4.9)$$

Подставляя в (4.4.2), получим

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} = \frac{1}{v} \int \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{R} d\mathbf{p}_2. \quad (4.4.10)$$

Заметим теперь, что в пространственно однородном случае

$$S_{-\tau}^{(1)}(1) F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = F_1\left(t, \mathbf{r}_1 + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \tau, \mathbf{p}_1\right) = F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1), \quad (4.4.11)$$

так как, как мы уже отмечали, F_1 от \mathbf{r}_1 вообще не зависит. То есть мы имеем

$$S_{\tau}^{(1)}(i) = 1, \quad \sigma_2(1, 2) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2). \quad (4.4.12)$$

В цилиндрической системе координат с осью Z вдоль вектора $\mathbf{u} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1$, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)}{\partial t} &= \frac{1}{v} \int d\mathbf{p}_2 \int_0^{\infty} da \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial z} \sigma_2(1, 2) F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) dz = \\ &= \frac{1}{v} \int d\mathbf{p}_2 u d\omega \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) F_1(t, x_1) F_1(t, x_2) \Big|_{z=-\infty}^{z=+\infty}. \end{aligned} \quad (4.4.13)$$

При $z = -\infty$ оператор $S_{-\tau}$, отодвигая частицы в прошлое, к столкновению их не приводит, поэтому нижняя подстановка в (4.4.13) даст $-F_1(t, \mathbf{p}_1)F_1(t, \mathbf{p}_2)$. При $z = +\infty$ оператор $S_{-\tau}$ либо в случае $a < R_0$ приведет частицы к столкновению, либо столкновения вообще не будет, частицы пролетят мимо друг друга. Таким образом, интеграл ограничивается областью столкновения, и верхняя подстановка дает $F_1(t, \mathbf{p}'_1)F_1(t, \mathbf{p}'_2)$. В итоге мы получаем интеграл столкновений Больцмана:

$$\frac{\partial F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} = \frac{1}{v} \int (F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}'_1)F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}') - F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}_1)F_1(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})) u d\omega d\mathbf{p}_1. \quad (4.4.14)$$

Отметим, что построение следующего приближения в методе Боголюбова можно выполнить автоматическим образом, учитывая уже тройные корреляции, удовлетворяющие также принципу ослабления корреляций.

Кинетическое уравнение Больцмана для пространственно неоднородной системы записывается в виде:

$$\frac{\partial f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{cm} = \frac{1}{v} \int (f' f'_1 - f f_1) \mathbf{u} \sigma(\mathbf{u}, \theta) d\Omega d\mathbf{p}_1. \quad (4.4.15)$$

Уравнение (4.4.15) – нелинейное интегро-дифференциальное уравнение для статистической функции распределения $f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p})$, где в правой части стоит неизвестная функция, сложным образом зависящая от переменной интегрирования. В (4.4.15) введена относительная скорость сталкивающихся частиц $\mathbf{u} = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}|/m$, $\sigma(\mathbf{u}, \theta)$ – дифференциальное эффективное сечение рассеяния частиц в телесный угол $d\Omega$, θ – угол между относительной скоростью и линией центров, и функции f, f_1, f', f'_1 – функции распределения частиц с импульсами \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 – до и после столкновения.

4.4.2. H-теорема Больцмана

Рассмотрим одно из главных следствий уравнений Больцмана – H -теорему. Для этого рассмотрим так называемую H -функцию Больцмана:

$$H(t) = \int F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \ln F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4.4.16)$$

где введена безразмерная функция распределения

$$F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^3 \frac{1}{v} f(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}). \quad (4.4.17)$$

Используя уравнение Больцмана, можно показать, что справедливо неравенство:

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0, \quad (4.4.18)$$

которое и составляет H -теорему Больцмана, доказанную им в 1874 году. Таким образом, уравнение Больцмана описывает необратимую во времени эволюцию системы. Чтобы получить эту необратимость мы, во-первых, перешли к кинетической шкале времени, сгладив процессы в масштабе времени столкновений частиц. Во-вторых, при выводе уравнений мы учли направление течения времени в интеграле столкновений, зафиксировав в члене $f'f_1' - ff_1$ понятия «до» и «после» (иначе говоря, выбрали направление предельного перехода при введении ослабления корреляций).

Далее, можно показать, что функция вида

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n(\mathbf{r}) \frac{(2\pi\hbar)^3}{(2\pi m\theta(\mathbf{r}))^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(\mathbf{r}))^2}{2m\theta(\mathbf{r})}\right), \quad (4.4.19)$$

где введены локальные плотность числа частиц, средняя скорость и температура:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \int F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \\ \frac{\mathbf{p}_0(\mathbf{r})}{m} &= \overline{\left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right)}, \\ \theta(\mathbf{r}) &= \frac{2}{3} \overline{\frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0(\mathbf{r}))^2}{2m}} \end{aligned} \quad (4.4.20)$$

является решением уравнения Больцмана. Таким образом, локальное распределение Максвелла обращает в нуль интеграл столкновений Больцмана, определяя тем самым предельное значение H -функции. Если рассмотреть пространственно однородную систему, то величина $-H_0 = S_0$ – энтропия классического идеального газа, рассчитанная по методу Гиббса. В случае «зернистой» пространственно неоднородной системы вместо S_0 будет сумма термодинамических энтропий для каждой из пространственно однородных подсистем.

§ 4.5. Гидродинамические уравнения

Кинетическое уравнение Больцмана дает микроскопическое описание эволюции состояния газа. Проведем переход от кинетического уравнения к обычным уравнениям гидродинамики, предназначенным для макроскопического описания этой эволюции. Такой подход будет справедлив при условии, что макроскопические свойства газа достаточно медленно меняются в пространстве (существенное изменение этих свойств происходит на расстояниях $L \gg \lambda_{\text{св.}}$).

В начале главы (формулы (4.1.2) – (4.1.4)) упоминалась связь между функцией распределения F и макроскопическими параметрами системы. Так, например, скорость макроскопического движения газа \mathbf{V} определяется как среднее значение

$$\mathbf{V}(t, \mathbf{r}) = \bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{N} \int \mathbf{v} F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (4.5.1)$$

Столкновения в системе не меняют ни числа сталкивающихся частиц, ни их суммарных энергии и импульса. Поэтому правая часть уравнения Больцмана, отвечающая за стоки и источники в фазовом пространстве частиц, обусловленные столкновениями, не приводит к изменению макроскопических величин в каждом элементе объема системы. Записать это можно в виде

$$\int \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{cm} d\mathbf{p} = 0, \quad \int \varepsilon \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{cm} d\mathbf{p} = 0, \quad \int \mathbf{p} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{cm} d\mathbf{p} = 0. \quad (4.5.2)$$

Проинтегрируем теперь кинетическое уравнение Больцмана без внешнего поля, предварительно умножив его на m , p_β или ε . Получим следующие уравнения

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{V} = 0, \quad (4.5.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho V_\alpha + \frac{\partial \Pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = 0, \quad (4.5.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N \bar{\varepsilon} + \operatorname{div} \mathbf{q} = 0. \quad (4.5.5)$$

Первое уравнение (4.5.3) – обычное гидродинамическое уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения массы газа. Второе уравнение (4.5.4) – закон сохранения импульса, тензор $\Pi_{\alpha\beta}$ определяется формулой

$$\Pi_{\alpha\beta} = \int m v_\alpha v_\beta F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (4.5.6)$$

и представляет собой тензор плотности потока импульса. Его компонента $\Pi_{\alpha\beta}$ есть α -я компонента импульса, переносимого молекулами в единицу времени через площадку, перпендикулярную оси x_β . Последнее уравнение (4.5.3) – (4.5.5) есть уравнение сохранения энергии, при чем вектор \mathbf{q} определен как

$$\mathbf{q} = \int \varepsilon \mathbf{v} F(t, \mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (4.5.7)$$

и представляет собой плотность потока энергии в газе.

Для приведения (4.5.4) и (4.5.5) к виду обычных гидродинамических уравнений требуется выразить $\Pi_{\alpha\beta}$ и \mathbf{q} через макроскопические величины. Будем считать, что в каждом отдельном участке газа успевает установиться тепловое равновесие (при этом весь газ в целом не находится в равновесии). То есть в каждом элементе объема функция распределения F принимается локально-равновесной – совпадающей с равновесной функцией F_0 , с теми макроскопическими параметрами, которые имеются в данном элементе. Такое приближение означает пренебрежение всеми диссипативными процессами в системе. Покажем, что в результате этого уравнения (4.5.4) – (4.5.5) сводятся к уравнениям гидродинамики идеальной жидкости.

Равновесное распределение в участке газа, движущемся со скоростью \mathbf{V} , отличается от равновесного распределения в неподвижном газе преобразованием Галилея. Можно записать

$$\Pi_{\alpha\beta} = mN \langle v_\alpha v_\beta \rangle = mN \langle (V_\alpha + v_\alpha')(V_\beta + v_\beta') \rangle = mN (V_\alpha V_\beta + \langle v_\alpha' v_\beta' \rangle). \quad (4.5.8)$$

Члены $V_\alpha v_\beta'$, $V_\beta v_\alpha'$ обращаются в нуль при усреднении по направлениям \mathbf{v}' , поскольку все направления скорости молекулы в системе отсчета, движущейся с элементом объема газа, равновероятны. По этой же причине

$$\langle v_\alpha' v_\beta' \rangle = \frac{1}{3} \langle v'^2 \rangle \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.5.9)$$

Для среднего квадрата скорости, очевидно, можно записать $\langle v'^2 \rangle = 3k_B T / m$, где T – температура газа. Вводя давление $P = k_B N T$, получаем

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho V_\alpha V_\beta + \delta_{\alpha\beta} P, \quad (4.5.10)$$

то есть известное выражение для тензора потока импульса идеальной жидкости. Таким образом, уравнения (4.5.4), (4.5.10) эквивалентны гидродинамическому уравнению Эйлера.

Для интеграла (4.5.7) заметим, что энергия молекулы ε в неподвижной системе отсчета связана с энергией ε' в движущейся системе:

$$\varepsilon = \varepsilon' + m \mathbf{V} \mathbf{v}' + \frac{1}{2} m V^2. \quad (4.5.11)$$

Подставив это выражение и $\mathbf{v} = \mathbf{v}' + \mathbf{V}$ в (4.5.7) получим

$$\mathbf{q} = N \mathbf{V} \left(\frac{m V^2}{2} + \frac{m}{3} \overline{v'^2} + \overline{\varepsilon'} \right) = \mathbf{V} \left(\frac{\rho V^2}{2} + P + N \overline{\varepsilon'} \right), \quad (4.5.12)$$

где при усреднении мы также воспользовались формулой (4.5.9). Заметим, что $N \overline{\varepsilon'}$ есть термодинамическая внутренняя энергия газа, отнесенная к единице объема, а сумма $N \overline{\varepsilon'} + P$ есть энтальпия H того же количества газа. Таким образом, получаем

$$\mathbf{q} = \mathbf{V} \left(\frac{\rho V^2}{2} + H \right) \quad (4.5.13)$$

в согласии с известным выражением для потока энергии в гидродинамике идеальной жидкости.

Чтобы перейти от идеальной системы к реальным газам и жидкостям, нужно рассмотреть диссипативные процессы (теплопроводность и вязкость), сначала в слабо неоднородном случае. Для этого нужно изменить использованное выше предположение. Если ранее мы считали, что в каждом участке газа установлена равновесная функция распределения, то теперь необходимо учесть небольшое отличие F от F_0 . Расчеты в данном приближении приводят к хорошо известным уравнениям Навье-Стокса для вязкой сжимаемой и вязкой несжимаемой жидкости

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_k)}{\partial r_k} + \frac{\partial P}{\partial r_i} - \alpha \frac{\partial^2 u_i}{\partial r_k^2} - \left(\eta + \frac{\alpha}{3} \right) \frac{\partial^2 u_k}{\partial r_i \partial r_k} = f_i, \quad (4.5.14)$$

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_k)}{\partial r_k} + \frac{\partial P}{\partial r_i} - \alpha \frac{\partial^2 u_i}{\partial r_k^2} = f_i, \quad (4.5.15)$$

а также уравнение теплопроводности:

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \vec{L}, \quad L_k = -\kappa \frac{\partial T}{\partial r_k}. \quad (4.5.16)$$

В уравнениях (4.5.14)-(4.5.16) введены обозначения: α и η – сдвиговой и объемный коэффициенты вязкости, f – внешние силы, L – вектор градиента температуры, κ – коэффициент теплопроводности.

§ 4.6. Основное кинетическое уравнение [I.7, I.11]

Так называемое основное кинетическое уравнение (master equation) – это уравнение, описывающее временную зависимость для вероятности системы находиться в заданном состоянии для рассматриваемого стохастического процесса. Основное уравнение можно использовать, например, для описания химических реакций, переноса флуктуаций системы, различных средних величин и так далее. Одна из первых форм уравнения была получена Паули в 1928 г. В настоящем разделе мы представим основное кинетическое уравнение в форме Паули и Цванцига, обсудим их вывод, рассмотрим примеры их применений.

4.6.1. Основное кинетическое уравнение Паули

Сначала рассмотрим упрощенный вывод уравнения. Пусть $P_n(t)$ – вероятность для системы находиться в состоянии n в момент времени t . Предположим, что по прошествии достаточно малого интервала времени Δt , новая вероятность $P_n(t+\Delta t)$ выражается формулой

$$P_n(t+\Delta t) = \sum_m A_{nm} P_m(t). \quad (4.6.1)$$

Коэффициенты A_{nm} – это вероятности переходов, которые вместе с вероятностями $P_n(t)$ нормированы на единицу:

$$\begin{aligned} \sum_n P_n(t) &= 1, \\ \sum_m A_{nm} &= \sum_n A_{nm} = 1. \end{aligned} \quad (4.6.2)$$

Для изменения вероятности $P_n(t)$ за интервал времени Δt получим

$$P_n(t+\Delta t) - P_n(t) = \sum_m A_{nm} P_m(t) - \left(\sum_m A_{mn} \right) P_n(t). \quad (4.6.3)$$

Введем далее вероятности перехода в единицу времени в виде

$$A_{nm} = (\Delta t) a_{nm}. \quad (4.6.4)$$

Подставляя (4.6.4) в (4.6.3) и переходя к пределу $\Delta t \rightarrow 0$, получаем основное кинетическое уравнение Паули:

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m (a_{nm} P_m - a_{mn} P_n). \quad (4.6.5)$$

Заметим, что полученное уравнение содержит необратимость по времени, за счет введенного предположения (4.6.1). Действительно, в обратной формуле (4.6.1) выражении

$$P_m(t) = \sum_n (A^{-1})_{mn} P_n(t + \Delta t), \quad (4.6.6)$$

коэффициенты $(A^{-1})_{mn}$ не несут смысл вероятностей перехода, поскольку для справедливости (4.6.5) должно выполняться соотношение

$$\sum_m A_{nm} (A^{-1})_{ml} = \delta_{nl}. \quad (4.6.7)$$

Поскольку, из (4.6.2) следует, что $1 \geq A_{mn} \geq 0$, то одновременно все $(A^{-1})_{mn}$ не могут подчиняться этому же условию.

Из необратимости основного кинетического уравнения также следует аналог H -теоремы Больцмана для H -функции определенной в виде

$$H = \sum_n P_n(t) \log P_n(t). \quad (4.6.8)$$

Действительно, для изменения H -функции имеем:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum_n \Delta P_n \log P_n(t) = \sum_n \left\{ \sum_m [A_{nm} P_m - A_{mn} P_n] \right\} \log P_n = \\ &= \sum_n \sum_m A_{nm} P_m(t) \log P_n(t) - \sum_n P_n \log P_n. \end{aligned} \quad (4.6.9)$$

Далее воспользуемся результатом простой леммы, утверждающей, что для двух величин P, Q , удовлетворяющих неравенствам $1 \geq P \geq 0$ и $1 \geq Q \geq 0$, справедливо неравенство $P \log P - P \log Q - P + Q \geq 0$. Применяя лемму к выражению (4.6.5), считая $P_n = P$ и $P_m = Q$, получим

$$\Delta H \leq \sum_n \sum_m A_{nm} (P_m \log P_m - P_m + P_n) - \sum_n P_n \log P_n. \quad (4.6.10)$$

Учитывая в (4.6.5) условия нормировки (4.6.2), можно легко показать, что правая часть неравенства равна нулю, и в пределе $\Delta t \rightarrow 0$ мы получаем H -теорему:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (4.6.11)$$

Таким образом, мы получили, что если временная зависимость вероятностей P_n определяется основным кинетическим уравнением Паули, то H -функция убывает до того момента времени, когда достигается состояние детального равновесия в системе:

$$a_{nm} P_m = a_{mn} P_n. \quad (4.6.12)$$

В состоянии равновесия можно ввести константы равновесия K_{nm} :

$$K_{nm} = \frac{a_{nm}}{a_{mn}} = \frac{P_n}{P_m}. \quad (4.6.13)$$

Классический вывод основного кинетического уравнения, выполненный Паули в 1928 году, опирался на приближение случайных фаз для собственных функций гамильтониана в любой момент времени эволюции системы. В 1955 году Ван Хов показал, что уравнение можно получить без данного приближения, во втором порядке теории возмущений. Также, помимо уравнения Паули,

описывающего поведение только диагональных элементов оператора плотности, были получены более общие уравнения движения для $\rho(t)$. Далее рассмотрим кратко интересный метод, развитый Цванцигом (Zwanzig, 1961), в котором используются проекционные операторы.

4.6.2. Обобщенное основное кинетическое уравнение Цванцига

Будем исходить из общего уравнения движения Шредингера для оператора плотности системы

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] = -iL\hat{\rho}(t), \quad (4.6.14)$$

где $L\hat{\rho} \equiv \frac{1}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}(t)]$ – оператор Лиувилля системы. Введем независимый от времени проекционный оператор \hat{P} :

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \quad (4.6.15)$$

который выбирается так, чтобы проектировать наиболее «подходящую» или интересующую нас часть оператора $\rho(t)$. Тогда $(1-\hat{P})\hat{\rho}(t)$ представляет, наоборот, «неинтересную» часть матрицы плотности. Также, очевидно равенство

$$\hat{\rho}(t) = \hat{P}\hat{\rho}(t) + (1-\hat{P})\hat{\rho}(t). \quad (4.6.16)$$

Оператор \hat{P} может иметь различные формы. Например, если нам интересна диагональная часть матрицы плотности в некотором представлении φ_n , то можно выбрать

$$\hat{P} \dots = \sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| Sp [|\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \dots]. \quad (4.6.17)$$

Тогда, если $\hat{\rho} = \sum_n \sum_m \rho_{nm} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_m|$, то получим

$$\hat{P}\hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|. \quad (4.6.18)$$

С другой стороны, если мы рассматриваем квантовую систему A , взаимодействующую с резервуаром B , и нас, естественно, интересует поведение системы A , то следует рассматривать приведенный оператор плотности $\hat{\rho}_A(t) = Sp_B \hat{\rho}(t)$ и ввести проекционный оператор в виде

$$\hat{P} \dots = \hat{\rho}_B(0) Sp_B \dots \quad (4.6.19)$$

Умножим левую и правую части уравнения (4.6.14) на \hat{P} слева, подставим вместо матрицы плотности справа уравнение (4.6.16), получим

$$\hat{P} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -i\hat{P}L(t)\hat{P}\hat{\rho}(t) - i\hat{P}L(t)(1-\hat{P})\hat{\rho}(t). \quad (4.6.20)$$

Таким же образом, после умножения (4.6.14) на $(1-\hat{P})$ слева, получаем

$$(1-\hat{P})\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = -i(1-\hat{P})L(t)\hat{P}\hat{\rho}(t) - i(1-\hat{P})L(t)(1-\hat{P})\hat{\rho}(t). \quad (4.6.21)$$

Запишем формальное решение данного уравнения относительно $(1-\hat{P})\hat{\rho}(t)$:

$$(1-\hat{P})\hat{\rho}(t) = \exp\left[-i(1-\hat{P})\int_0^t L(t')dt'\right](1-\hat{P})\hat{\rho}(0) - \\ -i\int_0^t \exp\left[-i(1-\hat{P})\int_{t'}^t L(t'')dt''\right](1-\hat{P})L(t')\hat{P}\hat{\rho}(t')dt'. \quad (4.6.22)$$

Сделаем в (4.6.22) замену переменной $t-t'=\tau$, получим

$$(1-\hat{P})\hat{\rho}(t) = \exp\left[-i(1-\hat{P})\int_0^t L(t')dt'\right](1-\hat{P})\hat{\rho}(0) - \\ -i\int_0^t \exp\left[-i(1-\hat{P})\int_{t-\tau}^t L(t'')dt''\right](1-\hat{P})L(t-\tau)\hat{P}\hat{\rho}(t-\tau)d\tau. \quad (4.6.23)$$

Подставим полученное выражение для $(1-\hat{P})\hat{\rho}(t)$ в (4.6.20) получим:

$$\hat{P}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = -i\hat{P}L(t)\hat{P}\hat{\rho}(t) - i\hat{P}L(t)\exp\left[-i(1-\hat{P})\int_0^t L(t')dt'\right](1-\hat{P})\hat{\rho}(0) - \\ -\hat{P}L(t)\int_0^t \exp\left[-i(1-\hat{P})\int_{t-\tau}^t L(t'')dt''\right](1-\hat{P})L(t-\tau)\hat{P}\hat{\rho}(t-\tau)d\tau. \quad (4.6.24)$$

Введем обозначение

$$\exp\left[-i(1-\hat{P})\int_{t'}^t L(t'')dt''\right] \equiv \hat{U}(t,t'), \quad (4.6.25)$$

и получим обобщенное основное уравнение Цванцига:

$$\hat{P}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = -i\hat{P}L(t)\hat{P}\hat{\rho}(t) - i\hat{P}L(t)\hat{U}(t,0)(1-\hat{P})\hat{\rho}(0) - \\ -\hat{P}L(t)\int_0^t \hat{U}(t,t')(1-\hat{P})L(t-\tau)\hat{P}\hat{\rho}(t-t')dt'. \quad (4.6.26)$$

В форме (4.6.26) оно является точным, но малоприменимым для практического использования. Заметим, что мы получили уравнение движения для $\hat{P}\hat{\rho}(t)$, в котором «малоинтересная» часть $(1-\hat{P})\hat{\rho}(t)$ присутствует только в начальный момент времени. Иногда начальные условия таковы, что $(1-\hat{P})\hat{\rho}(t)|_{t=0} = 0$, и второе слагаемое в правой части (4.6.26) исчезает.

Рассмотрим, вывод кинетического уравнения Паули (4.6.5) из (4.6.26), для чего нам потребуется ввести ряд приближений. Уравнение (4.6.5) записано для диагональных элементов матрицы плотности, поэтому проекционный оператор

мы выбираем в виде (4.6.17). Пусть в начальном состоянии оператор плотности диагонален, тогда

$$(1 - \hat{P})\hat{\rho}(0) = 0, \quad (4.6.27)$$

и второе слагаемое в правой части (4.6.26) равно нулю. Запишем оператор Лиувилля в виде $L \dots \equiv \frac{1}{\hbar} [\hat{H}_0 + \hat{H}_1, \dots]$, и положим, что оператор \hat{H}_1 не зависит от времени и недиагонален в базисе состояний φ_n . Тогда, можно показать, что $\hat{P}L\hat{P}\hat{\rho}(t) = 0$, то есть и первое слагаемое в уравнении Цванцига равно нулю. По тем же причинам

$$L\hat{P}\hat{\rho}(t) = \frac{1}{\hbar} [\hat{H}_1, \hat{P}\hat{\rho}(t)] \equiv L_1\hat{P}\hat{\rho}(t) \quad (4.6.28)$$

и уравнение (4.6.26) сводится к виду:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\hat{P}\hat{\rho}(t)] = - \int_0^t \hat{K}(t') [\hat{P}\hat{\rho}(t-t')] dt', \quad (4.6.29)$$

где оператор $\hat{K}(t)$ задается формулой

$$\hat{K}(t) \equiv \hat{P}L_1(t) \exp[-i(1 - \hat{P})L(t')] (1 - \hat{P})L_1(t-t'). \quad (4.6.30)$$

Если расписать операторы в уравнении (4.6.29) в базисе состояний φ_n , и затем сравнить коэффициенты при диагональных элементах в обеих частях уравнения, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{mm}(t) = - \sum_m \int_0^t k_{mm}(t') \rho_{mm}(t-t') dt', \quad (4.6.31)$$

Где ядро $k_{nm}(t')$ задается выражением

$$k_{nm}(t) \equiv \frac{1}{\hbar^2} \langle \varphi_n | \left[\hat{H}_1, \exp \left\{ \frac{-it'}{\hbar} \left[\hat{H}_0 + (1 - \hat{P}) \hat{H}_1 (1 - \hat{P}) \right] \right\} \left[\hat{H}_1, |\varphi_m\rangle \langle \varphi_m| \right] \right. \\ \left. \exp \left\{ \frac{it'}{\hbar} \left[\hat{H}_0 + (1 - \hat{P}) \hat{H}_1 (1 - \hat{P}) \right] \right\} \right] | \varphi_n \rangle. \quad (4.6.32)$$

Ядро $k_{nm}(t')$ обладает свойством

$$\sum_m k_{nm}(t) = 0. \quad (4.6.33)$$

Используя это свойство, можно формально записать уравнение (4.6.31) в виде:

$$\frac{\partial \rho_{mm}(t)}{\partial t} = - \sum_{m \neq n} \int_0^t [k_{nm}(t') \rho_{nn}(t-t') - k_{nm}(t') \rho_{mm}(t-t')] dt'. \quad (4.6.34)$$

Уравнение (4.6.34) похоже на уравнение Паули (4.6.5), если бы не интеграл по t' . В случае, когда взаимодействие, описываемое гамильтонианом \hat{H}_1 , достаточно слабое, а время t' и число степеней свободы системы достаточно большие, величину $\rho_{nn}(t-t')$ под знаком интеграла можно заменить на $\rho_{nn}(t)$, и устремить к бесконечности верхний предел интегрирования. Более точные условия данного

приближения сформулированы в работах Ван Хоа, Цванцига, Пригожина и других. Эти приближения означают, что эффекты памяти имеют место лишь для коротких интервалов времени, так что систему можно считать марковской. Таким образом, кинетическое уравнение Паули имеет силу лишь в довольно специфическом случаях, хотя и кажется всеобщим. С другой стороны, уравнение Цванцига имеет очень общий характер, но оно настолько сложное, что требует приближений для практического использования.

4.6.3. Примеры

Идеальный газ с двумя энергетическими уровнями

В качестве первого простого примера рассмотрим идеальный газ, состоящий из атомов, имеющих всего два невырожденных уровня энергии ε_1 и ε_2 . Пусть газ находится в контакте с термостатом, при чем воздействие термостата на газ индуцирует переходы атомов между двумя состояниями. Будем считать, что вероятности перехода P_{12} и P_{21} не зависят от чисел заполнения и времени. Заметим сразу, что мы представили себе незамкнутую систему, и, следовательно, принцип детального равновесия несправедлив, то есть $P_{12} \neq P_{21}$.

Основное кинетическое уравнение в данном случае запишем в пространстве чисел заполнения. В таком виде уравнения чаще называют уравнениями кинетического баланса. Для нашего примера они имеют вид

$$\frac{dN_1}{dt} = P_{12}N_2 - P_{21}N_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = P_{12}N_1 - P_{21}N_2. \quad (4.6.35)$$

Будем искать решение системы в виде $N_i = C_i e^{\alpha t}$, тогда

$$(\alpha + P_{21})C_1 - P_{12}C_2 = 0, \quad -P_{12}C_1 + (\alpha + P_{12})C_2 = 0. \quad (4.6.36)$$

Для того, чтобы существовало нетривиальное решение системы уравнений (4.6.43) должен быть равен нулю определитель

$$\alpha(\alpha + P_{12} + P_{21}) = 0. \quad (4.6.37)$$

Имеем два корня уравнения: $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_2 = -P_{21} - P_{12}$. Первое решение дает равновесное состояние системы

$$N_1^{(1)} = C_1, \quad N_2^{(1)} = C_2 = C_1 \frac{P_{21}}{P_{12}}. \quad (4.6.38)$$

В силу условия постоянства числа частиц $N_1 + N_2 = N$, имеем

$$N_1^{(1)} = \frac{NP_{12}}{P_{12} + P_{21}}, \quad N_2^{(1)} = \frac{NP_{21}}{P_{12} + P_{21}}. \quad (4.6.39)$$

Второе решение дает экспоненциально спадающие отклонения от стационарного состояния

$$N_{1,2}^{(1)} = \pm n e^{-(P_{12} + P_{21})t} \quad (4.6.40)$$

Объединяя решения (4.6.39) и (4.6.40), получаем релаксационный процесс к стационарному режиму:

$$N_1^{(1)} = \frac{NP_{12}}{P_{12} + P_{21}} + ne^{-t/\tau}, \quad N_2^{(1)} = \frac{NP_{21}}{P_{12} + P_{21}} - ne^{-t/\tau}, \quad (4.6.41)$$

где n определяется начальными условиями, а время релаксации равно $\tau = 1/(P_{12} + P_{21})$. Развитием данной задачи, например, можно считать вывод формулы Планка Эйнштейном для системы атомов в равновесии с электромагнитным излучением.

Основное кинетическое уравнение для N радиоактивных ядер

Рассмотрим пример записи и решения основного кинетического уравнения для системы из N затухающих экспоненциально процессов, не коррелирующих между собой. Это может быть, например, система из N радиоактивных ядер. Если нас интересует не только среднее число распадов во времени ($\langle n \rangle(t)$), а, например, еще и другие моменты распределения, такие как $\langle n^2 \rangle(t)$. В этом случае, нам нужно найти вероятность $P_n(t)$ того, что в момент времени t распалось n из N ядер системы.

Основное кинетическое уравнение в этом случае имеет вид

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \left\{ (N-n+1)P_{n-1}(t) - (N-n)P_n(t) \right\}, \quad (4.6.42)$$

где τ – период распада. Здесь мы допустили, что интервал dt достаточно мал, чтобы вероятность распада двух ядер за это время была пренебрежимо мала.

Введем производящую функцию вида

$$G(z, t) = \sum_{n=0}^N z^{N-n} P_n(t), \quad P_{N-n}(t) = \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial z^n} G(z, t) \Big|_{z=0}. \quad (4.6.43)$$

Запишем нормировку и начальные условия в виде

$$\sum_n P_n(t) = 1, \quad P_n(0) = \delta_{n0}, \quad G(z, 0) = z^N. \quad (4.6.44)$$

Тогда из определения для $G(z, t)$ и (4.6.42) следует уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(z, t)}{\partial t} &= \frac{1}{\tau} \sum_{n=0}^N z^{N-n} \left\{ (N-n+1)P_{n-1}(t) - (N-n)P_n(t) \right\} = \\ &= -\frac{1}{\tau} (z-1) \frac{\partial G(z, t)}{\partial z}. \end{aligned} \quad (4.6.45)$$

Решением данного уравнения является любая действительная функция вида

$$G(z, t) = G \left(\log(z-1) - \frac{t}{\tau} \right). \quad (4.6.46)$$

Из начальных условий (4.6.44) имеем $G(z, 0) = z^N = \left[e^{\log(z-1)} + 1 \right]^N$, следовательно в момент времени t можно записать:

$$\begin{aligned} G(z, t) &= \left[e^{\log(z-1) - t/\tau} + 1 \right]^N = e^{-Nt/\tau} \left(z-1 + e^{t/\tau} \right)^N = \\ &= e^{-Nt/\tau} \sum_{n=0}^N C_N^n z^{N-n} \left(e^{t/\tau} - 1 \right)^n, \end{aligned} \quad (4.6.47)$$

где C_N^n - биномиальный коэффициент. Теперь приравняем множители при равных степенях z в (4.6.47) и (4.6.43), и получим решения для вероятностей $P_n(t)$:

$$P_n(t) = e^{-N/\tau} C_N^n \left(e^{1/\tau} - 1 \right)^n. \quad (4.6.48)$$

Таким образом, для расчета моментов распределения $\langle n \rangle, \langle n^2 \rangle, \dots$, даже нет необходимости знать $P_n(t)$, а можно прямо использовать производящую функцию:

$$\langle (N-n)^p \rangle = \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)^p G(z, t) \Big|_{z=1}, \quad (4.6.49)$$

где выражение для G получено в (4.6.47).

Упражнения к § 4.6

4.6.1. Пусть константа равновесия имеет вид $K = e^{-\varepsilon/k_B T}$ и n_i молекул находятся в состоянии с энергией ε . Покажите, что молярная теплоемкость

задается выражением
$$c = \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\varepsilon/k_B T}}{\left(1 - e^{-\varepsilon/k_B T} \right)^2}.$$

4.6.2. Рассчитайте функцию $\sigma^2(t) = \frac{1}{N} \left(\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \right)$, а также $n_{\max}(t)$, где $n_{\max}(t)$ - максимум распределения $P_n(t)$ в момент времени t . Постройте графики для $\sigma^2(t), n_{\max}(t), \langle n \rangle(t)$.

РАЗДЕЛ II

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

ГЛАВА 5

ФОНОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

§ 5.1. Квазичастицы

Квантовая теория твердого тела создавалась по мере формулировки основных принципов квантовой механики, вывода основных уравнений и создания вычислительных методов. Одно из важнейших понятий, сформулированных в результате применения квантовой механики к твердым телам, как к ансамблю взаимодействующих многих частиц, было понятие квазичастиц. Оказалось, что энергию возбужденного вблизи основного состояния кристалла $E_{кр}$ можно представить в виде суммы энергии основного состояния E_0 и энергии возбуждения. Подчеркнем, что речь идет о возбуждении всего кристалла. Каждому такому коллективному возбуждению можно сопоставить волну, распространяющуюся по кристаллу, а ей, в свою очередь, – частицу. В таком представлении коллективное возбуждение в кристалле называют элементарным возбуждением. Введенные частицы не являются частицами в материальном смысле и их называют квазичастицами. Величины, описывающие макроскопические свойства твердых тел, выражаются в терминах, характеризующих отдельные квазичастицы: их массу, скорость, длину свободного пробега и т.п. Однако, в то время как функциональные зависимости энергии от импульса для всех частиц одинаковы: $\varepsilon = p^2/2m$, у квазичастиц они сложны и многообразны. Причина этого в том, что частицы существуют в однородном и изотропном пространстве, где выполняется закон сохранения импульса, а квазичастицы «живут» в периодической структуре – в кристалле. Каждый тип квазичастиц имеет свой специфический закон дисперсии – связь между энергией ε и импульсом \vec{p} , который для всех квазичастиц, в отличие от частиц, имеет периодическую зависимость от импульса:

$$\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon(\vec{p} + 2\pi\hbar\vec{g}),$$

где \vec{g} – вектор обратной решетки, который определяется геометрией кристалла и не зависит от типа квазичастиц.

То, что элементарное возбуждение в кристалле можно представить в виде квазичастицы, факт далеко нетривиальный. Фундаментальной основой для этого является периодичность кристаллической решетки. Именно она позволяет

приписать квазичастице вектор, очень похожий на импульс – квазиимпульс, который описывает стационарное состояние квазичастицы и удовлетворяет закону сохранения импульса с точностью до вектора обратной решетки:

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 + 2\pi\hbar\vec{g},$$

где \vec{p}_1, \vec{p}_2 – квазиимпульсы квазичастиц до взаимодействия, \vec{p}'_1, \vec{p}'_2 – после. Строго говоря, квазичастица не имеет определенного значения импульса, но периодический кристалл как бы фиксирует ее стационарное (квазистационарное) состояние. Зная импульс квазичастицы, можно определить ее скорость $\vec{v} = \partial\varepsilon(\vec{p})/\partial\vec{p}$.

Введение квазичастиц позволяет представить энергию слабо возбужденного состояния кристалла в виде суммы $E_{\text{кр}} \approx E_0 + E_{\text{квазичастиц}}$. Это равенство является приближенным тем более, чем больше плотность квазичастиц, т.е. чем больше возбуждение кристалла. При слабом возбуждении (низких температурах) квазичастицы хорошо описываются в приближении идеального газа. С ростом возбуждения (температуры) число квазичастиц возрастает и возникает необходимость учитывать их взаимодействие.

Взаимодействие квазичастиц уменьшает время их жизни. Отсюда можно качественно установить предел применимости концепции квазичастиц: время их жизни τ должно быть велико, так чтобы не нарушалось соотношение неопределенности для энергии:

$$\varepsilon \gg \hbar/\tau.$$

Все, что было сказано в этом абзаце, можно сформулировать еще следующим образом. Введение квазичастиц при модельном подходе к описанию твердых тел позволяет свести задачу об описании системы сильно взаимодействующих частиц к системе слабо взаимодействующих квазичастиц, и затем использовать теорию возмущений, т.е. решить главную проблему современной физики. Этот подход неоднократно был использован и в физике элементарных частиц. Понятно, что в нашем случае сильное взаимодействие означает только, что энергия взаимодействия между составляющими кристалл структурными единицами много больше температуры в энергетических единицах и кристалл как целое далек от предела своей устойчивости. Многие достижения квантовой физики твердого тела основаны на концентрации квазичастиц и приближении газа со слабым взаимодействием. Поскольку характеристики твердого тела выражаются через термодинамические средние характеристики отдельных квазичастиц (скорости, плотности, длины свободного пробега и т.п.), вычисляемых методами статистической механики. Систематика квазичастиц своего рода «стандартная модель» в современной физике конденсированного состояния.

Еще один весьма нетривиальный момент состоит в том, что квазичастица есть квант движения, в котором принимают участие все структурные единицы

(атомы, ионы, молекулы) твердого тела. Но в твердом теле много видов движения, присущих разным составляющим с присущей им энергетической шкалой: колебания атомов и молекул, электроны, магнитные моменты. Существенным обстоятельством для возможностей теоретического описания свойств твердых тел является то, что в соответствии с разной энергетической шкалой появляется возможность раздельного описания различных типов движений и соответствующих квазичастиц, своего рода энергетическая иерархия. При этом одни степени свободы (квазичастицы) могут вести себя как газы, другие – как жидкости, а третьи – как кристаллы. Например, фононы, описывающие колебательные степени свободы остаются бозе-газом даже вблизи температуры плавления, так как их взаимодействие достаточно слабое. Электроны в металле – это ферми-жидкость. А вот в спиновой подсистеме (магнитные моменты) твердого тела при разных температурах могут наблюдаться все три «агрегатных» состояния. Итак, в твердом состоянии вещества квазичастицы могут быть в виде и газа, и жидкости, и твердого тела, что приводит к необходимости использования понятий и теоретических методов из физики всех трех агрегатных состояний.

Возникает естественный вопрос, насколько вводимые нами математические образования (квазичастицы) соответствуют действительности, поскольку вне кристалла они не существуют. Например, электрон в кристалле – это квазичастица, а если какой-то (кто знает?) электрон вылетит из кристалла, то это уже будет обычный электрон. Еще проще с фононом – квантом колебаний решетки. Нет решетки, нет и колебаний. В этой ситуации нет ничего необычного. В то же время современные экспериментальные методы позволяют изучать квазичастицы прямым образом. Наиболее наглядный пример – рассеяние нейтронов на колебаниях кристаллической решетки или на магнитных моментах в магнитных материалах.

Как уже отмечалось, разного рода возбуждений в кристаллах много. Соответственно много и типов квазичастиц. Как и обычные частицы, они могут быть бозонами и фермионами. Статистика квазичастиц не зависит от статистики атомов кристалла, она определяется свойствами возбуждения и выясняется в ходе формулировки модельного описания. Например, фононы, кванты колебаний кристаллической решетки, и магноны, кванты колебаний магнитных моментов в ферромагнетиках и антиферромагнетиках, всегда будут бозонами. Другой тип бозонов – это связанные состояния двух фермионов, примером может служить экситон Ванье-Мотта в ковалентных или ионных кристаллах, представляющий собой совместное движение «лишнего» электрона на одном узле и «дыркой» на другом узле, возникающих при возбуждении кристалла. Квазичастицы фермионы появляются при движении по кристаллу реальных частиц (фермионов), что характерно для металлов и полупроводников. Электроны проводимости являются именно квазичастицами, поскольку в результате межэлектронных взаимодействий в кристалле они «одеты» шубой электрон-дырочных пар и в результате имеют

весьма отличный от электрона-частицы закон дисперсии. К изменению зависимости энергии от импульса приводит и взаимодействие с решеткой.

Именно поэтому электрон в кристалле существенно отличается от свободного электрона, поскольку является нераздельным участником коллективного движения.

В дальнейшем мы рассмотрим подробно конкретные примеры. Начнем с фононов, которые представляют собой очень наглядный методический пример появления квазичастиц при квантово-механическом описании коллективных возбуждений в конденсированном веществе.

§ 5.2. Гармоническое приближение

Простейшим видом движения в конденсированных средах, несомненно, является колебание атомов и молекул в твердых телах относительно равновесных положений. Такое движение напоминает движение маятника. Это сравнение весьма условно. Кроме тепловых колебаний в реальных твердых телах может быть еще целый ряд отклонений:

- перескоки в междоузлия или вакансии;
- нулевые колебания (квантовые жидкости и кристаллы);
- диффузия, квантовая диффузия (квантовые кристаллы).

Несмотря на всю условность, образ маятника является весьма полезным. При этом, однако, надо иметь в виду, что из-за взаимодействия частиц друг с другом движение одного атома «зацепляет» соседние атомы. Поэтому движение отдельного атома не есть элементарная форма движения атомов в твердом теле. Такой элементарной формой движения могут служить волны смещений атомов. Хорошей иллюстрацией может служить система маятников или, еще лучше, система шариков, связанных пружинками.

Эти качественные утверждения следуют из строгой динамической теории кристаллической решетки, основы которой мы рассмотрим в этой главе. В динамической теории предполагается, что известны тип и симметрия кристаллической решетки, и потенциал взаимодействия. Кроме этого, применяется адиабатическое приближение, позволяющее отделить описание переменных, связанных с положениями атомов (точнее ядер или ионных остовов) от электронных степеней свободы (приближение Борна-Оппенгеймера).

Исследование колебаний атомов в кристаллической решетке проведем в два этапа: сначала решим классическую задачу, а затем перейдем к квантовому рассмотрению. Введем малые, относительно межатомных расстояний a , смещения решетки: смещения \vec{u}_{ls} атома с номером s ($s = 1 \dots \infty$) в l -ой элементарной ячейке из положения равновесия: $u_{ls} \ll a$. Если масса атома m_s , то кинетическая энергия системы равна

$$T = \sum_{sl} \frac{1}{2} m_s |\dot{u}_{sl}|^2. \quad (5.2.1)$$

Предположим, что потенциальную энергию всех атомов кристаллической решетки можно представить в виде некоторой функции $U(\{u_{sl}\})$, зависящей только от координат всех атомов, или, что то же самое, от мгновенных смещений этих атомов из узлов равновесной решетки. Поскольку расположение атомов в идеальной решетке отвечает устойчивому равновесию, то эта функция будет иметь минимум, когда все векторы \vec{u}_{sl} обращаются в ноль.

Далее воспользуемся стандартной теорией малых колебаний и разложим функцию U вблизи положений равновесия в степенной ряд по декартовым компонентам u_{ls}^α ($\alpha = x, y, z$) вектора \vec{u}_{ls} :

$$U = U_0 + \sum_{ls\alpha} \left[\frac{\partial U}{\partial u_{ls}^\alpha} \right]_0 u_{ls}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l'l' \\ ss' \\ \alpha\beta}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ls}^\alpha \partial u_{l's'}^\beta} \right]_0 u_{ls}^\alpha u_{l's'}^\beta + \dots \quad (5.2.2)$$

Постоянный член U_0 можно опустить, что соответствует сдвигу начала отсчета энергии. Коэффициенты в линейном члене должны быть равны нулю, так как мы рассматриваем состояние вблизи равновесия. Первый значимый член квадратичен по смещениям. Если не рассматривать следующие члены ряда (5.2.2), то это и будет гармоническое приближение. Вводя обозначение

$$\Phi_{lsl's'}^{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ls}^\alpha \partial u_{l's'}^\beta} \right]_0, \quad (5.2.3)$$

функция Гамильтона кристалла в гармоническом приближении имеет вид

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{ls\alpha} (p_{ls}^\alpha)^2 / 2m_s + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ls\alpha \\ l's'\beta}} \Phi_{lsl's'}^{\alpha\beta} u_{ls}^\alpha u_{l's'}^\beta. \quad (5.2.4)$$

Используя гамильтониан (5.2.4), запишем уравнения движения решетки

$$\left(\dot{u}_{ls}^\alpha = \partial H / \partial P_{ls}^\alpha = p_{ls}^\alpha / m_s, \quad \dot{p}_{ls}^\alpha = - \frac{\partial H}{\partial u_{ls}^\alpha} \right):$$

$$m_s \ddot{u}_{ls}^\alpha = - \frac{\partial U}{\partial u_{ls}^\alpha} = - \sum_{l's'\beta} \Phi_{lsl's'}^{\alpha\beta} u_{l's'}^\beta. \quad (5.2.5)$$

Коэффициенты $\Phi_{lsl's'}^{\alpha\beta}$ представляют собой силу, действующую в направлении оси α на атом, расположенный в точке R_{ls} в том случае, когда атом, находившийся в точке $R_{l's'}$ смещен вдоль оси β на отрезок единичной длины, они называются силовыми постоянными.

Периодичность решетки означает, что если ее как целое сместить на вектор решетки \vec{R}_l , то смещенная решетка совпадает с исходной. Отсюда следует, что

прибавление тройки целых чисел (l_1, l_2, l_3) к обоим индексам l, l' у коэффициента $\Phi_{ls'l's'}^{\alpha\alpha'}$ не меняет величины этих коэффициентов. Поэтому коэффициенты $\Phi_{ls'l's'}^{\alpha\alpha'}$

зависят только от разности $l - l'$:

$$\Phi_{ls'l's'}^{\alpha\beta} = \Phi_{ss'}^{\alpha\beta}(l - l'). \quad (5.2.6)$$

Уравнения движения (5.2.5) представляют собой систему $3N_s$ линейных дифференциальных уравнений. Решение этой системы упрощается, если учесть периодичность решетки в виде соотношения (5.2.6). Именно, трансляционная инвариантность и позволяет решить поставленную задачу. Будем искать решение системы (5.2.5) в виде:

$$u_{ls}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{m_s}} u_s^\alpha \exp[-i\omega t + 2\pi i \vec{q} \vec{l}]. \quad (5.2.7)$$

Подставляя (5.2.7) в (5.2.5), получаем

$$\omega^2 u_s^\alpha = \sum_{s'\beta} D_{ss'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) u_{s'}^\beta, \quad (5.2.8)$$

где введена динамическая матрица:

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_s m_{s'}}} \sum_l \Phi_{ss'}^{\alpha\beta}(l) \exp[-2\pi i \vec{q} \vec{l}]. \quad (5.2.9)$$

Таким образом, мы свели задачу к задаче решения 3α линейных однородных уравнений относительно 3α переменных u_s^α . Возможность такого упрощения является следствием условия (5.2.6). Тождественность структуры всех элементарных ячеек приводит к тому, что для описания движения всего кристалла достаточно иметь информацию только об одной из элементарных ячеек.

Вектор \vec{q} в (5.2.7) называется волновым вектором. Величина его обратно пропорциональна длине волны, распространяющейся в кристалле, а направление совпадает с направлением распространения волны.

Условием существования ненулевого решения системы уравнений (5.2.8) является равенство нулю определителя, составленного из его коэффициентов:

$$\left| D_{ss'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'} \right| = 0. \quad (5.2.10)$$

Уравнение (5.2.10) для каждого значения вектора \vec{q} имеет $3s$ решений, которые мы будем обозначать через $\omega_j^2(\vec{q})$, где $j = 1, 2, \dots, 3\alpha$.

Из определения динамической матрицы (5.2.9) очевидна инвариантность относительно комплексного сопряжения:

$$D_{ss'}^{*\alpha\beta}(\vec{q}) = D_{ss'}^{\beta\alpha}(\vec{q}),$$

т.е. матрица $3\alpha \times 3\alpha$, которую можно построить из коэффициентов $D_{ss'}^{\alpha\beta}(\vec{q})$, если рассматривать в качестве значков (α, s) и (β, s') , является эрмитовой. Отсюда следует, что величины $\{\omega_j^2(\vec{q})\}$ вещественны и, следовательно, величины

$\omega_j(\vec{q})$ либо вещественны, либо чисто мнимы. Чисто мнимая величина $\omega_j(\vec{q})$ соответствует разрушению решетки в прошлом или будущем. Поэтому микроскопическим условием стабильности решетки является положительность всех $\omega_j^2(\vec{q})$. Для этого необходимо, чтобы главный минор матрицы $D_{\alpha s s'}^{\alpha \beta}(\vec{q})$ был положителен. Это требование накладывает дополнительные условия на силовые постоянные $\Phi_{s l' s'}^{\alpha \beta}$.

3 ε функции $\omega_j^2(\vec{q})$ аргумента q можно рассматривать как различные ветви многозначной функции $\omega^2(\vec{q})$. Соотношение

$$\omega = \omega_j(\vec{q}), \quad j = 1, 2, \dots, 3\varepsilon$$

называется законом дисперсии.

Для каждого из 3 ε значений функции $\omega_j^2(\vec{q})$ соответствующих некоторому фиксированному значению вектора \vec{q} , существует вектор $\vec{e}_{\vec{q}j}(s)$ – вектор поляризации, компоненты которого удовлетворяют системе уравнений (5.2.8), причем эту систему уравнений мы теперь можем записать в виде

$$\omega_{\vec{q}j}^2 e_{\vec{q}j}^{\alpha}(s) = \sum_{s'\beta} D_{ss'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) e_{\vec{q}j}^{\beta}(s'). \quad (5.2.11)$$

Система (5.2.11) определяет вектор $\vec{e}_{\vec{q}j}(s)$ с точностью до постоянного множителя, а его можно выбрать так, чтобы векторы $\vec{e}_{\vec{q}j}(s)$ удовлетворяли условиям ортонормированности, которые запишем в виде

$$\sum_{s\alpha} e_{\vec{q}j}^{*\alpha}(s) e_{\vec{q}j'}^{\alpha}(s') = \delta_{jj'} \quad , \quad (5.2.12a)$$

$$\sum_j e_{\vec{q}j}^{*\beta}(s') e_{\vec{q}j}^{\alpha}(s) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'}. \quad (5.2.12б)$$

Собственные числа $\{\omega_{\vec{q}j}^2\}$ этой динамической матрицы можно отождествить с квадратами частот нормальных колебаний кристалла, которые мы рассмотрим дальше. Для каждого значения вектора \vec{q} уравнение (5.2.11) имеет 3s решений, три из которых стремятся к нулю при $\vec{q} \rightarrow 0$. Такие колебания называют акустическими, т.к. при таких колебаниях все s частиц в каждой элементарной ячейке движутся в фазе и с одинаковой амплитудой, а это характерно для смещений упругой среды при распространении в ней звука.

Остальные (3 ε – 3) колебания, частоты которых не обращаются в ноль при $\vec{q} = 0$, называются оптическими. Такое название связано с тем, что при этих колебаниях атомы различных подрешеток колеблются друг относительно друга как единое целое, в результате, например, в ионных кристаллах типа NaCl ($\varepsilon = 2$) возникают макроскопические флуктуации дипольного момента, посредством которого кристалл может взаимодействовать с электронным излучением.

Мы еще не сформулировали полностью задачу на собственные значения, соответствующую уравнению (5.2.11), т.к. еще ничего не сказали о возможных значениях волнового вектора \vec{q} . Эти значения определяются граничными условиями, накладываемыми на компоненты векторов смещений \vec{u}_{ls} : в конечном кристалле атомы, расположенные в соответствующих точках противоположных граней кристалла, движутся одинаково. Эти условия Борна-Кармана (или циклические граничные условия) формулируются в виде

$$\vec{u}_{s+l} = \vec{u}_{sl} . \quad (5.2.13)$$

Это означает, согласно определению $u_{ls}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{m_s}} u_s^\alpha \exp[-i\omega t + 2\pi \vec{q} \vec{l}]$, что

$$e^{2\pi i \vec{q} L \vec{a}_1} = e^{2\pi i \vec{q} L \vec{a}_2} = e^{2\pi i \vec{q} L \vec{a}_3} = 1 .$$

Определяемые этими условиями возможные значения волнового вектора \vec{q} удобно записать, используя понятие обратной решетки

$$\vec{q} = \frac{1}{L} \vec{g} , \quad (5.2.14)$$

где \vec{g} – вектор обратной решетки

$$\vec{g} = 2\pi(n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3),$$

$n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots, L$. Существует $L^3 = N$ возможных величин вектора \vec{q} . Элементарная ячейка в обратном пространстве, содержащая все допустимые значения \vec{q} и отражающая симметрию обратного пространства, называется первой зоной Бриллюэна.

Выражение для частот (5.2.11) можно получить с помощью метода двухвременных функций Грина. Решение для функции Грина может быть записано в виде (упражнение к §5.2):

$$\begin{aligned} G_{l's',s}^{\alpha\beta}(\omega) &= \frac{1}{Nm} \sum_{qj} e_{qj}^\alpha(s) e_{qj}^\beta(s') e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{l}')} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{qj}^2} = \\ &= \frac{1}{Nm} \sum_{qj} e_{qj}^\alpha(s) e_{qj}^\beta(s') e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{l}')} \frac{1}{2\omega_{qj}} \left[\frac{1}{\omega - \omega_{qj}} - \frac{1}{\omega + \omega_{qj}} \right]. \end{aligned} \quad (5.2.15)$$

То есть в гармоническом приближении функция Грина имеет простые полюсы $\omega = \omega_{qj}$ и $\omega = -\omega_{qj}$, и описывает распространение незатухающих колебаний решетки в виде плоских волн с частотами ω_{qj} :

$$G_{l's',s}^{\alpha\beta}(t) = -i\theta(t) \frac{1}{Nm} \sum_{qj} \frac{e_{qj}^\alpha(s) \cdot e_{qj}^\beta(s')}{2\omega_{qj}} e^{i\vec{q}(\vec{l}-\vec{l}')} \left[e^{-i\omega_{qj}t} - e^{i\omega_{qj}t} \right] \quad (5.2.16)$$

Колебания решетки – есть коллективное возбуждение, распространяющееся в виде слабо взаимодействующих волн с волновыми векторами \vec{q} и частотами $\omega_j(\vec{q})$. Таким образом, нам как будто пришлось отказаться от аналогии твердого тела с системой маятников на каждом узле, на ее

место пришла система маятников (осцилляторов), в которой в качестве отдельного маятника служит волна с частотой $\omega_j(q)$.

Упражнение к § 5.2

5.2.1. Получить выражение (5.2.15) для функции Грина смещений атомов кристаллической решетки в гармоническом приближении.

§ 5.3. Фононы

Рассмотрим каноническое преобразование импульсов p_l^α и координат u_l^α , с помощью которого квадратичную форму по этим переменным – гамильтониан в гармоническом приближении (5.2.4):

$$H_0 = \sum_l \frac{p_l^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{lm} \Phi_{lm}^{\alpha\beta} u_l^\alpha u_m^\beta \quad (5.3.1)$$

можно привести к диагональному виду и тем самым записать в виде гамильтониана невзаимодействующих осцилляторов. Для упрощения записи будем рассматривать простую решетку Браве с одним атомом в элементарной ячейке.

Введем разложение по плоским волнам и векторам поляризации в виде

$$u_l^\alpha = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{qj} e_{qj}^\alpha e^{i\vec{q}\vec{l}} Q_{qj}, \quad p_l^\alpha = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_{qj} e_{qj}^\alpha e^{i\vec{q}\vec{l}} P_{qj}, \quad (5.3.2)$$

$$\sum_\alpha e_{qj}^\alpha e_{qj'}^\alpha = \delta_{jj'} l, \quad \sum_j e_{qj}^\alpha e_{qj}^\beta = \delta_{\alpha\beta}, \quad (5.3.3)$$

где нормальные координаты Q_{qj} и импульсы P_{qj} подчиняются правилам коммутации (упражнение 5.3.1).

$$[iP_{qj}, Q_{qj'}] = \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \delta_{jj'}; \quad [P_{qj}, P_{qj'}] = [Q_{qj}, Q_{qj'}] = 0, \quad (5.3.4)$$

которые непосредственно следуют из правил коммутации для операторов смещений и импульсов

$$[ip_l^\alpha, u_l^\beta] = \delta_{ll'} \delta_{\alpha\beta} \quad (\hbar = 1), \quad (5.3.5)$$

а также свойств векторов поляризации (5.3.3) и плоских волн. Они образуют ортогональный и полный набор функций:

$$\frac{1}{N} \sum_l e^{i(\vec{k}-\vec{q})\vec{l}} = \Delta(\vec{k}-\vec{q}) = \begin{cases} 1, & \vec{k} = \vec{q} + \vec{g} \\ 0, & k \neq q + g \end{cases}, \quad \frac{1}{N} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{l}')} = \delta_{ll'}. \quad (5.3.6)$$

Из условий вещественности \vec{u}_l и \vec{p}_l получаем:

$$Q_{qj}^+ = Q_{-qj}, \quad P_{qj}^+ = P_{-qj}, \quad e_{qj}^\alpha = e_{-qj}^{*\alpha}.$$

Подставляя разложение (5.3.3) в гамильтониан (5.3.1) и вводя частоты нормальных колебаний согласно уравнению (5.2.11), получаем гамильтониан в виде (упражнение 5.3.2)

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{qj} (P_{qj}^+ P_{qj} + \omega_{qj}^2 Q_{qj}^+ Q_{qj}). \quad (5.3.7)$$

Гамильтониан (5.3.7) описывает систему $3N$ невзаимодействующих осцилляторов, т.к. $j = 1, 2, 3$ и вектор \vec{q} имеет N независимых значений в зоне Бриллюэна.

Осциллятор с частотой ω_{qj} – элементарная форма движения атомов в кристалле, структурная единица колебательного движения. И хотя движение каждого осциллятора элементарно, т.е. неразложимо, в нем принимают участие все атомы твердого тела. Каждый осциллятор движется независимо от остальных. Поэтому энергия колебательного движения атомов есть сумма энергий отдельных осцилляторов.

Это важнейший результат. Энергия взаимодействующих (сильно) друг с другом атомов оказалась равной сумме энергий не взаимодействующих друг с другом осцилляторов. С энергетической точки зрения осциллятор играет роль структурной единицы движения в кристалле.

В классической механике энергия осциллятора может быть любой: чем больше амплитуда колебаний, тем больше энергия:

$$E = m\omega^2 u^2 / 2.$$

Согласно квантовой механике, энергия осциллятора может принимать только дискретные значения

$$E = E_n = \hbar\omega(n + 1/2).$$

Всегда ли нужно учитывать квантовые свойства осциллятора? Это зависит от рассматриваемой температуры. Для твердых тел характеристической температурой является температура Дебая $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$. При $k_B T \gg \hbar\omega_D$ справедлива классическая механика. В случае же $T \ll \Theta_D$ необходимо применять квантовую механику.

Теперь мы переходим к одному из ключевых представлений квантовой физики твердого тела – понятию квазичастиц. Согласно предыдущему рассмотрению, мы получили следующую схему. Кристалл есть совокупность правильно расположенных, взаимодействующих друг с другом атомов. Колебания атомов распространяются по кристаллу в виде слабо взаимодействующих волн с волновыми векторами \vec{q} и частотами $\omega_j(\vec{q})$. Каждой волне ставится в соответствие осциллятор с частотой $\omega_j(\vec{q})$.

Однако согласно представлениям Луи де Бройля каждой волне можно сопоставить частицу с энергией ε , равной $\hbar\omega_j(\vec{q})$ и импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{q}$. В данном случае эта частица носит название фонона (это название было введено Е.И. Таммом). Фонон – элементарная порция звуковой энергии с частотой ω ,

подобно тому, как фотон – элементарная порция световой (электромагнитной) энергии.

Перейдем к представлению вторичного квантования в гамильтониане (5.3.7), вводя операторы рождения и уничтожения квантов колебаний решетки фононов:

$$Q_{\vec{q}j} = \frac{\sqrt{\hbar}}{\sqrt{2\omega_{\vec{q}j}}} (b_{\vec{q}j}^+ + b_{-\vec{q}j}), \quad P_{\vec{q}j} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{q}j}}{2\hbar}} i(b_{\vec{q}j}^+ - b_{-\vec{q}j}). \quad (5.3.8)$$

Операторы $b_{\vec{q}j}^+$ и $b_{\vec{q}j}$ удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[b_{\vec{q}j}^+, b_{\vec{q}'j'}^+] = b_{\vec{q}j}^+ b_{\vec{q}'j'}^+ - b_{\vec{q}'j'}^+ b_{\vec{q}j}^+ = \delta_{\vec{q}j} - \delta_{\vec{q}'j'}, \quad [b_{\vec{q}j}, b_{\vec{q}'j'}] = [b_{\vec{q}j}^+, b_{\vec{q}'j'}^+] = 0, \quad (5.3.9)$$

которые непосредственно следуют из (5.3.4). Операторы $b_{\vec{q}j}^+$ и $b_{\vec{q}j}$ действуют в пространстве чисел заполнения $|\dots n_{\vec{q}j} \dots\rangle$ следующим образом:

$$\begin{aligned} b_{\vec{q}j}^+ |\dots n_{\vec{q}j} \dots\rangle &= \sqrt{1+n_{\vec{q}j}} |\dots n_{\vec{q}j} + 1 \dots\rangle \\ b_{\vec{q}j} |\dots n_{\vec{q}j} \dots\rangle &= \sqrt{n_{\vec{q}j}} |\dots n_{\vec{q}j} - 1 \dots\rangle \end{aligned} \quad (5.3.10)$$

Гамильтониан (5.3.7) в представлении вторичного квантования принимает вид (упражнение 5.3.3)

$$H_0 = \sum_{\vec{q}j} \hbar \omega_{\vec{q}j} \left(b_{\vec{q}j}^+ b_{\vec{q}j} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.3.11)$$

Гамильтониан (5.3.1) описывает идеальный квантовый газ фононов.

Введение фононов позволяет во многих случаях рассматривать любое твердое тело как ящик с заключенным в нем газом фононов. Газ фононов – основной тепловой резервуар твердого тела. Однако не совсем обычный газ: число фононов в твердом теле зависит от температуры ($\sim T$ при высоких и $\sim T^3$ при низких). Как и волны, фононы бывают акустические и оптические.

По своим свойствам фононный газ принадлежит к квантовым Бозе-системам. Однако надо понимать, что фононы не являются реальными частицами, что видно из приведенной таблицы сравнения определений энергетических параметров:

энергия	$p^2/2m$	$\varepsilon_j(\vec{q}) = \hbar \omega_{\vec{q}j}$ $\vec{v}_j = \partial \varepsilon_j(\vec{q}) / \partial \vec{p}$ $\vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{p}'_3 + 2\pi \hbar g_n$
скорость	$\vec{v} = \vec{p}/m$	
импульс	$\vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2$	

В таблице левый столбец соответствует реальной частице, правый – квазичастице.

Фононы позволяют наглядно интерпретировать физические свойства твердых тел и жидкостей, изучая которые можно говорить, что мы изучаем свойства фононов. Так, поскольку фононы определяют большинство тепловых свойств конденсированной среды, то изучая их, мы изучаем свойства фононов. Возможно и прямое изучение фононов с помощью экспериментов по рассеянию света и нейтронов. При резонансном поглощении света кристаллом фотон

«рождает» оптический фонон. Особенно важную информацию дает рассеяние нейтронов низких энергий, которые попадая в кристалл «раскачивают» его (не разрушая кристалл) и тем самым рождают как оптические, так и акустические фононы. Достоинство нейтронов, по сравнению с фотонами, состоит в том, что они позволяют измерять законы дисперсии во всей зоне Бриллюэна.

Упражнения к § 5.3

5.3.1. Вывести коммутационные соотношения для нормальных координат и импульсов, (5.3.4).

5.3.2. Получить гамильтониан гармонической решетки в представлении нормальных координат, (5.3.7).

5.3.3. Получить гамильтониан кристаллической решетки в представлении вторичного квантования, (5.3.11).

5.3.4. Пользуясь методом двухвременных функций Грина, определить частоту колебаний монокристаллической линейной цепочки с взаимодействием ближайших

соседей: $U = \frac{\alpha}{2} \sum_{l=1}^N (u_l - u_{l+a})^2$, где a – период цепочки, α – упругая постоянная.

§ 5.4. Термодинамика фононов

Поскольку число атомов в кристалле очень велико и собственные частоты плотно заполняют некоторый ограниченный интервал, часто бывает удобнее рассматривать не отдельные частоты, а функцию распределения частот, или спектр частот.

Определим величину $G(\omega^2)d\omega^2$ как предел относительного числа квадратов частот, лежащих в интервале $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$ при $d\omega^2 \rightarrow 0$.

Аналогично определим $g(\omega)d\omega$ как относительное число собственных частот в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$. Эти две функции связаны между собой соотношением

$$g(\omega) = 2\omega G(\omega^2). \quad (5.4.1)$$

Для нормировки спектра собственных частот потребуем

$$\int_0^{\omega_L} g(\omega)d\omega = 1, \quad (5.4.2)$$

где ω_L – максимальная частота колебаний в кристалле.

Спектр колебаний частот обычно используется для определения термодинамических свойств кристаллов. В гармоническом приближении для полной энергии кристалла, характеризуемого набором квантовых чисел $n_{qj} = \langle b_{qj}^+ b_{qj} \rangle$, согласно (5.3.11) получаем

$$E = \langle H_0 \rangle = \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \left(n_{qj} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.4.3)$$

$$n_{qj} = \left[e^{\beta \hbar \omega_{qj}} - 1 \right]^{-1},$$

где $\beta = 1/k_B T$, k_B – постоянная Больмана, T – температура. Из (5.4.3) следуют выражения для статистической суммы

$$Z = \sum_{\{n_{qj}\}} \exp(-\beta E(n_{qj})) = \prod_{qj} \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega_{qj}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{qj}}} \quad (5.4.4)$$

и свободной энергии

$$F = k_B T \ln Z = k_B T \sum_{qj} \ln \left[2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_{qj}) \right]. \quad (5.4.5)$$

Для теплоемкости получаем

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{qj} \frac{\hbar \omega_{qj}^2}{2kT} \operatorname{sh}^{-2}(\beta \hbar \omega_{qj}). \quad (5.4.6)$$

Таким образом, в гармоническом приближении термодинамические функции являются аддитивными функциями частот нормальных колебаний. Вследствие этого все они могут быть выражены как средние по спектру частот с помощью соотношения

$$\frac{1}{3N} \sum_{qj} f(\omega_{qj}) = \int_0^{\omega_L} g(\omega) f(\omega) d\omega. \quad (5.4.7)$$

Получаем

$$E = \frac{3N}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \operatorname{cth} \frac{\omega}{2k_B T} g(\omega) d\omega, \quad (5.4.8)$$

$$F = 3Nk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left[2 \operatorname{sh} \frac{\omega}{2k_B T} \right] g(\omega) d\omega, \quad (5.4.9)$$

$$c_V = 3Nk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\omega}{2k_B T} \right) \operatorname{sh}^{-2} \frac{\omega}{2k_B T} g(\omega) d\omega. \quad (5.4.10)$$

Поскольку знание спектра частот колебаний существенно для определения термодинамических функций кристалла, было затрачено много усилий на определение аналитического вида функций $g(\omega)$ для различных моделей. Двухвременные функции Грина позволяют сделать это весьма эффективным способом, поскольку спектральная плотность частот колебаний решетки $g(\omega)$ определяется мнимой частью функций Грина

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{1}{3N} \sum_{qj} \delta(\omega - \omega_{qj}) = \frac{2\omega}{3N} \sum_{qj} \delta(\omega^2 - \omega_{qj}^2) \Big|_{\omega>0} = \\ &= \frac{2\omega}{3N} \sum_{qj} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{qj}(\omega + i\varepsilon) \right]_{\omega>0} = \frac{2m\omega}{3N} \sum_{l\alpha} \left[-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ll}^{\alpha\alpha}(\omega + i\varepsilon) \right]_{\omega>0}. \end{aligned} \quad (5.4.11)$$

Таким образом, зная функции Грина, можно вычислить все термодинамические величины.

Для численных оценок часто используют распределение Дебая для спектра частот упругого твердого тела:

$$g(\omega) = \begin{cases} C\omega^2 & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 1 \quad (5.4.12)$$

Следует подчеркнуть, что ω_D является искусственным пределом частоты, который приводит к правильной нормировке $g(\omega)$, но не имеет простой связи с истинной максимальной частотой колебаний кристалла.

Вычислим теплоемкость. Подставляя (5.4.12) в (5.4.10), получаем формулу Дебая

$$c_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\omega}{k_B T}, \quad (5.4.13)$$

$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ – температура Дебая

Упражнения к § 5.4.

5.4.1. Вычислить нормировочный множитель в распределении Дебая для спектра частот.

5.4.2. Вычислить теплоемкость в модели Дебая и получить пределы $T \rightarrow 0$ (закон Дебая $c_V \sim T^3$) и $T \rightarrow \infty$ (закон Дюлонга-Пти, $c_V = 3Nk_B$).

5.4.3. Вычислить корреляционные функции $\langle u_i^\alpha u_m^\beta \rangle$, $\langle u_i^2 \rangle$ и $\langle \dot{u}_i^2 \rangle$ для кристаллической решетки в гармоническом приближении.

§ 5.5. Разупорядоченные кристаллы

Все реальные вещества содержат различного рода дефекты и примеси. В результате нарушения трансляционной инвариантности динамическая задача для таких систем существенно усложняется, т.к. нормальные колебания решетки не могут быть представлены в виде невзаимодействующих плоских волн.

Простейший разупорядоченный кристалл – это кристалл с малой концентрацией дефектов, невзаимодействующих друг с другом. В этом случае динамическую задачу можно свести к задаче об одном изолированном дефекте, которая может быть решена точно. Дефекты изменяют как собственные частоты, так и собственные векторы нормальных колебаний. В результате могут появиться особенности в спектре: локальные колебания с частотой, лежащей выше непрерывного спектра кристалла для достаточно легких и сильно связанных примесей, и резонансные колебания с частотой, лежащей в начале спектра для достаточно тяжелых и слабо связанных примесей.

При возрастании концентрации дефектов их уже нельзя считать независимыми и кристалл становится разупорядоченным веществом. Помимо явлений, аналогичных наблюдаемым в системах с изолированными дефектами, в системах с большой концентрацией примесей возникают новые явления, такие, как локализованные состояния, связанные с кластерами дефектов, или, в более общем виде, локализованные состояния, связанные с отсутствием дальнего порядка (локализация Андерсона).

Особенно важное значение имеют дефекты в области фазовых переходов. Это связано с тем, что при фазовом переходе структура становится «мягкой» и область, возмущенная дефектом, неограниченно возрастает. При этом могут существенно измениться свойства вещества.

Разупорядоченные системы можно условно разделить на два класса: системы с дефектами замещения (беспорядком состава), к которым относятся кристаллы с примесями замещения, а также сплавы с неупорядоченным составом и смешанные кристаллы. Второй класс – системы с беспорядком расположения, топологическим или структурным беспорядком, к которым относятся стекла и аморфные сплавы.

Для исследования колебательных свойств разупорядоченных твердых тел используются как численные, так и аналитические методы. Обычно полагают, что системы являются 1) самоусредняемыми и 2) эргодическими. Самоусредняемость означает, что свойства системы N частиц присущи и всему ансамблю систем, которые она представляет. Под эргодичностью понимают такое свойство разупорядоченных систем, что распределение случайных величин в конкретной системе такое же, как по ансамблю систем с той же самой статистической структурой.

Сущность применения аналитических методов состоит в том, что физические свойства системы описываются с помощью средних по ансамблю соответствующих величин систем с хорошо определенной конфигурацией. Наиболее эффективным является метод функций Грина, т.к. он лучше всего соответствует концепции усреднения по ансамблю: необходимо вычислить усредненные по ансамблю функции Грина, через которые выражается большинство интересующих нас экспериментальных величин.

5.5.1. Уравнение Дайсона для решетки с примесями замещения

Рассмотрим модель кристаллической решетки с изотопическими примесями типа замещения с гамильтонианом

$$H = \sum_l \frac{P_l^2}{2m_l} + \frac{1}{2} \sum_{lm} \Phi_{lm}^{\alpha\beta} u_l^\alpha u_m^\beta. \quad (5.5.1)$$

В системах с беспорядком замещения массы зависят от l , а силовые постоянные не являются трансляционно инвариантными.

Для исследования колебательного спектра решетки с примесями введем функцию Грина

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') = \langle\langle u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t') \rangle\rangle,$$

построенную на основе гамильтониана (5.5.1). Учитывая уравнения движения для операторов смещений, получаем следующее уравнение для фурье-компонент функции Грина (упр. 5.5.1):

$$m_l \omega^2 G_{ll'}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} + \sum_m \Phi_{lm}^{\alpha\gamma} G_{ml'}^{\gamma\beta}(\omega). \quad (5.5.2)$$

Перепишем это уравнение в матричном виде:

$$[\hat{m}\omega^2 - \hat{\Phi}] \hat{G}(\omega) = 1 \quad (5.5.3a)$$

или

$$\hat{G}^{-1}(\omega) = \hat{m}\omega^2 - \hat{\Phi}. \quad (5.5.3)$$

Можно получить формальное решение этого уравнения. Перепишем (5.5.3a) в виде

$$[\hat{1}\omega^2 - \hat{D}] \hat{m}^{1/2} \hat{G} m^{1/2} = \hat{1}, \quad (5.5.4)$$

где \hat{D} – динамическая матрица

$$\hat{D} = \hat{m}^{-1/2} \hat{\Phi} \hat{m}^{1/2}, \quad (5.5.5)$$

которую можно диагонализировать с помощью унитарной матрицы, s -я строка которой дается величиной $B_l^\alpha(s)$, являющейся собственным вектором матрицы \hat{D} (аналогично векторам поляризации для идеальной решетки). Используя эту унитарную матрицу, получаем

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{m_l m_{l'}}} \sum_s \frac{B_l^\alpha(s) B_{l'}^\beta(s)}{\omega^2 - \omega_s^2}, \quad (5.5.6)$$

где ω_s^2 означает s -е собственное значение \hat{D} . Однако это формальное решение практически использовать трудно.

Для решения задачи о влиянии примесей на фононный спектр воспользуемся уравнением Дайсона. Введем функцию Грина идеальной решетки в гармоническом приближении

$$\hat{G}^{0-1}(\omega) = \hat{m}_0 \omega^2 - \hat{\Phi}^0. \quad (5.5.7)$$

Вводя матрицу возмущения

$$\hat{V}(\omega) = (\hat{m}_0 - \hat{m}) \omega^2 + \hat{\Phi} - \hat{\Phi}^0 \quad (5.5.8)$$

$$V_{lm}^{\alpha\beta}(\omega) = m_0 \omega^2 \varepsilon_l \delta_{lm} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \Phi_{lm}^{\alpha\beta},$$

где

$$\varepsilon_l = \frac{m_0 - m_l}{m_0}, \quad \Delta \Phi_{lm}^{\alpha\beta} = \Phi_{lm}^{\alpha\beta} - \Phi_{lm}^{0\alpha\beta},$$

получаем из уравнений (5.5.3), (5.5.7) уравнение Дайсона

$$\hat{G}(\omega) = \hat{G}^0(\omega) + \hat{G}^0(\omega) \hat{V}(\omega) \hat{G}(\omega) \quad (5.5.9)$$

или

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = G_{ll'}^{0\alpha\beta}(\omega) + \sum_{mm'} G_{lm}^{0\alpha\gamma}(\omega) V_{mm'}^{\gamma\gamma'}(\omega) G_{m'l'}^{\gamma'\beta}(\omega).$$

Рассмотрим далее колебания примесного атома с массой m_1 , предполагая, что силовые постоянные одинаковы, $\Delta\hat{\Phi} = 0$. Помещая примесь в начало координат: $l = l' = 0$, из уравнения (5.5.9) $\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \hat{V} \hat{G}$ получаем:

$$\sum_{\gamma} [\delta_{\alpha\gamma} - m\omega^2 \varepsilon G_{00}^{0\alpha\gamma}(\omega)] G_{00}^{\gamma\beta} = G_{00}^{0\alpha\beta}(\omega), \quad (5.5.10)$$

где $\varepsilon = (m - m_1)/m$. Функция Грина в гармоническом приближении нам известна

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{mN} \sum_{\bar{q}\bar{j}} e_{\bar{q}\bar{j}}^{\alpha} e_{\bar{q}\bar{j}}^{\beta} e^{i\bar{q}(\bar{l}-\bar{l}')} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\bar{q}\bar{j}}^2}. \quad (5.5.11)$$

Рассмотрим решетку с кубической симметрией, тогда (5.5.11) принимает вид

$$G_{00}^{0\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m} G(\omega^2), \quad (5.5.12)$$

где введена функция

$$G(\omega^2) = \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}\bar{j}} \frac{e_{\bar{q}\bar{j}}^{\alpha} e_{\bar{q}\bar{j}}^{\alpha}}{\omega^2 - \omega_{\bar{q}\bar{j}}^2} = \frac{1}{3N} \sum_{\bar{q}\bar{j}} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\bar{q}\bar{j}}^2} = \int_0^{\omega_L} \frac{g^0(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (5.5.13)$$

которая определяется по спектральной плотности частот колебаний идеальной решетки $g^0(\omega') = \frac{1}{3N} \sum_{\bar{q}\bar{j}} \delta(\omega' - \omega_{\bar{q}\bar{j}})$.

Подставляя (5.5.13) в (5.5.10) в принятых предположениях для функции Грина примесного атома, получаем

$$G_{00}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m} \frac{G(\omega^2)}{1 - \varepsilon\omega^2 G(\omega^2)} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{m\varepsilon\omega^2} \left[\frac{1}{1 - \varepsilon\omega^2 G(\omega^2)} - 1 \right]. \quad (5.5.14)$$

Распределение частот колебаний примесного атома может быть описано мнимой частью функции Грина (5.5.14)

$$\begin{aligned} g(\omega) &= 2\omega \left[-\frac{m_1}{\pi} \text{Im} G_{ll}^{\alpha\alpha}(\omega + i\delta) \right]_{\omega>0} = \\ &= \frac{2\omega(1-\varepsilon)}{\varepsilon\omega^2} \left[-\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{1 - \varepsilon\omega^2 G(\omega^2 + 2i\delta\omega)} \right]_{\omega>0, \delta=0^+}. \end{aligned} \quad (5.5.15)$$

Вводя действительную и мнимую части функции (5.5.13):

$$G(\omega^2 + 2i\delta\omega) = P \int_0^{\omega_L} \frac{g^0(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2} - i\pi \frac{g^0(\omega)}{2\omega^2} \omega \equiv R(\omega^2) - i\Gamma(\omega), \quad (5.5.16)$$

получим для (5.5.15) выражение

$$g(\omega) = \frac{2\omega(1-\varepsilon)}{\varepsilon\omega^2} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon\omega^2 \Gamma(\omega)}{[1 - \varepsilon\omega^2 R(\omega^2)]^2 + [\varepsilon\omega^2 \Gamma(\omega)]^2}. \quad (5.5.17)$$

Это выражение при $\varepsilon \rightarrow 0$ ($m_1 \rightarrow m$) переходит в спектральную плотность частот колебаний идеальной решетки:

$$g(\omega)|_{\varepsilon \rightarrow 0} = \frac{2\omega}{\pi} \Gamma(\omega) = g^0(\omega) .$$

Если же масса примесного атома m_1 сильно отличается от массы атомов основной решетки m , то спектральная плотность (5.5.17) имеет особенности. Рассмотрим два предельных случая.

5.5.2. Локальные колебания

Рассмотрим легкую примесь: $1 - \varepsilon = m_1/m \ll 1$ ($\varepsilon \approx 1$).

В этом случае спектральная плотность (5.5.17) имеет δ -образную особенность при частоте локальных колебаний ω_0 , которая определяется из условия:

$$1 = \varepsilon \omega_0^2 R(\omega_0^2), \quad 1 = \varepsilon \int \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} g^0(\omega) d\omega + \varepsilon \int \frac{\omega^2 g^0(\omega) d\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (5.5.18)$$

Это уравнение удобно переписать в виде

$$1 - \varepsilon = \varepsilon \int_0^{\omega_0} \frac{\omega'^2 g^0(\omega') d\omega'}{\omega_0^2 - \omega'^2} \approx \varepsilon \int_0^{\omega_0} \frac{\omega^2 g^0(\omega) d\omega}{\omega_0^2} \approx \frac{\varepsilon}{\omega_0^2} \overline{\omega^2},$$

так как

$$\varepsilon \approx 1 \rightarrow \frac{m_1}{m} \ll 1 \rightarrow \omega_0^2 \gg \omega_L^2.$$

Таким образом, в случае достаточно легкой примеси возникают локальные колебания с частотой

$$\omega_0 \approx \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \overline{\omega^2} \right)^{1/2} > \omega_L, \quad 1 - \varepsilon \ll 1, \quad (5.5.19)$$

лежащей выше границы непрерывного спектра колебаний идеальной решетки ω_L . Затухание локальных колебаний в принятом приближении равно нулю $\Gamma(\omega_0) \sim g^0(\omega_0 > \omega_L) = 0$ и спектральная плотность может быть аппроксимирована δ -функцией:

$$\begin{aligned} g(\omega \sim \omega_0) &= \frac{2\omega(1 - \varepsilon)}{\varepsilon\omega^2} \delta[1 - \varepsilon\omega^2 R(\omega^2)] = \\ &= \frac{2\omega_0(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2\omega_0^2} \left| \frac{d}{d\omega} \omega^2 R(\omega^2) \right|_{\omega=\omega_0}^{-1} \delta(\omega - \omega_0). \end{aligned} \quad (5.5.20)$$

Здесь мы воспользовались свойством δ -функции:

$$\delta(f(x)) = \sum_k \frac{\delta(x - x_k)}{|f'(x_k)|},$$

где x_k – нули функции $f(x)$.

В области частот непрерывного спектра $\omega < \omega_L$ спектральная плотность (5.5.17) имеет вид плавного распределения, близкого к $g^0(\omega)$.

5.5.3. Резонансные колебания

Рассмотрим тяжелую примесь: $1 - \varepsilon = m_1/m \gg 1$, $-\varepsilon \gg 1$.

В этом случае спектральная плотность $g(\omega)$ (5.5.17) имеет резонансное поведение при частоте ω_r , определяемой из условия:

$$1 = \varepsilon \omega_r^2 R(\omega_r^2) = -\varepsilon \omega_r^2 P \int_0^{\omega_L} \frac{g^0(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega_r^2}. \quad (5.5.21)$$

Поскольку $-\varepsilon \gg 1$, то $\omega_r^2 \ll \overline{\omega^2} \sim \omega_L^2$ и, следовательно, для оценки резонансной частоты получаем уравнение

$$\omega_r^2 = \frac{1}{|\varepsilon|} \left[P \int_0^{\omega_L} \frac{g^0(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega_r^2} \right]^{-1} \approx \frac{1}{|\varepsilon|} \left[\overline{\omega^{-2}} \right]^{-1}. \quad (5.5.22)$$

При этом затухание резонансных колебаний может быть мало и спектральную плотность (5.5.17) вблизи резонансной частоты можно представить в виде:

$$g(\omega \sim \omega_r) \approx \frac{2\omega_r(1-\varepsilon)}{\varepsilon \omega_r^2} \frac{\varepsilon \omega_r^2 \Gamma(\omega_r^2)}{[\varepsilon(\omega - \omega_r)B(\omega_r)]^2 + [\varepsilon \omega_r^2 \Gamma(\omega_r^2)]^2} = \\ = \frac{2\omega_r(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2 \omega_r^2 |B(\omega_r)|} \frac{\gamma_r}{(\omega - \omega_r)^2 + \gamma_r^2}, \quad (5.5.23)$$

где функция $B(\omega_r)$ имеет вид

$$B(\omega_r) = \left[-\frac{d}{d\omega} \omega^2 R(\omega^2) \right]_{\omega=\omega_r} = \left[2\omega \int_0^{\omega_L} P \frac{\omega'^2 g^0(\omega') d\omega'}{(\omega^2 - \omega'^2)^2} \right]_{\omega=\omega_r} \approx 2\omega_r \overline{\omega^{-2}}. \quad (5.5.24)$$

Ширина распределения (5.5.23)

$$\gamma_r = \omega_r^2 \Gamma(\omega_r^2) |B(\omega_r)|^{-1} = \frac{\pi}{2} \omega_r g^0(\omega_r) |B(\omega_r)|^{-1}. \quad (5.5.25)$$

Следовательно, затухание резонансных колебаний будет мало, если $\gamma_r \ll \omega_r$ или

$$g^0(\omega_r) \ll |B(\omega_r)| \sim \omega_r \overline{\omega^{-2}} \approx 1/|\varepsilon| \omega_r. \quad (5.5.26)$$

При этом величина плотности колебаний при резонансной частоте может быть весьма велика

$$g(\omega = \omega_r) \approx \frac{2\omega_r}{\varepsilon^2 \omega_r^2 |B(\omega_r)|} \frac{1}{\gamma_r} \approx \frac{1}{\varepsilon^2 \omega_r^2 g^0(\omega_r)} \gg g^0(\omega_r). \quad (5.5.27)$$

Возникновение резонансных колебаний тяжелых примесных атомов приводит к ряду особенностей в поведении физических величин: теплоемкости, тепло- и электросопротивления. Локальные и резонансные колебания могут непосредственно наблюдаться по рассеянию нейтронов.

5.5.4. Локализованные колебательные состояния

Как мы видели, при сильном изменении массы или силовой постоянной в случае изолированной примеси могут возникать локализованные колебательные состояния. Существуют ли такие состояния при конечной концентрации примесей? Возникновение локализации при нарушении дальнего порядка – одна из наиболее важных и нерешенных проблем физики неупорядоченных систем.

В настоящее время проблема локализации понята гораздо лучше для электронов, чем для фононов. Это объясняется, с одной стороны, бóльшим интересом к электронной задаче из-за сильного влияния локализации на электрические свойства неупорядоченных систем. С другой стороны, при исследовании локализации решеточных колебаний возникают специфические вычислительные трудности из-за матричного вида силовых постоянных, которые связывают диагональные и недиагональные силовые постоянные.

Большинство исследований по проблеме локализации электронов основывается на модели Андерсона. Это одноэлектронная модель неупорядоченности в приближении сильной связи. Локализация в модели Андерсона определяется следующим образом. Пусть в момент $t = 0$ электрон находится на узле $n = 0$. Тогда, если узел $n = 0$ принадлежит какому-нибудь локализованному состоянию, электрон имеет конечную вероятность находиться вначале в этом состоянии, следовательно, имеется конечная вероятность p_{00} найти электрон в том же самом узле при $t \rightarrow \infty$. В противном случае, если узел 0 не входит ни в какое локализованное состояние, электрон продиффундирует в другое место и вероятность $p_{00} = 0$. Установлено, что при пространственной размерности $d \leq 2$ все одноэлектронные состояния локализованы при сколь угодно слабом (диагональном) беспорядке. При $d = 3$ полная локализация возможна лишь при вполне конечном беспорядке.

Для колебательных состояний определим локализацию следующим образом. Предположим, что при $t = 0$ все атомы находятся в покое, а в момент $t = 0$ на некоторый атом в узле $n = 0$ подействовала мгновенная внешняя сила. В результате атом начал колебаться. Если он продолжает колебаться (с конечной амплитудой) при $t \rightarrow \infty$, это означает, что локализованное колебательное состояние включает в себя узел $n = 0$. В противном случае такого состояния нет.

Уравнение движения в этом случае имеет вид

$$m_i \ddot{u}_i^\alpha(t) = - \sum_{l'} \Phi_{ll'}^{\alpha\alpha'} u_{l'}^{\alpha'}(t) + f_\alpha \delta_{l_0} \delta(t), \quad (5.5.28)$$

где второй член описывает воздействие внешней силы на систему. С помощью этого уравнения, используя фурье-представление

$$u_i^\alpha(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} u_i^\alpha(\omega),$$

получаем

$$u_i^\alpha(\omega) = - \sum_{\alpha'} G_{l_0}^{\alpha\alpha'}(\omega) f_{\alpha'}, \quad (5.5.29)$$

где G – функция Грина (5.5.6).

Полагая для простоты $f_\alpha = \delta_{\alpha\alpha'} f$, получаем

$$|u_0(t)|^2 = \sum_{\alpha} [G_{00}^{\alpha\alpha'}(t)]^2 f^2. \quad (5.5.30)$$

Используем представление для функции Грина $G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\omega)$ (5.5.6)

$$\begin{aligned} G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{m_l m_{l'}}} \sum_s \frac{B_l^\alpha(s) B_{l'}^{\alpha'}(s)}{\omega^2 - \omega_s^2} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_l m_{l'}}} \sum_s \frac{B_l^\alpha(s) B_{l'}^{\alpha'}(s)}{2\omega_s} \left[\frac{1}{\omega - \omega_s} - \frac{1}{\omega + \omega_s} \right]. \end{aligned}$$

Вспомяная представление для δ -функций $\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \left[\frac{1}{x - i\varepsilon} - \frac{1}{x + i\varepsilon} \right]$, получаем

для функции Грина $G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\omega)$

$$G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(t) = -i\theta(t) \sum_s \frac{B_l^\alpha(s) B_{l'}^{\alpha'}(s)}{2\omega_s \sqrt{m_l m_{l'}}} (e^{-i\omega_s t} - e^{i\omega_s t}). \quad (5.5.31)$$

Проводя усреднение по времени получаем для константы локализации

$$L = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' |u_0(t')|^2 \frac{1}{f^2} = \frac{1}{m_0^2} \sum_{\alpha s s'} \frac{B_0^\alpha(s) B_0^{\alpha'}(s) B_0^\alpha(s') B_0^\alpha(s')}{2\omega_s^2}. \quad (5.5.32)$$

Из-за матричной формы силовых постоянных локализацию колебательных состояний исследовать сложнее, чем электронную локализацию. По этой причине общий подход к проблеме локализации колебательных состояний в 2d и 3d-системах до сих пор не разработан. В то же время имеющиеся результаты для модельных систем и взаимодействий показывают наличие локализации в фононных системах.

Упражнения к § 5.5.

5.5.1. Получить уравнение (5.3.2) для фурье-компонент функции Грина гармонической решетки с примесями замещения.

5.5.2. Вычислить частоту локальных колебаний ω_0 в приближении Дебая (функция распределения частот $g(\omega) = c\omega^2 \theta(\omega_D - \omega)$).

5.5.3. Вычислить частоту резонансных колебаний в приближении Дебая.

5.5.4. Вычислить затухание резонансных колебаний в приближении Дебая.

§ 5.6. Фонон-фононное взаимодействие

5.6.1. Эффекты ангармонизмов

Перепишем разложение в ряд Тейлора потенциальной энергии кристалла (5.2.2) в более общем виде

$$U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = U_0(\vec{l}_1, \dots, \vec{l}_N) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1 \dots n} \Phi_{1 \dots n} u_1 \dots u_n, \quad (5.6.1)$$

где для сокращения записи введены обозначения $u_i = u_i^{\alpha_i}$ и т.д.

$$\Phi_{1 \dots n} = \Phi_{l_1 \dots l_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \nabla_{l_1}^{\alpha_1} \dots \nabla_{l_n}^{\alpha_n} U_0(\vec{l}_1, \dots, \vec{l}_N). \quad (5.6.2)$$

Для простоты мы будем рассматривать решетку Бравэ. Матрицы силовых постоянных n -го порядка $\Phi_{1 \dots n}$ симметричны по индексам $1, \dots, n$ и удовлетворяют дополнительным условиям, которые следуют из инвариантности потенциальной энергии кристалла и ее производных при преобразованиях симметрии.

С учетом (5.6.1) и (5.6.2) гамильтониан кристаллической решетки принимает вид

$$H = \sum_l \frac{\vec{P}_l^2}{2M_l} + U_0(\vec{l}_1, \dots, \vec{l}_N) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1 \dots n} \Phi_{1 \dots n} u_1 \dots u_n. \quad (5.6.3)$$

Первые два члена разложения потенциальной энергии соответствуют гармоническому приближению. Остальные члены разложения называют ангармонизмами (ангармоническими членами в разложении потенциальной энергии).

Ангармоническое взаимодействие приводит к взаимодействию фононов с фононами и к таким важным эффектам, как тепловое расширение, теплопроводность, отклонение от закона Дюлонга и Пти в поведении теплоемкости при высоких температурах. Учет всех членов ряда очень сложная задача, да и не всегда это требуется. Поскольку величина атомных смещений зависит от температуры, то соответственно от температуры зависит вклад ангармонизмов в физические величины. Опыт показывает, что ангармонические вклады можно учитывать по теории возмущений вплоть до температур $T \approx 0.5T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавления). Это ограничение согласуется с эмпирическим критерием плавления Линдемана, согласно которому плавление идеальных кристаллов наступает, когда средняя величина атомных смещений \bar{u} становится равной $0.1d$, где d – межатомное расстояние.

На языке частиц ангармонические эффекты – это их взаимодействие, или неупругое рассеяние, в результате которого происходит передача энергии от одной частицы к другой. При этом сохраняются энергия и импульс. В случае фононов (квазичастиц) это не так. При столкновении двух фононов с энергией $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2$ и импульсами $\hbar k_1, \hbar k_2$ рождается один фонон с энергией $\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$. При этом импульс в общем случае не сохраняется: $\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3 + \hbar\vec{g}_n 2\pi$, где \vec{g}_n – вектор обратной решетки. Это происходит потому, что решетка берет на себя часть импульса. В этом случае говорят, что происходит процесс переброса (umklap), т.е. импульс фонона «возвращается» в зону первую Бриллюэна. Причина такого процесса – трансляционная симметрия. Для того, чтобы произошел процесс переброса, нужно, чтобы хотя бы один фонон

имел большой импульс близким к $\pi\hbar/a$. При высоких температурах таких фононов много и столкновений будет много, что приводит к сокращению времени жизни фононов и соответственно к сокращению длины распространения в кристалле. Поэтому при увеличении температуры теплопроводность кристалла (пропорциональная длине свободного пробега фононов) будет уменьшаться.

При увеличении температуры число фононов с большим импульсом становится все меньше: При $T \ll T_{пл.}$ почти все фононы находятся вблизи центра зоны Бриллюэна. При этом преобладают будут нормальные процессы рассеяния без переброса и длина свободного пробега (теплопроводность) будет увеличиваться. Однако это не означает, что теплопроводность будет увеличиваться бесконечно, т.к. предел длины свободного пробега фононов определяется границами образца, на которых будет происходить рассеяние фононов при очень низких температурах. В результате температурная зависимость теплопроводности имеет максимум при некоторой температуре, относительно которого теплопроводность стремится к нулю при повышении температуры за счет процессов переброса и при понижении температуры за счет рассеяния на границах.

Ангармоническое взаимодействие приводит к изменению фононного спектра, которое качественно можно понять из общего вида одночастичной функции Грина (§ 2.5). В функции рассеяния будет наблюдаться сдвиг по частоте (переданной энергии), что соответствует изменению энергии фонона при заданном импульсе. У пика рассеяния появится ширина, что соответствует затуханию (конечному времени жизни, или конечному свободному пробегу) фононов.

Преыдушее обсуждение касалось случая слабого ангармонизма, когда в качестве нулевого приближения можно использовать гармоническое приближение, а ангармонизмы можно рассматривать как малое возмущение. С использованием метода функций Грина в рамках теории возмущений относительно просто можно рассмотреть влияние третьего и четвертого членов в разложении (5.6.1) на равновесные характеристики кристаллов, такие как изменение энергии и затухание фононов, поправки к теплоемкости, коэффициент линейного расширения, коэффициент теплопроводности, а также некоторые неравновесные процессы (уравнения гидродинамики). Однако существует сильно гармонические кристаллы, когда гармоническое приближение уже не может быть использовано. К ним относятся прежде всего все кристаллы при $T > 0.5T_{пл.}$, а также кристаллы, в которых происходят структурные фазовые переходы. Особое значение имеет изучение динамической устойчивости кристаллической решетки в связи с нерешенной до сих пор проблемой описания процесса плавления. Весьма интересным примером сильно ангармонического кристалла являются квантовые кристаллы твердого гелия, в которых амплитуда нулевых колебаний приводит к неустойчивости кристалла даже при нулевой температуре.

Один из вариантов теории сильно ангармонических кристаллов был создан Н.М. Плакидой и его учениками с использованием двухвременных функций Грина, что позволило самосогласованным образом дать описание отмеченных выше явлений. Далее будут изложены некоторые аспекты этой теории¹.

5.6.2. Самосогласованная теория ангармонических кристаллов

В простейшем варианте теории ангармонических кристаллов ангармонизмы учитывают феноменологическим образом через температурную зависимость постоянной решетки, которую вычисляют из уравнения состояния в гармоническом приближении. Это приближение называют квазигармоническим. В самосогласованной теории ангармонических кристаллов учитывается полный ряд разложения потенциальной энергии (5.6.1) уже при построении нулевого приближения, которое получило название ренормированного гармонического или псевдогармонического приближения.

Рассмотрим двухвременную функцию Грина (ФГ) (см. гл.2):

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') = \langle\langle u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t') \rangle\rangle = -i\theta(t-t') \langle [u_l^\alpha(t); u_{l'}^\beta(t')] \rangle, \quad (5.6.4)$$

где $u_l^\alpha(t) = \exp(iHt)u_l^\alpha \exp(-iHt)$ – представление Гейзенберга оператора смещения с полным гамильтонианом системы, угловые скобки обозначают статистическое усреднение (см. § 1.1). ФГ (5.6.4) описывает линейную по смещениям атомов реакцию решетки на действие внешнего возмущения, в том числе малые колебания плотности кристалла. Для бесконечно малого возмущения средние смещения атомов также малы при всех частотах, за исключением резонансных, которые определяются полюсами образа Фурье ФГ (5.6.4) $G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)$:

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (5.6.5)$$

Следовательно, задача об определении колебательного спектра кристалла – фононных дисперсионных кривых – сводится к задаче о полюсах ФГ (5.6.4). Поскольку неупругое одноквантовое сечение рассеяния нейтронов низких энергий через функцию рассеяния (§ 1.2) и временную корреляционную функцию прямо связано с мнимой частью ФГ $\text{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\varepsilon)$, то модельные расчеты можно непосредственно сопоставить с экспериментом.

Получим уравнение движения для операторов $u_l^\alpha(t)$ и $P_l^\alpha(t)$ в гейзенберговском представлении с гамильтонианом (5.6.3)

¹ Н.М.Плакида. Метод двухвременных функций Грина в теории ангармонической кристаллов. – В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля. Ред. Н.Н.Боголюбов. – М.: Наука, 1973, с. 205 – 240.

$$i \frac{\partial}{\partial t} u_l^\alpha(t) = \frac{i}{M_l} P_l^\alpha(t), \quad (5.6.6)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} i P_l^\alpha(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\dots n} \Phi_{1\dots n}^\alpha u_1 \dots u_n - F_l^\alpha.$$

Дважды дифференцируя функцию Грина (5.6.4) по времени t и учитывая (5.6.6), получаем

$$M_l i^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} G_{ll'}^{\alpha\beta}(t-t') = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} \delta(t-t') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\dots n} \Phi_{1\dots n}^\alpha \langle \langle u_1(t) \dots u_n(t); u_{l'}^\beta(t') \rangle \rangle. \quad (5.6.7)$$

Многофононную функцию Грина в правой части (5.6.7), где n сколь угодно велико, приближенно представим в виде разложения по функциям Грина более низкого порядка. В простейшем ренормированном гармоническом приближении (РПГ) в разложении оставляются лишь однофононные функции Грина:

$$\langle \langle u_1 \dots u_n; u_{l'}^\beta(t') \rangle \rangle \approx \sum_{i=1}^n \langle \langle u_i; u_{l'}^\beta(t') \rangle \rangle \left\langle \prod_{j \neq i}^n u_j \right\rangle. \quad (5.6.8)$$

В этом случае уравнение (5.6.7) оказывается замкнутым, и, переходя к фурье-разложению функции Грина согласно (5.6.5), получаем

$$M_l \omega^2 G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ll'} + \sum_{m\gamma} \tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\gamma} G_{ml'}^{\gamma\beta}(\omega). \quad (5.6.9)$$

Это уравнение имеет такой же вид, как и в гармоническом приближении, но матрица силовых постоянных оказывается перенормированной (ср. с 5.2.3)

$$\tilde{\Phi}_{lm}^{\alpha\gamma} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\dots n} \Phi_{lm1\dots n}^{\alpha\gamma} \langle u_1 \dots u_n \rangle = \nabla_l^\alpha \nabla_m^\gamma \langle U(R_i) \rangle. \quad (5.6.10)$$

Можно сказать, что псевдогармоническая матрица силовых постоянных учитывает вклад от ангармонических членов в среднем – мгновенные значения второй производной от потенциальной энергии усредняются по равновесному состоянию кристалла. Эта процедура подобна линеаризации уравнений движения в нелинейной механике Боголюбова-Митропольского.

Переходя к фурье-разложению функции Грина по координатам (5.3.2):

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{MN} \sum_{kjj'} e_{kj}^\alpha e_{kj'}^\beta e^{ik(\bar{l}-\bar{l}')} \left\langle \langle \mathcal{Q}_{kj} | \mathcal{Q}_{kj'}^+ \rangle \right\rangle_\omega, \quad (5.6.11)$$

Находим решение уравнения (5.6.9) в виде

$$G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{MN} \sum_{kj} \frac{e_{kj}^\alpha e_{kj}^\beta}{\omega^2 - \omega_{kj}^2} e^{ik(t-t')}, \quad (5.6.12)$$

где частоты ω_{kj} и векторы поляризации e_{kj} определяются из уравнения

$$M e_{kj}^\alpha \omega_{kj}^2 = \sum_{l\beta} e_{kj}^\beta \tilde{\Phi}_{10}^{\alpha\beta} e^{-ikl}. \quad (5.6.13)$$

Таким образом, псевдогармонические частоты ω_{kj} оказываются зависящими от температуры через корреляционные функции в (5.6.10).

Для определения n -частичных корреляционных функций в (5.6.10) в псевдогармоническом приближении воспользуемся приближением для функций Грина (5.6.8). Учитывая флуктуационно-диссипационную теорему (2.3.7)-(2.3.8), которую перепишем в наших обозначениях для спектральной плотности $J_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega)$ корреляционной функции смещений:

$$\langle u_l^\alpha(t) u_{l'}^\beta(t') \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t')} J_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) e^{\omega/\theta} \quad (5.6.14)$$

в виде:

$$\begin{aligned} J_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega) &= (e^{\omega/\theta} - 1)^{-1} i [G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\varepsilon) - G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega - i\varepsilon)] = \\ &= (e^{\omega/\theta} - 1)^{-1} [-2 \operatorname{Im} G_{ll'}^{\alpha\beta}(\omega + i\varepsilon)] = e^{\omega/\theta} J_{ll'}^{\alpha\beta}(-\omega) \end{aligned} \quad (5.6.15)$$

получаем уравнение

$$\langle u_1 \cdot u_1 \dots u_n \rangle \approx n \langle u_1 \cdot u_1 \rangle \langle u_2 \dots u_n \rangle,$$

решая которое с помощью итераций, находим выражение для n -частичной корреляционной функции в виде произведения парных функций:

$$\langle u_1 \dots u_n \rangle \approx (n-1)(n-3) \dots 1 \langle u_1 u_2 \rangle \dots \langle u_{n-1} u_n \rangle, \quad (5.6.16)$$

где мы учли симметрию корреляционной функции по индексам $1 \dots n$. Следовательно, матрица силовых постоянных (5.6.10) в псевдогармоническом приближении (которое мы отметим индексом 1) может быть записана в виде

$$\tilde{\Phi}_{ll'}^{(1)} = \nabla_l \nabla_{l'} \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{12} \langle u_1 u_2 \rangle \nabla_1 \nabla_2 \right\} U_0(l_i). \quad (5.6.17)$$

Таким образом, поскольку парные функции в (5.6.17), согласно (5.6.14), определяются функцией Грина (5.6.12), система уравнений становится замкнутой и самосогласованной.

Сделаем еще несколько замечаний по поводу псевдогармонического приближения. Разложение (5.6.8) не учитывает возможных процессов распада элементарных возбуждений, которые описываются функциями Грина двухчастичными и более высокого порядка, и является приближением самосогласованного поля для элементарных возбуждений, подобно хорошо известному приближению случайных фаз в квантовой теории магнетизма или теории электронного газа.

Легко получить графическую интерпретацию расщепления (5.6.8). Для этого введем «нулевую» функцию Грина $G_{1l'}^0(\omega)$ в гармоническом приближении с матрицей Φ_{12}^0 , с помощью которой запишем уравнение в виде уравнения Дайсона

$$G_{1l'}^0(\omega) = G_{1l'}^0(\omega) + \sum_{23} G_{12}^0(\tilde{\Phi}_{23} - \Phi_{23}^0) G_{3l'}^0(\omega). \quad (5.6.18)$$

Учитывая явный вид матрицы (5.6.17) в псевдогармоническом приближении, уравнение (5.6.18) можно записать в графическом виде:

$$(5.6.19)$$

Таким образом, расцепление (5.6.8) эквивалентно суммированию всех диаграмм для массового оператора функции Грина, содержащих одну вершину с произвольным числом фононных линий, которые в силу условий самосогласования определяются полной (псевдогармонической) функцией Грина, как это показано во второй строке (5.6.19). В дальнейшем псевдогармоническое приближение можно использовать как приближение нулевого порядка для рассмотрения взаимодействия элементарных возбуждений – «самосогласованных фононов».

При изучении процессов рассеяния фононов используется техника неприводимых функций Грина. В графическом виде результирующее уравнение Дайсона для ФГ (5.6.7) имеет вид

Оператор собственной энергии (массовый оператор) может быть представлен в виде

где вершина обозначена как

и введена n, n' - фононная неприводимая ФГ

Во втором порядке самосогласованной теории массовый оператор вычисляется в низшем приближении, в котором «одетые» (перенормированные) фононы с $n \geq 2$ в промежуточном состоянии распространяются некоррелировано. Разработаны различные схемы приближенных расчетов для последовательного учета флуктуационных эффектов и процессов взаимодействия ренормированных гармонических фононов. В последующем, чтобы не усложнять изложения, мы ограничимся ренормированным гармоническим приближением.

Теория самосогласованных фононов послужила основой для ряда работ по исследованию свойств сильно ангармонических кристаллов. Преимущественно в этих работах рассматривались кристаллы инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe, для которых были исследованы с помощью численных расчетов как термодинамические свойства, так и фононные дисперсионные кривые. Сравнение проведенных численных расчетов с экспериментальными результатами показывает, что теория самосогласованных фононов с учетом низших (кубических) членов второго порядка дает удовлетворительное описание свойств кристаллов инертных газов во всей области температур. В целом хорошее согласие теории и расчета в широком интервале температур подтверждает теорию самосогласованных фононов и показывает, что она адекватно отражает свойства сильно ангармонических кристаллов в противоположность обычной теории возмущений.

Теория самосогласованных фононов, помимо описания фононного спектра и термодинамических характеристик кристаллов, позволяет также исследовать один из наиболее интересных вопросов теории кристаллической решетки – вопрос о динамической устойчивости решетки и фазовых переходах. Исследование этого вопроса было начато еще М. Борном в 1939 г., который вычислил предельную температуру устойчивости решетки в квазигармоническом приближении и предложил считать ее температурой плавления кристалла. Хотя полученные им температуры действительно оказались близкими к температурам плавления рассмотренных кристаллов, эти расчеты требуют уточнения, так как в квазигармоническом приближении принимается во внимание лишь зависимость свободной энергии от параметров решетки, которые меняются при тепловом расширении, но совершенно игнорируются ангармонические поправки к свободной энергии, весьма существенные вблизи температуры плавления. Очевидно также, что поскольку плавление является фазовым переходом первого рода, температура неустойчивости является лишь верхней границей для температуры плавления. В теории самосогласованных фононов, учитывающей ангармоническое взаимодействие всех порядков, температура динамической неустойчивости кристалла определяется как температура, при которой самосогласованная система уравнений приводит к комплексным решениям для частот колебаний решетки.

5.6.3. Перенормировка потенциала взаимодействия

Рассмотрим более подробно случай парных сил:

$$U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \varphi(\vec{R}_l - \vec{R}_m), \quad (5.6.20)$$

когда система уравнений имеет особенно простой вид. Уравнение для частот (5.6.13) принимает вид

$$M\bar{e}_{\bar{k}j}^{\alpha}\omega_{\bar{k}j}^2 = \sum_{l\beta} \left(1 - e^{-i\bar{k}l}\right) \bar{e}_{\bar{k}j}^{\beta} \frac{\partial^2}{\partial l_{\alpha} \partial l_{\beta}} \tilde{\varphi}(\bar{l}). \quad (5.6.21)$$

Самосогласованный потенциал парных сил в псевдогармоническом приближении, согласно (5.6.17), имеет вид

$$\tilde{\varphi}(\bar{l} - \bar{m}) = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} D_{lm}^{\alpha\beta} \nabla_l^{\alpha} \nabla_l^{\beta} \right\} \varphi(\bar{l} - \bar{m}), \quad (5.6.22)$$

где корреляционная функция смещений

$$D_{lm}^{\alpha\beta} = \left\langle (u_l^{\alpha} - u_m^{\alpha})(u_l^{\beta} - u_m^{\beta}) \right\rangle = \frac{1}{MN} \sum_{kj} \frac{\bar{e}_{\bar{k}j}^{\alpha} \bar{e}_{\bar{k}j}^{\beta}}{\omega_{\bar{k}j}} \left(1 - e^{-i\bar{k}(\bar{l} - \bar{m})}\right) \operatorname{cth} \frac{\omega_{\bar{k}j}}{2\theta}. \quad (5.6.23)$$

Как видно, это уравнение является условием самосогласованности системы уравнений благодаря тому, что корреляционные функции в нем вычисляются по полной функции Грина (5.6.12), в свою очередь зависящей через (5.6.21) и (5.6.22) от функции $D_{lm}^{\alpha\beta}$. В обычной теории возмущений условия самосогласования не возникают, так как соответствующие средние типа (5.6.23) вычисляются в гармоническом приближении. Выражению (5.6.22) можно придать более простой физический смысл, если воспользоваться преобразованием Фурье для парного потенциала

$$\begin{aligned} \varphi(\bar{R}_l - \bar{R}_m) &= \sum_q \varphi(\bar{q}) e^{i\bar{q} \cdot (\bar{R}_l - \bar{R}_m)}, \\ \varphi(\bar{q}) &= \frac{1}{V} \int d^3 R \varphi(\bar{R}) e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}}. \end{aligned} \quad (5.6.24)$$

Подставляя (5.6.24) в (5.6.22) и выполняя интегрирование по \mathbf{q} , получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}(\bar{l} - \bar{m}) &= \sum_q \varphi(\bar{q}) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle (\bar{q} \cdot (\bar{u}_l - \bar{u}_m))^2 \rangle \right\} e^{i\bar{q} \cdot (\bar{l} - \bar{m})} = \\ &= \left\{ (2\pi)^3 \operatorname{Det} |D_{lm}^{\alpha\beta}| \right\}^{-1/2} \times \int d^3 R \varphi(\bar{l} - \bar{m} + \bar{R}) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \bar{R}_{\alpha} (D_{lm}^{\alpha\beta})^{-1} R_{\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (5.6.25)$$

Это выражение показывает, что псевдогармоническая перенормировка эквивалентна усреднению исходного потенциала с распределением Гаусса по области относительных смещений атомов, определяемой функцией $D_{lm}^{\alpha\beta}$ вблизи их действительных положений равновесия при данной температуре θ . В результате такого усреднения самосогласованный потенциал оказывается более гладкой функцией расстояния: глубина ямы уменьшается по сравнению с исходной, а точка минимума потенциала удаляется от начала координат. В случае достаточно высокой температуры или большой энергии нулевых колебаний, когда среднеквадратичные смещения $D_{lm}^{\alpha\beta}$ не малы, самосогласованный потенциал может существенно отличаться от исходного, и поэтому свойства сильно ангармонического кристалла заметно отклоняются от свойств кристалла в гармоническом приближении.

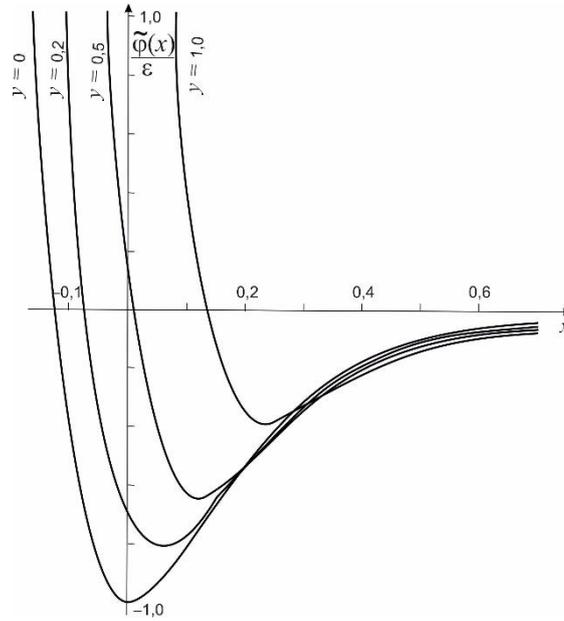


Рис. 5.6.1. Иллюстрация изменения парного потенциала взаимодействия атомов в линейной цепочке в зависимости от изменения величины средних квадратичных смещений атомов.

В качестве иллюстрации рассмотрим самосогласованный потенциал для одномерного случая для соседних атомов, когда

$$D_{lm}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \langle (u_l - u_{l+1})^2 \rangle \equiv \delta_{\alpha\beta} \overline{u^2(l)}.$$

Выберем в качестве исходного потенциал Морзе в виде

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[e^{-2ar_0(r/r_0-1)} - 2e^{-ar_0(r/r_0-1)} \right], \quad (5.6.26)$$

где ε – глубина потенциальной ямы при $r = r_0$.

Разлагая экспоненту в (5.6.22) в ряд и подставляя (5.6.26), получим

$$\tilde{\varphi}(x) = \varepsilon \left[e^{-2ar_0x} e^{2y} - 2e^{-ar_0x} e^{y^2} \right], \quad (5.6.27)$$

где $y = a^2 \overline{u^2(l)}$, $x = r/r_0 - 1$. На рис. 5.6.1 приведен вид потенциала $\tilde{\varphi}(x)/\varepsilon$ для различных значений y , где выбрано $ar_0 = 6$, когда потенциал Морзе в области $|r - r_0| \ll r_0$ мало отличается от потенциала Ленарда-Джонса. Обратим внимание здесь на тот факт, что самосогласованный потенциал (5.6.27) учитывает корреляцию смещений атомов, так как величина y определяется средним квадратом относительного смещения соседних атомов $\overline{u^2(l)} = \langle (u_l - u_{l+1})^2 \rangle$, а не просто среднеквадратичным смещением $\langle u_l^2 \rangle$.

ГЛАВА 6

КВАНТОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ**§ 6.1. Квантовые эффекты в кристаллах**

В основе общепринятой квантовой теории твердого тела лежит предположение о квазиклассической природе кристаллической решетки. Квантовые эффекты в динамике решетки проявляются при температурах ниже дебаевской Θ , что нашло яркое подтверждение, например, в вычислении теплоемкости (закон Дебая, см. §5.4). Квантовым «оформлением» теории динамики решетки являются фононы. В то же время смещения атомов рассматриваются относительно некоторых положений равновесия, задаваемых узлами решетки. То есть полагается, что атомы локализованы вблизи этих положений равновесия, что соответствует классическим представлениям, когда тождественные между собой частицы принадлежат к определенным узлам кристаллической решетки. Такая квазиклассическая картина кристалла является по этой причине приближенной, но она очень хорошо соответствует большинству экспериментальных данных. По крайней мере, ее точность превосходит возможности экспериментов.

Однако в квантовой механике тождественные частицы должны быть неразличимы. Поэтому согласно более общей квантовой картине в любом кристалле, в принципе, должны существовать квантовые процессы, восстанавливающие неразличимость тождественных частиц. Эти процессы должны приводить к делокализации частиц в кристалле путем перехода их на другие свободные места: узлы решетки (вакансии) или междоузлия. В результате колебания атомов в решетке должны накладываться на квантовое поступательное движение частиц по всему кристаллу. Такие процессы, называемые туннельными, определяются массой частиц и структурой кристалла. Например, металлы, полупроводники и диэлектрики различаются из-за разного поведения электронов как системы делокализованных в кристаллической решетке частиц. При этом, однако, атомы кристаллической решетки ведут себя вполне классически. Другой пример «частично квантовых» кристаллов – это твердые растворы водорода в решетках тяжелых металлов, таких как ниобий, цирконий, палладий.

Как уже было отмечено, вероятность туннельных процессов возрастает с уменьшением массы атомов – квантовые эффекты сильнее проявляются в случае более легких частиц. Более благоприятные условия для возникновения туннелирования появятся в случае уменьшения сил взаимодействия атомов в кристалле. Если силы, удерживающие атомы на узлах, ослабнут, то атому будет легче перейти на другую позицию. Поэтому можно ожидать, что в кристаллах из наиболее легких и слабо взаимодействующих между собой атомов будут проявляться квантовые эффекты туннелирования.

Рассмотрим вопрос о количественной характеристике области применимости обычной квазиклассической теории и о том, в каких случаях можно ожидать максимальных отклонений от этой теории. Для этого необходимо выяснить соотношение между двумя типами квантовых эффектов в кристаллах, из которых одни учитываются в квазиклассической теории, а другие обуславливают отклонения от этой теории, т.е. квантовую природу кристалла. Рассмотрим температурную зависимость среднеквадратичной амплитуды $\langle u^2 \rangle$ колебаний атома кристалла около положения равновесия. При температурах T , значительно превосходящих температуру Дебая Θ , имеет место классическая линейная зависимость $\langle u^2 \rangle \sim T$. Обычные квантовые эффекты, учитываемые в квазиклассической теории, приводят к тому, что при температурах $T \sim \Theta$ кривая $\langle u^2 \rangle \sim (T)$ выходит на плато, определяющее амплитуду нулевых колебаний атома. Ограничение применимости квазиклассической теории связано с возможностью делокализации атома путем его перехода в соседний узел кристаллической решетки или, другими словами, с вероятностью $w(a)$ обнаружить атом на расстоянии $u \sim a$ от положения равновесия. При низких температурах, когда основную роль играют нулевые колебания, вероятности $w(u)$ различных значений u определяются квадратом модуля волновой функции основного состояния осциллятора и подчиняются гауссову закону: $w(u) \sim \exp(-u^2/2\langle u_0^2 \rangle)$. Вероятность $w(a)$ квантового туннелирования атома в соседний узел решетки, следовательно, равна $w(a) \sim \exp(-1/\lambda_0)$, где $\lambda_0 \sim \Theta/V$, V – энергия взаимодействия соседних атомов. Условием применимости квазиклассической теории является малость $w(a)$, что имеет место при малых значениях безразмерного параметра λ_0 . Существенно, однако, что обычные квантовые эффекты в кристалле связаны с конечностью дебаевской температуры, которая пропорциональна λ_0 : $\Theta \sim \lambda_0 V$. Эти эффекты определяются, следовательно, тем же самым параметром λ_0 . Разница между обычной квантовой теорией кристаллов и теорией квантовых кристаллов заключается в том, что первая из них учитывает лишь те квантовые эффекты, которые пропорциональны некоторой степени параметра λ_0 , но пренебрегает экспоненциально малым эффектом делокализации частиц. Для большинства кристаллов параметр λ_0 весьма мал (он равен отношению дебаевской температуры к той температуре $T \sim V$, при которой наступила бы сильная ангармоничность колебаний кристалла) и точность квазиклассической теории высока. В квантовых кристаллах $\lambda_0 \sim 1$ и эффект делокализации частиц вполне заметен. Подчеркнем, что в квантовых кристаллах имеет место сильная ангармоничность даже нулевых колебаний.

Параметр λ_0 легко выразить через характеристики атомов кристалла. Учитывая, что $\Theta \sim \hbar\omega$, где $\omega \sim \sqrt{\varepsilon/m}$ – характерная частота колебаний атомов, m – их масса, $\varepsilon \sim V/a^2$ – жесткость «пружины», удерживающей атомы в положении равновесия, находим

$$\lambda_0 \approx \frac{\hbar\omega}{V} \approx \frac{\hbar}{a(mV)^{1/2}}. \quad (6.1.1)$$

Значение квантового параметра λ_0 максимально для кристаллов, состоящих из наиболее легких и слабо взаимодействующих атомов. Наибольшие значения λ_0 достигаются для He^3 ($\lambda_0 = 0,49$), для He^4 ($\lambda_0 = 0,43$), для водорода H_2 ($\lambda_0 = 0,28$) и для неона ($\lambda_0 = 0,07$). Во всех остальных чистых веществах параметр λ_0 ничтожно мал. Существуют еще важные случаи, когда эффект делокализации важен не для всех, а лишь для части составляющих кристалл частиц. Например, это относится к примесям водорода в решетках некоторых металлов (ниобий, цирконий). Из-за своей малой массы и сравнительно слабого взаимодействия с атомами матрицы атомы водорода могут делокализоваться в кристалле, в то время как сами атомы матрицы ведут себя вполне классическим образом.

Обратим внимание еще на следующее обстоятельство. Энергия взаимодействия V соседних атомов зависит от расстояния между ними a . При увеличении давления межатомное расстояние a убывает, а энергия взаимодействия V возрастает. При этом квантовый параметр λ_0 убывает или возрастает в зависимости от того, возрастает или убывает произведение Va^2 . Поскольку энергия взаимодействия нейтральных атомов изменяется при изменении расстояния значительно быстрее $1/a^2$, параметр λ_0 довольно быстро убывает с увеличением давления. Реальным примером квантового кристалла являются кристаллы изотопов гелия (^4He и ^3He). При низких температурах и обычном давлении изотопы гелия находятся в состоянии квантовой жидкости, в котором представление о квантовой неразличимости тождественных частиц играет определяющую роль. Длина волны де Бройля $\lambda_T = (\hbar^2/2\pi mk_B T)^{1/2}$ для ^4He превышает межатомное расстояние a . Так при $T = 4.2$ К, $\lambda_T \approx 5$ Å при $a = 3.35$ Å. Кристаллизация жидкого гелия происходит при сравнительно малом давлении и относительно небольшом изменении плотности.

§ 6.2. Твердый гелий

Природный гелий был переведен в твердое состояние впервые в 1926 г. в знаменитой лаборатории Камерлинга Онеса в Лейдене. Более редкий изотоп ^3He – в 1951 г. в Лос Аламосской национальной лаборатории. Изотоп ^4He переходит в твердое состояние в ОЦК или ГПУ решетки при $P \approx 25$ бар, в зависимости от

температуры. ${}^3\text{He}$ переходит при $P \approx 30$ бар в ОЦК фазу с молярным объемом $V = 24.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ и межатомным расстоянием $R \approx 3.75 \text{ \AA}$. При повышении температуры и давления, как видно из рис. 6.1, возможно появление других кристаллических фаз. Параметры, соответствующие этим изменениям в случае ${}^4\text{He}$ показаны в таблице 6.1.

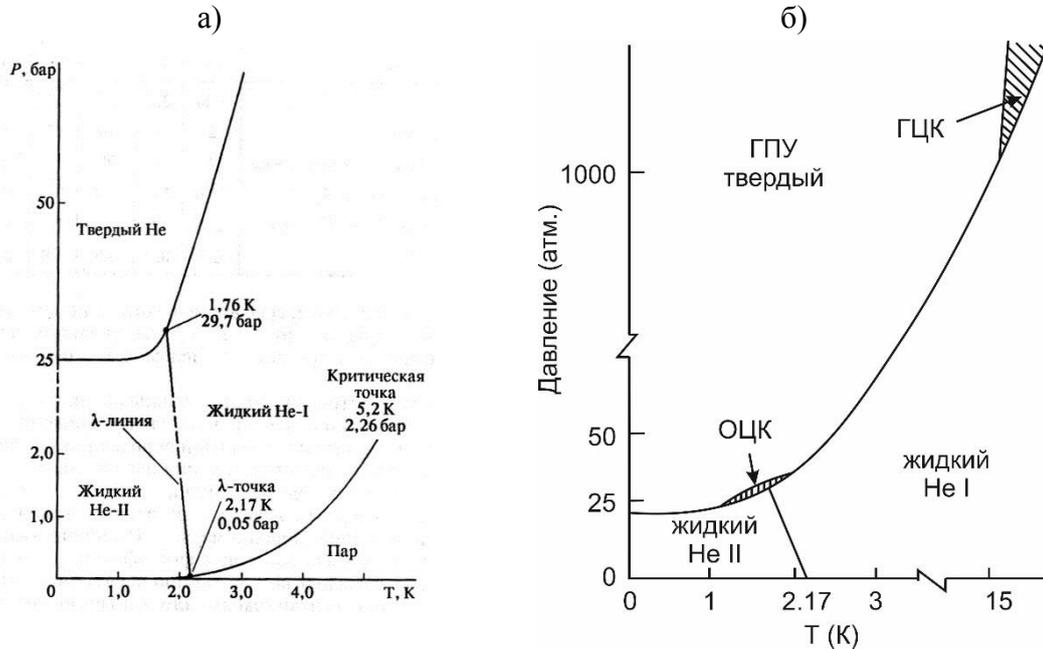


Рис. 6.1. Фазовая диаграмма гелия-4: (а) полная, (б) в конденсированном состоянии [Glyde, 1994].

Данные таблицы 6.1. показывают в поведении кристаллов ${}^4\text{He}$ ряд отклонений от классического. Температура Дебая определялась двумя независимыми способами: по теплоемкости и из фактора Дебая – Валлера. Поведение теплоемкости хорошо описывается в модели Дебая (5.4.13) и хорошо согласуется из измерений фактора Дебая – Валлера, в котором использовалось выражение для среднеквадратичного атомного смещения в модели Дебая. При $T = 0$ оно имеет вид

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{mk_B} \frac{1}{\Theta}, \quad (6.2.1)$$

где $\hbar^2/mk_B = 12.12 \text{ K\AA}^2$ для ${}^4\text{He}$.

Попытки вычислить Θ , исходя из гармонического поведения, дали значительно меньшие значения и нефизическое поведение (уменьшение до отрицательного значения при возрастании удельного объема). Кроме того, частоты колебаний оказываются отрицательными, что говорит о неустойчивости основного состояния в гармоническом приближении. На сильно ангармоническое поведение указывают и большие (сравнимые с Θ) значения энергии нулевых колебаний E_Z и среднеквадратичных смещений $\langle u^2 \rangle$ в сравнении с межатомным

расстоянием a . Интересно поведение параметра Линдемана – он резко уменьшается при уменьшении удельного объема и не остается постоянным вдоль кривой плавления как в классических кристаллах. Все эти данные показывают, что твердый ${}^4\text{He}$ имеет ярко выраженное квантовое и сильно ангармоническое поведение при низком давлении. При увеличении давления атомы ${}^4\text{He}$ все больше локализируются около узлов решетки.

V ($\text{см}^3\text{моль}^{-1}$)	Фаза	T (К)	Θ (К)	$E_z(\Theta)$ (К)	$\langle u^2 \rangle$ Å	R Å	γ
21.1	ОЦК/ГПУ	1 – 1.6	25	28	1.09	3.57	0.29
16.0	ГПУ	4.2	50	56	0.54	3.35	0.22
11.7	ГЦК	15.5	105	118	0.26	3.03	0.17
11.61	ГПУ	8.3	106	119	0.26	3.01	0.17
9.97	ГЦК	22 – 38					
9.41	ГПУ	10.0	145	163	0.19	2.81	0.16
9.03	ГЦК	22 – 38	154	173	0.176	2.77	0.15

Таблица 6.1. Объем (V), структура (Фаза) и температура (T) при которых были выполнены эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов. Для определения температуры Дебая Θ , энергии нулевых колебаний $E_z = (9/8)\Theta$, среднеквадратичных смещений $\langle u^2 \rangle$ и параметра Линдемана $\gamma = \langle u^2 \rangle^{1/2} / R$, R – межатомное расстояние [Glyde, 1994].

На рис. 6.2 показан потенциал парного взаимодействия $v(r)$ атомов He. Видно, что взаимодействие имеет ярко выраженный характер сильного отталкивания на коротких расстояниях («твердая сердцевина», hard core) и слабое притяжение на больших расстояниях, что приводит к негауссовскому распределению для атомов относительно узлов решетки.

Введем параметр σ – параметр твердой сердцевины, из условия $v(\sigma) = 0$ и параметр ϵ – глубину потенциала.

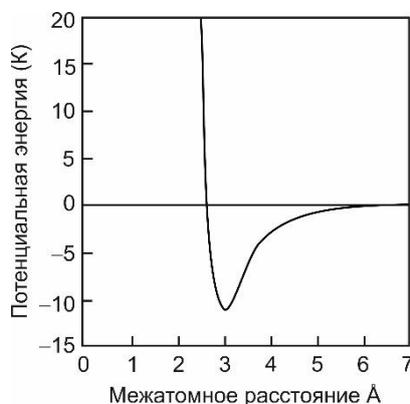


Рис. 6.2. Парный потенциал гелия.

В таблице 6.2 приведены параметры твердого ${}^4\text{He}$ и ${}^3\text{He}$ в сравнении с другими инертными газами [Glyde].

Кристалл	Θ (К)	T_M (К)	E_{ZD} (К)	γ	$\sigma \text{ \AA}$	ϵ (К)	Λ
${}^3\text{He}$ (ОЦК)	19	0.65	21	0.368	2.637	10.95	0.325
${}^4\text{He}$ (ОЦК)	25	1.6	28	0.292	2.637	10.95	0.282
Ne	66	24.6	74	0.091	2.758	42.25	0.061
Ar	84	83.8	95	0.048	3.357	143.22	0.019
Kr	64	161.4	72	0.036	3.579	199.9	0.011
Xe	55	202	62	0.028	3.892	282.35	0.0065

Таблица 6.2. Параметры θ_D , E_Z , γ при $T = 0$ для ОЦК решеток ${}^3\text{He}$ ($V = 24 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}$) и ${}^4\text{He}$ ($V = 21.1 \text{ см}^3\text{моль}^{-1}$) и других кристаллов благородных газов. Параметры потенциала: радиус твердой сердцевины σ ($\nu(\sigma) = 0$) и глубина потенциальной ямы ϵ [Glyde, 1994].

Квантовые свойства кристалла характеризуют параметром де Бура:

$$\Lambda = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda_0}{\sigma} = \frac{1}{2\pi} \frac{h}{\sigma(2m\epsilon)^{1/2}}, \quad (6.2.2)$$

который суть отношение длины волны де Бройля и параметра твердой сердцевины. Для классических кристаллов $\Lambda \rightarrow 0$. В обозначениях (6.2.2) параметр де Бура и параметр Линдемана по величине близки. Волна де Бройля в (6.2.2) определена как $\lambda_0 = h/p = h/(2m\epsilon)^{1/2}$. Из таблицы 6.2 видно, что твердые ${}^4\text{He}$ и ${}^3\text{He}$ сильно выделяются по квантовым свойствам.

Кристаллизация гелия при приложении давления обусловлена в большей степени твердой сердцевиной, чем притяжением. Численное моделирование показывает, что жидкость из твердых шаров (без потенциала притяжения) затвердевает под давлением. По существу, когда потенциал $\nu(r)$ имеет крутую отталкивающую часть, твердое тело имеет более упорядоченную структуру с меньшей энергией (и энтропией). В этом случае можно ожидать, что координату атома можно представить в виде

$$R \approx \sigma + \langle u^2 \rangle^{1/2}, \quad (6.2.3)$$

где u – малые смещения относительно расстояний между узлами решетки. Используя для σ значение $\sigma = 2.64$ из таблицы 6.2, можно видеть с использованием данных из таблицы 6.1, что это соотношение выглядит разумным, за исключением очень высоких давлений. В противоположность этому у тяжелых инертных газов, где ϵ больше, R определяется главным образом минимумом потенциала $\nu(r)$.

На рис. 6.3 показан потенциал для атома гелия, сформированный ближайшими соседями в линейной цепочке атомов.

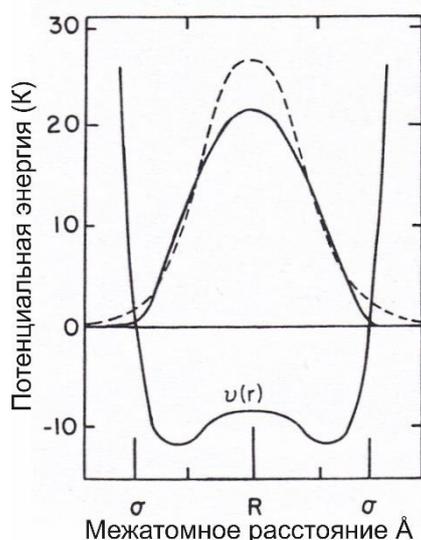


Рис. 6.3. Потенциальная яма атома, в линейной цепочке в приближении ближайших соседей. Пунктирная линия – гауссовское распределение амплитуд колебаний без учета твердой сердцевины, сплошная – с учетом твердой сердцевины.

Видно, что потенциальная яма довольно широкая. Форма потенциала определяется, в основном, твердой сердцевиной и он сильно ангармонический, так что вторая производная в положении равновесия, определяемом максимумом гауссовского приближения, отрицательна. Это объясняет, почему расчеты в гармоническом приближении дают отрицательное значение квадрата частот колебаний.

Динамическая теория кристаллов гелия строится на основе самосогласованной теории ангармонических кристаллов, изложенной в предыдущей главе, дополненной учетом твердой сердцевины потенциала взаимодействия, которая и определяет квантовые эффекты. Последнее существенно усложняет расчеты и интерпретацию экспериментальных результатов, получаемых с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Обсуждение проблемы учета твердой сердцевины мы отложим до глав 8 и 9, где рассматриваются фононы в жидкостях (классической и квантовой, соответственно) и где она имеет более существенное значение.

На рис. 6.4 показаны результаты экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов (точки) и теоретических расчетов (линии) для продольной и поперечной ветвей фононного спектра. Как видно, обобщенная с учетом твердой сердцевины самосогласованная теория качественно довольно хорошо согласуется с экспериментом. Из анализа этих и других экспериментов можно заключить, что при малых q в твердом гелии имеются хорошо определенные фононы (дальнодействующие корреляции). Однако при больших $q \geq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ функция рассеяния становится довольно сложной для интерпретации. Возможно, что начинают проявляться многофононные процессы. Возможно, что появляется одночастичное рассеяние на атомах гелия. Дополнительный анализ с привлечением данных по теплоемкости приводит к выводу, что в твердом гелии имеется два типа движений: «быстрое» – фононы, которые отражают дальнодействующие корреляции и «медленное», обусловленное

короткодействующими корреляциями. Из анализа неупругого рассеяния нейтронов следует, что квантовые свойства приводят к нарушению дальнего порядка в кристаллах гелия: твердая сердцевина потенциала и слабое притяжение не дают установиться дальнему порядку на длительное время. С точки зрения дальнего порядка твердый гелий ведет себя подобно жидкости в рамках квазикристаллической модели, предложенной Я.И. Френкелем в 1945 г. (подробнее см. гл. 8 и 9), в которой атом находится в положении равновесия в течение некоторого конечного времени $\tau \gg \tau_0$ периода колебаний. Френкель ввел разделение теплового движения на колебательное и диффузионное. При условии $\tau \gg \tau_0$ в первом приближении можно рассматривать оба движения независимо. В случае твердого гелия движение атомов обусловлено квантовыми эффектами и должно иметь свои особенности.

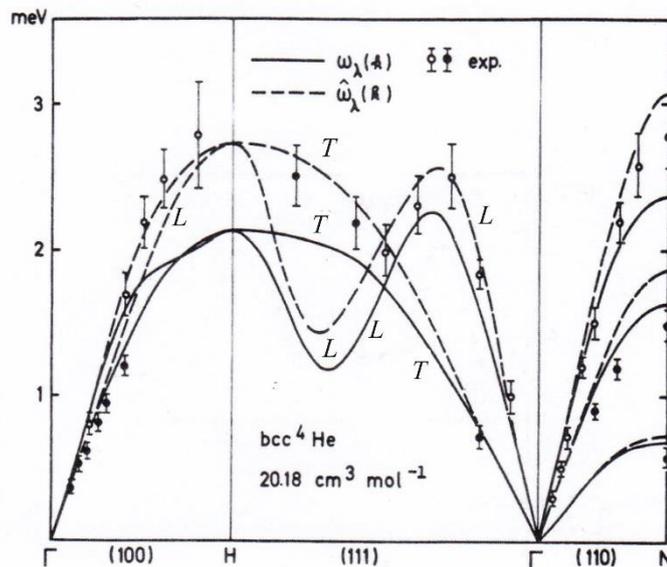


Рис. 6.4. Зависимость энергий фононов от переданного импульса для ОЦК ^4He для продольной (L) и поперечной (T) ветвей колебаний. Эксперимент показан точками. Линии сплошные и пунктирные два варианта теоретических расчетов [Glyde, 1994].

§ 6.3. Диффузия в квантовых кристаллах

Идея Френкеля о разделении движения атомов в конденсированной среде на колебательное и диффузионное была обобщена на случай квантового кристалла А.Ф. Андреевым и И.М. Лифшицем в 1969 г. Рассмотрим эту теорию².

² А.Ф.Андреев. Диффузия в квантовых кристаллах. УФН, т. 118, в. 2, с. 251 – 271 (1976).

6.3.1. Газ примесонов

Существует следующий простейший способ обнаружения эффекта делокализации частиц в кристалле. Рассмотрим кристалл гелия, содержащий один атом примеси, например, примесь ^3He в кристалле ^4He . Этот примесный атом даже при нуле температуры может передвигаться в кристалле путем вышеупомянутого квантового туннелирования, при котором он и ближайший атом матрицы меняются местами. Благодаря периодичности потенциала, в котором движется примесный атом, хорошим квантовым числом в данном случае является не координата, а квазиимпульс \mathbf{p} . Энергия системы является некоторой периодической функцией $E(\mathbf{p})$ квазиимпульса. Ситуация здесь совершенно аналогична хорошо известному случаю электронов в металле (см. Главу 10). Примесные атомы ведут себя как квазичастицы, свободно движущиеся через кристалл с постоянной скоростью. Их наиболее важными характеристиками является ширина энергетической зоны Δ (или частота туннелирования $J \sim \Delta/\hbar$) и скорость движения $v = \partial E/\partial p \sim aJ$. Типичные значения для примесей ^3He в решетке ^4He таковы: $\Delta \leq 10^{-4}$ °К, $J \leq 1$ МГц, $v \leq 10^{-1}$ см/сек. Важно заметить, что ширина зоны Δ значительно меньше всех других энергий, характеризующих кристалл гелия. Мы увидим ниже, что благодаря этому факту динамика примесонов является весьма своеобразной.

Если концентрация примесей достаточно мала, то они представляют собой разреженный газ примесонов. Из приведенных выше простых соображений следует, таким образом, весьма важный вывод по поводу характера диффузии примесей в квантовых кристаллах. Именно, должна иметь место так называемая квантовая диффузия, характерные черты которой такие же, как у диффузии частиц в газе. Для вычисления коэффициента диффузии D можно использовать обычную формулу газокINETической теории $D \sim vl$, где l – длина свободного пробега примесонов. При низких температурах фононами можно пренебречь и основную роль играет рассеяние примесонов друг на друге. Длина свободного пробега равна $l \sim (n\sigma)^{-1} \sim a^3/\sigma x$; здесь n – число примесей в единице объема, x – концентрация, σ – сечение рассеяния примесона на примесоне. Коэффициент диффузии

$$D \sim \frac{Ja^4}{\sigma x} \quad (6.3.1)$$

обратно пропорционален концентрации и не зависит от температуры.

Квантовая теория была подтверждена экспериментально. На рис. 6.5 представлена полученная методом ЯМР концентрационная зависимость коэффициента диффузии примесей ^3He в ГПУ-кристалле ^4He с молярным объемом 21 см^3 . Экспериментальные данные хорошо ложатся на сплошную прямую, соответствующую закону $Dx = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$.

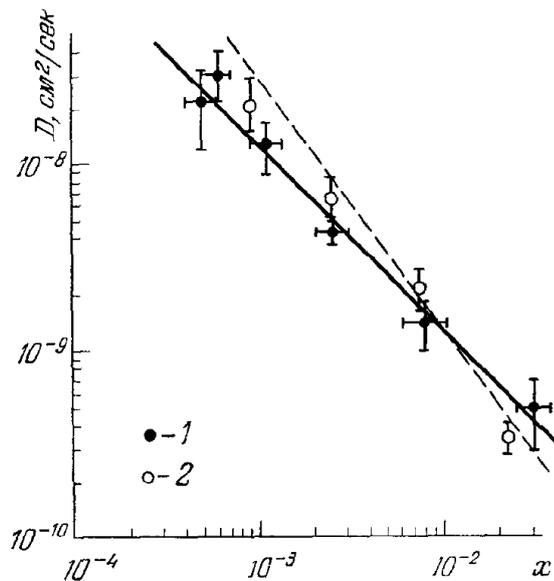


Рис. 6.5. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии примесей ${}^3\text{He}$ в ГПУ-кристалле ${}^4\text{He}$ с молярным объемом 21 см^3 при $T < 1,2 \text{ }^\circ\text{K}$ [А.Ф.Андреев, 1976]

Кроме того, была подробно исследована температурная зависимость диффузии и показана ее независимость от температуры в низкотемпературной области. Из сравнения формулы (6.3.1) с экспериментальными данными при $J \sim 1 \text{ МГц}$ находим сечение рассеяния $\sigma \sim 100 \text{ \AA}^2$. На первый взгляд столь большая величина сечения вызывает удивление, однако она может быть легко объяснена особенностями динамики примесонов, возникающими из-за их весьма узкой энергетической зоны. Действительно, рассмотрим взаимодействие двух примесонов между собой. Полная энергия системы равна

$$E_{12} = E(\mathbf{p}_1) + E(\mathbf{p}_2) + U(\mathbf{r}_{12}), \quad (6.3.2)$$

где \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 – квазиимпульсы примесонов, $E(\mathbf{p})$ – энергия уединенного примесона как функция его квазиимпульса, $U(\mathbf{r}_{12})$ – энергия взаимодействия, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 – координаты примесонов. Сумма кинетических энергий $E(\mathbf{p}_1) + E(\mathbf{p}_2)$ не может измениться на величину, большую 2Δ , поскольку Δ – полная ширина энергетической зоны. Так как полная энергия сохраняется, потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_{12})$ также не может измениться больше, чем на 2Δ . Сталкивающиеся друг с другом примесоны не могут поэтому сблизиться на расстояние, меньшее радиуса взаимодействия R_0 , определяемого соотношением $U(R_0) \sim \Delta$. Поскольку Δ мало по сравнению со всеми другими характерными энергиями, величина R_0 значительно превышает межатомное расстояние. На больших расстояниях взаимодействие примесонов обусловлено, в основном, упругим взаимодействием. Примесон создает вокруг себя деформацию решетки, с которой взаимодействует другой примесон. Теория упругости приводит к следующему выражению для энергии упругого взаимодействия любых точечных дефектов:

$$U(\mathbf{r}_{12}) = V_0(\mathbf{n}) \left(\frac{a}{r_{12}} \right)^3, \quad (6.3.3)$$

где V_0 – некоторая характерная энергия, зависящая от взаимной ориентации дефектов $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{12}/|\mathbf{r}_{12}|$. Отсюда находим радиус взаимодействия $R_0 \sim a(V_0/\Delta)^{1/3}$ и сечение рассеяния примесона на примесоне

$$\sigma \sim R_0^2 \sim a^2 \left(\frac{V_0}{\Delta} \right)^{2/3}.$$

Экспериментальное значение сечения $\sigma \sim 100a^2$ дает возможность определить характерную энергию взаимодействия $V_0 \sim 10^3\Delta$, что согласуется с результатом непосредственного вычисления на основе формул теории упругости.

Таким образом, экспериментальные данные полностью соответствуют описанию примесей как газа примесонов. Однако возникает следующий вопрос. Область применимости газовой модели определяется требованием, чтобы среднее расстояние между примесонами было велико по сравнению с радиусом взаимодействия, т.е. $a/x^{1/3} \gg R_0$ или $x \ll \Delta/V_0 \sim 10^{-3}$. Между тем эксперимент показывает (см. рис. 6.5), что коэффициент диффузии приблизительно обратно пропорционален концентрации в более широкой области концентраций $10^{-4} < x < 10^{-2}$. Мы должны, следовательно, рассмотреть область больших концентраций $10^{-3} < x < 10^{-2}$, в которой среднее расстояние между атомами примеси меньше R_0 и система примесонов не является газом.

6.3.2. Температурная зависимость диффузии

До сих пор мы рассматривали область достаточно низких температур, в которой квантовая диффузия определяется взаимодействием примесонов между собой. При увеличении температуры начинает играть важную роль также и взаимодействие примесонов с фононами, что приводит к уменьшению длины свободного пробега. Таким образом, коэффициент диффузии примесонов должен убывать с повышением температуры. По этой причине, однако, при достаточно высокой температуре вместо квантовой диффузии более существенную роль начинает играть термоактивационная диффузия, экспоненциально возрастающая с повышением температуры. Имеется, следовательно, три характерные области температур (рис. 6.6). В области *I* диффузия ограничена рассеянием примесонов на примесонах и не зависит от температуры, в области *II* диффузия ограничена рассеянием примесонов на фононах и убывает с повышением температуры. Наконец, в области *III* основную роль играет термоактивационный механизм диффузии. Поскольку концентрационная зависимость диффузии имеет место, очевидно, лишь в области *I*, увеличение концентрации приводит к сужению области *II* и, наконец, к ее полному исчезновению. Пунктирные кривые на рис. 6.6

демонстрируют изменение характера температурной зависимости при больших концентрациях $x_3 > x_2 > x_1$.

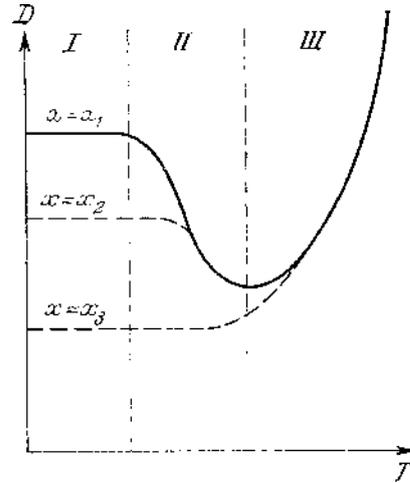


Рис. 6.6. Температурная зависимость коэффициента диффузии примесей.

Рассмотрим более подробно фоновую область II. Время между столкновениями примесона с фононами равно $\tau \sim (Nc\sigma_\phi)^{-1}$, где $N \sim (T/\Theta a)^3$ – число фононов в единице объема, c – скорость звука, σ_ϕ – сечение рассеяния фонона на примесоне. Если температура мала по сравнению с температурой Дебая, то основную роль играют длинноволновые акустические фононы, сечение рассеяния которых на точечных дефектах пропорционально четвертой степени волнового вектора фононов $q \sim T/\Theta a$. Таким образом, $\sigma_\phi \sim a^2(qa)^4 \sim a^2(T/\Theta)^4$ и время между столкновениями оказывается равным $\tau \sim (a/c)(\Theta/T)^7 \sim (\hbar/\Theta)(\Theta/T)^7$. В выражение для коэффициента диффузии примесонов $D \sim v^2\tau_r$ входит, однако, не τ , а транспортное время между столкновениями, сильно отличающееся от τ . Дело в том, что при всех достижимых температурах ширина энергетической зоны примесонов меньше температуры. Квазиимпульсы примесонов поэтому по порядку величины равны \hbar/a . Фононные же импульсы значительно меньше этой величины. В этом случае, как обычно, транспортное время отличается от τ добавочным множителем $(\Theta/T)^2$. Коэффициент диффузии

$$D \sim \frac{\hbar a^2 J^2}{\Theta} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^9 \quad (6.3.4)$$

в фоновой области обратно пропорционален, следовательно, девятой степени температуры.

Интересен вопрос об области применимости формулы (6.3.4). Длина свободного пробега примесона равна $l \sim v\tau \sim a(\Delta/\Theta)(\Theta/T)^7$. При температурах $T \ll T_0$, где $T_0 \sim \Theta(\Delta/\Theta)^{1/7}$, длина свободного пробега велика по сравнению с

межатомным расстоянием и приведенный выше вывод формулы (6.3.4) не вызывает сомнений. Формула (6.3.4) сохраняется без всяких изменений в значительно более широкой температурной области, вплоть до температур порядка дебаевской температуры. Этот результат можно получить с помощью следующих рассуждений, показывающих к тому же, что понятие примесона в существенной степени сохраняет свой смысл даже в условиях, когда их длина свободного пробега много меньше межатомного расстояния.

Речь идет о движении взаимодействующей с фононами квазичастицы со спектром

$$E(\mathbf{p}) = E_0 + e(\mathbf{p}),$$

где E_0 – постоянная, $e(\mathbf{p})$ – функция квазиимпульса, по порядку величины равная Δ и потому малая по сравнению с температурой. Кинетическое уравнение для классической функции распределения квазичастицы $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial e}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = I, \quad (6.3.5)$$

где \mathbf{F} – действующая на примесоне внешняя сила, I – интеграл столкновений с фононами

$$I = - \int d^3 p' \int d^3 q d^2 q' W(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \{ n(\mathbf{q}) [1 + n(\mathbf{q}')] f(\mathbf{p}) - n(\mathbf{q}') [1 + n(\mathbf{q})] f(\mathbf{p}') \} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{p} - \mathbf{q}' - \mathbf{p}') \delta[\omega(\mathbf{q}) - \omega(\mathbf{q}')]. \quad (6.3.6)$$

Здесь $n(\mathbf{q})$ – функция распределения фононов, $\omega(\mathbf{q})$ – их энергетический спектр, W – вероятность столкновения примесона с фононом. В аргументе δ -функции, выражающей закон сохранения энергии, мы пренебрегли величиной $e(\mathbf{p})$ по сравнению с энергией фононов, поскольку последняя по порядку величины совпадает с температурой.

В таком виде кинетическое уравнение справедливо при условии $\hbar/\tau \ll T$. Более жесткого условия $\hbar/\tau \ll \Delta$, эквивалентного условию малости межатомного расстояния по сравнению с длиной свободного пробега примесона, не требуется. Действительно, если f и \mathbf{F} медленно меняются в пространстве и во времени, и сила \mathbf{F} достаточно мала, то уравнение (6.3.5) справедливо и в общем квантовом случае, но описывающая столкновения величина I , вообще говоря, даже не выражается через функцию распределения. Однако если мы пренебрежем $e(\mathbf{p})$ в выражении для спектра примесона, то условие $\hbar/\tau \ll \omega \sim T$ гарантирует возможность использования формулы (6.3.6), поскольку неопределенность энергии \hbar/τ мала по сравнению с энергией фононов. Энергия $e(\mathbf{p}) \sim \Delta$ вообще не фигурирует при этом в задаче. Разница между случаями $\hbar/\tau \ll \Delta$ (или $l \gg a$) и $\hbar/\tau \gg \Delta$ (или $l \ll a$) заключается лишь в том, что в первом из них в аргументе δ -

функции в (6.3.6) можно было бы учесть $e(p)$, в то время как во втором – это являлось бы превышением точности. В обоих случаях для определения коэффициента диффузии следует использовать газокинетические уравнения (6.3.5), (6.3.6), откуда получается формула (6.3.4). Условие $\hbar/\tau \ll T$ при этом эквивалентно, очевидно, неравенству $T \ll \Theta$. Следует подчеркнуть, однако, что приведенные рассуждения не доказывают применимость при $T \ll \Theta$ формулы (6.3.4) для фактически наблюдаемого коэффициента диффузии. В рассуждениях молчаливо предполагалось, что термоактивационный механизм диффузии пренебрежим. Однако он может стать основным механизмом диффузии при температурах, значительно меньших температуры Дебая. Именно такая ситуация фактически имеет место в растворах изотопов гелия.

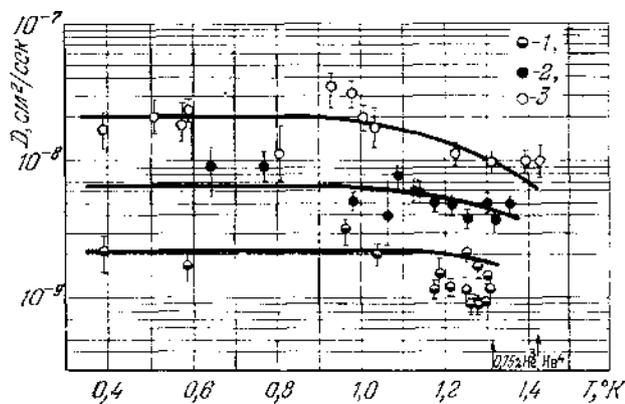


Рис. 6.7. Температурная зависимость коэффициента диффузии примесей ^3He в ГПУ-кристалле ^4He с молярным объемом 21 см^3 при различных концентрациях. 1 – 0,75%; 2 – 0,25%; 3 – 0,092%. Вертикальные стрелки указывают температуры перехода в ОЦК-фазу для чистого ^4He и раствора с концентрацией 0,75% ^4He [Андреев, 1976].

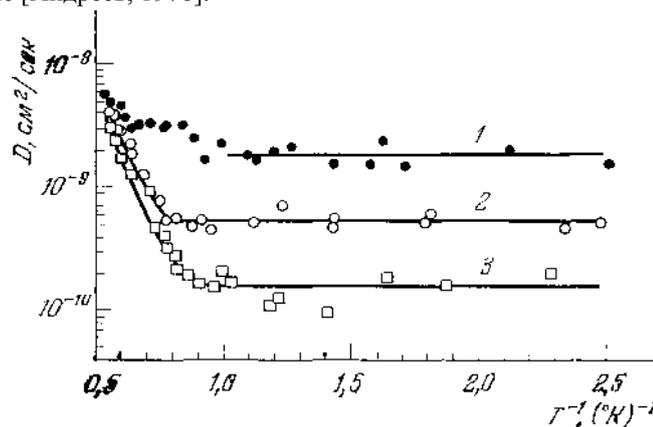


Рис. 6.8. Зависимость коэффициента диффузии примесей ^3He в ГПУ-кристалле ^4He с молярным объемом $20,7 \text{ см}^3$ от обратной температуры. 1 – концентрация 0,25%; 2 – 0,75%; 3 – 2,17% [Андреев, 1976].

На рис. 6.7 представлены экспериментальные данные о температурной зависимости коэффициента диффузии примесей ^3He в ГПУ-кристалле ^4He при

различных концентрациях. Здесь видна температурная область *I* и начало области *II*. Измерения при более высоких температурах невозможны, поскольку при $T = 1,3 \div 1,4$ °К происходит фазовый переход в ОЦК кристаллическую модификацию. Сплошные кривые на рис. 6.7 проведены согласно формуле $D^{-1} = 6,2 \cdot 10^{10} x + 4,6 \cdot 10^6 T^9$, что соответствует одновременному учету рассеяния примесонов друг на друге и на фононах.

Экспериментальные данные для молярного объема $20,7$ см³ и концентраций $x = 0,25\%$; $0,75\%$ и $2,17\%$ приведены на рис. 6.8. Здесь видны температурные области *I* и *III*. Промежуточная фононная область *II* отсутствует.

6.3.3. Диффузия, индуцированная вакансиями

Рассмотрим температурную область *III*. В ней возможны два механизма движения примеси. Это, во-первых, классическая термоактивационная диффузия, когда примесный атом переходит в соседний узел решетки, преодолевая некоторый энергетический барьер, и, во-вторых, диффузия, обусловленная наличием термоактивированных вакансий. В первом случае активационная энергия, характеризующая температурную зависимость диффузии, равна высоте энергетического барьера. Во втором – энергии образования вакансии. Движение примеси здесь является результатом следующего процесса (рис. 6.9). Двигаясь в кристалле, вакансия может занять ближайший к примесному атому узел решетки (см. рис. 6.9, *a*). В дальнейшем вакансия может перейти на узел, занятый либо атомом матрицы (см. рис. 6.9, *б*), либо примесным атомом (см. рис. 6.9, *в*). Затем вакансия уйдет далеко от места расположения примеси. В случае рис. 6.9, *в* процесс сопровождается перемещением примеси.

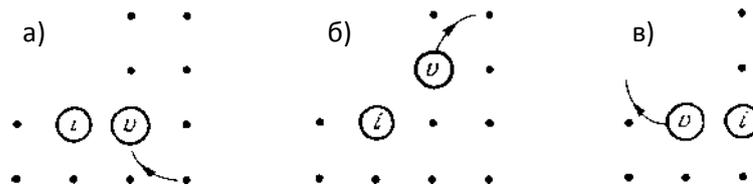


Рис. 6.9. Взаимодействие вакансии с примесным атомом.

Индукцированная вакансиями диффузия примесей представляет особый интерес. Дело в том, что в квантовых кристаллах вакансии превращаются в делокализованные квазичастицы, так называемые вакансии или вакансионные волны (vacancy waves). Они значительно более подвижны, чем примесоны. Ширина энергетической зоны вакансии Δ_v порядка 1 °К, т.е. значительно превосходит ширину зоны примесона. Мы можем, следовательно, пренебречь собственным туннелированием примеси и рассматривать процесс, изображенный на рис. 6.9 как квантовомеханическое рассеяние делокализованного вакансии на локализованном примесном атоме. Процесс, изображенный на рис. 6.9, б,

соответствует упругому рассеянию, поскольку в этом случае конечное состояние мишени (т.е. примесного атома) совпадает с начальным состоянием. Случай рис. 6.9в соответствует неупругому рассеянию, сопровождающемуся смещением примесного атома. Индуцированная вакансиями диффузия определяется, следовательно, вероятностью неупругого рассеяния. Коэффициент диффузии равен $D \sim a^2 \nu$, где ν – частота актов неупругого рассеяния, определяемая соотношением $\nu \sim N_v \nu \sigma_{in}$. Здесь σ_{in} – сечение неупругого рассеяния вакансии на примеси, N_v – число вакансионных в единице объема, ν – их скорость. При высоких температурах $T \geq \Delta_v$ имеем

$$N_v \sim \frac{1}{a^3} e^{-\varepsilon_0/T}, \quad \nu \sim \frac{a \Delta_v}{\hbar},$$

где ε_0 – энергия образования вакансии, откуда находим

$$D \sim \frac{\Delta_v \sigma_{in}}{\hbar} e^{-\varepsilon_0/T}. \quad (6.3.7)$$

Работы по квантовой диффузии убедительно доказывают, что примеси в квантовых кристаллах ведут себя как делокализованные квазичастицы, свободно движущиеся через кристалл. Наиболее яркое проявление этого – быстрый рост диффузии при понижении температуры в фононной области II (см. рис. 6.4). Таким образом, доказан основной для физики квантовых кристаллов факт квантовой делокализации частиц. В результате возникает довольно необычная картина.

В обычном кристалле, состоящем, например, из 99% атомов ^4He и 1% атомов ^3He , 99% узлов решетки было бы занято атомами ^4He и 1% узлов – атомами ^3He . Каждый из узлов, занятых ^3He , представляет собой дефект решетки, нарушающий периодичность кристалла. В квантовом кристалле такая картина бессмысленна, в нем каждый из узлов с вероятностью 99% занят атомом ^4He и с вероятностью 1% – атомом ^3He . Все узлы одинаковы, поэтому наличие примесей не приводит к образованию каких-либо дефектов. Кристалл остается идеально периодическим. Здесь полностью теряется свойственное обычным кристаллам жесткое соответствие между узлами решетки и образующими кристалл атомами.

В связи с этим важно отметить, что, даже полное число узлов решетки квантового кристалла может не совпадать с числом атомов, а превышать его. В этом случае все узлы также одинаковы, но заполнены атомами с вероятностью, меньшей единицы. Такую ситуацию удобно представить (по аналогии с рассмотренным выше случаем раствора ^3He в ^4He) следующим образом. Пусть первоначально есть обычный кристалл, содержащий некоторое количество вакансий, то есть незанятых узлов. Каждая вакансия представляет собой точечный дефект решетки. В квантовом кристалле эти вакансии делокализуются в кристалле. В результате возникает квантовый кристалл, в котором все узлы одинаковы, но не полностью заполнены. При этом говорят, что кристалл

содержит нулевые вакансии, поскольку такие вакансии, как и нулевые колебания кристаллов, не исчезают при абсолютном нуле температуры.

Квантовые кристаллы с нулевыми вакансиями должны представлять собой удивительные объекты. В них одновременно возможны два вида движения: один, характерный для твердых тел, связан с движением узлов решетки, второй обусловлен движением нулевых вакансий и обладает свойствами движения жидкости. При низких температурах должна наблюдаться сверхтекучесть таких кристаллов. Что касается экспериментального наблюдения такого рода сверхтекучести (supersolid), то долгое время предполагали, что она возможна лишь в кристаллах гелия. Попытки обнаружить ее предпринимались неоднократно, однако, достоверных данных до сих пор получить не удалось.

Сверхтекучесть в твердом состоянии была обнаружена недавно, в 2017 г., в системе атомов щелочных металлов (Na и Rb) при сверхнизких температурах (несколько сотен nano Кельвин), в состоянии конденсации Бозе-Эйнштейна (§ 9.4).

В состоянии бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК) атомы находятся в одинаковом квантовом состоянии и ведут себя как единый объект, описываемый макроскопической волновой функцией. Эта система уже обладает сверхтекучестью. Задача состояла в том, чтобы создать в ней состояние с дальним порядком (твердое тело). В одном из экспериментов БЭК из атомов рубидия поместили между двумя парами зеркал, ориентированных под углом друг к другу, и облучили короткими лазерными импульсами (рис. 6.10).

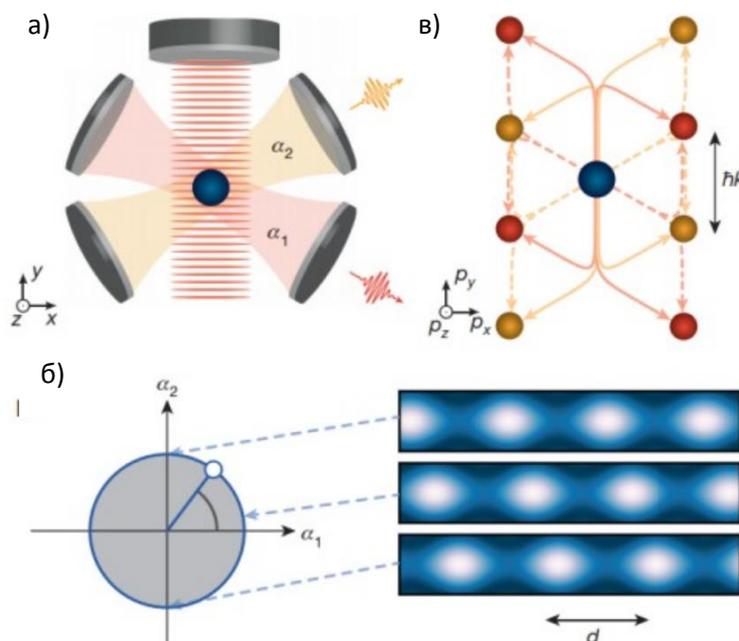


Рис. 6.10. а) схема эксперимента, б) облако бозе-эйнштейновского конденсата перемещается, в зависимости от параметров зеркал резонатора, в) изменение момента атома, связанное с рассеянием фотонов из разных резонаторов [Julian Leonard et al. / Nature, 543, 87 (2017)].

Излучение атомов привело к возникновению стоячих оптических волн между зеркалами. Поле стоячих волн превратило облако конденсата в периодическую структуру. С помощью двух пар зеркал можно управлять движением атомов. Так и была подтверждена сверхтекучесть твердого тела.

§ 6.4. Квантовая диффузия положительных мюонов

Изложенные в этой главе представления о квантовой диффузии получили независимое подтверждение в экспериментах с мюонами. Мюонный метод исследования вещества является весьма информативным дополнительным к рассеянию нейтронов методом. Из-за технических трудностей он не имеет широкого применения и соответственно слабо освещен в литературе. Поэтому мы здесь дадим краткое описание его основ³, поскольку мы будем на него ссылаться не только в этой, но и других главах.

6.4.1. Свойства мюона.

Мюоны (μ^+ и μ^-), как и электроны, принадлежат к семейству лептонов. Соответственно их взаимодействие с электромагнитным полем описывается теорией Дирака, а свойства распада полностью определяются слабыми взаимодействиями. Именно поэтому среднее время жизни мюона, как элементарной частицы, исключительно велико ($\tau \approx 2,2 \cdot 10^{-6}$ с). Так как мюоны – дираковские частицы, их собственный магнитный момент определяется формулой Дирака

$$\mu_{0\mu} = [e\hbar/2m_{\mu}c] [1 + 0,5(\alpha/\pi) + 0,766(\alpha/\pi)^2 + \dots]. \quad (6.4.1)$$

Постоянная тонкой структуры $\alpha \approx 1/137$, и, как видно, магнитный момент мюона превышает мюонный магнетон Бора на величину порядка 10^{-3} . Поэтому в большом числе практически важных случаев (но отнюдь не всегда) можно считать, что μ_{μ} равно мюонному магнетону Бора.

Основные характеристики мюонов

Заряд	$e = 4,803250(21) \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ
Масса	$m_{\mu} = 206,77m_e = 0,1126m_p$
Спин	$s = 1/2$
Магнитный момент	$\mu_{\mu} = 3,18334 \mu_p = 0,004836\mu_e$
Гиромангнитное отношение	$\gamma_{\mu} = 13,5544$ кГц/Гс
Схема распада	$\mu \rightarrow e + \nu + \bar{\nu}$

Несохранение четности в слабых взаимодействиях дает возможность измерить направление спина мюона в момент распада. Именно из-за

³ В.П.Смилга, Ю.М.Белоусов. Мюонный метод исследования вещества. М.: Наука, 1991.

несохранения четности диаграмма направленности (вероятности) распада оказывается несимметричной.

Положительный мюон распадается по схеме



Здесь e^+ – позитрон, $\tilde{\nu}_\mu$ – мюонное антинейтрино, ν_e – электронное нейтрино. Пусть в системе покоя мюона его спин направлен по единичному вектору \vec{n} . В обычных экспериментах оба нейтрино не фиксируются. Не измеряется также поляризация позитронов распада. Единственная измеряемая величина — полное число позитронов распада, зафиксированных в данном счетчике. Как следует из теории слабых взаимодействий, распределение позитронов (электронов), образовавшихся при распаде поляризованного покоящегося мюона, имеет вид:

$$d\Gamma(\theta, \varphi)/\Gamma = (1/2\pi)[(3 - 2\varepsilon) \mp \cos \theta(1 - 2\varepsilon)]\varepsilon^2 d\varepsilon d\Omega. \quad (6.4.3)$$

Здесь Γ – полная вероятность распада, $d\Gamma(\theta, \varphi)$ – вероятность распада в элемент телесного угла $d\Omega = d\varphi d\cos\theta$. Полярная ось выбрана по направлению спина мюона, а θ – полный телесный угол между импульсом позитрона (электрона) и направлением спина. Относительная энергия $\varepsilon = (E_e - E)/E_e$. Минус – для распада μ^+ , и плюс – для распада μ^- . Проинтегрированная по энергетическому спектру и по углу асимметрия распределения позитронов при распаде μ^+ , как легко видеть, равна

$$d\Gamma(\cos \theta)/\Gamma = (1/2)[1 + (1/3)\cos \theta]d\cos \theta. \quad (6.4.4)$$

При выводе формулы (6.4.3) пренебрегалось собственной энергией позитрона ($m_e c^2 = 0,51$ МэВ) по сравнению с полной энергией.

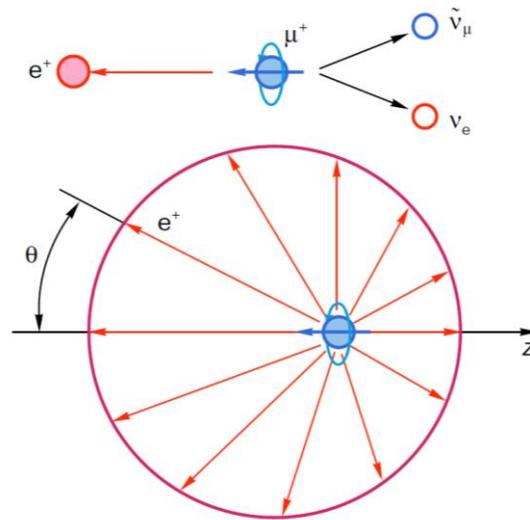


Рис. 6.11. Схема и диаграмма направленности распада $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \tilde{\nu}_\mu$.

Итак, при распаде μ^+ позитроны вылетают преимущественно в направлении спина мюона, диаграмма направленности показана на рис. 6.11). Формулы (6.4.3) и (6.4.4) написаны для полностью поляризованного мюона $|P| = 1$. Если мюон поляризован не полностью и $|P| < 1$, в формулах следует заменить $\cos\theta$ на $|P|\cos\theta$. Например, формула (6.4.4) принимает следующий вид:

$$d\Gamma(\cos\theta)/\Gamma = (1/2)[1 + (1/3)|P|\cos\theta]d\cos\theta. \quad (6.4.5)$$

На сегодня во всех μSR -экспериментах измеряют интегральный спектр позитронов (6.4.5).

6.4.2. Постановка мюонного эксперимента

Таким образом, для применения метода необходим ансамбль поляризованных положительных мюонов. Пучок поляризованных мюонов получают в ускорителе, бомбардируя частицами высоких энергий (как правило, протонами) мезонообразующую мишень. При взаимодействии протонов с ядрами рождаются отрицательные и положительные π -мезоны. Масса π^+ примерно равна 140 МэВ, и для образования π -мезонов обычно используются протонные пучки с энергией $E_p \geq 0,5$ ГэВ. В канале ускорителя после сепарации пучка в итоге получают пучок релятивистских π -мезонов, которые затем распадаются. Мода распада $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$. Время жизни $\tau_\pi = 2.6 \cdot 10^{-8}$ с. Рассмотрим распад в системе покоя π^+ . Так как спин мюонного нейтрино направлен строго противоположно импульсу (стоцентная поляризация), то в силу сохранения момента количества движения спин μ^+ также противоположен его импульсу (рис. 6.12) Итак, μ^+ , образующийся при распаде π^+ , имеет стоцентную левую поляризацию. Это замечательное свойство «вынужденной» поляризации мюонов при распаде π -мезонов находится в основе мюонного метода (обычно при распадах поляризация частиц $\sim v/c$).

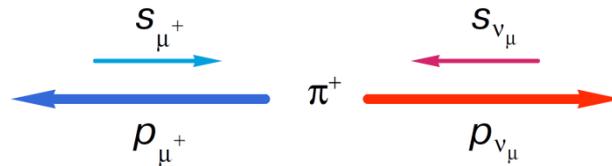


Рис. 6.12. Поляризация спина мюона при распаде π -мезона.

Различают три разновидности экспериментов, получившие общее обозначение – μSR : muon spin relaxation, rotation, resonance.

Первая – изучение поляризации $P(t)$ в магнитных полях, перпендикулярных начальной поляризации мюонного пучка $P(0)$. При такой постановке опыта среднее значение вектора спина прецессирует вокруг вектора B с ларморовой частотой $\omega = eB/(m_\mu c)$. Одновременно из-за различных процессов

спиновой релаксации уменьшается модуль поляризации мюонов $|P(t)|$. Изучая релаксацию $P(t)$, также можно получить важную информацию о распределении внутренних магнитных полей в веществе (релаксация спина мюона). Естественно, эти эксперименты можно проводить и в перпендикулярных, и в продольных полях, а также и в отсутствие внешнего поля. Вращение спина мюона – вторая разновидность традиционной методики. Третья разновидность – мюонный спиновый резонанс. Мишень помещают в продольное магнитное поле плюс перпендикулярное радиочастотное поле. В продольном поле любой магнитной системы, как известно, энергетические уровни расщепляются. Если радиочастотное поле попадает в резонанс ($\hbar\omega = \Delta E$), оно стимулирует переходы между уровнями, что и фиксируется по резонансному изменению начальной поляризации. Этот вариант практически идентичен технике ЯМР и ЭПР. Различие лишь в способе регистрации. Как всегда, резонансные эксперименты обеспечивают прецизионную точность измерений.

6.4.3. Диффузия мюонов в нормальных металлах

Положительно заряженный мюон, попадая в междоузлие решетки, создает локальное возмущение, притягивая электроны проводимости и отталкивая ядра: образуется полярон малого радиуса. Глубина образовавшейся потенциальной ямы и ширина потенциального барьера определяют скорость диффузии мюона. Так как характерный временной интервал эксперимента $\Delta t \leq 10$ мкс, то когда частота скачков $\lambda \ll 10^5 \text{ с}^{-1}$, мы имеем дело с недиффундирующим мюоном. Может оказаться и так, что в решетке существует несколько различных междоузлий (кристаллографических пор), в которых возможен захват мюона. При этом одно положение стабильно, а остальные метастабильны. В этом случае диффузия мюона может протекать по различным порам. Классическая, надбарьерная диффузия, описываемая законом Аррениуса, идет при достаточно высокой температуре. Однако диффузия возможна и при $T = 0 \text{ К}$ в идеальной решетке из-за эффекта подбарьерного квантового туннелирования.

Факт диффузии легко установить, измеряя скорость деполяризации спина мюона. Действительно, для ансамбля покоящихся мюонов деполяризация возможна только в результате стохастического разброса статистического локального магнитного поля на мюонах ансамбля. Локальное поле в металлах $b \approx 1 - 5 \text{ Гс}$, поэтому деполяризация спинов ансамбля покоящихся мюонов должна происходить со скоростью $\Lambda \sim \gamma_\mu b \sim (10^5 - 5 \cdot 10^5) \text{ с}^{-1}$.

При наличии диффузии скорость деполяризации уменьшается (известный в ЯМР и ЭПР эффект динамического сужения линии). Уменьшение скорости деполяризации с ростом температуры наблюдалось при изучении прецессии

поперечной поляризации в меди (рис. 6.13), что однозначно указывает на увеличение скорости диффузии с ростом температуры. Однако обработка эксперимента с помощью закона Аррениуса дала чрезвычайно малые значения как предэкспоненциального множителя, так и высоты активационного барьера.

Таким образом, эксперимент указал, что диффузия носит не классический, надбарьерный характер, а скорее определяется квантовыми эффектами (§ 6.3). Этот эксперимент положил начало систематическим исследованиям квантовых эффектов диффузии мюонов в металлах и проверки квантовой теории диффузии.

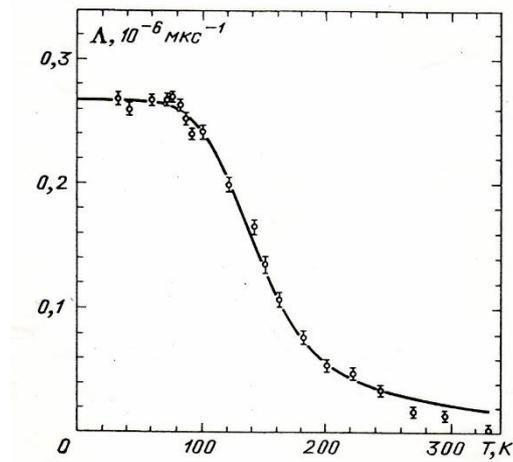


Рис. 6.13. Температурная зависимость скорости деполяризации спина мюона в меди [В.П.Смилга, Ю.М.Белюсов (1991)].

В экспериментах с различными металлами наблюдались разные зависимости, как это показано на рис. 6.14.

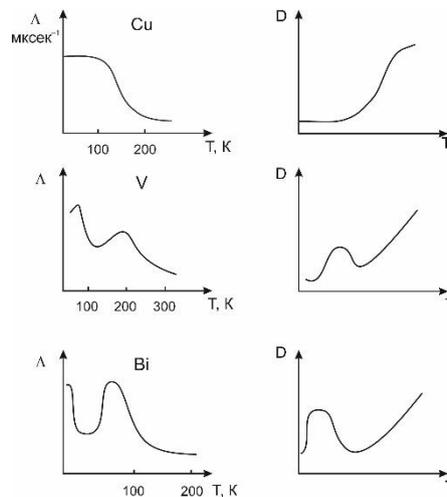


Рис. 6.14. Зависимость скорости релаксации и коэффициента диффузии от температуры для различных металлов: Cu, V, Bi.

Как видно, поведение скорости деполяризации и соответственно коэффициента диффузии в меди представляет скорее исключение. В других металлах наблюдается немонотонная зависимость с двумя плато и провалами. Внешне одинаковая температурная зависимость скорости деполяризации обусловлена различными механизмами в различных металлах. Большое значение имеет место локализации мюона. Многие металлы имеют кубическую решетку: гранецентрированную (ГЦК), объемноцентрированную (ОЦК) или гексагональную плотно упакованную (ГПУ). В этих решетках есть два типа симметричных междоузлий: октапоры с шестью ближайшими соседями, образующими октаэдр, и тетрапоры с четырьмя ближайшими соседями, образующими тетраэдр. Схематическое изображение этих вариантов показано на рис. 6.15 – 6.17.

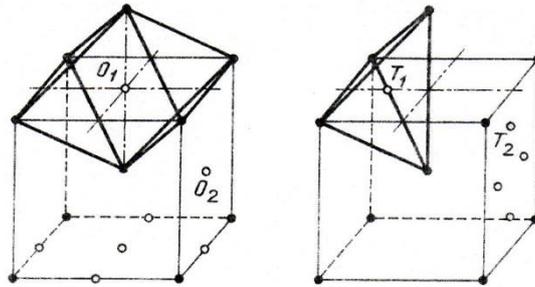


Рис. 6.15. Решетка ОЦК с неэквивалентными октапорами O_1 и O_2 и тетрапорами T_1 и T_2 .

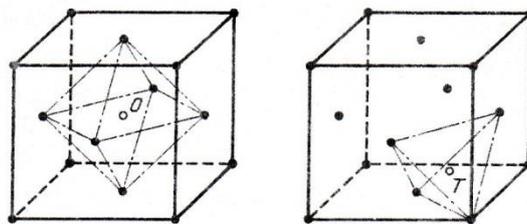


Рис. 6.16. ГЦК-решетка с октапорой O и тетрапорой T .

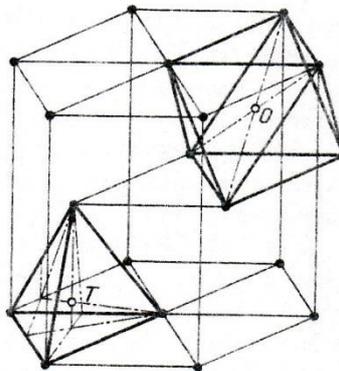


Рис. 6.17. ГПУ-решетка с октапорой O и тетрапорой T .

Рассмотрим перемещения мюона в кристалле по этим междуузлиям с различной энергией основного состояния ε_α ($\alpha = 1, 2$). Положим $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$. На рис. 6.18 схематически показан рельеф потенциальной энергии междуузлий с возможными типами движений: активационная диффузия над энергетическими барьерами, диффузия под барьерами с энергией выше ε_2 по междуузлиям обоого типа и подбарьерная диффузия по уровням ниже ε_2 с энергией $\varepsilon_1 > \varepsilon > \varepsilon_2$ по междуузлиям одного типа.

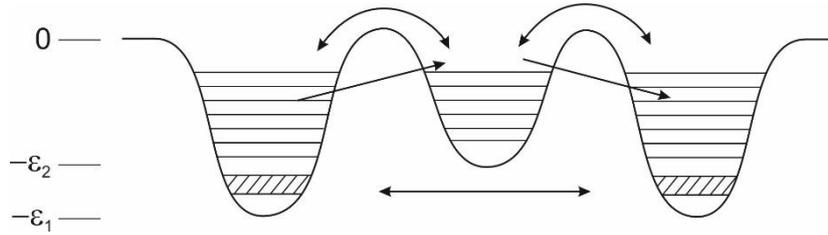


Рис. 6.18. Схематическое изображение потенциального рельефа для мюона с двумя типами междуузлий.

Для определения положения мюона на узле решетки \vec{m} , в междуузлии α введем фермиевские операторы рождения $a_{\vec{m}}^+$ и уничтожения $a_{\vec{m}}$. Модельный гамильтониан запишем в виде

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\alpha=1,2} \left[\varepsilon_\alpha \sum_{\vec{m}} a_{\vec{m}}^+ a_{\vec{m}} + \sum_{\vec{m}, \vec{g}} J_\alpha(\vec{g}) a_{\vec{m}+\vec{g}}^+ a_{\vec{m}} \right] + \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} \left(b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) + \\
 & + \sum_{\vec{m}, \vec{g}} \sum_{\vec{q}} \left[I_{\vec{q}}(\vec{g}) a_{2\vec{m}+\vec{g}}^+ a_{1\vec{m}} b_{\vec{q}} + I_{\vec{q}}^*(-\vec{g}) a_{1\vec{m}+\vec{g}}^+ a_{2\vec{m}} b_{\vec{q}} \right] + \\
 & + \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\vec{m}} a_{\vec{m}}^+ a_{\vec{m}} \sum_{\vec{q}} \left[\hbar \omega_{\vec{q}} u_{\vec{q}} + \sum_{\vec{q}'} V_{\vec{q}\vec{q}'}^{\vec{m}} (b_{\vec{q}'} + b_{-\vec{q}'}) \right] (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}).
 \end{aligned} \tag{6.4.6}$$

Переходы под энергетическим барьером из одного междуузлия в соседнее, на расстояние вектора трансляции \vec{g} описываются матричными элементами $J_\alpha(\vec{g})$ для «диагональных» переходов без изменения номера энергетического уровня и $I_{\vec{q}}(\vec{g})$ для «недиагональных» переходов между уровнями 1 и 2, которые сопровождаются излучением или поглощением фонона с энергией $\hbar \omega_{\vec{q}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Взаимодействие мюона с фононами описывается последним членом в (6.4.6), где операторы $b_{\vec{q}}^+$ и $b_{\vec{q}}$ – соответственно операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором \vec{q} . Это взаимодействие приводит к деформации

решетки вокруг примеси (поляронный эффект) и соответственно к перенормировке исходных параметров модели в соответствии с каноническим преобразованием

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\vec{q}}\tilde{\varepsilon}_{\alpha} &= \varepsilon_{\alpha} - \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} |u_{\vec{q}m}^{\vec{q}}|^2; \quad J_{\alpha}(\vec{g}) \rightarrow \tilde{J}_{\alpha}(\vec{g}) = J_{\alpha}(\vec{g}) \exp[-\Phi_{\alpha\alpha}^{\vec{g}}(\theta)]; \\ I_{\vec{q}}(\vec{g}) &\rightarrow \tilde{I}_{\vec{q}}^{\alpha\beta}(\vec{g}) = I_{\vec{q}}(\vec{g}) \exp[-\Phi_{\alpha\beta}^{\vec{g}}(\theta)],\end{aligned}\quad (6.4.7)$$

где

$$\Phi_{\alpha\beta}^{\vec{g}}(\theta) \equiv \sum_{\vec{q}} |u_{\vec{q}m}^{\vec{q}} - u_{\vec{q}m+\vec{g}}^{\vec{q}}|^2 \operatorname{cth}(\hbar\omega_{\vec{q}}/2\theta); \quad \alpha, \beta = 1, 2. \quad (6.4.8)$$

Тензор коэффициента диффузии D_{ik} вычисляется с использованием формализма Кубо в теории полярона малого радиуса. В результате

$$D_{ik} = \sum_{\vec{g}} g_i g_k W(\vec{g}), \quad (6.4.9)$$

где частота диффузионных переходов $W(\vec{g})$ имеет вид

$$\begin{aligned}W(\vec{g}) &= Z^{-1} \left[W_1(\vec{g}) + \exp(-(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1)/\theta) W_2(\vec{g}) + W_{1 \rightarrow 2}(\vec{g}) + \right. \\ &\left. + \exp(-(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1)/\theta) W_{2 \rightarrow 1}(\vec{g}) \right],\end{aligned}\quad (6.4.10)$$

где $Z = \exp(-\tilde{\varepsilon}_1/\theta) + \exp(-\tilde{\varepsilon}_2/\theta)$. Частота диагональных переходов $W_{\alpha}(\vec{g}) (\alpha = 1, 2)$ определяется когерентной и некогерентной диффузией. Когерентная диффузия доминирует при всех температурах ниже θ_m , которая определяется модельными параметрами. В этом случае частота (6.4.10) имеет вид

$$\begin{aligned}W(\vec{g}) &\approx Z^{-1} \left\{ \left[\tilde{J}_1^2(\vec{g})/2\hbar\Gamma_1 + \exp(-(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1)/\theta) \tilde{J}_1^2(\vec{g})/2\hbar\Gamma_2 + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{\pi}{2\hbar} \sum_{\vec{q}} \left[\bar{n}_{\vec{q}} (\tilde{I}_{\vec{q}}^{12}(\vec{g}))^2 + \exp(-(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1)/\theta) (1 + \bar{n}_{\vec{q}}) (\tilde{I}_{\vec{q}}^{21}(\vec{g}))^2 \right] \right] \times \right. \\ &\left. \times \delta(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1 - \hbar\omega_{\vec{q}}) \right\},\end{aligned}\quad (6.4.11)$$

где $\bar{n}_{\vec{q}} = [\exp(\hbar\omega_{\vec{q}}/\theta) - 1]^{-1}$. Последний член в (6.4.11) описывает вклад недиагональных ($1 \leftrightarrow 2$) переходов. Основной механизм, лимитирующий когерентную диффузию, связан с динамической расстройкой энергетической зоны туннелирования, вызванной взаимодействием с фононами. Процесс рассеяния определяется взаимодействием $V_{\vec{q}m}^{\vec{q}\vec{q}'}$ в (6.4.6) и приводит к следующей зависимости от температуры параметра затухания

$$\Gamma_{\alpha} \sim \theta^9. \quad (6.4.12)$$

Это выражение согласуется с оценками в § 6.3.

Из выражения (6.4.11) следует, что когерентное движение мюона предпочтительно происходит во второй зоне, если $\tilde{J}_2 > J_1$. В случае $\theta \ll \tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1$ переходы происходят только в узкой первой зоне между междоузлиями первого типа с более глубоким потенциальным рельефом. При более высоких температурах вступает в игру вторая верхняя зона и, следовательно, возрастает $W(\vec{g})$. Из выражения (6.4.11) следует, что частота диффузии имеет максимум при $\theta_2 \approx \tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1$. При $\theta_2 < \theta < \theta_m \approx \theta_1$ частота диффузии $W(\vec{g})$ быстро падает из-за рассеяния на фононах. Описанное поведение схематически показано на рис. 6.18.

Сравнивая рисунки 6.14 и 6.18, видим, что двухзонная модель качественно описывает эксперименты по квантовой диффузии положительных мюонов в нормальных металлах. В то же время она является полумикроскопическим обобщением феноменологической модели, рассмотренной в § 6.3.

ГЛАВА 7

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 7.1. Спонтанное нарушение симметрии и параметры порядка

В физике фазовых переходов заметное место занимает обширный класс систем, в которых происходят структурные фазовые переходы – фазовые переходы в кристаллах при изменении их кристаллографической структуры. Интерес к структурным фазовым переходам обусловлен несколькими причинами. Во-первых, они расширяют наши представления о фазовых переходах. Обладая многими универсальными свойствами, такими же, как у магнитных переходов, на изучении которых основывалось развитие теории, структурные переходы являются более сложными по своей природе и содержат ряд новых проблем. Во-вторых, при структурных превращениях вещество находится в экстремальном состоянии неустойчивости, что дает возможность исследовать его в таком состоянии при обычных экспериментальных условиях. И, наконец, интерес к структурным фазовым переходам обусловлен большими возможностями технического использования связанных с ними явлений. Наиболее ярко структурные фазовые переходы проявляются в сегнетоэлектриках, в которых структурный переход сопровождается появлением спонтанной электрической поляризации. Сверхпроводники с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние в той или иной степени обнаруживают решеточную неустойчивость. Магнитные фазовые переходы также часто связаны со структурными переходами в кристалле.

В качестве примера рассмотрим соединения типа перовскита (CaTiO_3), в которых структурное превращение сопровождается появлением спонтанной поляризации. Общая формула структуры перовскитов: ABO_3 , где А – одно- или двухвалентный металл, а В – четырех- или пятивалентный металл. Эта структура является кубической с ионами А в вершинах куба, ионом В в центре куба и атомами О в центрах граней. Эту структуру можно также рассматривать как состоящую из октаэдров BO_6 , образующих простую кубическую решетку и соединенных друг с другом через общие атомы О, причем ионы А занимают пространство между октаэдрами. При фазовом переходе в перовскитах кубическая структура переходит в тетрагональную.

На рис. 7.1 показано изменение структуры при фазовом переходе в двух типичных перовскитах BaTiO_3 и SrTiO_3 . Соединение титанат бария BaTiO_3 является сегнетоэлектриком при $T < 393$ К. При фазовом переходе ионы Тi и О сдвигаются относительно иона Ва, расположенного в начале системы координат, из своих положений в кубической фазе. Титанат стронция является виртуальным (квантовым) сегнетоэлектриком – он остается в парафазе вплоть до самых низких температур. Однако приложение внешнего одноосного напряжения вдоль оси

[100] переводит его в сегнетоэлектрическое состояние при $T_c = 35$ К в результате спонтанных смещений, как у BaTiO_3 . Природа этого явления будет обсуждаться далее в этой главе. В SrTiO_3 имеется еще один структурный фазовый переход без наведенной поляризации при $T_0 = 110$ К. В этом случае исходная перовскитовая структура искажается в результате поворота в противофазе соседних кислородных октаэдров, как показано на рис. 7.1.

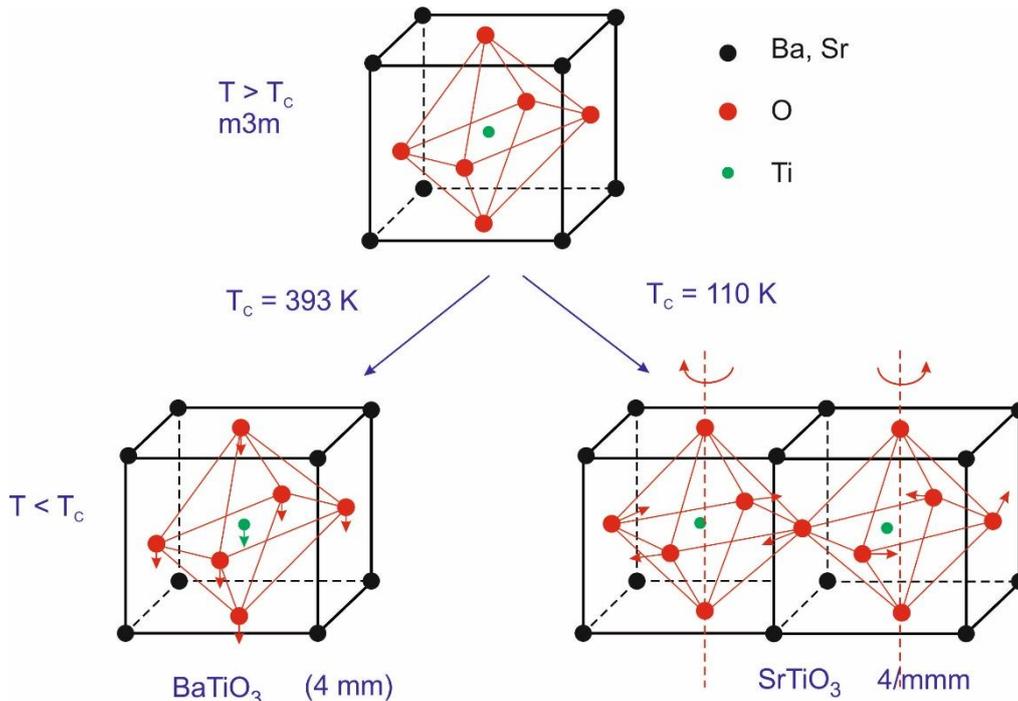


Рис. 7.1. Структурный фазовый переход в перовскитах.

Основой физики структурных фазовых переходов является созданная Л.Д. Ландау в 1937 г. на примере структурного превращения в BaTiO_3 феноменологическая теория фазовых переходов второго рода. Эта теория содержит некоторое число параметров, определяемых с помощью экспериментальных данных. В принципе, их можно получить из микроскопической теории, которая должна объяснить структурную неустойчивость.

Отправными точками теории Ландау являются спонтанное изменение симметрии при фазовом переходе и введенный им параметр порядка η для количественной характеристики изменения структуры кристалла при прохождении через точку фазового перехода. В подавляющем большинстве случаев спонтанное появление отличного от нуля параметра порядка в низкотемпературной фазе понижает внутреннюю симметрию системы. Другими словами, некоторые элементы симметрии высокотемпературной фазы теряются при охлаждении ниже температуры фазового перехода T_c . При повышении температуры от 0 до T_c параметр порядка η уменьшается непрерывным образом

до нуля. Симметрия меняется в тот момент, когда η обращается в точности в ноль. И в другую сторону – когда появляется сколь угодно малое, но отличное от нуля значение.

Поскольку фазовый переход происходит непрерывным образом, то термодинамические функции состояния кристалла (энтропия, энергия, объем и т.д.) остаются непрерывными при прохождении через T_c . Однако производные от этих термодинамических величин (теплоемкость, коэффициент теплового расширения и т.д.) будут испытывать скачок.

Понятие параметра порядка широко используется в физике фазовых переходов и трактуется как величина, характеризующая степень порядка. Порядком в физике называют состояние системы, когда между значением некоторой физической величины в произвольной точке пространства и ее значением на заданном расстоянии наблюдается корреляция. Различают дальний порядок, ближний порядок и беспорядок. В случае дальнего порядка корреляция существует при удалении на бесконечное расстояние. В случае ближнего порядка корреляция существует на конечном расстоянии. В случае беспорядка корреляции отсутствуют.

Наглядным примером, иллюстрирующим поведение параметра порядка, может служить намагниченность ферромагнетика. Этот параметр отличен от нуля в ферромагнитной области и при нагревании непрерывно уменьшается до критической температуры T_c , при которой он обращается в ноль. Направление намагниченности при понижении температуры от T_c может быть изменено на противоположное, если поместить ферромагнетик во внешнем поле H , ориентированное противоположно исходному направлению намагниченности, а затем это поле убрать. Таким образом, можно наблюдать спонтанное нарушение симметрии, так как внешнее поле может быть выбранным сколь угодно малым. На примере ферромагнетика можно проследить общие свойства параметра порядка η в случае, когда исходная высокотемпературная симметрия отвечает группе непрерывных преобразований:

- является генератором непрерывной группы преобразований (гамильтониан инвариантен относительно вращений в «спиновом» пространстве);
- является сохраняющейся величиной (коммутирует с гамильтонианом);
- может иметь несколько компонент;
- неоднозначность ниже T_c (при $H = 0$ имеются различные направления, вдоль которых может быть направлена намагниченность);
- при $T \neq 0$ в одномерной системе с взаимодействием конечного радиуса дальний порядок существовать не может.

Определение параметра порядка на практике не всегда так очевидно, как в случае ферромагнетика. Примерами могут служить сверхтекучесть и сверхпроводимость, где дальний порядок формируется в импульсном

пространстве. В некоторых случаях параметр порядка может не приводить к нарушению симметрии, как в случае перехода жидкость газ. В этом случае наблюдается критическая точка.

При обсуждении динамических свойств низкотемпературной фазы мы должны различать два качественно разных случая:

- 1) исходная высокотемпературная симметрия отвечает группе непрерывных преобразований;
- 2) исходная симметрия отвечает дискретной группе.

В первом случае при $T < T_c$ всегда имеется нормальная мода с нулевой частотой $[\omega(\vec{q}=0)=0]$, способствующая восстановлению утраченной симметрии. Эта мода, называемая обычно модой Голдстоуна, представляет собой передел непрерывного спектра возбуждений $\bar{\omega}(\vec{q})$, энергия которых возрастает с увеличением волнового вектора \vec{q} .

Наглядным примером такой системы является изотропный гейзенберговский ферромагнетик, гамильтониан которого в отсутствие внешнего магнитного поля инвариантен относительно трехмерных вращений. Спонтанный магнитный момент в низкотемпературной ферромагнитной фазе появляется в выделенном направлении, нарушающем исходную изотропию высокотемпературной фазы. Спонтанный, потому что внешнее магнитное поле, вызывающее появление намагниченности, может быть сколь угодно малым. Все возможные ориентации спонтанного магнитного момента отвечают одной и той же энергии. Таким образом, в этом случае существует нормальная мода, соответствующая прецессии магнитного момента как целого, которая имеет нулевую энергию возбуждения. Этой модой является спиновая волна с $\vec{q} = 0$.

В общем можно сказать, что в низкотемпературной фазе свободная энергия имеет в конфигурационном пространстве бесконечное число минимумов, которые связаны с операцией симметрии, теряемой в точке T_c . Каждое из низкосимметричных основных состояний (или доменов) соответствует пребыванию системы в одном из этих минимумов. Рассмотрим теперь малые флуктуации в окрестности данного минимума. Так как непрерывная группа операций симметрии должна переводить систему из одного минимума в другой, то ясно, что эти минимумы должны располагаться бесконечно близко друг к другу. Таким образом, вторая производная от свободной энергии по данной координате (т.е. по параметру порядка) должна быть равна нулю при всех температурах ниже T_c . Частота, соответствующая таким флуктуациям, «восстанавливающая симметрию», также должна быть равна нулю при всех температурах в низкосимметричной фазе.

В случае, когда теряются дискретные операции симметрии, например операция отражения $z \rightarrow -z$ (случай 2), свободная энергия в низкосимметричной фазе имеет конечное число минимумов в конфигурационном пространстве, причем эти минимумы связаны с операцией симметрии, теряемой в T_c . Вторая

производная от свободной энергии и частота моды, восстанавливающей симметрию (пропорциональная второй производной) будут, таким образом, отличны от нуля при всех температурах ниже T_c . При переходе к T_c со стороны низких температур в случае непрерывного фазового перехода (перехода второго рода) упомянутые выше минимумы свободной энергии должны слиться в один минимум, соответствующий высокотемпературной фазе с нулевым значением параметра порядка. Перед таким слиянием минимумов свободной энергии вторая производная свободной энергии по параметру порядка и частота моды, восстанавливающей симметрию, должны непрерывно уменьшаться при $T \rightarrow T_c^-$. При $T = T_c$ частота этой мягкой моды должна обратиться в ноль.

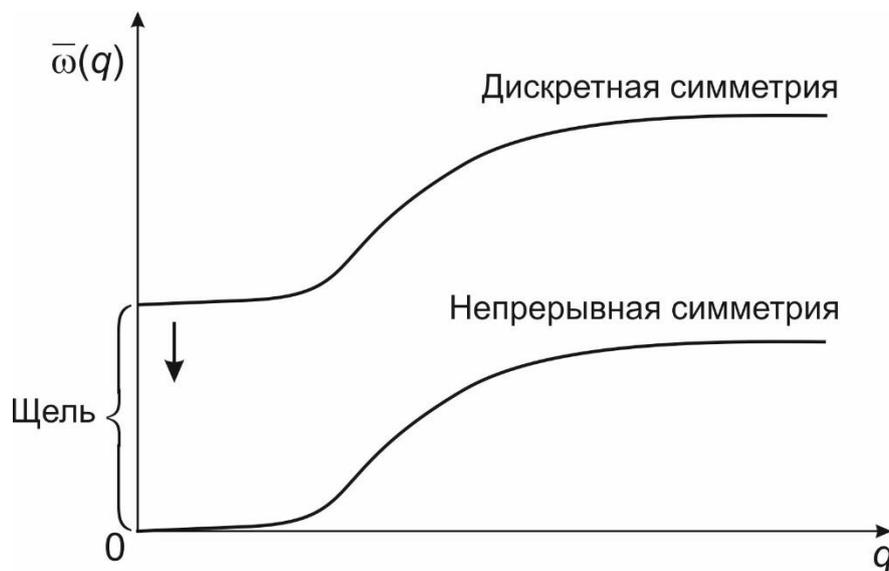


Рис. 7.2. Закон дисперсии нормальных восстанавливающих симметрию мод в низкотемпературной низкосимметричной фазе при $T < T_c$.

Таким образом, если происходит переход второго рода, при $T = T_c$ не существует различия между потерей непрерывной (1) или дискретной (2) операции симметрии. В обоих случаях мы имеем при $\vec{q} = 0$ нулевое значение частоты моды, восстанавливающей симметрию. Однако при $T < T_c$ ситуация совершенно изменяется: в случае (1) частота этой моды по-прежнему равна нулю, $\omega(\vec{q} = 0) = 0$, в то время как в случае (2) частота мягкой моды не равна нулю, $\omega(\vec{q} = 0) \neq 0$. Существование при $T < T_c$ мягкой моды с $\omega(\vec{q} = 0) \neq 0$ и $\omega(\vec{q} = 0) \rightarrow 0$, когда $T \rightarrow T_c^-$, является, таким образом, необходимым следствием потери группы дискретной симметрии при фазовых переходах второго рода (рис. 7.2). Мода, понижающая симметрию высокотемпературной фазы, становится модой, восстанавливающей симметрию низкотемпературной фазы.

Формальная теория таких бозонов с «ненулевой массой» была разработана Голдстоуном, Саламом и Вайнбергом. Частота голдстоуновской моды при

фиксированном \vec{q} в самом общем случае пропорциональна параметру порядка. Следует заметить далее, что в случае (2) мода, восстанавливающая симметрию, и мягкая мода ниже T_c идентичны только в том случае, когда выше T_c мягкая мода не является вырожденной. Если мягкая мода вырождена выше T_c , то ниже T_c она расщепляется на несколько мягких мод. В этом случае мода, восстанавливающая симметрию, соответствует линейной комбинации таких мягких мод.

§7.2. Микроскопическая модель структурного перехода

Изложенная в главе 5 теория самосогласованных фононов позволяет в принципе вычислить динамические (сечение рассеяния) и термодинамические (свободную энергию и параметры теории Ландау) характеристики при структурном фазовом переходе для любого кристалла, если в нем известны силы взаимодействия. Получаемые выражения являются формально точными, однако, с их помощью далеко не всегда удастся провести конкретные вычисления до конца. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных полезным является модельное описание, которое состоит в том, чтобы из полной микроскопической картины явления выделить лишь наиболее существенные для него черты. С другой стороны, простые модели позволяют выяснить возможности методов расчетов и пределы их применимости. Основой для введения модели структурного фазового перехода служит тот факт, что при структурной неустойчивости решетки наибольшее значение играют только низколежащие мягкие моды, ответственные за этот переход и те фононные моды, которые могут с ними взаимодействовать. Это позволяет ограничиться рассмотрением небольшого числа нормальных колебаний решетки и их ангармоническим взаимодействием. Далее мы покажем, как из полного гамильтониана динамики решетки получается простая модель структурного перехода, и рассмотрим ее свойства.

7.2.1. Приближение локальной нормальной координаты

Рассмотрим гамильтониан кристалла в гармоническом приближении (5.2.4):

$$H = \sum_{nd} \frac{\vec{p}_{nd}^2}{2m_d} + \frac{1}{2} \sum_{nn'} \sum_{dd', \alpha\alpha'} \Phi_{nd, n'd'}^{\alpha\alpha'} u_{nd}^{\alpha} u_{n'd'}^{\alpha'} . \quad (7.2.1)$$

В трансляционно-инвариантной решетке удобно перейти к нормальным координатам:

$$Q_{\vec{q}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{nd\alpha} e_{\vec{q}\lambda}^{\alpha}(d) \sqrt{m_d} u_{nd}^{\alpha} e^{-i\vec{q}\vec{x}_n} , \quad (7.2.2)$$

где $\vec{e}_{\vec{q}\lambda}(d)$ – векторы поляризации, образующие ортонормированный базис в $3Ns$ – векторном пространстве (s – число ионов в примитивной ячейке, N – полное число ячеек в кристалле). Смещения ионов выражаются через нормальные

координаты обратным фурье-преобразованием (5.3.2). Введение нормальных координат (7.2.2) позволяет привести гамильтониан (7.2.1) к диагональному виду:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}\lambda} [\dot{Q}_{\vec{q}\lambda} \dot{Q}_{-\vec{q}\lambda} + \Omega_{\vec{q}\lambda}^2 Q_{\vec{q}\lambda} Q_{-\vec{q}\lambda}], \quad (7.2.3)$$

где

$$Q_{\vec{q}\lambda} = Q_{-\vec{q}\lambda}^* \text{ и } \dot{Q}_{\vec{q}\lambda} = dQ_{\vec{q}\lambda}/dt = P_{\vec{q}\lambda} -$$

– импульс, сопряженный координате $Q_{\vec{q}\lambda}$. Частоты нормальных колебаний кристалла $\Omega_{\vec{q}\lambda}^2$ и собственные векторы определяются уравнением (5.2.11):

$$\Omega_{\vec{q}\lambda}^2 e_{\vec{q}\lambda}^\alpha(d) = \sum_{d'\alpha'} D_{dd'}^{\alpha\alpha'}(\vec{q}) e_{\vec{q}\lambda}^\beta(d') \quad (7.2.4)$$

с динамической матрицей:

$$D_{dd'}^{\alpha\alpha'}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_d m_{d'}}} \sum_{n'} \Phi_{nd, n'd'}^{\alpha\alpha'} e^{-i\vec{q}(\vec{x}_n - \vec{x}_{n'})}. \quad (7.2.5)$$

Большинство структурных фазовых переходов сопровождается деформацией решетки, которую можно охарактеризовать тензором деформаций $u_{\alpha\beta}$. Смещения ионов, вызванные этими деформациями, можно представить как

$$\eta_{nd}^\alpha = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_{nd}^\beta. \quad (7.2.6)$$

Используя разложение типа (7.2.2) совместно с (7.2.6), получаем:

$$u_{\alpha\beta} = \lim_{q_\beta \rightarrow 0} \frac{i q_\beta}{\sqrt{N \sum_d m_d}} Q_{q_\beta, \alpha}, \quad (7.2.7)$$

где $Q_{q_\beta, \alpha}$ – амплитуда акустической моды с собственным вектором, поляризованным в направлении α и волновым вектором в направлении β . Однако не все комбинации параметров напряжений могут быть выражены через амплитуды акустических мод, поэтому члены, содержащие длинноволновые акустические моды (напряжения), должны быть исключены из суммирования по $\vec{q}\lambda$ в (7.2.3) и добавлены в гамильтониан в виде дополнительного слагаемого:

$$H_D = \sum_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \left[\sum_{\lambda} V_{\lambda, \vec{q}=0}^{\alpha\beta} Q_{\lambda, \vec{q}=0} + \sum_{\vec{q}\vec{q}'\lambda\lambda'} \Delta(\vec{q} + \vec{q}') \times V_{\vec{q}\lambda, \vec{q}'\lambda'}^{\alpha\beta} Q_{\vec{q}\lambda} Q_{\vec{q}'\lambda'} + \dots \right] + \frac{v}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\delta} [C_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots]. \quad (7.2.8)$$

В (7.2.8) выписаны только главные члены двойного разложения потенциальной энергии относительно положений равновесия в высокосимметричной фазе. Первый член в (7.2.8) описывает связь внутренней однородной деформации (оптической моды колебаний в длинноволновом

пределе) с внешней однородной деформацией, которая определяется последним слагаемым в (7.2.8) с коэффициентами жесткости $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$.

Нахождение собственных частот колебаний и векторов поляризации (7.2.4) является довольно трудоемкой задачей даже в гармоническом приближении, поскольку соединения, претерпевающие структурные превращения, как правило, имеют сложную структуру. Решение задачи динамики решетки требует решения задачи на собственные значения системы $3s$ уравнений. Размерность пространства собственных векторов при рассмотрении мягкой моды можно существенно сократить, если воспользоваться соображениями симметрии. Если известна звезда волнового вектора, при котором происходит структурный фазовый переход (критический волновой вектор), то можно определить неприводимое представление, ответственное за фазовый переход. Такой анализ проведен для всех структур и составлены таблицы. Размерность пространства собственных векторов для критического волнового вектора определяется ответственным неприводимым представлением. Данный подход был использован при вычислении частот колебаний решетки сегнетоэлектрика KN_2PO_4 для критического волнового вектора $\bar{q}_c = 0$. На рис. 7.3 показан схематически фрагмент структуры дигидрофосфата калия. В результате симметричного анализа 48-мерное пространство собственных векторов сводится к 7-мерному, при этом одна из семи фононных мод является акустической, а остальные оптические.

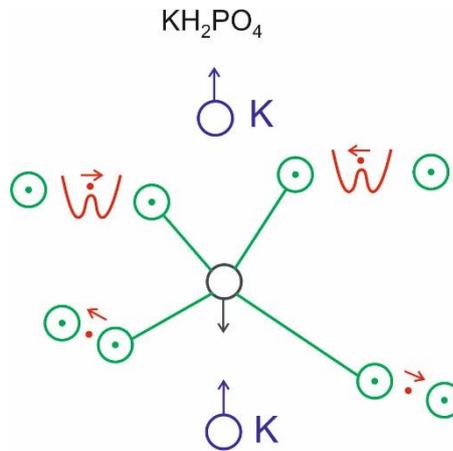


Рис. 7.3. Схематическое изображение смещений ионов Н, К и Р при фазовом переходе в сегнетоэлектрике KN_2PO_4 .

Следующий шаг к модельному описанию состоит в выделении той моды спектра, которая становится критической при $T = T_c$. Соответствующая ей нормальная координата

$$Q_{qf} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{nd\alpha} e_{qf}^{\alpha} (d) \sqrt{m_d} u_{nd}^{\alpha} e^{-i\bar{q}\bar{x}_n}. \quad (7.2.9)$$

Для определенности рассмотрим переходы в центре зоны Бриллюэна $\bar{q}_c = 0$ и введем локальные нормальные координаты для критической моды:

$$x_{nf} = \sum_{d\alpha} \sqrt{m_d} e_{q=0,f}^{\alpha}(d) u_{nd}^{\alpha}. \quad (7.2.10)$$

Эта координата локальна в том смысле, что суммирование в (7.2.10) проводится по ионам в n -ой элементарной ячейке, и оно характеризует ячейку как целое. Координаты x_{nf} выбираются таким образом, что они преобразуются по неприводимому представлению точечной группы элементарной ячейки. Поскольку параметр порядка преобразуется по неприводимому представлению пространственной группы, то координаты (7.2.10) можно рассматривать как базис для описания структурного фазового перехода в случае, когда переход происходит по единственному неприводимому представлению.

Нормальная координата (7.2.2) при $q \approx 0$ может быть представлена в виде

$$Q_{\bar{q}f} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n x_{nf} e^{-i\bar{q}\bar{x}_n}. \quad (7.2.11)$$

Область применимости выражения (7.2.10) в зоне Бриллюэна определяется зависимостью векторов поляризации от q : она тем больше, чем меньше эта зависимость. Как правило, для оптических мод вектора поляризации достаточно слабо меняются при изменении q . Предельное значение \bar{q}_m выполнимости выражения (7.2.11) зависит от динамической матрицы $D(\bar{q})$ (7.2.5) и, следовательно, от эффективного радиуса взаимодействия R . Обычно

$$q_m \sim \frac{1}{R}. \quad (7.2.12)$$

7.2.2. Модельный гамильтониан

На основе координат (7.2.9), в которых заложены свойства симметрии системы, можно конструировать модельный гамильтониан для критической моды. А именно, используя представления координат (7.2.10) и (7.2.11), исходный гамильтониан (7.2.1), (7.2.8) запишем в виде суммы двух гамильтонианов

$$H_f = \sum_n \left[\frac{P_{nf}^2}{2M_f} + \frac{A_f}{2} x_{nf}^2 \right] + \frac{1}{4} \sum_{n \neq n'} \varphi_{nn'} (x_{nf} - x_{n'f})^2, \quad (7.2.13)$$

описывающего собственно критическую моду, и

$$H_D = \sum_{\alpha\beta,n} u_{\alpha\beta} [U_{1f}^{\alpha\beta} x_{nf} + U_{2f}^{\alpha\beta} x_{nf}^2] + \frac{v}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\delta} [C_{\alpha\beta\gamma\delta} + \dots], \quad (7.2.14)$$

который описывает связь критической моды с деформацией решетки. В гамильтониане (7.2.13) P_{nf} – импульс, сопряженный координате x_{nf} , а M_f – эффективная масса критической моды. $\varphi_{nn'}$ описывает связь смещений локальных

нормальных мод в ячейках n и n' , и определяет дисперсию моды. Частота моды при $\vec{q} = 0$ $\omega_{f,q=0}^2$ имеет вид

$$\omega_{f,q=0}^2 = \frac{A_f}{M_f}. \quad (7.2.15)$$

Мода оказывается неустойчивой, если $A_f < 0$, как это было найдено, например, в упомянутых расчетах для KN_2PO_4 . В этом случае в гамильтониан вместо члена $(A_f/2)x_{nf}^2$ необходимо ввести стабилизирующее взаимодействие. Простейшим таким взаимодействием является ангармонический одноячеечный потенциал

$$U_f(x_{nf}) = \frac{1}{2}A_f x_{nf}^2 + \frac{1}{4}Bx_{nf}^4. \quad (7.2.16)$$

Этот потенциал при $B > 0$ и при отрицательных A_f имеет форму потенциала с двумя минимумами, в котором имеется две устойчивые атомные конфигурации, одну из которых приобретает система при $T < T_c$. Важно помнить, что под системой здесь понимаются все ионы примитивной ячейки. Взаимодействие между ячейками $\varphi_{nn'}$ приводит к кооперативному смещению системы в то или иное устойчивое положение ниже T_c , в зависимости от направления внешних сил. Под устойчивым положением имеется в виду потенциальный минимум для всех ионов примитивной ячейки. Смещение ионов могут быть различны в зависимости от сил взаимодействия и направления в кристалле. Так, например, в уже упоминавшемся случае сегнетоэлектрика KN_2PO_4 вклад в критическую моду смещений ионов водорода вдоль x -оси (перпендикулярной оси поляризации кристалла) на порядок превышает наибольшее из смещений других ионов. В этом случае локальные нормальные координаты практически совпадают со смещениями ионов водорода и можно говорить о движении только «активных» ионов, ответственных за фазовый переход.

Таким образом, гамильтониан (7.2.13), (7.2.16) представляет собой динамическую микроскопическую модель структурного фазового перехода в сокращенном пространстве координат, связанных непосредственно с фазовым переходом. Это гамильтониан одной выделенной, а именно критической, моды. Взаимодействие этой моды с остальными модами, если оно разрешено симметрией системы, может быть учтено также в терминах локальных нормальных координат. Такой подход аналогичен рассмотрению магнитных систем с помощью спиновых гамильтонианов, когда ограничиваются рассмотрением только части электронных движений, соответствующей нижним электронным мультиплетам магнитных ионов в кристаллах, как, например, в модели Гейзенберга.

В дальнейшем мы будем опускать индекс f у переменной x_{nf} в гамильтониане (7.2.13), (7.2.16):

$$H = \sum_n \left[\frac{P_n^2}{2M} - \frac{A}{2} x_n^2 + \frac{B}{4} x_n^4 \right] + \frac{1}{4} \sum_{n \neq n'} \varphi_{nn'} (x_n - x_{n'})^2, \quad (7.2.17)$$

имея в виду, что переменные x_n являются локальными нормальными координатами критической моды. Модельный гамильтониан (7.2.17) описывает систему гармонически связанных частиц, находящихся в ангармоническом одночастичном потенциале.

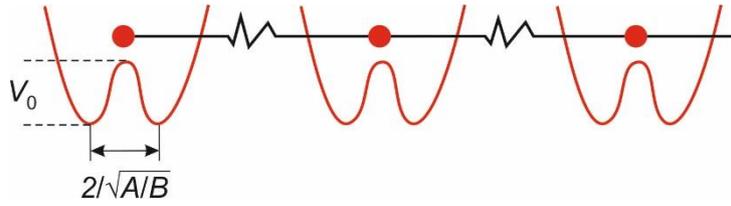


Рис. 7.4. Схематическое представление модели (7.2.17) в одномерном случае.

В общем случае локальная нормальная координата x_{nf} , согласно определению (7.2.10), является многокомпонентным вектором, размерность которого определяется размерностью ответственного неприводимого представления (числом компонент вектора поляризации $e_{q=q_c, f}^\alpha$). В случае однокомпонентной (скалярной) координаты x_n гамильтониан имеет вид (7.2.17), описывающий структурный фазовый переход в одноосной системе. Пространственная размерность модели определяется типом выбранной решетки, на которой задается взаимодействие $\varphi_{nn'}$. Гамильтониан типа (7.2.17) широко используется в физике критических явлений вообще и в физике структурных фазовых переходов в том числе. Модель (7.2.17) характеризуется двумя энергетическими параметрами: глубиной потенциального минимума:

$$V_0 = \frac{A^2}{4B}, \quad (7.2.18)$$

и относительной энергией связи частиц

$$V_{св} = \frac{d\Phi_0|A|}{B}, \quad \Phi_0 = \sum_n \Phi_{nn'}, \quad (7.2.19)$$

где d – размерность системы, а также параметром квантовости системы

$$\lambda = \frac{\hbar\omega_0}{4V_0}, \quad \hbar\omega_0^2 = \frac{A}{M}. \quad (7.2.20)$$

Параметр $\lambda \sim (\hbar/\sqrt{M})$ определяет относительную энергию нулевых колебаний. Если система характеризуется большими нулевыми колебаниями, так что λ больше некоторого критического значения λ_c , то эффективный

одночастичный потенциал в (7.2.17) становится потенциалом гармонического типа с одним минимумом. В этом случае структурный фазовый переход не происходит даже при нулевой температуре. Примером такого квантового сегнетоэлектрика является титанат стронция.

При $\lambda < \lambda_c$ гамильтониан (7.2.17) описывает два предельных случая при структурных фазовых переходах: переходы типа смещения и типа порядок-беспорядок, в зависимости от величины параметра

$$f_0 \equiv \frac{V_{\text{св}}}{V_0} = \frac{4d\Phi_0}{|A|}. \quad (7.2.21)$$

Переходами типа смещение называют структурные превращения, при которых в несимметричной фазе ионы незначительно (на несколько процентов от постоянной решетки) смещаются относительно своих положений равновесия в симметричной фазе, например, при сегнетоэлектрическом переходе в BaTiO_3 . Представление о мягкой фононной моде обычно связывают именно с переходами типа смещения, что основано на большом экспериментальном материале. Переходы типа смещения описываются моделью (7.2.17) при $f_0 \gg 1$ (или $T_c \gg V_0$). Принято считать, что переходы типа смещения характеризуются динамикой резонансного типа, хотя при этом критическая мода может быть и сильно затухающей. Исследования нелинейных свойств модели (7.2.17) показали, что в критической области фазовый переход типа смещения приобретает черты перехода типа порядок-беспорядок ($f_0 \ll 1$ или $T_c \ll V_0$) (см. §7.4).

Переходами типа упорядочение (порядок-беспорядок) называют переходы, при которых возникает дальний порядок в результате процесса упорядочения в симметричной фазе некоторых ионных комплексов. Например, ориентационное упорядочение групп NO_2 при сегнетоэлектрическом переходе в NaNO_2 . Переориентации групп NO_2 включают достаточно большие смещения ионов (ионов N), чтобы по ним можно было делать разложения относительно положений равновесия. В таких случаях представление о мягкой моде не является адекватным, поскольку динамика в критической области имеет релаксационный характер. Переходу типа порядок-беспорядок соответствует фазовый переход в модели Изинга ферромагнетизма, которая получается из модели (7.2.17) при $f_0 \rightarrow 0$ ($A, B \rightarrow \infty$ при $A/B = \text{const}$).

Разделение структурных переходов на два типа имеет весьма веские термодинамические основания. Так, для сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок обычно константа Кюри-Вейса $C \approx 10^3$ °К. Энтропия δS (на один упорядочивающийся ион или радикал) для кристаллов порядок-беспорядок имеют обычно значение $\approx 0.4 - 0.6$, а для кристаллов типа смещение заметно меньше. Наличие величин C и δS может служить простым способом для отнесения изучаемого соединения к одному из двух типов.

Однако с точки зрения динамики решетки такое разделение является весьма условным. Существует широкий класс систем, например, сегнетоэлектрики типа KN_2PO_4 , которые трудно отнести к одному из предельных типов, поскольку из спектральных измерений явно не следует, имеет ли критическая мода характер передемпфированной мягкой моды или же характер диффузионной моды. Более того, экспериментальные исследования сегнетоэлектриков SrTiO_3 и NaN_2O_2 указывают на то, что спектр возбуждений в критической области даже таких действительно предельных систем (смещение и порядок-беспорядок соответственно) содержит две компоненты: резонансную (высокочастотную) и релаксационную (низкочастотную). Далее будет видно, как такая картина возникает в модели (7.2.17).

Отметим, что простая модель (7.2.17) дает лишь самое общее, качественное, описание структурных фазовых переходов. Ее упрощения состоят в том, что она является однокомпонентной (одноосной) моделью. При обсуждении реальных систем необходимо также учитывать связь с остальными модами и особенно с акустической (7.2.14).

§ 7.3. Коллективные возбуждения

7.3.1. Ренормированное гармоническое приближение

Динамическая теория кристаллической решетки, испытывающей структурный фазовый переход, существенно отличается от традиционной теории ангармонических кристаллов, где в качестве нулевого используется гармоническое приближение, а ангармонические члены в разложении потенциальной энергии рассматриваются по теории возмущений. Структурная неустойчивость проявляется в том, что решетка в гармоническом приближении оказывается неустойчивой (имеет чисто мнимую частоту для критической моды). Стабилизация колебаний решетки в симметричной фазе в этом случае обеспечивается ангармоническим взаимодействием, которое само по себе может быть и малым, но необходимым для устойчивости решетки. Поэтому при построении последовательной динамической теории структурных переходов ангармоническое взаимодействие должно учитываться с самого начала, уже в нулевом приближении, что требует привлечения методов статистической механики и выхода за рамки простого механического подхода в традиционной теории Борна-Кармана. Такая теория сильно ангармонических кристаллов, к которым, кроме структурно-неустойчивых кристаллов относятся квантовые кристаллы гелия (все частоты которых в гармоническом приближении чисто мнимые), а также, по-видимому, все кристаллы при температурах выше половины температуры плавления, была развита в последние годы и получила название метода самосогласованных фононов (см. §5.6.2).

Рассмотрим коллективные возбуждения в микроскопической модели структурного фазового перехода (7.2.17). В этой модели в высокосимметричной

(симметричной) фазе при высоких температурах $T > V_0 = A^2/4B$ все частицы в одночастичном потенциале (рис. 7.4) находятся выше горба. При некоторой температуре T_c , соответствующе фазовому переходу, происходит спонтанное нарушение симметрии, и все частицы переходят в один из минимумов потенциала. Все направо или все налево в зависимости от слабого внешнего воздействия. В соответствии со сказанным введем статические эффективные смещения $\eta_n = \langle x_n \rangle$, в одночастичном потенциале в низкосимметричной (несимметричной) фазе, которые играют роль параметра порядка: в симметричной фазе $\eta_n = 0$. Статические средние $\langle \dots \rangle$ вычисляются по равновесному состоянию с гамильтонианом (7.2.17). Локальная нормальная координата x_n принимает вид

$$x_n(t) = \langle x_n \rangle + u_n(t) \equiv \eta_n + u_n(t), \quad (7.3.1)$$

где $u_n(t)$ – малые относительно η_n смещения частиц, соответствующие колебательному движению.

Будем рассматривать одноосный однодоменный и однородный кристалл. Тогда все смещения в одночастичном потенциале будут одинаковы $\eta_n = \eta$ (однородный параметр порядка). В силу одноосности модели смещения x_n относительно положений равновесия в симметричной фазе рассматриваются вдоль одной из осей кристалла, в то время как взаимодействие φ_{nm} связывает частицы в трехмерной решетке.

Равновесные положения частиц η_n определяются из условий равновесия системы при заданных внешних силах F_n , взаимодействие которых с решеткой записывается в виде: $H_1 = -\sum_{n,\alpha} F_n^\alpha r_n^\alpha$, где $\vec{r}_n = \eta_n + \vec{u}_n$ – координаты частиц.

Условия равновесия означают, что средняя сила, действующая на частицу в положении равновесия равна нулю. Эти условия очень просто получаются из усредненного уравнения движения для оператора импульса в гейзенберговском представлении:

$$\frac{d}{dt} \langle p_n(t) \rangle = \langle \tilde{H}, ip_n \rangle = F_n - \left\langle \frac{\partial U}{\partial r_n} \right\rangle = 0, \quad (7.3.2)$$

где $p_n(t) = \exp(i\tilde{H}t)p_n \exp(-i\tilde{H}t)$, $\tilde{H} = H + H_1$. Используя (7.3.2) и (7.2.17) получаем уравнение для однородного параметра порядка (для однородного и однодоменного кристалла):

$$-A\eta + B[\eta^3 + 3\eta \langle u_n^2 \rangle + \langle u_n^3 \rangle] = 0. \quad (7.3.3)$$

Следуя общей теории самосогласованных фононов (§ 5.6.2) рассмотрим однофононную функцию Грина (ФГ), через которую в конечном счете выражаются наблюдаемые величины,

$$\begin{aligned}
G_{mn'}(t-t') &= -i\theta(t-t') \langle [u_n(t), u_{n'}(t')] \rangle = \\
&= \langle \langle u_n(t), u_{n'}(t') \rangle \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} \langle \langle u_n/u_{n'} \rangle \rangle_{\omega}.
\end{aligned} \tag{7.3.4}$$

Дифференцируя ФГ дважды по времени t , получаем для нее уравнение движения (ср. (5.6.7)):

$$\begin{aligned}
i^2 \frac{d^2}{dt^2} m G_{mn'}(t-t') &= \delta(t-t') \langle [ip_n, u_n] \rangle - A(1-f_0) G_{mn'}(t-t') - \\
&- \sum_{n'} \Phi_{nn'} G_{mn'}(t-t') + B \langle \langle x_n^3(t) | u_{n'}(t') \rangle \rangle.
\end{aligned} \tag{7.3.5}$$

Безразмерная константа связи $f_0 = 12\Phi_0/|A|$ (см. (7.2.18 – (7.2.20)). Введем неприводимую ВГ, которая не может быть сведена к ФГ более низкого порядка по числу фононных переменных

$$\langle \langle u_n^3 | u_{n'} \rangle \rangle^{ir} = \langle \langle u_n^3 | u_{n'} \rangle \rangle - 3 \langle u_n^2 \rangle \langle \langle u_n | u_{n'} \rangle \rangle. \tag{7.3.6}$$

ФГ $\langle \langle u_n^2 | u_{n'} \rangle \rangle$ является неприводимой по определению, так как $\langle u_n \rangle = 0$.

Используя определение (7.3.1) для последнего слагаемого в (7.3.5), преобразование Фурье согласно (7.3.4) и определению (7.3.6), получаем уравнение для ФГ:

$$\begin{aligned}
\sum_k \left\{ \left[m\omega^2 + A(1-f_0) - 3B(\eta^2 + \langle u_n^2 \rangle) \right] \delta_{nk} + \phi_{nk} \right\} G_{kn'}(\omega) = \\
= \delta_{mn'} + 3B\eta \langle \langle u_n^2 | u_{n'} \rangle \rangle_{\omega} + B \langle \langle u_n^3 | u_{n'} \rangle \rangle_{\omega}^{ir}.
\end{aligned} \tag{7.3.7}$$

Введем нулевую ФГ, которая удовлетворяет уравнению

$$\sum_k \left\{ \left[m\omega^2 + A(1-f_0) - 3B\eta^2 + \langle u_n^2 \rangle \right] \delta_{nk} + \phi_{nk} \right\} G_{kn'}^0(\omega) = \delta_{mn'} \tag{7.3.8}$$

и описывает незатухающие колебания в среднем фононном поле (ренормированное гармоническое приближение – РГП). Тогда уравнение (7.3.8) формально можно записать в виде уравнения Дайсона

$$G_{mn'}(\omega) = G_{mn'}^0(\omega) + \sum_{kk'} G_{kn'}(\omega) M_{kk'}(\omega) G_{kn'}(\omega), \tag{7.3.9}$$

где мы ввели обозначение

$$\sum_k M_{kk'}(\omega) G_{kn'}(\omega) = 3B\eta \langle \langle u_k^2 | u_{n'} \rangle \rangle_{\omega} + B \langle \langle u_k^3 | u_{n'} \rangle \rangle_{\omega}^{ir}. \tag{7.3.10}$$

Уравнение (7.3.8) можно вывести последовательно из (7.3.7), следуя процедуре, изложенной схематически в § 5.6. Более того, в нашем случае можно получить замкнутые уравнения для массового оператора через ФГ высших порядков (двухфононные и трехфононные), которые требуют приближенного расщепления. Мы этого здесь делать не будем и для численных оценок ограничимся первым порядком теории самосогласованных фононов (7.3.7), а для

качественного обсуждения нам достаточно общего вида уравнения Дайсона (7.3.9), которое после пространственного преобразования Фурье принимает вид

$$G_q(\omega) = [m\omega^2 - \tilde{\omega}_q^2 - M_q(\omega)]^{-1}, \quad (7.3.11)$$

где $\tilde{\omega}_q^2$ – частота колебаний в ренормированном гармоническом приближении

$$\begin{aligned} m\tilde{\omega}_q^2 &= \Delta^2 + \varphi_0 - \varphi_q \\ \varphi_q &= \sum_{n'} \varphi_{nn'} e^{-iq(\bar{r}_n - \bar{r}_{n'})}, \quad \varphi_0 = \varphi_{q=0}, \end{aligned} \quad (7.3.12)$$

Δ^2 – щель в спектре возбуждений, обусловленная ангармоническим одночастичным потенциалом

$$\Delta^2 = -A + 3B(\eta^2 + \langle u_n^2 \rangle) = 3B\eta^2 - (A - 3B\langle u^2 \rangle). \quad (7.3.13)$$

Средний квадрат смещений определяется согласно спектральным теоремам и в приближении высоких температур имеет вид

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{1}{mN} \sum_q \frac{1}{2\omega_q} \text{cth} \frac{\omega_q}{T} \approx \frac{T}{N} \sum_q \frac{1}{m\omega_q^2}. \quad (7.3.14)$$

Систему уравнений (7.3.12) – (7.3.14) замыкает уравнение (7.3.3), в котором в РГП следует положить $\langle u^3 \rangle = 0$:

$$B\eta^2 = A - 3B\langle u_n^2 \rangle. \quad (7.3.15)$$

Система уравнений (7.3.12) – (7.3.15) позволяет самосогласованным образом описать поведение параметра η и спектра колебаний ω_q^2 .

7.3.2. Мягкая фононная мода

Рассмотрим структурный фазовый переход в центре зоны Бриллюэна $q = q_c = 0$ в ренормированном гармоническом приближении. В симметричной (при $T > T_0$) фазе $\eta = 0$ и выражение (7.3.12) для критической моды, которую в данном случае называют мягкой фононной модой, с учетом (7.3.13) принимает вид

$$\omega_0^2 = \frac{1}{m} \Delta^2 = \frac{1}{m} (3B^2 \langle u_n^2 \rangle - A). \quad (7.3.16)$$

Представление о мягкой фононной моде, частота которой обращается в ноль при температуре перехода T_c , лежит в основе физики структурных фазовых переходов. «Конденсация», или «вымораживание», такой моды объясняет появление в несимметричной фазе конечных смещений ионов η_n , имеющих симметрию мягкой моды. Обычно понятие мягкой моды используется для описания переходов типа смещения, когда при $T \gg T_c$ имеется хорошо определенная мода колебаний с малым затуханием. Используем приближение Дебая для частот колебаний: $g(\omega) = c\omega^2$.

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{T}{N} \sum_q \frac{1}{m\omega_q^2} = \frac{T}{m} \int_0^{\omega_L} \frac{3\omega^2 d\omega}{\omega_L^3 \omega^2} = \frac{3T}{m\omega_L^2}, \quad (7.3.17)$$

где ω_L – максимальная частота колебаний. Используя (7.3.17) в (7.3.16), получаем выражение для температурной зависимости частоты мягкой фоновой моды в симметричной фазе

$$\omega_0^2 = \frac{A}{m}(T - T_0)/T_0, \quad T_0 = \frac{\omega_L mA}{9B}, \quad (7.3.18)$$

T_0 – температура фазового перехода в РГП.

При $T \leq T_0$ в несимметричной фазе появляется отличный от нуля параметр порядка, уравнение для которого (7.3.15) с учетом (7.3.17) принимает вид

$$\eta^2 = \frac{A}{B} \frac{T_0 - T}{T_0}. \quad (7.3.19)$$

С учетом (7.3.19) получаем выражение для частоты мягкой моды в несимметричной фазе:

$$\omega_0^2 = 2 \frac{A}{m} (T_0 - T)/T. \quad (7.3.20)$$

Восприимчивость системы $\chi \sim 1/\omega_0$ и, таким образом, при фазовом переходе будет иметь особенность. Качественно поведение мягкой моды и восприимчивости показано на рис. 7.5.

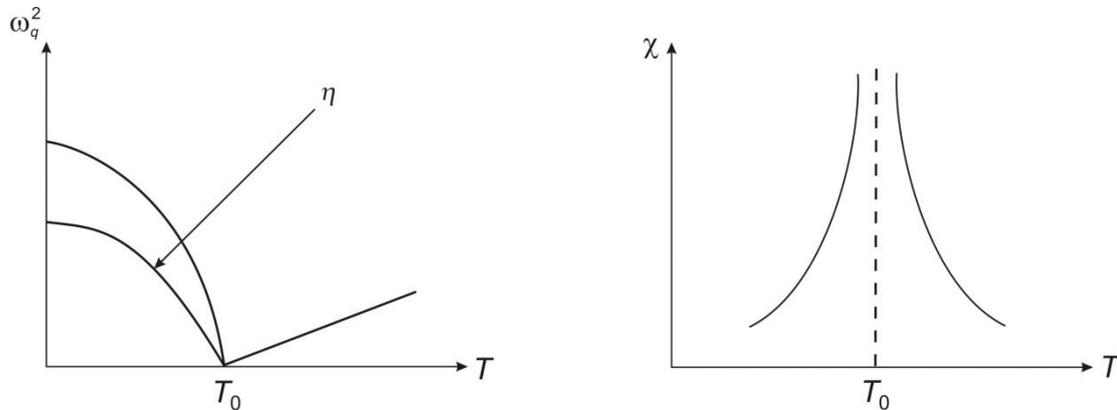


Рис. 7.5. Схематическое изображение температурной зависимости мягкой фоновой моды и восприимчивости в ренормированном гармоническом приближении.

Модель (7.2.19) отражает основные черты структурных фазовых переходов типа смещения и позволяет уже в простейшем приближении теории самосогласованных фононов интерпретировать экспериментальные данные. Для демонстрации рассмотрим кристаллы типа перовскита, о которых шла речь в §7.1.

Параметры гамильтониана (7.2.19) можно получить на основе экспериментальных данных. Такое рассмотрение было проведено для кубических перовскитов титаната свинца, титаната бария и титаната стронция с помощью

данных по рассеянию нейтронов в этих соединениях. В кубических перовскитах мягкая мода трижды вырождена из-за эквивалентности кубических осей. Для каждой из осей имеется своя локальная нормальная координата x_n^α . Поэтому в общем случае переменные, входящие в гамильтониан (7.2.19) в этом случае являются трехмерными векторами, а одночастичный потенциал должен быть выбран так, чтобы отражать кубическую симметрию фазы. Для тетрагонального искажения, соответствующего смещению ионов вдоль кубической оси, отличной от нуля будет только одна компонента из набора $\{x_n^\alpha\}$. В этом случае модель мягкой моды имеет вид скалярной модели (7.2.19). Подробный анализ экспериментальных данных увел бы нас в сторону от основного изложения, поэтому мы приведем здесь только его результат в виде таблицы 7.1.

	f_0	λ	T_0, K
PbTiO ₃	7.7	0.94	737
BaTiO ₃	2.2	0.12	390
SrTiO ₃	16	3.6	35 (экстраполированное значение)

Таблица 7.1. Параметры модели (7.2.19) для PbTiO₃, BaTiO₃ и SrTiO₃, определенные из данных по рассеянию.

Оценки также показывают, что критическое значение параметра λ , $\lambda_c \approx \sqrt{f_0}$. Для PbTiO₃ параметры f_0 и λ соответствуют фазовому переходу типа смещения в модели (7.2.19) и действительно в этом соединении наблюдается хорошо определенная мягкая фоннная мода. Для BaTiO₃ эффективный одночастичный потенциал является глубоким и широким с глубиной $V_0 \approx 270^\circ\text{K}$ и расстоянием между минимумами $2x_0 \approx 2 \text{ \AA}$ при среднем расстоянии между ячейками $a = 4 \text{ \AA}$. Частицы ведут себя как классические, $\lambda \ll \lambda_c$, и довольно слабо связаны между собой. Такая картина соответствует сильно ангармонической системе, более близкой к системе типа порядок-беспорядок, что, возможно, является причиной наблюдаемой в экспериментах переторможенной мягкой моды. Для SrTiO₃ эффективный одночастичный потенциал имеет вид мелкого двухямного потенциала с глубиной $V_0 \approx 0.35^\circ\text{K}$ и расстоянием между минимумами $2x_0 \approx 0.6 \text{ \AA}$ при среднем расстоянии между ячейками $a \approx 3.9 \text{ \AA}$. Частицы связаны между собой сильно ($f_0 \gg 1$), однако, $\lambda \approx \lambda_c$, в результате чего они остаются в симметричном положении даже при нулевой температуре и фазовый переход не происходит. (Значение T_c , приведенное в таблице 7.1, получено экстраполяцией частоты мягкой моды до нуля, что необходимо для получения параметров гамильтониана). В пользу этой картины свидетельствуют

экспериментальные данные по изучению квантовых свойств в титанате стронция и тантале калия, которые получили название виртуальных сегнетоэлектриков по причине «мягкости» решетки, но отсутствию фазового перехода при нормальных условиях.

Значения параметров, приведенные в таблице 7.1, будут служить нам ориентиром при изучении модели (7.2.19).

Таким образом, гамильтониан (7.2.19) представляет собой динамическую микроскопическую модель структурного фазового перехода в сокращенном пространстве координат, связанных непосредственно с фазовым переходом. Это гамильтониан одной выделенной, а именно, критической моды. Взаимодействие этой моды с остальными модами, если оно разрешено симметрией системы, может быть учтено также в терминах локальных нормальных координат. Такой подход аналогичен рассмотрению магнитных систем с помощью спиновых гамильтонианов, когда ограничиваются рассмотрением только части электронных движений, соответствующей нижним электронным мультиплетам магнитных ионов в кристаллах, как, например, в модели Гейзенберга.

7.3.3. Мягкая мода и центральный пик

Однофононная функция Грина (7.3.11) описывает реакцию системы на действие внешнего зависящего от времени поля и определяют динамическую восприимчивость системы. Измерение динамической восприимчивости позволяет получить необходимую информацию о динамике структурного фазового перехода. Рассмотрим более детально в схематическом виде общие свойства ФГ (7.3.11).

Массовый оператор $M_q(\omega)$ в общем виде содержит действительную и мнимую части:

$$M_q(\omega + i\varepsilon) = \text{Re} M_q(\omega) + i \text{Im} M_q(\omega) \equiv -\sum_q^2(\omega) - i\omega\Gamma_q(\omega + i\delta), \quad (7.3.21)$$

которые характеризуют перенормировку частоты и затухание возбуждения соответственно. Таким образом, ФГ при учете взаимодействия имеет полюс при комплексном значении переменной ω

$$m\omega^2 = \omega_q^2 + \sum_q(\omega) \pm i\omega\Gamma_q(\omega + i\delta) \quad (7.3.22)$$

и разрез вдоль действительной оси. Скачок значений функции через действительную ось определяет спектральную интенсивность, которая непосредственно связана с мнимой частью восприимчивости:

$$\chi''(q, \omega) = -\text{Im} G(\omega) = \frac{\omega\Gamma_q}{\left[\omega_q^2 - \sum_q^2(\omega) - \omega^2\right]^2 + \omega^2\Gamma_q^2(\omega)}. \quad (7.3.23)$$

Сравнивая это выражение со спектральной интенсивностью в псевдогармоническом приближении, видим, что учет массового оператора (взаимодействие в высших порядках) приводит к сдвигу энергии возбуждения,

определяемому действительной частью массового оператора $\sum_q(\omega)$ и появлением конечной ширины уровня $\Gamma_q(\omega)$, определяемой мнимой частью массового оператора. В результате учета взаимодействия «время жизни» фононов в состоянии « q » становится конечным $\tau_q \sim 1/\Gamma_q$, так как возникает возможность перехода частиц в другие состояния.

В случае слабого взаимодействия сдвиг энергии возбуждения $\sum_q(\omega)$ и ширина уровня $\Gamma_q(\omega)$ вблизи перенормированной энергии возбуждения

$$\Omega_q^2 = \omega_q^2 - \sum_q^2(\Omega_q) \quad (7.3.24)$$

малы: $\sum_q(\Omega_q) \ll \Omega_q$, $\Gamma_q(\Omega_q) \ll \Omega_q$. В области частот $\Omega_q \gg \Gamma_q$ динамическая восприимчивость имеет резонансный характер с максимумами при частотах $\omega \approx \pm \Omega_q$ и полушириной пиков Γ_q . Таким образом, для оценки частоты мягкой моды вдали от точки фазового перехода, когда затухание мало, можно пользоваться ренормированным гармоническим приближением.

По мере приближения к фазовому переходу Ω_q уменьшается и в области $\Omega_q \ll \Gamma_q$ спектральная интенсивность принимает релаксационный характер с максимумом при $\omega \rightarrow 0$

$$\text{Im} G_q(\omega) \approx \frac{\omega \Gamma_q}{\Omega_q^4 + \omega^2 \Gamma_q^2} = \frac{\omega}{\Omega_q^2} \frac{1/\tau_q}{(1/\tau_q)^2 + \omega^2}, \quad (7.3.25)$$

где время релаксации определяет ширину пика квазиупругого рассеяния

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{\Omega_q^2}{\Gamma_q}. \quad (7.3.26)$$

Фазовый переход в системе определяется обращением в ноль обратной статической восприимчивости $\chi_q^{-1}(\omega=0) = -G_q^{-1}(\omega=0)$. Отсюда получаем, что при $T = T_c$

$$\Omega_{qc}^2(T_c) = \omega_{qc}^2(T_c) - \sum_{qc}^2(T_c) = 0. \quad (7.3.27)$$

То есть в точке перехода частота исходной (высокочастотной) моды имеет конечное значение, что позволяет говорить о неполном смягчении мягкой моды. Таким образом, меняется характер критической моды. Она становится релаксационной.

Рассмотрим теперь экспериментальное проявление обсуждаемых явлений. Сечение неупругого когерентного рассеяния нейтронов определяется выражением

$$\frac{1}{N} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{P}{P_0} \sum_{nn'} \bar{b}_n \bar{b}_{n'} S(q, \omega). \quad (7.3.28)$$

Функция рассеяния $S(q, \omega)$ с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы выражается через диссипативную часть $\chi''(\omega) = \text{Im} \chi(\omega)$ динамической восприимчивости системы, которая определяется запаздывающей ФГ

$$S(q, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{1}{\pi N} [-\text{Im} D_q(\omega)]. \quad (7.3.29)$$

При изучении низкочастотных возбуждений системы можно воспользоваться разложением $n(\omega) = e^{\omega/T} - 1 \approx T/\omega$, тогда

$$S(q, \omega) = (T/\pi N \omega) [-\text{Im} D_q(\omega)]. \quad (7.3.30)$$

С учетом предыдущего рассмотрения видим, что при $T \rightarrow T_c$ функция рассеяния претерпевает эволюцию: от резонансной к релаксационной. Экспериментальная картина схематически изображена на рис. 7.6.

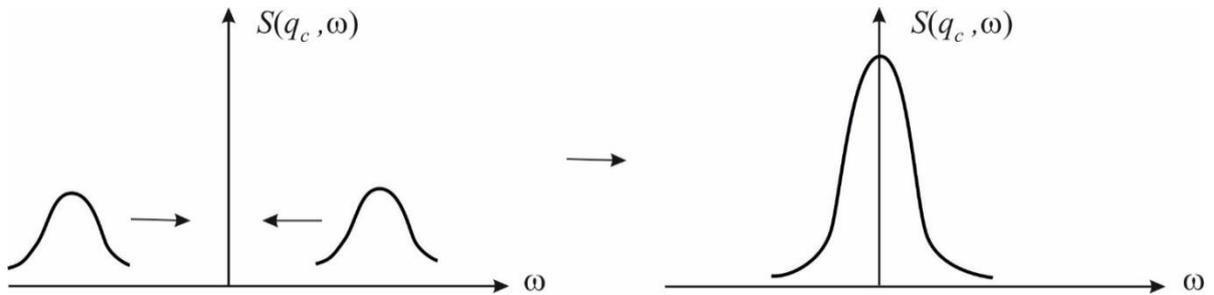


Рис. 7.6. Эволюция мягкой моды при $T \rightarrow T_c$.

Более строгое рассмотрение показывает, что $M_q(\omega)$ имеет свою структуру. В результате в режиме медленной релаксации

$$S_q(\omega) = \frac{T}{\pi} \frac{\sum_q^2 \gamma_q}{\omega^2 [\omega^2 - \omega_q^2]^2 + \gamma_q [\omega^2 - \Omega_q^2]}, \quad (7.3.31)$$

где $\gamma = \Gamma/\omega_q$. Эта функция имеет три максимума. В области $\omega \sim \omega_q \gg \gamma_q$ основной вклад дает первое слагаемое в знаменателе и

$$S_1(q, \omega) \approx \frac{T}{\pi} \frac{\Gamma_1(q)}{[\omega^2 - \omega_q^2]^2 + \omega_q^2 \Gamma_1^2(q)}. \quad (7.3.32)$$

Эта функция определяет два пика с шириной

$$\Gamma_1(q) = \gamma_q \sum_q^2 / \omega_q^2 \leq \gamma_q. \quad (7.3.33)$$

При $\omega \ll \gamma_q$ интенсивность рассеяния в основном определяется вторым слагаемым в знаменателе и при $\omega \rightarrow 0$ имеет вид

$$S_c(q, \omega) \approx \frac{T}{\pi} \frac{\sum_q^2 \Gamma_c(q)}{\Omega_q^2 \omega_q^2 \Gamma_c^2(q) + \omega^2}, \quad (7.3.34)$$

где ширина центрального пика

$$\Gamma_c(q) = \gamma_q \Omega_q^2 / \omega_q^2. \quad (7.3.35)$$

То есть в режиме медленной релаксации имеется три пика, как изображено на рис. 7.7а.

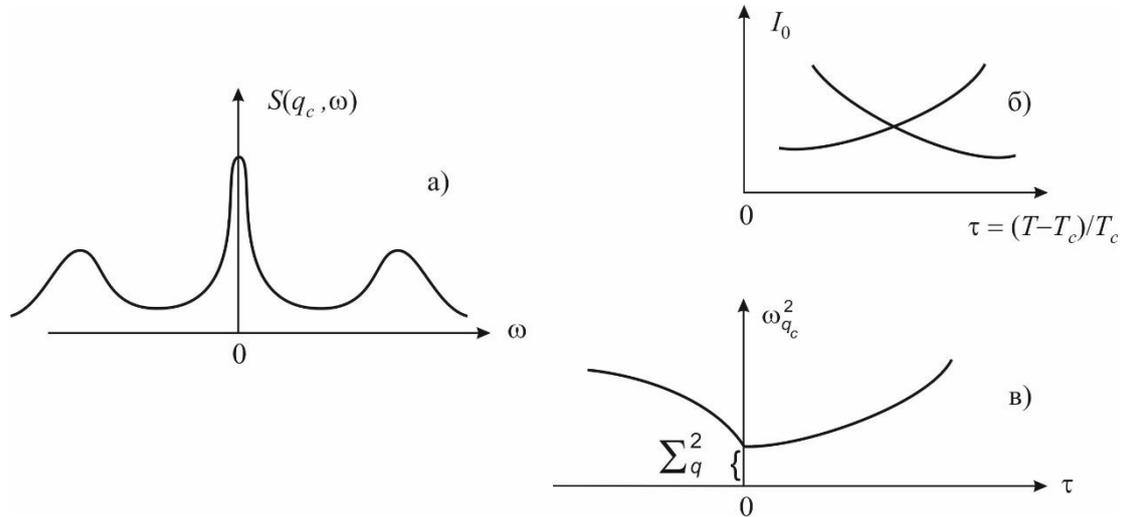


Рис. 7.7. Схематическое изображение мягкой моды и центрального пика вблизи T_c . Пояснения даны в тексте.

Как видно из рис. 7.7а при $T \rightarrow T_c$ в функции рассеяния должно наблюдаться три пика: два симметричных относительно нуля, и центрированных на частотах мягкой моды $\pm \Omega_{qc}$, сдвигающихся к нулю при $T \rightarrow T_c$, и центральный пик, центрированный относительно нуля. На рис. 7.7б показано температурное поведение интенсивности I_0 и ширины γ центрального пика. На рис. 7.7в показано поведение частоты мягкой моды. Видно, что она не обращается в ноль при $T=T_c$. Говорят, мягкая мода замораживается.

Заметим, что описанное выше поведение функции рассеяния является типичным для фазовых переходов в критической области, которую мы рассмотрим в следующем параграфе.

§7.4. Критическое поведение

Развитая в предыдущем параграфе теория имеет те же пределы применимости, что и теория Ландау. Она дает качественную картину структурных переходов типа смещения во многих случаях, однако, не позволяет изучать их свойства в критической области. Исследования с помощью неупругого рассеяния нейтронов показали, что спектр возбуждений в критической области имеет более сложный вид, нежели следует из классической теории Ландау. В сечении рассеяния наблюдался, помимо двух боковых пиков, соответствующих мягкой моде, узкий пик при нулевой энергии передачи (рис. 7.7). При $T \rightarrow T_c$

интенсивность этого центрального пика резко возрастает, а ширина уменьшается. Частота мягкой моды уменьшается до некоторого конечного значения при $T=T_c$. Эта картина является общей для всех структурных переходов. Причины появления центрального пика делятся на два типа: внутренние (флуктуации плотности фононов, нелинейные эффекты и др.) и внешние (дефекты, примеси, поверхность). Общей чертой является то, что в критической области система характеризуется двумя различными масштабами времен, а не одним, как в обычной теории мягкой моды. В дополнение к относительно короткому (некритическому) времени релаксации системы, характеризующему мягкий фонon, имеется большое (критическое) время релаксации, характеризующее узкий центральный пик.

В §7.2. мы рассматривали модель мягкой моды (7.2.17), полагая, что система однородна как выше, так и ниже T_c (однодоменный образец). Теперь рассмотрим более общий случай, когда координаты положений равновесия η_n зависят от номера ячейки n . Разложение свободной энергии по этим координатам в рассматриваемом случае запишем в виде

$$F(T, \eta_n) = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{nn'} a_{nn'}(T) \eta_n \eta_{n'} + \frac{1}{4} \sum_{nn'mm'} b_{nn'mm'}(T) \eta_n \eta_{n'} \eta_m \eta_{m'}, \quad (7.4.1)$$

где коэффициенты разложения

$$a_{nn'}(T) = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_n \partial \eta_{n'}} \right|_{\{\eta_n\}=0}, \quad b_{nn'mm'}(T) = \left. \frac{\partial^4 F}{\partial \eta_n \partial \eta_{n'} \partial \eta_m \partial \eta_{m'}} \right|_{\{\eta_n\}=0}.$$

Коэффициент $a_{nn'}$ определяет обратную изотермическую фононную восприимчивость и в неоднородном случае имеет вид (сравни с (7.3.12) – (7.3.15)):

$$a_{nn'} = (\Delta_n^2 + \varphi_0) \delta_{nn'} - \varphi_{nn'} + M_{nn'}(0), \quad \varphi_0 = \sum_{n'} \varphi_{nn'}, \quad (7.4.2)$$

$$\Delta_n^2 = 3 \langle u_n^2 \rangle - A \quad (7.4.3)$$

– эффективный одночастичный потенциал (см. §7.2), а

$$M_{nn'}(0) = \left\langle \left\langle u_n^3 | u_{n'} \right\rangle \right\rangle_{\omega=0} \quad (7.4.4)$$

статическое значение массового оператора (7.3.10) однофононной функции Грина, взятое при $\eta_n=0$. Выражение (7.4.1) можно записать в импульсном представлении, вводя пространственное фурье-преобразование:

$$\eta_n = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{x}_n^0} \eta_{\vec{q}}, \quad (7.4.5)$$

где \vec{x}_n^0 – узлы решетки. Тогда

$$F(\{\eta_{\bar{q}}\}) = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} a(\bar{q}) \eta_{\bar{q}} \eta_{-\bar{q}} + \frac{1}{4} \sum_{\bar{q}_1 \bar{q}_2 \bar{q}_3} b(\bar{q}) \eta_{\bar{q}_1} \eta_{\bar{q}_2} \eta_{\bar{q}_3} \eta_{-\bar{q}_1} \eta_{-\bar{q}_2} \eta_{-\bar{q}_3} \quad (7.4.6)$$

В критической области поведение системы определяется большими медленно меняющимися пространственными флуктуациями параметра η_n , поэтому можно перейти в (7.4.1) к пределу непрерывной среды $\eta_n \rightarrow \eta(x)$, а в (7.4.2) достаточно учесть лишь длинноволновые компоненты. Тогда коэффициенты разложения (7.4.2) можно представить в виде

$$a(\bar{q}) = \frac{1}{N} \sum_{m'} e^{i\bar{q}(\bar{x}_n^0 - \bar{x}_{n'}^0)} a_{m'} \approx a_0 + c\bar{q}^2 \quad (7.4.7)$$

$$b(\{\bar{q}_i\}) \approx b(\{q_i = 0\}) \equiv b,$$

где $|\bar{q}|$ меньше некоторой величины Λ .

Разложение свободной энергии (7.4.1) в непрерывном пределе в виде

$$H = \frac{1}{2} \int d^d x \left\{ a_0 \eta^2(x) + \frac{1}{4} b [\eta^2(x)]^2 + c [\nabla \eta(x)]^2 \right\} \quad (7.4.8)$$

или в импульсном представлении (7.4.6), (7.4.7) имеет вид блочного гамильтониана Гинзбурга-Ландау, который получается из ячеечного преобразования Каданова (определения и детали расчетов этого параграфа можно посмотреть в книге из списка литературы). Блочная координата $\eta(x)$ описывает поведение равновесных положений в масштабах вплоть до $s < \Lambda^{-1}$. Однако размер блока должен быть много меньше характерной корреляционной длины, т.е. среднего размера областей с одинаковым знаком равновесных положений в двухмяном потенциале.

Гамильтониан (7.4.8) отличается от обычного гамильтониана Гинзбурга-Ландау, который используется при описании критических явлений тем, что переменные η усреднены по фоновым переменным, в результате чего коэффициенты a_0 , b зависят от фоновых корреляционных функций. Гамильтониан (7.4.8) получен в предположении, что система характеризуется двумя модами. Одна из них – фоновая, является быстро релаксирующей и описывает движения частиц внутри блоков. Вторая мода является медленно релаксирующей и описывает изменение конфигурации блоков.

Рассмотрим результаты анализа гамильтониана вида (7.4.9) методом ренормализационной группы, необходимые нам для выяснения вида спектра возбуждений. Модель (7.4.8) принадлежит изинговскому универсальному классу. Ее критические свойства зависят от размерности d . В одномерном случае отклонение от классического критического поведения наибольшее. С увеличением размерности это отклонение уменьшается и при $d=4$ классическое рассмотрение становится точным (критическая размерность $d_c=4$). Для нас представляет интерес вид функции распределения поля $\{\eta(x)\}$ в критической точке. В этой точке случайное поле (соответственно и его распределение) является автомодельным (масштабно инвариантным), то есть соответствует

кластерам (блокам), характерные размеры которых бесконечны. Автомодельное распределение определяется теми значениями параметров a_0^*, b^* в гамильтониане (7.4.8):

$$P_{a_0^* b^*} \{ \eta \} = Z^{-1} e^{-H^*/T}, \quad (7.4.9)$$

которые являются неподвижными точками ренормализационной группы R:

$$R P_{a_0^* b^*} \{ \eta \} = P_{a_0^* b^*} \{ \eta \}. \quad (7.4.10)$$

Таким образом, для нахождения значений параметров a_0^*, b^* необходимо решить задачу (7.4.10). Вычисления по теории возмущений в первом порядке по $\varepsilon = 4 - d > 0$ для более общей n -компонентной модели дают:

$$\begin{aligned} a_0^* &= - \left(\frac{n+2}{n+8} \right) \varepsilon \frac{\Lambda^2 c}{2} \\ b^* &= \frac{16\pi^2}{n+8} \varepsilon c^2 \end{aligned} \quad (7.4.11)$$

Для $d > 4$ автомодельное распределение является Гауссовским: $a_0^* = 0, b^* = 0$. Как видим, при $d \leq 3$ распределение равновесных положений η в критической точке является негауссовским и при этом $a_0(T_c) = a_0^* < 0$. Результат (7.4.11) является приближенным, поскольку был получен с помощью ε разложения. В случае $d = 2$ функция распределения имеет четко выраженную структуру с двумя максимумами. При $d = 3$ распределение имеет один максимум, но не гауссовского типа. Эти расчеты показывают, что фазовый переход в модели (7.2.12), (7.4.8) имеет явно выраженный характер переходы порядок-беспорядок при $d \leq 2$ и близкий к нему при $d = 3$.

Результат (7.4.11) позволяет сделать некоторые заключения о поведении мягкой моды в критической области. Частота фононов ω_q определяется полюсами функции Грина (7.3.9):

$$m\omega_q^2 = \Delta^2 + \varphi_0 - \varphi_{\vec{q}} + M_{\vec{q}}(0). \quad (7.4.12)$$

Сравнивая (7.4.12) с (7.4.2), (7.4.7), видим, что

$$m\omega_{\vec{q}}^2 = a(\vec{q}) \approx cq^2 \quad (7.4.13)$$

и, следовательно, в критической точке при $q = 0$

$$m\omega_{q=0}^2(T_c) \approx a(T_c) = a_0^* < 0. \quad (7.4.14)$$

Отрицательное значение квадрата частоты мягкой моды означает, что высокотемпературные фононы (фононы определенные в парафазе) являются неустойчивыми в области температуры $T_c < T < T_0$, где T_0 – температура, при которой «высокотемпературный» фонон становится неустойчивым: $m\omega_{q=0}^2(\eta = 0, T_0) = 0$.

С другой стороны, результат (7.4.12) показывает, что вблизи T_c система разбита на кластеры разной поляризации, то есть области, в которых положения равновесия в потенциале с двумя минимумами имеют разный знак.

Температура фазового перехода определяется из условия обращения в ноль обратной восприимчивости, которая в данном случае не совпадает с первым коэффициентом разложения свободной энергии (7.4.1). Это связано с тем, что в критической области система переходит в режим фазового перехода типа порядок-беспорядок, а роль параметра порядка играет средняя заселенность частиц в потенциале с двумя минимумами. В то же время квазиравновесные положения частиц η_n не равны нулю в каждом из кластеров. Ренорм-групповой подход не позволяет получить вид быстро релаксирующей моды при $T \neq T_c$, однако, по аналогии с однородным случаем, рассмотренным в §7.3, можно предположить, что стабилизация колебаний решетки в каждом кластере обеспечивается появлением в щели спектра Δ_n (7.4.3) дополнительного слагаемого η_n^2 , а соответственно частота мягкой моды всей системы в области $T_c < T < T_0$ будет иметь вид

$$m\omega_{q=0}^2(T_c < T < T_0) = -A + 3\left(\langle u_n^2 \rangle + \bar{\eta}^2\right)B, \quad (7.4.15)$$

где $\bar{\eta}^2$ означает конфигурационное среднее от положения равновесия по кластерам разной поляризации.

Критическое замедление системы определяется релаксационной динамикой кластеров, которую позволяет описать метод ренормализационной группы в динамике. Чтобы продемонстрировать качественную сторону вопроса, воспользуемся феноменологическими уравнениями Ландау-Халатникова

$$\frac{\partial}{\partial t} \eta_{\bar{q}} = -\Gamma \frac{\delta H\{\eta\}}{\delta \eta_{\bar{q}}} = -\Gamma \left\{ (a_0 + c^2 q^2) \eta_{\bar{q}} + b \int d\bar{q}_1 \eta_{\bar{q}_1} \int d\bar{q}_2 \eta_{\bar{q}_2} \eta_{-\bar{q}-\bar{q}_1-\bar{q}_2} \right\}, \quad (7.4.16)$$

где Γ – феноменологический параметр. В координатном пространстве уравнение (7.4.16) имеет вид

$$\partial_\tau \eta - c \Delta \eta + a_0 \eta + b \eta^3 = 0, \quad (7.4.17)$$

где $\tau = \Gamma t$. Нетрудно видеть, что для $d = 1$ уравнение (7.4.17) имеет ограниченные решения: $\eta = f(x - vt, \tau)$ для случая $|v| \gg 1$ или $|\Delta \eta| \ll 1$, тогда

$$f^2(\xi, \tau) = \frac{-a_0}{b + \exp(-2\tau\xi/v)}, \quad \xi = x - vt. \quad (7.4.18)$$

В частном случае $v = 1$ уравнение (7.4.17) имеет ограниченное решение вида $\eta = f(x - \tau, \tau)$, если

$$f^2(\xi, \tau) = \frac{-2a_0}{b + \exp(-\tau\xi)}. \quad (7.4.19)$$

Решения (7.4.18, (7.4.19) описывают релаксационное разрушение кластеров, которые флуктуационно возникают в окрестности критической точки, поскольку для фиксированного x имеем при больших τ : $f^2(x, a_0) \sim -a_0 e^{-\tau^2}$.

Для исследования отклика системы $\{\eta_q\}$ на внешнее поле рассмотрим флуктуации поля $\{\eta(x)\}$ относительно равновесных значений. Если $b=0$ (см. (7.4.8) и (7.4.16), 7.4.(17)), то спектральная плотность

$$I_q(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \eta_q(t) \eta_q(0) \rangle = \frac{T}{a_0 + cq^2} \frac{2\tau_q}{1 + (\omega\tau_q)^2} = \frac{2T\Gamma}{\tau_q^{-2} + \omega^2}, \quad (7.4.20)$$

где $\tau_q = [\Gamma(a_0 + cq^2)]^{-1}$.

Учет нелинейных поправок $b \neq 0$ дает асимптотику спектральной плотности в критической точке, то есть $q \rightarrow 0, \omega \ll 1, T = T_c$ и имеет вид

$$I(q=0, \omega) \sim \frac{T_c \Gamma}{\pi} \frac{1}{\omega^{1+(2-\eta)/\Delta_\omega}}. \quad (7.4.21)$$

Критический индекс η и динамический индекс Δ_ω можно определить с помощью ε -разложения. Их комбинация, стоящая в (7.4.21), выражается через параметры неподвижной точки, а именно:

$$\frac{2-\eta}{\Delta_\omega} = 1 - \frac{(b^*)^2}{64\pi^4} 8 \ln \frac{4}{3} \approx 1 - \frac{\varepsilon^2}{2(n+8)} \ln \frac{4}{3}. \quad (7.4.22)$$

Следовательно, в критической точке

$$I(q=0, \omega) \sim \omega^{-\lambda}, \quad \lambda < 2, \quad (7.4.23)$$

то есть отклик имеет вид центрального пика и описывает медленную релаксацию кластеров (ср. (7.4.20)).

Таким образом, изучение модели (7.4.8) методом ренормализационной группы указывает на следующую картину фазового перехода. При температуре $T \geq T_0$ (режим смещения) частицы колеблются относительно их высокосимметричных положений равновесия, при этом спектр возбуждений содержит два пика (испускание и поглощение фонона при рассеянии) центрированных относительно частот мягких фононов, определяемых полюсами функции Грина (7.3.9). При температурах $T_c < T \leq T_0$ система переходит в режим порядок-беспорядок, когда частицы колеблются относительно квази-равновесных положений равновесия, смещенных относительно высокосимметричных узлов решетки: появляются кластеры разной поляризации, являющиеся зародышами новой фазы. Критическое замедление системы обеспечивается движением стенок кластеров, дающим в сечении рассеяния квазиупругую центральную компоненту.

§ 7.5. Неэргодичность и локализация

В этом параграфе мы рассмотрим микроскопическую теорию⁴ поведения кластеров ближнего порядка в критической области, появление которых было выявлено в § 7.4.

7.5.1. Приближение взаимодействующих мод

Рассмотрим динамику формирования кластеров ближнего порядка при приближении к критической точке фазового перехода. Обобщим модель (7.2.17) с целью учесть роль дефектов:

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} \pi_n^2 - \frac{1}{2} A_n x_n^2 + \frac{1}{4} B_n x_n^4 + \frac{1}{4} \sum_{n'} C_{nn'} (x_n - x_{n'})^2 \right], \quad (7.5.1)$$

где π_n и x_n – канонически сопряженные локальные нормальные импульсы и координаты, параметры A_n и B_n – случайно распределенные по решетке параметры одночастичного потенциала. На дефектном узле $A_n = A_D \geq 0$, $B_n = B_D > 0$, на остальных узлах $A_n = A > 0$, $B_n = B > 0$. Введем концентрацию дефектов p . Вероятность распределения дефектов по решетке имеет вид:

$$P(A_n) = p \delta(A_n - A_D) + (1 - p) \delta(A_n - A),$$

где δ имеет смысл дельта функции. Аналогичное выражение будет для параметра B_n . При $A_n > 0$ частица находится в потенциале с двумя минимумами. Частицы находятся в d -мерной решетке и связаны гармоническими силовыми постоянными $C_{nn'}$.

Далее воспользуемся формализмом релаксационных функций (гл. 3). Для описания релаксационных процессов введем усредненную изотермическую функцию релаксации операторов смещения $u_n(t) = x_n(T) - \langle x_n \rangle$:

$$\phi_{nn'}(t) = \int_0^\beta d\tau \langle u_n(t - i\tau) u_{n'} \rangle, \quad \beta = 1/k_B T, \quad (7.5.2)$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает термодинамическое среднее, черта над корреляционной функцией обозначает конфигурационное среднее по случайным величинам A_n и B_n . Начальное значение (7.5.2) определяет среднюю статистическую изотермическую восприимчивость

$$\chi_{nn'}^T = \phi_{nn'}(t=0).$$

Перейдем к представлению Лапласа:

⁴ V.L.Aksenov, M.Bobeth, N.M.Plakida, J.Schreiber. Z. Phys. B. – Cond. Matter, **69**, 393 (1987).

$$\phi_{mn'}(z) = i \int_0^{\infty} dt e^{izt} \phi_{mn'}(t) \equiv ((u_n | u_{n'})), \quad \text{Im } z > 0, \quad (7.5.3)$$

и пространственному представлению Фурье:

$$\phi_{mn'}(z) = \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} \phi_{\bar{q}}(z) \exp[i\bar{q}(\bar{R}_n - \bar{R}_{n'})].$$

Второй порядок процедуры проектирования (аналог разложения Мори в виде ценных дробей) дает:

$$\phi_{\bar{q}}(z) = -\chi_{\bar{q}}^T \frac{1}{z - \frac{1/\chi_{\bar{q}}^T}{z + M_{\bar{q}}(z)}}, \quad (7.5.4)$$

где релаксационное ядро

$$M_{mn'}(z) = ((\ddot{x}_n | \ddot{x}_{n'}))_{(2)}. \quad (7.5.5)$$

Используем приближение взаимодействующих мод (mode coupling approximation, гл. 3), которое в данном случае состоит из расщепления термодинамических средних типа:

$$\langle u_n^3(t) u_{n'}^3 \rangle \approx 6 \langle u_n(t) u_{n'} \rangle^3 + 9 \langle u_n^2 \rangle \langle u_{n'}^2 \rangle \langle u_n(t) u_{n'} \rangle$$

и конфигурационных средних

$$\overline{B_n B_{n'} \langle u_n(t) u_{n'} \rangle^3} \approx \overline{B_n B_{n'}} \overline{\langle u_n(t) u_{n'} \rangle^3}.$$

Последнее расщепление в теории неупорядоченных систем называется приближением виртуального кристалла.

В результате получаем

$$M_{mn'}(z) = \lambda_1 \delta_{mn'} ((u_n | u_n)) + \frac{1}{6} [\lambda_{3a} \delta_{mn'} + \lambda_{3b} (1 - \delta_{mn'})] ((u_n^3 | u_{n'}^3))^{ir}, \quad (7.5.6)$$

где

$$\lambda_1 = \left(3 \overline{B_n \langle u_n^2 \rangle} - \overline{A_n} \right)^2 - \left(3 \overline{B_n} \langle u_n^2 \rangle - \overline{A_n} \right)^2 \quad (7.5.7)$$

$$\lambda_{3a} = 6 \overline{B_n^2} \quad \lambda_{3b} = 6 \overline{B_n^2}$$

$$((u_n^3 | u_{n'}^3))^{ir} = i \int_0^{\infty} dt e^{izt} \int_0^{\beta} d\tau 6 \overline{\langle u_n(t-i\tau) u_{n'} \rangle^3}. \quad (7.5.8)$$

Теперь можем вычислить корреляционные функции через функции релаксации, используя флуктуационно-диссипационную теорему

$$\langle u_n(t) u_{n'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} e^{-i\omega t} [1 + n(\omega)] \omega \text{Im} \phi_{ik}(\omega + i\varepsilon), \quad (7.5.9)$$

где $n(\omega) = (\exp \beta\omega - 1)^{-1}$.

Итак, мы получили замкнутую систему уравнений (7.5.4), (7.5.6) – (7.5.9), определяющую функцию релаксации $\phi(z)$.

7.5.2. Константа неэргодичности

Если в системе возникает неэргодическое поведение, то нарушается принцип ослабления корреляций Боголюбова и некоторые корреляционные функции смещений в пределе $t \rightarrow \infty$ не распадаются и соответственно не обращаются в ноль (см. гл. 3). Константа неэргодичности в модели (7.5.1) определяется следующим образом

$$L_{mn'} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \overline{u_n(t)u_{n'}} \rangle, \quad (7.5.10)$$

которая возникает как сингулярная часть спектральной функции

$$\text{Im} \phi_{mn'}(\omega + i\varepsilon) = \pi \beta L_{mn'} \delta(\omega) + \text{регулярная часть}.$$

Из (7.5.4) и (7.5.6) следует

$$\beta L_{\bar{q}} = \lim_{z \rightarrow i\varepsilon} [-z \phi_{\bar{q}}(z)] = \chi_{\bar{q}}^T - (1/\chi_{\bar{q}}^T + s_{\bar{q}}), \quad (7.5.11)$$

где

$$s_{\bar{q}} = \lim_{z \rightarrow i\varepsilon} [-z M_{\bar{q}}(z)]. \quad (7.5.12)$$

Для упрощения вычислений будем пренебрегать дисперсией релаксационного ядра

$$M_{mn'}(z) \approx \delta_{mn'} M(z),$$

что дает

$$s_{\bar{q}} \approx s = \beta(\lambda_1 L + \lambda_{3a} L^3), \quad (7.5.13)$$

где $L = L_{mn}$ обозначает локальную константу неэргодичности (константу локализации).

Полная (включающая неэргодическую и эргодическую части) корреляционная функция смещений $\langle \overline{u_n^2} \rangle$ может быть вычислена с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы, которая в классическом пределе имеет вид

$$\langle \overline{u_n^2} \rangle = (k_B T / N) \sum_q \chi_q^T.$$

Тогда из (7.5.11) и (7.5.13) следует уравнение для константы неэргодичности L

$$\beta L = (1/N) \sum_{\bar{q}} \left\{ \chi_{\bar{q}}^T - [1/\chi_{\bar{q}}^T + \beta(\lambda_1 L + \lambda_{3a} L^3)]^{-1} \right\}. \quad (7.5.14)$$

Чтобы решить это уравнение, нам надо знать статическую изотермическую восприимчивость $\chi_{\bar{q}}^T$. В принципе, она может быть определена из соотношения

$$\chi_{\bar{q}}^T = \beta L_{\bar{q}} + \chi_{\bar{q}}^K,$$

где $\chi_{\vec{q}}^K$ – статическая восприимчивость Кубо (изолированная восприимчивость, гл. 1), которая вычисляется с помощью коммутаторной ФГ (§ 7.3). Таким образом можно получить замкнутую систему уравнений.

7.5.3. Неэргодическое поведение модели

Для дальнейшего упрощения мы используем феноменологическое выражение для статической изотермической восприимчивости

$$\chi_{\vec{q}}^T = (\bar{A}_n \tau + C_0 - C_{\vec{q}})^{-1}, \quad T > T_c, \quad (7.5.15)$$

где $\tau = T/T_c - 1$ и $C_{\vec{q}} = \sum_n C_{0n} \exp(i\vec{q}\vec{R}_n)$, $C_0 = C_{\vec{q}=0}$. В экспериментах часто

наблюдается анизотропия спектра флуктуаций параметра порядка. Поэтому используем модельное представление

$$C_0 = C_{\vec{q}} = c(\vec{q}_{\perp}^2 + v^2 \vec{q}_{\parallel}^2). \quad (7.5.16)$$

Аппроксимируем зону Бриллюэна цилиндром диаметром $2q_0$ и высотой $2q_0$. Тогда суммирование по \vec{q} может быть заменено интегральным представлением

$$(1/N) \sum_{\vec{q}} F[C_0 - C_{\vec{q}}] = 2 \int_0^1 d\rho \rho \int_0^1 dz F[cq_0^2(\rho^2 + v^2 z^2)], \quad (7.5.17)$$

где $F[x]$ – произвольная функция. Теперь интегралы в (7.5.14) могут быть вычислены аналитически, и мы получим трансцендентное уравнение для L . Критическая температура T_c была получена в § 7.3 в приближении самосогласованных фононов. Используя эти результаты для ферродисторсионного перехода, $C_{m'} > 0$, имеем связь с T_c с параметрами модели

$$\frac{k_B T_c}{N} \sum_{\vec{q}} \chi_{\vec{q}}^T(\tau = 0) = \frac{\bar{A}_n}{3\bar{B}_n}.$$

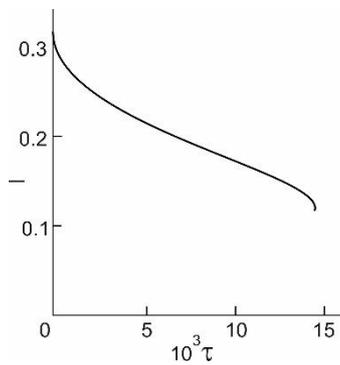


Рис. 7.8. Локальная константа неэргодичности $l = BL/A$ в зависимости от $\tau = T/T_c - 1$ для идеальной решетки ($p = 0$, $\varphi_0 = 1$, $\nu = 0.1$).

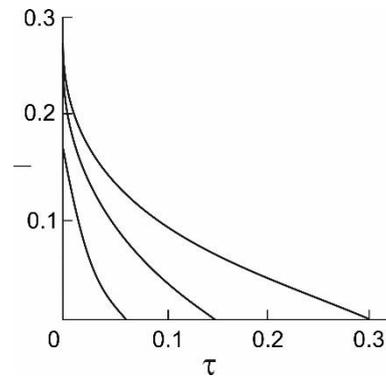


Рис. 7.9. Локальная константа неэргодичности $l = BL/A$ от температуры $\tau = T/T_c - 1$ при концентрации дефектов $p = 2; 5; 10 \cdot 10^{-5}$ (слева направо), $\varphi_0 = 8$, $\nu = 0.1$, $\beta = 100$, $\alpha = -100$).

Уравнение (7.5.14) решалось численно. Рассмотрим сначала модель без дефектов. Имеется три решения: одно тривиальное $L=0$, второе оказывается неустойчивым. Поведение третьего физически устойчивого решения показано на рис. 7.8.

Решение $l = BL/A$ возникает скачком при некоторой температуре $T_g > T_c$ и существует в интервале $T_c < T < T_g$ и при $\varphi_0 < \varphi_g$ – некоторого значения параметра связи. Величина φ_g возрастает с увеличением анизотропии: $\varphi_g \approx 0.9$ при $\nu=1$, $\varphi_g \approx 1.4$ при $\nu=0.5$ и $\varphi_g \approx 4$ при $\nu=0.1$.

Влияние дефектов отражено на рис. 7.9, где обозначения такие же, как на рис. 7.8. Дополнительно введены параметры $\alpha = A_D/A$, $\beta = B_D/B$ для одночастичного потенциала, которые входят в конфигурационные средние. Например $\bar{A}_n = A(1-p+p\alpha)$. Постоянные связывания мод принимают вид

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= A^2 p(1-p) \left[3(B/A) \langle u_n^2 \rangle (1-\beta) - (1-\alpha) \right]^2, \\ \lambda_{3a} &= 6B^2 (1-p+p\beta^2) \end{aligned} \quad (7.5.18)$$

Графический анализ (7.5.14) показывает, что рост λ_1 приводит к росту T_g и уменьшению $L_2(T_g)$, что означает, что переход становится непрерывным (рис. 7.9). Вблизи T_c

$$\lambda_1 \sim p[\beta - \alpha + (\beta - 1)\tau]^2.$$

Наибольший рост λ_1 происходит для «жестких» дефектов, для которых $\alpha < 0$. Параметры на рис. 7.9. выбраны так, чтобы при $p=0$ не было перехода в режим неэргодической динамики. Дефекты приводят к увеличению φ_g . Например, для $\nu=1$, $\alpha=-100$, $\beta=100$ величина $\varphi_g = 1.3; 8.0; 43$ при $p = 10^{-6}; 10^{-5}; 10^{-4}$ соответственно.

7.5.4. Центральный пик и кластеры-предшественники

В §§ 7.3 и 7.4 мы обсуждали проблему центрального пика (ЦП) в спектре коллективных возбуждений при фазовом переходе. Сейчас мы рассмотрим связь между ЦП и переходом системы из эргодического в неэргодический динамический режим. Этот механизм появления ЦП является универсальным для всех фазовых переходов изинговского класса универсальности.

Используя (7.5.4), (7.5.11) и (7.5.12), можно получить следующее выражение для ЦП в функции рассеяния:

$$S_{\text{ЦП}}(\vec{q}, \omega) = [1 + n(\omega)] \frac{\omega}{\pi} \text{Im} \phi_{\vec{q}}^{\text{III}}(\omega + i\varepsilon) = T \frac{\chi_{\vec{q}}^T s_{\vec{q}}}{1/\chi_{\vec{q}}^T + s_{\vec{q}}} \delta(\omega). \quad (7.5.19)$$

Феноменологическое выражение для ЦП, которое используют обычно при анализе экспериментальных данных имеет вид

$$S_{\text{ЦП}}(\vec{q}, \omega) = \frac{T}{\pi} \frac{\delta^2(T)}{\omega_0^2(\vec{q}, T) \omega_\infty^2(\vec{q}, T)} \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (7.5.20)$$

где

$$\omega_\infty^2(\vec{q}, T) = \omega_0^2(\vec{q}, T) + \delta^2(T)$$

статический предел обратной восприимчивости, связанный со статической обратной изотермической восприимчивостью $\omega_0^2(\vec{q}, T) = 1/\chi_{\vec{q}}^T$. Выражение (7.5.20) по своей структуре совпадает с выражением (7.3.34), полученном в теории самосогласованных фононов. С другой стороны, выражение (7.5.20) имеет вид, подобный (7.5.19). Сопоставляя эти два выражения, можно связать сдвиг частоты мягкой моды $\delta^2(T)$ с сингулярной частью релаксационного ядра (7.5.12):

$$\delta^2(T) = s_{\vec{q}}(T) \approx s = \beta(\lambda_1 L + \lambda_{3a} L^3). \quad (7.5.21)$$

Ширина ЦП γ в (7.5.20), определяемая из экспериментов, на несколько порядков меньше характерной частоты фононов. В нашей скалярной φ^4 -модели имеется только одна критическая мода, которая дает нулевую ширину ЦП (упругое рассеяние), что отражает изинговское поведение модели в критической области, как следует из ренорм-группового анализа (§ 7.4). Уширение этого ЦП даст взаимодействие с другими модами.

Сравним поведение безразмерной константы неэргодичности $l(T) = L(T)/(A/B)$ с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов в перовскитах ABX_3 , в которых наблюдаются мягкие моды R_{25} или M_3 . Для идеальной решетки (без дефектов, $p = 0$) согласно (7.5.21) можем связать величину $l_c = l(T = T_c)$ с экспериментальными данными с помощью уравнения

$$6L_c^3/\theta_c \approx s(T_c)/A \approx \delta^2(T_c)/aT_c \equiv \Delta_c^2,$$

где $a = A/T_c$ можно найти из соотношения

$$\omega_0^2(T) = a(T - T_c), \quad T \gg T_c.$$

Безразмерную критическую температуру $\theta_c = T_c/(A^2/B)$ можно оценить, зная высоту барьера двухямого потенциала в (7.5.1) $V_0 = A^2/4B$ или расстояния между минимумами $2\sqrt{A/B}$. Оценку для θ_c можно получить также, используя результаты теории самосогласованных фононов, § 7.3 (ср. (7.5.17)):

$$\theta_c \approx (\varphi_0/3) \left[2 + \ln(1/\nu^2) \right],$$

где $\varphi_0 = \Omega_{\text{max}}^2/A$ определяется шириной фононной зоны Ω_{max} для критической моды, $\nu^2 < 1$ – параметр анизотропии спектра (7.5.16).

Для титаната стронция SrTiO_3 , детально изученного экспериментально, получены следующие параметры

$$\delta^2(T_c) = 0.3 \text{ meV}^2, \quad aT_c = 18 \text{ meV}^2, \quad \nu^2 = 0.1, \quad \Omega_{\text{max}} = 20 \text{ meV}, \quad (7.5.21a)$$

откуда следует $\Delta_c^2 = 0.017$. Для $\theta_c = 1.4$ получаем $l_c = 0.16$. Для RbCaF_3 было получено

$$\delta^2(T_c) = 0.6 \text{ meV}^2, \quad aT_c = 26 \text{ meV}^2, \quad \nu^2 = 0.4 \cdot 10^{-3}, \quad \Omega_{\max} = 20 \text{ meV},$$

откуда следует $\Delta_c^2 = 0.023$. Для $\theta_c = 0.44$ получаем $l_c = 0.12$.

Аналогичные значения $l_c \approx 0.05 - 0.1$ были получены для соединений KMnF_3 , LaAlO_3 и NaNbO_3 .

Сравнивая эти результаты с данными теоретического рассмотрения рис. 7.8 и рис. 7.9, видим, что согласие вполне удовлетворительное с учетом сильных упрощений модели (7.5.1). Заметим, что значение $l_c (\approx 0.1)$ не сильно зависит от концентрации дефектов, тогда как температурный интервал появления ЦП сильно увеличивается при наличии дефектов.

Итак, появление кластеров ближнего порядка в парафазе, при $T_0 > T_c$, что, как было показано в § 7.4, предшествует возникновению дальнего порядка при $T = T_c$, можно описать как динамический переход из эргодического состояния в неэргодическое при $T = T_g \approx T_0$. Соответственно, локальная константа неэргодичности может играть роль динамического параметра порядка (рис. 7.8 и 7.9). Появление кластеров-предшественников естественным образом объясняет появление ЦП в сечении рассеяния.

Оценим размеры этих кластеров. Из (7.5.11) получаем в изотропном случае ($\nu = 1, s_{\vec{q}} = s$) следующую пространственную зависимость константы неэргодичности (7.5.10) в непрерывном пределе ($l_{m'm'} = L_{m'm'}/(A/B), l_{m'm'} = l(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}) \rightarrow l(\vec{r}), r = q_0 |\vec{R}_n - \vec{R}_{n'}|$):

$$l(r) \sim \frac{\theta}{\varphi_0 r} [\exp(-r/\xi_0) - \exp(-r/\xi_1)], \quad (7.5.22)$$

где

$$\xi_0^2 = \varphi_0/\tau, \quad \xi_1^2 = \varphi_0/(\tau + \Delta^2), \quad \Delta^2 \equiv s(T)/A. \quad (7.5.22a)$$

Для $r < \xi_1 < \xi_0$, $l(r) = \text{const}$ и размер кластера определяется корреляционной длиной ξ_1 . Согласно нашей оценке получаем для $\tau \rightarrow 0$:

$$\xi_1 = \left(\frac{\varphi_0}{\Delta_c^2} \right)^{1/2} \approx 30.$$

То есть линейный размер кластера равен примерно 30 постоянным решеткам.

В анизотропном случае $\nu^2 \ll 1$ корреляционная длина

$$\xi_{1z} = \nu \xi_{1\perp} \ll \xi_{1\perp} = \left(\varphi_0/\Delta_c^2 \right)^{1/2},$$

то есть кластеры имеют квази-двумерный характер.

ГЛАВА 8

КЛАССИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ**§ 8.1. Рассеяние медленных нейтронов**

На фазовой диаграмме жидкость занимает промежуточное положение между твердым телом и газом, для которых имеются простые модели, довольно хорошо соответствующие экспериментальным данным. Для твердых тел – это идеальная кристаллическая решетка, описывающая упорядоченный структурный ландшафт, на котором разыгрывается динамика системы, хорошо представленная квазичастицами. Для газов – это идеальный невзаимодействующий или слабовзаимодействующий газ частиц. Трудности теоретического описания жидкостей обусловлены тем, что для них нет подобной модели, хотя интуитивно понятно, и это подтверждается экспериментами, что жидкостям должны быть присущи в той или иной мере черты как твердых тел, так и газов. Наибольший прогресс физики жидкости был достигнут в изучении простых жидкостей и в области структурной теории, использующей понятие радиальной функции распределения частиц $g(r)$. Получение нелинейного интегрального уравнения для этой функции в работах Кирквуда, Боголюбова, Борна и Грина было, по существу, первой попыткой описания термодинамических свойств жидкости на молекулярном уровне (§ 8.2). После того, как выяснилось, что точность этого уравнения недостаточна для количественного описания свойств реальной жидкости, были предложены новые интегральные уравнения для функции $g(r)$: уравнение Перкуса-Йевики, уравнение сверхпереплетающихся цепочек и их модификации. Если добавить сюда методы прямого расчета радиальной функции распределения с помощью быстродействующих вычислительных машин, такие, как метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло (§ 8.3), то можно считать, что в настоящее время количественное описание структуры жидкости не уступает по надежности методам теории кристаллической структуры.

Исследование атомного движения в жидкости долгое время отставало от изучения структуры жидкости, как по интенсивности, так и по теоретической оснащенности, и начало развиваться с появлением современных экспериментальных методов. Имеются три основные группы экспериментов по изучению динамики атомов жидкости: рассеяние света на флуктуациях плотности, рассеяние рентгеновских лучей и рассеяние медленных нейтронов. Характерный размер флуктуаций, исследуемых при помощи света, порядка длины световой волны и находится, таким образом, в области применимости гидродинамики и ее обобщений. Длина волны рентгеновских γ -квантов порядка межатомного расстояния; поэтому они часто используются для изучения пространственного расположения атомов жидкости. Однако энергия γ -квантов

при такой длине волны порядка десятков кэВ, что на $5 \div 6$ порядков превышает характерную энергию теплового движения атомов; это обстоятельство ограничивает возможность применения рентгеновских лучей для изучения атомного движения. На третьей группе экспериментов остановимся подробнее, так как именно сведения, полученные методом рассеяния медленных нейтронов (см. § 1.2) лежат в основе современной динамической теории жидкости.

Под медленными нейтронами понимаются нейтроны с энергией $E < 1$ эВ и длиной волны $\lambda > 0.3 \text{ \AA}$. Как энергия, так и длина волны медленных нейтронов того же порядка, что и соответствующие параметры теплового движения атомов жидкости, поэтому закон рассеяния медленных нейтронов содержит максимальную информацию об атомном движении. Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов на системе атомов может быть представлено в виде двух членов, соответствующих когерентной и некогерентной составляющим рассеяния:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{ког.}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{н.к.}} \quad (8.1.1)$$

Каждый из этих членов в борновском приближении можно выразить через функции, зависящие только от параметров образца:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{ког.}} &= \frac{\sigma_{\text{ког.}}}{4\pi\hbar} \frac{k}{k_0} S(k, \omega), \\ \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{н.к.}} &= \frac{\sigma_{\text{н.к.}}}{4\pi\hbar} \frac{k}{k_0} S_s(k, \omega), \end{aligned} \quad (8.1.2)$$

где $\sigma_{\text{ког.}}$ и $\sigma_{\text{н.к.}}$ – сечения когерентного и некогерентного рассеяния, k_0 и k – импульсы падающего и рассеянного нейтронов, а $S(k, \omega)$ и $S_s(k, \omega)$ – функции, определяемые свойствами рассеивающей системы. Функция $S(k, \omega)$ связана фурье-преобразованием с корреляционной функцией $G(r, t)$, описывающей корреляцию плотности в двух различных пространственно-временных точках. Вводя термодинамические средние $\langle \dots \rangle$ от оператора плотности $\rho(k) = \sum_r e^{-ikr}$ в

гейзенберговском представлении, функцию $S(k, \omega)$ можно представить в виде

$$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \rho(-k, 0) \rho(k, t) \rangle. \quad (8.1.3)$$

Функция $S_s(k, \omega)$ является фурье-образом автокорреляционной функции $G(r, t)$, описывающей вероятность того, что за время t атом переместится на вектор \vec{r} . Поэтому при анализе экспериментальных данных возникает два круга вопросов. Один из них, связанный с некогерентной составляющей рассеяния включает задачи описания одночастичного движения атомов жидкости. Второй, связанный с когерентной составляющей, включает проблемы коллективного движения.

Необходимо с самого начала подчеркнуть условность разделения атомного движения в жидкости на коллективное и одночастичное. В кристалле такое разделение довольно естественно, если под одночастичным движением понимать диффузию выделенного атома, а под коллективным – фононы. В жидкости к введению понятия коллективного движения нужно подходить с большей осторожностью. Поэтому до выяснения механизма высокочастотных возбуждений в жидкости мы ограничимся чисто эмпирическим определением коллективного движения как характерного эффекта, проявляющегося в законе неупругого когерентного рассеяния. Этот эффект состоит в том, что для жидкости при температурах, не слишком далеких от температуры плавления, динамический структурный фактор, рассматриваемый как функция от ω , при фиксированном k имеет максимумы, положение которых близко к положениям фононных пиков для того же образца в кристаллическом состоянии. В дальнейшем, возбуждения жидкости, соответствующие этим максимумам, будем называть квазифононами. Сходство некоторых характеристик жидкости и кристалла было обнаружено задолго до начала экспериментов по рассеянию нейтронов. Так, в 1928 г. Стюарт с помощью рентгенографических методов структурного анализа обнаружил сохранение ближнего порядка в жидкости вблизи температуры кристаллизации. Было установлено, что при плавлении распределение ближайших атомов относительно выделенного меняется незначительно и обладает той же симметрией, что и в кристалле. Для объяснения этого факта Стюарт предложил рассматривать жидкость как совокупность беспорядочно ориентированных кристалликов субмикроскопических размеров.

Впоследствии Френкель предложил теорию, объясняющую широкий круг кинетических явлений в жидкости на основе сближения представлений о жидком и твердом состояниях. В качестве основных характеристик жидкости, ответственных за тепловое движение, процесс плавления, вязко-упругие явления в этой теории фигурируют «время оседлой жизни» атома τ в некотором положении равновесия, период колебаний атома τ_0 относительно этого положения и время t , в течение которого внешние силы, стремящиеся деформировать жидкость остаются неизменными. Анализируя обширный экспериментальный материал, Френкель показал, что характерной для жидкости ситуацией является случай $\tau \gg \tau_0$, что и позволяет применять выводы теории атомного движения в кристалле к жидкому состоянию. Так зародилась концепция квазикристалличности жидкости и была продемонстрирована ее плодотворность для объяснения макроскопических свойств жидкости.

С появлением нейтронных методов исследования эта концепция оказалась особенно важной для микроскопического истолкования процессов рассеяния нейтронов жидкостями. Это относится, прежде всего, к когерентной составляющей рассеяния по следующей причине. При рассеянии нейтрона с передачей импульса порядка обратного межатомного расстояния (в единицах Å^{-1})

возбуждается квазифонон с частотой порядка 10^{13} Гц. Характерное время диффузионных процессов порядка 10^{-12} сек. Таким образом, характерное время колебательного движения атома на порядок меньше диффузионного, поэтому пренебрежение диффузией, то есть отождествление жидкости с аморфным твердым телом при рассмотрении распространения квазифонана представляется довольно хорошим приближением.

В жидкостях не так уж часто наблюдаются хорошо определенные коллективные моды. Тем не менее, в ряде случаев (например, Rb, Ni) в динамическом структурном факторе $S(q, \omega)$ наблюдаются пики относительно некоторых ω_q , весьма похожие на пики в твердых телах. Поэтому в упрощенном виде для простой классической жидкости можем предположить

$$S(q, \omega) = S(q) \left[\frac{1}{2} \delta(\omega - \omega_q) + \frac{1}{2} \delta(\omega + \omega_q) \right], \quad (8.1.4)$$

где $S(q)$ – (статический) структурный фактор

$$S(q) = \int_{-\infty}^{\infty} S(q, \omega) d\omega. \quad (8.1.5)$$

Воспользуемся вторым моментом для динамического структурного фактора (см. Гл.2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 S(q, \omega) d\omega = q^2 \frac{k_B T}{M}, \quad (8.1.6)$$

где M – масса атома. Подставляя (8.1.5) в (8.1.6) получаем

$$S(q) \omega_q^2 = q^2 \frac{k_B T}{M} \quad (8.1.7)$$

или

$$\omega_q^2 = q^2 k_B T / S(q) M. \quad (8.1.8)$$

В длинноволновом пределе $q \rightarrow 0$ воспользуемся соотношением

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = S(0) = \rho_0 k_B T \chi_T = \gamma k_B T / M v_s^2,$$

где γ – отношение теплоемкостей c_p/c_v , v_s – скорость звука. Из (8.1.8) при $q \rightarrow 0$ получаем

$$\omega_q^2 = \frac{q^2}{\gamma} v_s^2. \quad (8.1.9)$$

Это соотношение неплохо согласуется с опытом при $\gamma \approx 1$. Например, для N, K, Rb $\gamma = 1.12, 1.11, 1.15$, соответственно. Проведенное рассмотрение соответствует «гармоническому» приближению, «ангармонические» поправки будут рассмотрены ниже в рамках квазикристаллической модели.

§ 8.2. Молекулярно-кинетические теории

С микроскопической точки зрения наиболее последовательной, но и наиболее сложной является молекулярно-кинетическая теория, которая исходит из газовой фазы. Выше критической точки на фазовой диаграмме газ при увеличении его плотности непрерывно переходит в жидкое состояние. Тогда как твердое тело и жидкость разделяет уходящая в бесконечность линия плавления, при пересечении которой происходит фазовый переход с изменением симметрии. Именно это обстоятельство позволяет надеяться на построение аналитической теории жидкого состояния, пользуясь методами статистической механики плотных газов. Сразу отметим, что несмотря на большие усилия и огромное число работ последовательной, самосогласованной и логически непротиворечивой теории создать не удалось. Эта тема остается актуальной, поскольку не смотря на успехи численного моделирования, хочется иметь аналитические выражения для функций распределения и термодинамических параметров.

Основы статистической теории жидкостей были развиты Н.Н. Боголюбовым в монографии «Проблемы динамической теории в статистической физике». Все последующее после Больцмана и Гиббса развитие статистической механики равновесных и неравновесных систем основывается на идеях Н.Н. Боголюбова об ослаблении корреляций и иерархии времен. Боголюбов предложил метод решения задач кинетики и гидродинамики, позволяющий получать кинетические и гидродинамические уравнения на основе последовательного микроскопического описания. В этом состоит отличие от методов кинетической теории, развивающей идеи Больцмана, которые основаны на гипотезе молекулярного хаоса, и в которых полностью пренебрегается корреляциями между динамическими состояниями пар молекул. Предполагается, что динамический процесс инерциального движения молекул и стохастический процесс их соударений не интерферируют. В результате в кинетическом уравнении член соударений добавляется к конвекционному феноменологически.

Боголюбов рассматривал классические газы и жидкости с макроскопически большим числом атомов (молекул) N . В системах многих частиц на микроскопическом уровне частицы взаимодействуют посредством потенциальных сил, и их движение описывается законами классической механики. С математической точки зрения формально существует абсолютно точное и полное динамическое описание – в данном случае уравнение Лиувилля для полной функции распределения всех частиц. С физической точки зрения такое описание, если оно и возможно, бесполезно ввиду макроскопического, а в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) бесконечного числа частиц и соответственно уравнений. Для физики нужно близкое к эксперименту и по возможности простое описание, хотя и за счет потери части информации о системе, которая в полном объеме все равно не нужна, поскольку в принципе не наблюдается в эксперименте на макроскопическом уровне. Такого рода

упрощенными описаниями являются кинетические уравнения типа уравнения Больцмана, гидродинамические уравнения типа уравнений Эйлера и Навье-Стокса и, наконец, самым «простым» - термодинамические уравнения типа уравнений Клаузиуса.

Боголюбов исследовал совокупность N одинаковых классических молекул в макроскопическом объеме V с гамильтонианом H . Гамильтониан рассматривается как сумма индивидуальных энергий T молекул и взаимных потенциалов пар молекул Φ . Динамическое состояние каждой i -й молекулы определяется ее положением $q_i = \{q_i^{(\alpha)}\}$ и импульсом $p_i = \{p_i^{(\alpha)}\}$, $\alpha = 1, 2, 3$. Динамическая эволюция системы полностью определена каноническими уравнениями

$$\frac{\partial q_i^{(\alpha)}}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i^{(\alpha)}}, \quad \frac{\partial p_i^{(\alpha)}}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i^{(\alpha)}}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8.2.1)$$

В соответствии с идеей статистического описания вводится функция распределения всей системы

$$D = D(t, x_1, \dots, x_N), \quad (8.2.2)$$

где $x_i = (q_i, p_i)$. Далее вводятся s -частичные функции распределения

$$F_s(t, x_1, \dots, x_s) = V^s \int \dots \int_{\Omega} D(t, x_1, \dots, x_N) dx_{s+1} \dots dx_N, \quad (8.2.3)$$

где Ω – фазовое пространство одной молекулы. Уравнения для них получаются из уравнений механики. Как следствие уравнений Лиувилля, получается цепочка уравнений, зацепляющихся через интегральный член. В термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $v = V/N = \text{const}$) она имеет вид

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [H_s, F_s] + \frac{1}{v} \int_{\Omega} dx_{s+1} \left[\sum_{i=1}^s \Phi(|q_i - q_{s+1}|), F_{s+1} \right]. \quad (8.2.4)$$

Здесь $[A, B]$ – скобка Пуассона.

Это – знаменитая цепочка уравнений Боголюбова, которую в мировой литературе часто называют цепочкой уравнений Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ). В отличие от Боголюбова, другие авторы получали аналогичные цепочки в различных частных вариантах. Цепочка уравнений является точной, бесконечной иерархической системой уравнений, эквивалентной уравнению Лиувилля.

В равновесном случае, когда справедливо распределение Максвелла, она переходит в цепочку

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi_s}{\partial q_1^\alpha} F_s + \frac{1}{vkT} \int_V \frac{\partial \Phi(|q_i - q_{s+1}|)}{\partial q_1^\alpha} F_{s+1} dq_{s+1} = 0. \quad (8.2.5)$$

Изучение функций и уравнений для них как в равновесном, так и в неравновесном случаях удобно проводить с помощью соответствующих производящих функционалов. Боголюбов был первым, кто последовательно

использовал в статистической механике этот метод.

В качестве граничного условия к равновесной цепочке Боголюбов предлагает использовать принцип ослабления корреляций. Корреляция между положениями частиц должна ослабевать по мере увеличения расстояний между ними. Поэтому

$$F_s(q_1, \dots, q_s) - \prod_{1 \leq i \leq s} F_1(q_i) \rightarrow 0, \quad (8.2.6)$$

когда все $|q_i - q_j| \rightarrow \infty$.

Принцип ослабления корреляций в другой формулировке используется Боголюбовым и при выводе кинетического уравнения. В динамическом подходе к кинетической теории самый начальный, исходный этап эволюции статистической системы описывается механикой с ее законами движения, и этот этап длится промежуток времени порядка времени соударений. Затем в соответствии с идеей Боголюбова об иерархии релаксационных процессов происходит так называемый процесс синхронизации и наступает второй этап эволюции – кинетический. На этом этапе высшие многочастичные функции распределения зависят от времени через одночастичную функцию распределения, причем роль интеграла столкновений уменьшается.

Боголюбов впервые предложил принцип сокращенного описания динамических систем. Поскольку все детали «начального» состояния неизвестны, то невозможно задать явный вид функций распределения в момент времени. Можно, однако, ожидать, что детали начального состояния (которые содержатся в многочастичных функциях распределения) будут забываться и по истечении некоторого характерного промежутка времени, соответствующего нескольким столкновениям частиц, окажется достаточно некоторого сокращенного набора переменных.

Для вывода кинетического уравнения (т. е. замкнутого уравнения для одночастичной функции распределения) Боголюбов, в отличие от Больцмана, не использовал гипотезу молекулярного хаоса, которая связана с пренебрежением корреляциями между динамическими состояниями сталкивающихся частиц и вызвала столько возражений со стороны Лошмидта, Цермелло и др. Вместо этого Боголюбов предложил новый физический подход, в котором в качестве граничных условий к зацепляющимся уравнениям цепочки используется принцип ослабления корреляций.

$$S_{-\tau}^{(s)} \left\{ F_s - \prod_{j=1}^s F_1(t, x_j) \right\} \rightarrow 0, \quad \tau \rightarrow \infty, \quad (8.2.7)$$

где оператор $S_{-\tau}^{(s)}$ заменяет координаты q_1, \dots, q_s координатами $q_1 - p_1\tau/m, \dots, q_s - p_s\tau/m$ соответственно. Эти нелинейные граничные условия, используемые в процедуре динамического расцепления цепочки, определяют и нелинейную структуру кинетического уравнения. Эти условия позволяют получить на

динамическом уровне структуру интеграла столкновений и дают возможность исследовать более высокие приближения, следующие за больцмановским. Они отбирают только «физические» решения, а именно те, которые способны нарушить динамическую обратимость исходных уравнений и привести к росту энтропии в соответствии с H-теоремой Больцмана (как говаривал в связи с этим Боголюбов, граничные условия бывают иногда «сильнее» уравнений).

Использование принципа ослабления корреляций он соединил с идеей иерархии релаксационных процессов в статистических системах, приводящих к относительно быстрой релаксации частичных функций распределения к мультипликативной структуре в состояниях, еще далеких от равновесия. Это позволило Боголюбову не только получить кинетическое уравнение Больцмана без больцмановских предположений, но и сформулировать процедуру его дальнейшего уточнения. Используя методы, ранее разработанные им в нелинейной механике, Боголюбов дает последовательный рецепт построения кинетических уравнений, из которых в дальнейшем естественно возникают уравнения гидродинамики.

Подобные аппроксимации стали возможны благодаря идеям нелинейной механики Боголюбова – Крылова. Согласно этим идеям в системе с большим числом степеней свободы фактически происходит «самоусреднение», которое приводит к постепенному «забыванию» начальных условий и асимптотическому (по времени) выходу решения на устойчивые стационарные состояния. Очень важно, что для рассматриваемой системы такие состояния существуют. Для уравнений Больцмана они имеют вид локальных одночастичных распределений Максвелла – Больцмана, а для уравнений гидродинамики – соответствующих термодинамических распределений. Боголюбову удалось наглядно продемонстрировать, что именно аппроксимация, или обрыв точной цепочки динамических уравнений без каких-либо дополнительных вероятностных гипотез может привести к стохатизации эволюции системы.

На основе равновесной цепочки уравнений Боголюбова с помощью разного типа разложений получаются приближенные выражения для равновесной бинарной функции распределения (гиперцепное приближение, приближение Перкуса-Йевики и др.), которые составляют основу для решения большинства задач теории жидкости как в равновесном, так и в неравновесном случае.

С практической точки зрения теория БГКИ, в основе которой лежит цепочка уравнений Боголюбова, оказалась наименее успешной для термодинамического описания по сравнению со статистическими теориями, основанными на численном моделировании. Ее достоинство – микроскопический характер построения, наглядно демонстрирующий фундаментальные проблемы описания жидкого состояния вещества. В то же время у этой теории есть одно любопытное и, возможно, с далекими последствиями свойство. Уравнение БГКИ в суперпозиционном приближении перестает давать сходящиеся или физические приемлемые решения при плотностях, хотя и высоких, но все же низких по

сравнению с плотностями твердой фазы. Именно это свойство, обнаруженное при расчете модели твердых сфер Кирквудом, Мауном и Олдером привело к построению моделей молекулярной динамики, что позволило явно установить существование фазового перехода примерно при тех плотностях, при которых уравнение ББГКИ уже не интегрируется. Однако вопрос о том, является ли это случайным свойством уравнения или оно действительно описывает начало отвердевания, остается открытым.

§ 8.3. Статический структурный фактор

Самая простая структурная модель жидкости – это система невзаимодействующих не проникающих друг в друга атомов (твердых шаров). Эта модель годится для простых однокомпонентных жидкостей, например, легких благородных газов. Она основана на том, что притяжение сил Ван дер Ваальса гораздо слабее сил отталкивания между заполненными электронными оболочками при столкновении. Как показывает опыт, такая модель достаточно хорошо описывает любую жидкость, атомы которой можно считать более или менее сферическими. В частности, это относится и к жидким металлам.

Из твердых шаров можно составить в ящике плотно упакованный кристалл, в котором каждый атом будет иметь двенадцать ближайших соседей. В таком представлении жидкость – это мешок с однородно плотно набитыми шарами без дальнего порядка. Такая система имеет собственный объем, но не имеет собственной формы. Эта модель топологического беспорядка оказалась удивительно удачной при качественной и даже количественной трактовке физических свойств жидкостей и получила имя своего изобретателя – Бернала.

В ограниченном смысле модель случайно упакованной структуры Бернала можно рассматривать в качестве исходной модели простой жидкости. Расчеты методами Монте Карло и молекулярной динамики в предельном случае твердых шаров эквивалентны статической модели Бернала. В методе Монте Карло рассматриваются многие разрешенные конфигурации относительно небольшого числа атомов, затем делается усреднение по вероятностям их реализации в термодинамическом ансамбле. В методе молекулярной динамики допускается движение атомов и их столкновения. Эти два метода весьма эффективны при изучении моделей жидкости с заданным потенциалом взаимодействия в термодинамическом равновесии. Вычисление радиальной функции распределения для многих одноатомных жидкостей отражает общее поведение одноатомных жидкостей (см. рис. 8.1). Хотя это поведение имеет качественный характер, тем не менее оно отражает главные черты структуры жидкостей: отсутствие дальнего порядка, но наличие ближнего порядка в пределах первой координационной сферы.

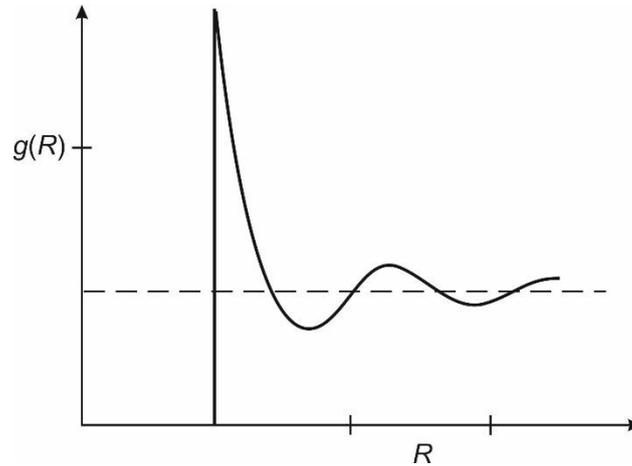


Рис. 8.1. Полученная численными расчетами радиальная функция распределения $g(r)$ для одноатомных жидкостей. r – расстояние от центра в единицах диаметра сферы.

Более точная информация о структуре жидкости может быть получена из измерений статического структурного фактора (1.2.16) в экспериментах по рассеянию нейтронов или рентгеновских лучей. В качестве примера на рис. 8.2а показан структурный фактор жидкого натрия, полученный в экспериментах на реакторе ИБР-2. С использованием выражения (1.2.16) можно вычислить статическую парную корреляционную функцию $g(r)$ (1.2.17), которая описывает распределение частиц относительно некоторой частицы, выбранной в качестве «нулевой». Эта функция и определяет ближний порядок в расположении частиц в жидкости.

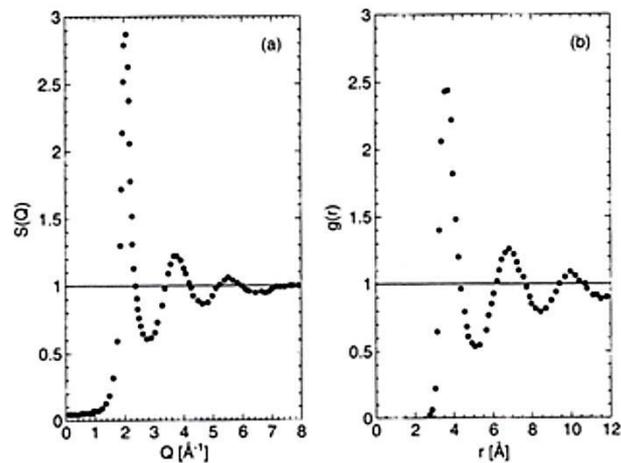


Рис. 8.2. (а) Типичный вид структурного фактора $S(Q)$ для щелочных металлов в жидком состоянии. (б) Схематичный вид парной $g(r)$ корреляционной функции, вычисленной с использованием $S(Q)$.

Сравнивая рис. 8.1 и 8.2 видим, что обсуждаемые выше модельные расчеты качественно довольно хорошо согласуются с экспериментом, что подтверждает наличие ближнего порядка в жидкости.

§ 8.4. Гидродинамический предел

С древних времен жидкость рассматривали как сплошную среду в рамках методов гидродинамики и теории упругости. Такой подход оказывается весьма продуктивным, когда коллективные возбуждения рассматриваются в так называемом гидродинамическом пределе малых ω и q : $\omega \ll 2\pi/\tau$, $q \ll 2\pi/a$, где τ – время релаксации импульса и a – длина порядка межатомного расстояния. Тогда для описания системы можно использовать феноменологические уравнения гидродинамики. Для простоты пренебрежем сначала возможной связью движений жидкости с флуктуациями температуры. Тогда надо рассмотреть лишь обычное уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (8.4.1)$$

и закон сохранения импульса (который тоже выражается в виде уравнения непрерывности)

$$\frac{\partial \mathbf{p}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (8.4.2)$$

Здесь $\rho(\mathbf{r}, t)$ – обычная плотность жидкости, $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \rho \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ – плотность импульса, а $\mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t)$ – тензор плотности потока импульса. В гидродинамическом приближении компоненты его имеют вид, характерный для уравнения Навье – Стокса:

$$\mathbf{\Pi}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \approx \delta_{\alpha\beta} p(\mathbf{r}, t) - \eta \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right) - \delta_{\alpha\beta} \left(\zeta - \frac{2}{3} \eta \right) \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \quad (8.4.3)$$

где $p(\mathbf{r}, t)$ – давление в точке \mathbf{r} , а ζ и η – коэффициенты вязкости. Подставляя выражение (8.4.3) в уравнение (8.4.2) получаем

$$\frac{\partial \mathbf{p}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla p(\mathbf{r}, t) - \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0. \quad (8.4.4)$$

Выразим теперь скорость \mathbf{v} через плотность импульса \mathbf{p} и представим вектор \mathbf{p} в виде суммы продольной и поперечной частей (ротор первой из них и дивергенция второй равны нулю). Тогда для поперечной компоненты \mathbf{p}_T получим уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \right) \mathbf{p}_T(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (8.4.5)$$

а уравнение для продольно составляющей с помощью уравнения непрерывности приводится к виду

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - D_L \nabla^2 \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \nabla^2 p(\mathbf{r}, t), \quad (8.4.6)$$

где $D_L = \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) / \rho$.

В пренебрежении флуктуациями температуры и при малых отклонениях от равновесия можно положить

$$\delta p(\mathbf{r}, t) \approx \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \delta \rho(\mathbf{r}, t) \quad (8.4.7)$$

и уравнение (8.4.6) принимает вид

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - D_L \nabla^2 \frac{\partial}{\partial t} \right) \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = c_T^2 \nabla^2 \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (8.4.8)$$

Здесь через c_T обозначена изотермическая скорость звука, определяемая равенством

$$c_T^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T.$$

Следует обратить внимание на различие между уравнениями (8.4.5) и (8.4.8). Первое из них чисто диффузионного типа, в то время как второе описывает распространение звуковых волн с учетом затухания (слагаемое с множителем D_L). В \mathbf{k} -пространстве решения этих уравнений имеют вид

$$\mathbf{p}_T(\mathbf{k}, t) \approx \mathbf{p}_T(\mathbf{k}, 0) \exp(-k^2 \eta t / \rho), \quad (8.4.9)$$

$$\rho(\mathbf{k}, t) \approx \rho(\mathbf{k}, 0) \cos(c_T k t) \exp(-k^2 D_L t). \quad (8.4.10)$$

Мы видим, что длинноволновые поперечные возмущения, раз возникнув, могут затем лишь экспоненциально затухать вплоть до равновесного (нулевого) своего значения. С другой стороны, продольные возмущения (флуктуации плотности) ведут себя как затухающие осцилляторы. Иначе говоря, для поперечных мод собственные значения частоты чисто мнимые:

$$\omega_T = -ik^2 \eta / \rho, \quad (8.4.11)$$

в то время как каждой продольной моде соответствуют два комплексных значения частоты

$$\omega_L = \pm c_T k - ik^2 D_L. \quad (8.4.12)$$

Последний результат сразу получается из формулы (8.4.10).

Примем теперь во внимание и возможные флуктуации температуры. Тогда появляется еще одна релаксационная мода с чисто мнимой частотой

$$\omega = -ik^2 K / \rho c_p, \quad (8.4.13)$$

где K – теплопроводность материала, а c_p – по-прежнему удельная теплоемкость при постоянном объеме. Кроме того, во всех формулах надо заменить изотермическую скорость звука c_T на адиабатическую c_S . Наконец, вместо D_L появляется D'_L , определяемая соотношением

$$D'_L = D_L + \frac{k}{\rho c_p} \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right). \quad (8.4.14)$$

Второе слагаемое здесь описывает затухание звуковой волны, связанное с теплопроводностью.

В выражении для функции $S(\mathbf{k}, \omega)$ из этих четырех мод могут фигурировать только связанные с флуктуациями плотности (см. уравнение (8.4.8)). Поскольку в рассматриваемом предельном случае продольные и поперечные моды независимы, отсюда следует, что на кривой $S(\mathbf{k}, \omega)$ будут только три пика: центральный (рэлеевский) и два боковых (дублет Манделъштама – Бриллюэна). Первый из них соответствует релаксации температуры; он центрирован около нулевой частоты $\omega=0$. Вторые два центрированы около частот $\pm c_s k$. Эти пики имеют форму, близкую к лоренцевой; полуширины их указаны в подписи к рис. 8.3.

Черты спектра, изображенные на рис. 8.3, были действительно обнаружены в опытах по рассеянию света. Поскольку для интерпретации этих опытов существенны значения $k \sim 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, условия применимости гидродинамической теории несомненно соблюдаются.

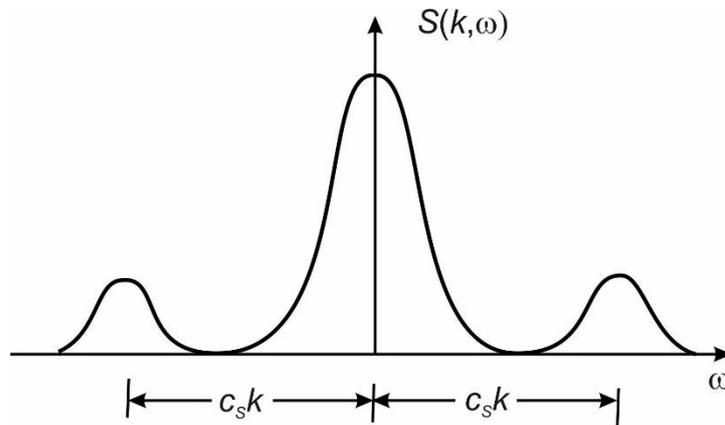


Рис. 8.3. Центральный рэлеевский пик и дублет Манделъштама – Бриллюэна (пики около частот $\omega = \pm c_s k$). Полуширина пиков дублета определяется величиной D'_L в формуле (8.4.14).

Ширина рэлеевского пика при $\omega=0$ определяется теплопроводностью.

При переходе к бóльшим значениям k и ω гидродинамическое приближение постепенно становится неоправданным; сверх того, для определения функции $S(\mathbf{k}, \omega)$ в этой области лучше обратиться к опытам по рассеянию нейтронов, а не рентгеновских лучей. Однако, экстраполируя на этот случай результаты гидродинамического приближения, следует ожидать быстрого уширения пиков с последующим их слиянием в один широкий центральный пик.

Так обстоит дело в сжиженных благородных газах, например в жидком аргоне или неоне. Опыт показывает, что боковые пики там удается разрешить лишь при малых значениях волнового числа k .

С другой стороны, в жидком рубидии (металле) все три пика еще видны при волновых числах, лежащих далеко за пределами гидродинамической области.

§ 8.5. Диффузия

На рис. 8.4 показан Энергетический спектр рассеяния нейтронов от жидкого аргона, как функция вектора рассеяния q . Процесс рассеяния является некогерентным, что соответствует выражению (1.2.12) для динамического структурного фактора $S_{нк}(q, \omega)$.

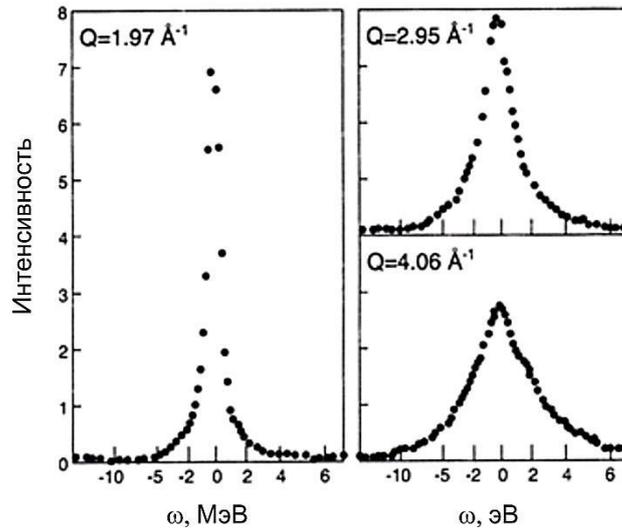


Рис. 8.4. Спектр рассеяния нейтронов от одноатомной жидкости в зависимости от переданной энергии ω при различных значениях вектора рассеяния Q .

Процесс рассеяния на рис. 8.4 центрирован относительно упругого ($\omega=0$) рассеяния и имеет вид Лоренцевского пика, ширина которого увеличивается при увеличении модуля переданного импульса q . Рис. 8.4 демонстрирует типичную картину некогерентного рассеяния от жидкостей, и она отражает процесс диффузии.

Согласно выражению (1.2.12) некогерентная часть функции рассеяния $S_{нк}(\vec{q}, \omega)$ связана с автокорреляционной функцией отдельной частицы $G_s(\vec{r}, t)$. Вид $S_{нк}(\vec{q}, \omega)$ при больших q зависит от вида $G_s(\vec{r}, t)$ при малых r . При увеличении q функция $S_{нк}(\vec{q}, \omega)$ уширяется и распространяется в сторону бóльших ω . Это означает, что функция $G_s(\vec{r}, t)$, соответственно, сужается при $t \rightarrow 0$, то есть поведение жидкости на коротких временах похоже на поведение свободных атомов – предел идеального газа.

В другом предельном случае малых значений q и ω поведение функции $S_{нк}(\vec{q}, \omega)$ определяется поведением функции $G_s(\vec{r}, t)$ при больших r и t . Поскольку при больших временах атомы испытывают много столкновений, то долговременное поведение соответствует диффузионному движению. Типичные времена для газоподобного поведения $t \geq 10^{-12}$ сек., для диффузионного движения $t \leq 10^{-3}$ сек.

Диффузия частиц может быть описана уравнением Фика:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t), \quad (8.5.1)$$

где $\rho(\vec{r}, t)$ – плотность атомов, D – константа диффузии. Используя определение парной корреляционной функции $G_s(\vec{r}, t)$ (1.2.10) можем заменить $\rho(\vec{r}, t)$ в уравнении (8.5.1) на $G_s(\vec{r}, t)$ после соответствующей процедуры усреднения. При изотропной диффузии уравнение (8.5.1) для $G_s(\vec{r}, t)$ имеет решение:

$$G_s(\vec{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}, \quad (8.5.2)$$

Которое нужно дополнить граничными условиями: $G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$ и $G_s(\vec{r}, \infty) = 0$. Фурье-преобразование выражения (8.5.2) дает для корреляционной функции выражение

$$Y_s(\vec{q}, t) = \int G_s(\vec{r}, t) e^{i\vec{q}\vec{r}} = e^{-q^2 Dt} \quad (8.5.3)$$

и для функции рассеяния

$$S_{\text{нк}}(q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int Y_s(q, t) e^{-i\omega t} = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2}. \quad (8.5.4)$$

Последнее выражение имеет вид функции Лоренца с максимумом при $\omega=0$ – квазиупругое рассеяние. Именно такого вида функция соответствует эксперименту (рис. 8.4). Ширина пика на половине высоты (полуширина) Γ напрямую связана с коэффициентом диффузии

$$\Gamma = 2\hbar Dq^2. \quad (8.5.5)$$

Заметим, что соотношение (8.5.5) справедливо при $q^{-1} \gg a$ – расстояния между соседними атомами жидкости. Этот механизм диффузии (классическая диффузия) перестает действовать при увеличении q и перестает работать при $q^{-1} \approx a$, когда нейтроны уже начинают различать микроскопические детали диффузионного процесса.

В этом случае эксперимент может быть представлен механизмом прыжковой диффузии, в котором атом колеблется относительно некоторого положения равновесия в течение времени τ_0 (время релаксации), затем он перепрыгивает на другое равновесное положение за время $\tau_1 \ll \tau_0$. Для прыжковой диффузии уравнение Фика (8.5.1) может быть переписано в виде:

$$\frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{n} \sum_l \frac{G_s(\vec{r} + \vec{l}, t) - G_s(\vec{r}, t)}{\tau_0}, \quad (8.5.6)$$

где \vec{l} – вектор прыжка, n – число возможных прыжков. В (8.5.6) числитель соответствует колебаниям атомов, знаменатель – релаксации. После

преобразования Фурье уравнение (8.5.6) принимает вид

$$\int \frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{\tau_0 n} \sum_l (G_s(\vec{r} + \vec{l}, t) - G_s(\vec{r}, t)) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (8.5.7)$$

После интегрирования получаем выражение для корреляционной функции:

$$\frac{\partial Y_s(\vec{q}, t)}{\partial t} = -f(\vec{q}) Y_s(\vec{q}, t), \quad (8.5.8)$$

где

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{n\tau_0} \sum_l (1 - e^{-i\vec{q}\vec{l}}). \quad (8.5.9)$$

Решение дифференциального уравнения (8.5.8) дает корреляционную функцию

$$Y_s(\vec{q}, t) = e^{-f(\vec{q})t}, \quad (8.5.10)$$

которая удовлетворяет граничным условиям

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \text{ и } Y_s(\vec{q}, 0) = \int \delta(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = 1.$$

Преобразование Фурье выражения (8.5.10) даст функцию рассеяния

$$S_{\text{нк}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int Y_s(\vec{q}, t) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-f(\vec{q})t} \cos \omega t dt = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{f(\vec{q})}{\omega^2 + f^2(\vec{q})}, \quad (8.5.11)$$

которая имеет вид функции Лоренца с полушириной

$$\Gamma = 2\hbar f(\vec{q}). \quad (8.5.12)$$

Рассмотрим функцию $f(q)$, которая определяется выражением (8.5.9). Для жидкости естественно предположить случайные ориентации вектора \vec{l} . Его длину зададим функцией распределения $\alpha(l)$, которую используем для пространственного усреднения $f(q)$ из (8.5.9):

$$f(q) = \frac{1}{\tau_0} \frac{\iiint (1 - e^{iql \cos \theta}) \alpha(l) l^2 dl d(\cos \theta) d\varphi}{\iiint \alpha(l) l^2 dl d(\cos \theta) d\varphi} = \frac{1}{\tau_0} \frac{\int \left(1 - \frac{\sin(ql)}{ql}\right) \alpha(l) l^2 dl}{\int \alpha(l) l^2 dl}. \quad (8.5.13)$$

Зададим для функции $\alpha(l)$ случайное распределение

$$\alpha(l) = e^{-l/l_0}. \quad (8.5.14)$$

Используя (8.5.14) в (8.5.13), получаем

$$f(q) = \frac{1}{\tau_0} \left(1 - \frac{1}{(1 + (ql_0)^2)}\right). \quad (8.5.15)$$

Сравнивая (8.5.4) и (8.5.11) получаем

$$f(q) = Dq^2. \quad (8.5.16)$$

Теперь перейдем к пределу $q \rightarrow 0$ в (8.5.15):

$$\lim_{q \rightarrow 0} f(q) = \frac{2}{\tau_0} (ql_0)^2. \quad (8.5.17)$$

Таким образом, сравнивая (8.5.16) и (8.5.17) получаем выражение для

коэффициента диффузии в модели прыжковой диффузии

$$D = \frac{2l_0^2}{\tau_0}. \quad (8.5.18)$$

Введем среднюю длину прыжков

$$\langle l^2 \rangle = \frac{\iiint l^2 \alpha(l) l^2 dl d(\cos \theta) d\varphi}{\iiint \alpha(l) l^2 dl d(\cos \theta) d\varphi} = \frac{\int l^4 e^{-l/l_0} dl}{\int l^2 e^{-l/l_0} dl} = 12l_0^2. \quad (8.5.19)$$

Комбинируя (8.5.19) и (8.5.18) получаем

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle}{6\tau_0}, \quad (8.5.20)$$

что вполне согласуется с теорией классической диффузии, согласно которой, используя (8.5.2), получаем

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \int r^2 G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = (4\pi Dt)^{-3/2} \iiint r^2 e^{-\frac{r^2}{4Dt}} r^2 dr d(\cos \theta) d\phi = \\ &= (4\pi Dt)^{-3/2} 4\pi \int r^4 e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dr = 6Dt. \end{aligned} \quad (8.5.21)$$

В реальных жидкостях наблюдаются оба механизма классической и прыжковой диффузии.

§ 8.6. Фононы в простой жидкости⁵

8.6.1. Квазикристаллическая модель

Жидкости, которые мы рассматриваем, относятся к числу простых классических жидкостей, то есть к системе атомов одного сорта, взаимодействующих между собой со сферически симметричным потенциалом, убывающим с расстоянием быстрее, чем кулоновский потенциал и находящейся в жидкой фазе. Как правило, для описания межатомного взаимодействия в простых жидкостях используется потенциал Леннарда-Джонса:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (8.6.1)$$

в котором параметр ε имеет смысл глубины потенциальной ямы, а σ – радиуса твердой сердцевины. В частности, потенциал (8.6.1) хорошо описывает межатомное взаимодействие атомов инертных газов, которые в сжиженном состоянии являются типичными простыми жидкостями.

Основная задача этого параграфа состоит в вычислении частот колебаний атомов в простой жидкости в рамках квазикристаллической модели и получении дисперсионной кривой, отражающей зависимость частоты от волнового вектора. Наиболее существенным пунктом этих вычислений, помимо формулировки самой

⁵ В.Б.Приезжев. К теории элементарных возбуждений в жидкости. ОИЯИ Р4-4502 (1969).

модели, является учет ангармонических эффектов, необходимы при изучении систем с реальным потенциалом (8.6.1). Ангармонизм потенциала учитывается методом, развитым для случая кристаллической решетки (гл. 5).

Для того, чтобы сформулировать модельные предположения, которыми мы будем пользоваться в дальнейшем, нам придется еще ограничить объект исследования. Именно, будем рассматривать жидкости при температуре, близкой к температуре плавления. Кроме этого, при изучении коллективных возбуждений системы ограничимся рассмотрением только высокочастотных возбуждений, имеющих характерную частоту $\omega \gg \frac{1}{\tau}$, где τ – характерное время диффузионных процессов. Оба эти ограничения связаны с основным приближением квазикристаллической модели – пренебрежением самодиффузией. Последнее ограничение означает, что изучаемые частоты квазифононов находятся в области экспериментов по рассеянию тепловых нейтронов.

После этих предварительных замечаний квазикристаллическую модель простой жидкости можно описать следующим образом. Модельная система, которая ставится в соответствие реальной жидкости, представляет собой совокупность атомов, совершающих колебательное движение относительно фиксированных положений равновесия R_i . Положения равновесия образуют некоторую разупорядоченную конфигурацию $\{R_i\}$. Рассматривается ансамбль модельных систем. Конфигурация $\{R_i\}$ для каждой системы ансамбля выбирается такой, чтобы после усреднения распределения мгновенных положений атомов по ансамблю получилась парная функция распределения $g(r)$ при заданных температуре и давлении. Функция $g(r)$ считается известной и берется либо из эксперимента, либо из молекулярно-динамических расчетов.

Гамильтониан системы N частиц массы M , взаимодействующих с парным потенциалом $v(r)$ имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(|r_i - r_j|). \quad (8.6.2)$$

Здесь p_i , r_i – импульс и координата атома с номером i . Для модельной системы мгновенное положение i -го атома, в соответствии с основным предположением квазикристаллической модели записывается в виде $r_i(t) = R_i + u_i(t)$, где $u_i(t)$ – вектор смещения атома из положения равновесия. Для изучения коллективных возбуждений модельной системы удобно записать гамильтониан (8.6.2) в терминах операторов, аналогичных операторам рождения и уничтожения фононов в случае кристаллической решетки. Разумеется, целесообразность разложения сложного движения атомов жидкости по плоским волнам априори очевидна. Выбор такого представления диктуется эффектом, который мы намерены изучить – наличие квазифононных резонансов в сечении неупругого когерентного рассеяния нейтронов в жидкости. При когерентном рассеянии нейтрон взаимодействует с волной плотности, поэтому задачу, решаемую ниже,

можно описать так: возбудим в жидкости волну плотности с заданным волновым числом; требуется проверить, будет ли энергия такого возбуждения соответствовать экспериментально измеряемой энергии квазифононного резонанса в сечении рассеяния.

Определим фурье-преобразование потенциала взаимодействия $v(r)$:

$$v(|r_i - r_j|) = \frac{1}{N} \sum_k v(k) e^{ik(r_i - r_j)}. \quad (8.6.3)$$

В случае кристалла суммирование в формуле (8.6.3) проводится по всем векторам обратной решетки. Для сохранения формализма теории кристаллов удобно все же оставить в случае жидкости суммирование по дискретным значениям вектора \vec{k} , рассматривая потенциал как периодическую функцию с периодом L , где L – размер образца.

Здесь уместно обратить внимание на тот факт, что фурье-преобразование межатомного потенциала $v(r)$, вообще говоря, не существует из-за быстрого роста $v(r)$ при $r \rightarrow 0$. Это обстоятельство составляет одну из основных трудностей гармонической теории, так как даже при низких температурах, когда смещение атома из положения равновесия можно считать малым по сравнению с межатомным расстоянием, невозможно перейти к нормальным координатам системы с реальным потенциалом $v(r)$. Проблема учета твердой сердцевины может быть последовательно решена только в квантовой теории при явном рассмотрении волновой функции системы. Здесь мы пока отметим возможность, следующую из квантовой теории кристалла, построения эффективного потенциала, в котором твердая отталкивающая сердцевина не содержится, но ее учет подразумевается. Поэтому на данном этапе равенство (8.6.3) можно рассматривать как символическое, которое в дальнейшем, после введения эффективного потенциала приобретает обычный смысл.

8.6.2. Нормальные координаты

Введем обозначение $f_{ij}(R_1 - R_2) = \delta(R_1 - R_2 - R_i + R_j)$ и с учетом равенства (8.6.3) перепишем гамильтониан (8.6.2) в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M} + \frac{1}{N^2} \sum_{i \neq j} \sum_k \iint d^3 R_1 d^3 R_2 f_{ij}(R_1 - R_2) v(k) \exp[ik(R_1 - R_2 + u_i - u_j)]. \quad (8.6.4)$$

Объем на одну частицу полагаем равным единице; функция $f_{ij}(R_1 - R_2)$ зависит лишь от разности координат $R_1 - R_2$, поэтому перед двойным интегралом в выражении (8.6.4) появляется множитель $1/N$. Введение функции $f_{ij}(R_1 - R_2)$ позволяет рассматривать смещение u_i как функцию непрерывно меняющегося аргумента. После того, как гамильтониан записан в форме (8.6.4), можно перейти к нормальным координатам стандартным способом.

Введем нормальные координаты A_k и B_k , определив их равенством:

$$\begin{aligned} u_l^\alpha &= \sum_k \frac{e_k^\alpha(l)}{\sqrt{M}} A_k \\ p_l^\alpha &= -i \sum_k \sqrt{M} (e_k^\alpha(l))^+ B_k \end{aligned} \quad (8.6.5)$$

Здесь u_l^α и p_l^α – α -компоненты вектора смещения и импульса l -го атома. Индекс k означает пару (\vec{k}, j) , где \vec{k} – волновой вектор, а j – номер ветви коллективных возбуждений. Вектор $\vec{e}_k(l)$ выражается через единичный вектор поляризации $\vec{\omega}(k)$

$$e_k^\alpha(l) = \sqrt{\frac{1}{N}} e^{ikl} \omega^\alpha(k). \quad (8.6.6)$$

На вектора поляризации пока не накладывается никаких ограничений, кроме условий полноты и ортонормированности:

$$\begin{aligned} \sum_\alpha (\omega^\alpha(k, j))^+ \omega^\alpha(k, j') &= \delta_{jj'} \\ \sum_j (\omega^\beta(k, j))^+ \omega^\alpha(k, j) &= \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (8.6.7)$$

Если подчинить вектора $\omega^\alpha(k, j)$ условию

$$(\omega^\alpha(k, j))^+ = \omega^\alpha(-k, j), \quad (8.6.8)$$

то для векторов A_k будет справедливо соотношение $A_{kj}^+ = A_{-k, j}$. Правила коммутации для операторов A_k , B_k следуют из коммутационных соотношений для операторов смещения и импульса:

$$[B_k A_{k'}^+] = \delta_{kk'}; [A_k A_{k'}] = [B_k B_{k'}] = 0. \quad (8.6.9)$$

Символ $\delta_{kk'}$ означает произведение δ -функции и символа Кронекера $\delta(\vec{k} - \vec{k}') \Delta_{ij}$.

Вид гамильтониана (8.6.4) в новых координатах A_k , B_k получится из разложения экспоненты в выражении (8.6.4) в бесконечный ряд по смещениям с учетом определений (8.6.5):

$$e^{-iq(u_l - u_m)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left\{ \sum_k i q^\alpha b_{lm}^\alpha(k) A_k \right\}^n, \quad (8.6.10)$$

где

$$b_{lm}^\alpha(k) = \frac{e_k^\alpha(l)}{\sqrt{M}} - \frac{e_k^\alpha(m)}{\sqrt{M}}. \quad (8.6.11)$$

Подставляя равенство (8.6.10) в выражение (8.6.4), получим

$$H = \frac{1}{2} \sum_k B_k^+ B_k + \sum_{n=1}^{\infty} V_n(k_1, \dots, k_n) A_{k_1} \dots A_{k_n}, \quad (8.6.12)$$

где

$$V_n(k_1, \dots, k_n) = \frac{1}{2N^2} \sum_{l \neq m} \sum_q \int d^3 R_1 d^3 R_2 f_{lm}(R_1 - R_2) \nu(q) e^{iq(R_1 - R_2)} \prod_i^n i q^\alpha b_{lm}^\alpha(k_i). \quad (8.6.13)$$

8.6.3. Функции Грина

Записав гамильтониан H в коллективных координатах A_k, B_k мы можем приступить к изучению динамических свойств модельной системы с помощью аппарата двухвременных термодинамических функций Грина (гл. 2). Поскольку нас интересуют коллективные возбуждения типа фононов в кристаллической решетке, мы должны найти функции Грина, соответствующие корреляционным функциям $\langle c^1(k, t) c^2(k', t') \rangle$, где c^1, c^2 – операторы A или B . Рассмотрим «однофононную» функцию Грина

$$G_{kk'}(t - t') = \langle \langle A_k(t); A_{k'}^+(t') \rangle \rangle. \quad (8.6.14)$$

Уравнения движения для операторов A, B с гамильтонианом (8.6.12) имеют вид

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} A_k(t) &= B_k, \\ i \frac{d}{dt} B_k(t) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \sum_{k_2 \dots k_n} V_n(-k, k_2, \dots, k_n) A_{k_2} \dots A_{k_n}. \end{aligned} \quad (8.6.15)$$

Из уравнений (8.6.15) следует уравнение для функции Грина (8.6.14):

$$\begin{aligned} \left(i \frac{d}{dt} \right)^2 G_{kk'}(t - t') &= \delta(t - t') \delta_{kk'} + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+1}(-k, k_1, \dots, k_n) \langle \langle A_{k_1}(t) \dots A_{k_n}(t); A_{k'}^+(t') \rangle \rangle \end{aligned} \quad (8.6.16)$$

В уравнение для однофононной функции Грина входят многофононные функции $\langle \langle A_{k_1}(t) \dots A_{k_n}(t); A_{k'}^+(t') \rangle \rangle$, для которых, вообще говоря, нужно написать уравнения, чтобы получить бесконечную цепочку уравнений, дающую полное описание системы. Однако решить такую цепочку уравнений не представляется возможным; поэтому возникает задача приближенного вычисления функций Грина низшего порядка с помощью расщепления функций высшего порядка и получения таким образом конечной системы уравнений для искомым функций Грина. Простейшей процедурой такого типа является выражение всех многофононных функций Грина через однофононную. Это приближение реализуется с помощью расщепления многофононной корреляционной функции

$$\langle A_{k_1} \dots A_{k_n} \rangle \cong \delta_{n, 2s} \prod_{i=1}^s (2s - 1)! \langle A_{k_i}^+ A_{k_i} \rangle \quad (8.6.17)$$

и называется приближением среднего фононного поля или псевдогармоническим приближением (Гл. 5), поскольку не учитывает затухания возбуждений за счет многофононных процессов и приводит лишь к перенормировке их частот.

Используя приближенное равенство (8.6.17), можно записать выражение для многофононной функции Грина

$$\langle\langle A_{k_1}(t), \dots, A_{k_n}(t); A_{k'}^+(t') \rangle\rangle \cong \sum_{i=1}^n \langle\langle A_{k_i}(t); A_{k'}^+(t') \rangle\rangle \left\langle \prod_{j \neq i}^n A_{k_j}(t) \right\rangle, \quad (8.6.18)$$

имея в виду, что корреляционная функция в правой части этого равенства должна вычисляться в приближении (8.6.17).

Расцепление (8.6.18) позволяет получить замкнутое уравнение для однофононной функции Грина $G_{kk'}$, которое после фурье-преобразования по времени принимает вид

$$\omega^2 G_{kk'}(\omega) = \delta_{kk'} + \sum_{k_1} \tilde{V}_2(-k, k_1) G_{k_1 k'}(\omega), \quad (8.6.19)$$

где

$$G_{kk'}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G_{kk'}(t) dt. \quad (8.6.20)$$

При выполнении фурье-преобразования (8.6.20) используется тот факт, что функция Грина $G_{kk'}(t-t')$ зависит от разности времен $t-t'$, но не от каждого времени в отдельности.

Выражение для матрицы $\tilde{V}_2(-k, k_1)$ получается подстановкой выражения (8.6.18) в уравнение (8.6.16) с учетом равенства (8.6.10):

$$\begin{aligned} \tilde{V}_2(-k, k') &= -\frac{1}{2N^2} \sum_{l \neq m} \sum_q d^3 R_1 d^3 R_2 f_{lm}(R_1 - R_2) \times \\ &\times v(q) q^\alpha q^\beta e^{iq(R_1 - R_2)} b_{lm}^\alpha(-k) b_{lm}^\beta(k') \langle e^{iq(u_l - u_m)} \rangle. \end{aligned} \quad (8.6.21)$$

Выражение (8.6.21) позволяет легко установить пропорциональность $\tilde{V}_2(-k, k') \sim \delta(k - k')$, которая выражает закон сохранения импульса (но не квазиимпульса, как в случае кристаллической решетки).

Произведем теперь в формуле (8.6.21) переход от суммирования к интегрированию и определим эффективную матрицу $\tilde{\Phi}^{\alpha\beta}(R)$, аналогичную матрице силовых постоянных:

$$\tilde{\Phi}^{\alpha\beta}(R) = -\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{M} \int dq v(q) q^\alpha q^\beta e^{-iqR} \langle e^{iq(u_0 - u_R)} \rangle. \quad (8.6.22)$$

При этом диагональные по вектору \vec{k} элементы матрицы $\tilde{V}_2(-k, k)$ принимают вид

$$\tilde{V}_2(-\vec{k}, j, \vec{k}, j') = \frac{1}{N} \sum_{l \neq m} d^3 R f_{lm}(R) \tilde{\Phi}^{\alpha\beta}(R) (1 - \cos \vec{k}\vec{R}) \omega^\alpha(-kj) \omega^\beta(kj'). \quad (8.6.23)$$

До сих пор на вектора $\omega^\alpha(k, j)$ не было наложено никаких ограничений, кроме условий (8.6.7) и (8.6.8). Определим эти вектора так, чтобы они диагонализовали

форму (8.6.23) относительно индексов j, j' . Тогда решение уравнения (8.6.19) для функции Грина (8.6.14) принимает вид

$$G_{kj;kj}(\omega) = \frac{1}{\omega^2 - \tilde{V}_2(-kj;kj)}. \quad (8.6.24)$$

Полюса функции Грина определяют квазифононные частоты модельной системы $\varepsilon(\vec{k}, j)$, которые являются решениями системы уравнений:

$$\varepsilon^2(\vec{k}, j)\omega^\alpha(\vec{k}, j) = \frac{1}{N} \sum_{l \neq m} d^3 R f_{lm}(R) \tilde{\Phi}^{\alpha\beta}(R) (1 - \cos \vec{k}\vec{R}) \omega^\beta(k, j). \quad (8.6.25)$$

Заметим, что при получении формулы (8.6.25) не использовались какие-либо приближения, связанные с разупорядоченностью системы; поэтому это выражение является общим для любой системы с произвольным распределением положений равновесия колеблющихся атомов R_i . В частности, если предположить, что конфигурация $\{R_i\}$ имеет кристаллическую структуру, то после выполнения интегрирования в формуле (8.6.25) получается обычное выражение для фононных частот кристалла в псевдогармоническом приближении (гл. 5).

8.6.4. Самосогласованная система уравнений

Здесь мы интересуемся квазифононными частотами не одной, определенной, модельной системы с заданной конфигурацией $\{R_i\}$, а величинами, усредненными по ансамблю модельных систем. Следовательно, необходимо найти усредненную по ансамблю функцию Грина $\overline{G_{kk'}(\omega)}$. Сделать это, вычисляя функцию G для каждой системы ансамбля, невозможно из-за того, что эта функция зависит от конкретного расположения всех N частиц данной системы. Однако естественно предположить, что частоты $\varepsilon(k)$ при любом фиксированном значении волнового вектора для различных систем ансамбля сгруппированы около среднего по ансамблю значения $\bar{\varepsilon}(k)$ и образуют некоторое распределение $\nu(\varepsilon_k)$ с максимумом $\bar{\varepsilon}(k)$. Если пренебречь шириной этого распределения, то усредненная функция Грина просто выражается через среднее от функции $\tilde{V}_2(-k, k)$:

$$\overline{G_{kj;kj}(\omega)} \cong \frac{1}{\omega^2 - \overline{\tilde{V}_2(-k, k)}}. \quad (8.6.26)$$

Последнее среднее легко вычисляется, если принять во внимание определение парной функции распределения положений равновесия $g^*(R)$:

$$g^*(R) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \delta(\overline{R - R_i + R_j}). \quad (8.6.27)$$

Выражение для усредненной функции \tilde{V}_2 имеет вид:

$$\overline{\tilde{V}_2(-kj, kj')} = \int d^3 R g^*(R) \tilde{\Phi}^{\alpha\beta}(R) (1 - \cos \vec{k}\vec{R}) \omega^\alpha(-kj) \omega^\beta(k, j). \quad (8.6.28)$$

Приближение (8.6.26) не дает возможности учесть эффекты затухания квазифононов за счет неупорядоченности системы и приводит к выражению для незатухающих возбуждений с частотой, средней по упомянутому распределению $\nu(\varepsilon_k)$. Это приближение отражает тот экспериментальный факт, что в жидкости при температурах, близких к температуре плавления существуют достаточно хорошо определенные коллективные возбуждения.

Используя изотропность системы, из формул (8.6.25), (8.6.28) получим окончательное выражение для продольной и поперечных ветвей дисперсионной квазифононной кривой:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\parallel}^2(k) &= \int d^3 R g^*(R) \tilde{\Phi}^{zz}(R) (1 - \cos \vec{k}\vec{R}), \\ \varepsilon_{\perp}^2(k) &= \int d^3 R g^*(R) \tilde{\Phi}^{xx}(R) (1 - \cos \vec{k}\vec{R}). \end{aligned} \quad (8.6.29)$$

Здесь выбрана система координат, в которой вектор \vec{k} направлен по оси z . Частоты ε_{\parallel} и ε_{\perp} еще не определены полностью, так как в выражение (8.6.22) для функции $\tilde{\Phi}^{\alpha\beta}$ входит корреляционная функция смещений, которая, в свою очередь, должна выражаться через частотный спектр для получения замкнутой самосогласованной системы уравнений. Прежде чем приступить к вычислению этой корреляционной функции, заметим, что приближение (8.6.17) эквивалентно пренебрежению всеми корреляциями между смещениями атомов, кроме парных. Поэтому корреляционная функция в выражении (8.6.22) принимает вид:

$$\langle e^{i\vec{q}(\vec{u}_0 - \vec{u}_R)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle [\vec{q}(\vec{u}_0 - \vec{u}_R)]^2 \rangle}. \quad (8.6.30)$$

Воспользовавшись снова изотропностью системы, последнюю корреляционную функцию можно записать в виде:

$$\langle [\vec{q}(\vec{u}_0 - \vec{u}_R)]^2 \rangle = q^2 \frac{\langle [\vec{R}(\vec{u}_0 - \vec{u}_R)]^2 \rangle}{R^2} \equiv q^2 \overline{u_0^2(R)}. \quad (8.6.31)$$

Среднеквадратичное смещение $\overline{u^2}$ выражается через парные корреляционные функции смещения, которые могут быть вычислены с помощью спектральной теоремы. Получим выражение для $\overline{u^2(R)}$, учитывая вклад в эту величину только от корреляционной функции $\langle u_0^\alpha u_0^\beta \rangle$, пренебрегая корреляциями частиц в различных точках — $\langle u_0^\alpha u_0^\beta \rangle \approx 0$:

$$\overline{u^2(R)} \equiv \frac{2}{R^2} \sum_{\alpha\beta} R^\alpha R^\beta \langle u_0^\alpha u_0^\beta \rangle = \frac{2}{R^2} \frac{1}{NM} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\vec{k}, j} \omega^\alpha(kj) \omega^\beta(-kj) R^\alpha R^\beta \langle A_k A_k^+ \rangle. \quad (8.6.32)$$

Согласно спектральной теореме, имеем:

$$\langle A_k A_k^+ \rangle = -\frac{1}{\pi} \int \frac{\text{Im} G_{kk}(\omega + i\varepsilon)}{1 - e^{-\frac{\omega}{\varepsilon}}} d\omega = \frac{1}{2\varepsilon(k)} \text{ctg} \frac{\varepsilon(k)}{\theta}. \quad (8.6.33)$$

В высокотемпературном приближении при $\theta \gg \varepsilon(k)$ получаем:

$$\langle A_k A_k^+ \rangle \cong \frac{\theta}{\varepsilon(k)^2}. \quad (8.6.34)$$

В кристалле энергия $\varepsilon(k)$ является периодической функцией с периодом, равным размеру зоны Бриллюэна. В рассматриваемой модельной системе эта функция не является периодической и при $k \rightarrow \infty$ стремится к определенному пределу. Это следует непосредственно из формул (8.6.29):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp}^2(\infty) &= \int d^3 R g^*(R) \tilde{\Phi}^{zz}(R), \\ \varepsilon_{\parallel}^2(\infty) &= \int d^3 R g^*(R) \tilde{\Phi}^{xx}(R), \end{aligned} \quad (8.6.35)$$

так, что $\varepsilon_{\perp}(\infty) = \varepsilon_{\parallel}(\infty) \equiv \varepsilon(\infty)$. Частота $\varepsilon(\infty)$ является фактически частотой эйнштейновского осциллятора в потенциальной яме, образованной окружением данной частицы, заданной функцией распределения $g^*(R)$. Отсюда следует, что частотный спектр модельной системы может быть приближенно представлен в виде δ -функции, соответствующей колебаниям с частотой $\varepsilon(\infty)$. В этом приближении из формул (8.6.32) и (8.6.34) получаем:

$$\overline{u^2(R)} \cong \frac{2}{3M} \frac{\theta}{\varepsilon_{\perp}^2(\infty)} + \frac{4}{3M} \frac{\theta}{\varepsilon_{\parallel}^2(\infty)} = \frac{2\theta}{M\varepsilon^2(\infty)}. \quad (8.6.36)$$

Выражения (8.6.29), (8.6.34), (8.6.22) представляют собой замкнутую систему уравнений относительно частот $\varepsilon_{\perp}(\infty)$ и $\varepsilon_{\parallel}(\infty)$.

Для облегчения численных расчетов можно ввести самосогласованный потенциал $\Phi(R)$, определяя его, согласно выражению (8.6.22) как функцию от среднеквадратичного смещения:

$$\Phi(R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 q v(q) e^{iqR} e^{-\frac{1}{2} q^2 \overline{u^2(R)}}. \quad (8.6.37)$$

Интеграл в правой части (8.6.37) преобразуется с помощью обратного фурье-преобразования так, что имеем:

$$\Phi(R) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 r e^{-\frac{r^2}{2}} v\left(R + r\sqrt{\overline{u^2(R)}}\right), \quad (8.6.38)$$

$$\tilde{\Phi}^{\alpha\beta}(R) = \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial R^\alpha \partial R^\beta} \Phi(R). \quad (8.6.39)$$

При определении фурье-преобразования (8.6.3) упоминалась процедура, с помощью которой в квантовой теории кристалла учитывается «твердая сердцевина» потенциала (8.6.1). Эта процедура сводится к замене реального потенциала эффективным

$$\bar{v}(r) = f^2(r) \left\{ v(r) - \frac{\hbar^2}{2M} \ln f(r) \right\}, \quad (8.6.40)$$

где $f(r)$ – так называемая джастровская функция, вид которой определяется из рассмотрения явного вида волновой функции системы. При расчетах обычно задают некоторый модельный вид этой функции, например:

$$f(r) = \exp \left\{ -\frac{k}{4\varepsilon} v(r) \right\}, \quad (8.6.41)$$

а затем неизвестный параметр (в данном случае k) находят вариационным способом из условия минимума свободной энергии системы. Здесь мы ограничимся выбором джастровской функции в виде (8.6.41), оставив параметр k в качестве свободного параметра модели.

Для полного определения системы самосогласованных уравнений остается еще определить вид функции распределения положений равновесия $g^*(r)$. Обычно употребляется приближенная замена этой функции радиальной функцией распределения $g(r)$. Здесь мы также примем это приближение, причем будем использовать модельный вид функции $g(r)$:

$$g'(r) = A_0 (\pi \Delta_0)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(r-r_0)^2}{\Delta_0} \right] - A_1 (\pi \Delta_1)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(r-r_1)^2}{\Delta_1} \right]. \quad (8.6.42)$$

Решение системы уравнений (8.6.29), (8.6.34), (8.6.22) с учетом определений (8.6.38) – (8.6.41) можно получить итерациями. Численные расчеты проводились для аргона при температуре 85,9°K. Параметры, входящие в определение функции $g(r)$, при этой температуре имеют значения (в единицах $\sigma = 3,817 \text{ \AA}$):

$$\sqrt{\Delta_0} = 0,05; \sqrt{\Delta_1} = 0,1; r_0 = 0,9; r_1 = 1,05; A_0 = 3; A_1 = 2. \quad (8.6.43)$$

На рис. 8.5 изображены затравочный потенциал (8.6.1) и самосогласованный потенциал $\Phi(R)$ для значения параметра $k=0,2$, при котором достигается наилучшее согласие с экспериментальными данными. На рис. 8.6 изображена дисперсионная зависимость частоты продольных квазифононов $\varepsilon_L(k)$ от волнового числа для жидкого аргона. На график пунктиром нанесены экспериментальные значения частоты продольных возбуждений, определенные методом рассеяния тепловых нейтронов при температуре 85,9°K.

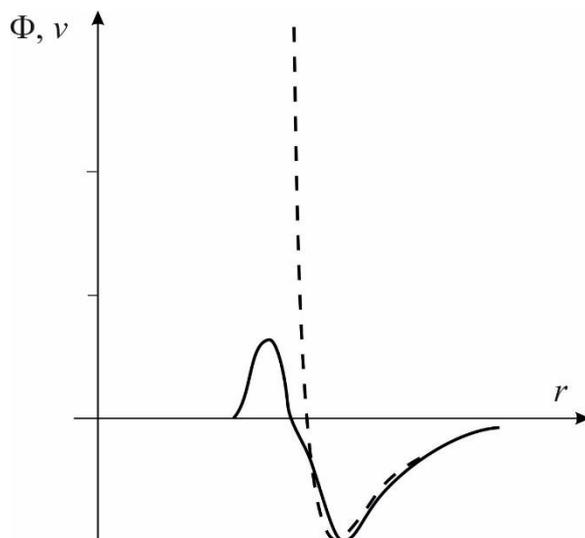


Рис. 8.5. Исходный потенциал (8.6.1) – пунктир, самосогласованный потенциал – сплошная линия.

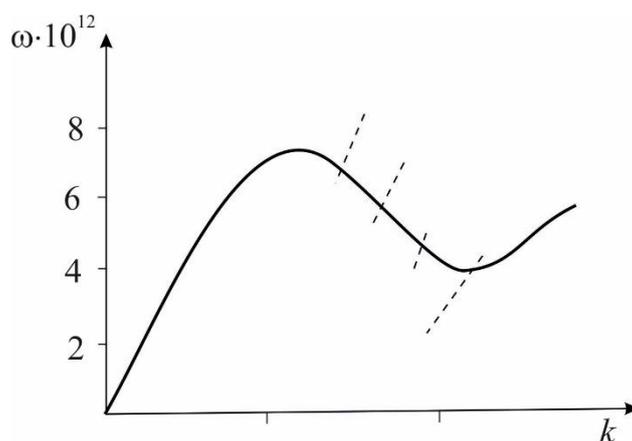


Рис. 8.6. Дисперсионная кривая квазифононов в простой классической жидкости.

Как видим, полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными об элементарных возбуждениях в жидком аргоне, которые имеются в настоящее время. Несмотря на то, что изложенный подход может быть обоснован лишь в случае высокочастотных возбуждений, по-видимому, возможно количественное описание и низкочастотной части спектра, соответствующей гидродинамическому режиму. При больших значениях волнового числа дисперсионная кривая стремится к определенному пределу (рис. 8.6). Это означает, что в области коротких длин волн возбуждения в жидкости не имеют коллективного характера и описываются моделью независимых осцилляторов. Необходимо заметить, однако, что не рассматривалось затухание элементарных возбуждений, учет которого может привести к значительному изменению поведения дисперсионных кривых. Среднеквадратичное смещение атомов из положений равновесия $\sqrt{\bar{u}^2}$,

вычисленное самосогласованным образом, оказывается порядка $1/20$ межуатомного расстояния. В то же время известно, что неустойчивость решетки наступает при значительно больших смещениях ($1/10$). Кажущееся противоречие снимается, если вспомнить, что смещение атомов из равновесного положения в кристалле и жидкости определяется различным образом. В кристалле изучение коллективных возбуждений возможно из-за наличия хорошо определенного основного состояния, которое соответствует полностью упорядоченной конфигурации атомов. Статистические свойства кристалла описываются ансамблем, все системы которого имеют одно и то же распределение частиц. Возможность описания жидкости квазикристаллической моделью также основывается на предположении о достаточно хорошо определенном основном состоянии. Элементарные возбуждения трактуются как малые отклонения от этого состояния, в определении которого и заключается основная трудность.

ГЛАВА 9

КВАНТОВАЯ БОЗЕ-ЖИДКОСТЬ

§ 9.1. Сверхтекучесть

Квантовые жидкости занимают особое место в физике конденсированного состояния, что определяется их свойствами фундаментального характера, такими как сверхтекучесть, особенности спектра коллективных возбуждений, спонтанное нарушение симметрии. По существу, эти свойства, точнее физические представления, возникшие при их описании, послужили теоретической основой многих явлений, и не только в физике конденсированного состояния. Например, концепция квазичастиц в квантовой системе, развитая Л.Д. Ландау в его теории сверхтекучести (Нобелевская премия по физике, 1962), является базовой в современной теории конденсированного состояния. Понятие о спонтанном нарушении симметрии, введенное Н.Н. Боголюбовым в модели слабонеидеального Бозе-газа, послужило основой теории электрослабого взаимодействия и дальнейшего развития теории элементарных частиц.

К квантовым жидкостям относятся жидкости изотопов гелия: гелия-4 (${}^4\text{He}$) и гелия-3 (${}^3\text{He}$), которые не замерзают при сколь угодно низкой температуре вплоть до абсолютного нуля (см. рис. 6.1). Имеются две качественные причины такого свойства. Первая – относительно малая масса, вторая – слабое межатомное взаимодействие, так как гелий является инертным газом. Атом гелия имеет замкнутую оболочку из двух электронов, он симметричен и у него нет дипольного момента. В результате энергия нулевых колебаний превышает локализирующий потенциал.

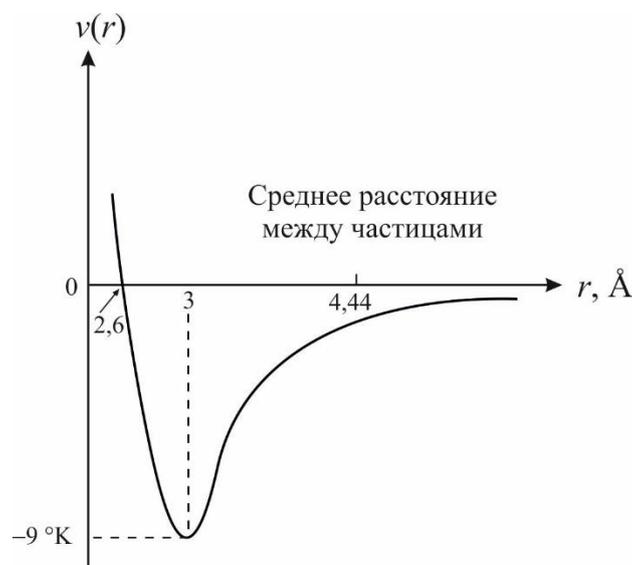


Рис. 9.1. Потенциал взаимодействия двух атомов He в зависимости от расстояния r .

Потенциальная энергия $v(r)$ взаимодействия двух атомов He, находящихся на расстоянии r , была вычислена Слэтером и Кирквудом в 1931 г., исходя из электронной структуры атома He. Они нашли, что

$$v(r) = (5,67 \cdot 10^6) \exp(-21,5(r/\sigma)) - 1,08(\sigma/r)^6, \quad (9.1.1)$$

где $\sigma = 4,64 \text{ \AA}$, а энергия $v(r)$ выражена в градусах Кельвина. График функции $v(r)$ показан на рис. 9.1.

Рассмотрим систему атомов He при абсолютном нуле в отсутствие внешнего давления. Наиболее вероятная конфигурация атомов определяется волновой функцией основного состояния, которая, согласно вариационному принципу, должна минимизировать полную энергию системы при отсутствии внешних связей. Следовательно, наиболее вероятная конфигурация полностью определяется только энергетическими соображениями. Приведем следующее качественное рассуждение. Хорошо локализованный атом He должен помещаться внутри области размером Δx , где Δx мало по сравнению с радиусом действия потенциала, скажем $\Delta x \approx 0,5 \text{ \AA}$. Согласно принципу неопределенности, надо ожидать, что неопределенность в значении энергии (в единицах постоянной Больцмана) должна быть порядка

$$\Delta E \approx \frac{1}{2m} (\hbar/\Delta x)^2 \approx 10 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Эта величина сравнима с глубиной потенциальной ямы. Таким образом, локализация оказывается невозможной. То обстоятельство, что никакой другой инертный газ не остается жидким вплоть до очень низких температур, объясняется гораздо большими массами их атомов, а то обстоятельство, что водород, хотя и более легкий, чем гелий, затвердевает при конечной температуре, связано с сильным взаимодействием между молекулами водорода. Эти соображения справедливы независимо от статистики и объясняют также, почему ^3He остается жидким вплоть до абсолютного нуля.

Все особенности жидкого гелия проявляются при очень низких температурах, когда определяющую роль играют квантовые эффекты и, в первую очередь, тип квантовой статистики. Атом ^4He состоит из шести фермионов, но они связаны таким образом, что результирующий спин равен нулю; следовательно, атом ^4He является бозоном. С другой стороны, атом ^3He содержит пять фермионов, при любой комбинации которых полный спин будет полуцелым, поэтому атом ^3He представляет собой фермион. У этих двух типов атомов He ядра отличаются лишь на один нейтрон, но этого достаточно, чтобы они подчинялись различным статистикам, что в свою очередь обуславливает различие их свойств в жидкой фазе.

Гелий-4 переходит из газообразного в жидкое состояние при температуре $T = 4,22 \text{ K}$ при атмосферном давлении. Далее он остается жидким до абсолютного нуля. В 1932 г. Киз и Клаузиус, измеряя теплоемкость, открыли фазовый переход второго рода при $T = 2,19 \text{ K}$. График теплоемкости показан на рис. 9.2

(температура перехода получила название λ -точки). При повышении давления λ -точка смещается в сторону низких температур. Фаза выше T_λ называется He I, ниже T_λ – He II. He I представляет собой обычную жидкость. В 1938 г. П.Л. Капица (Нобелевская премия по физике, 1978), и независимо Аллен и Миснер обнаружили, что при переходе через λ -точку вязкость резко уменьшается, практически до нуля (на шесть порядков). Это явление Капица назвал сверхтекучестью⁶. Капица измерял вязкость при протекании через капилляр. В другом методе измерения по затуханию крутильных колебаний было обнаружено, что при переходе через λ -точку вязкость практически не меняется. Получается, что He II в одном эксперименте проявляет сверхтекучее свойство, в другом – свойство нормальной жидкости.

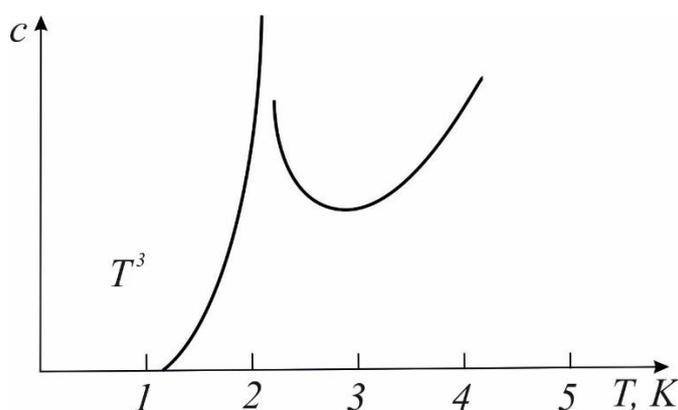


Рис. 9.2. Удельная теплоемкость жидкого гелия-4.

Ф. Лондон (1938 г.) предположил, что λ -переход в гелии обусловлен конденсацией Бозе-Эйнштейна в бозе-жидкости по аналогии с бозе-газом, который с той же массой частиц и той же плотностью, что и жидкий ${}^4\text{He}$ должен конденсироваться при 3.14°K , что очень близко по величине к T_λ . На основе этого предположения он дал феноменологическое описание сверхтекучести. Аналогия с конденсацией Бозе-Эйнштейна привела к двухжидкостной модели, предложенной Тиссой (1938 г.). В этой модели постулируется, что фаза He II состоит из двух компонент, нормальной и сверхтекучей с соответствующими плотностями ρ_n и ρ_s . Плотность жидкого гелия можно представить в виде суммы $\rho = \rho_n + \rho_s$. Выше T_λ плотность сверхтекучей компоненты $\rho_s = 0$, эта компонента появляется при $T \leq T_\lambda$. При $T \rightarrow 0$ плотность нормальной компоненты $\rho_n \rightarrow 0$. Обе компоненты свободно перемещаются друг относительно друга без трения. Наличие двух компонент было продемонстрировано в опыте Анроникашвили (1964). В этом опыте в сосуде с He II вращается стопка дисков, укрепленных на одной оси, и измеряется момент

⁶ Сверхтекучесть в ${}^3\text{He}$ была открыта в 1972 г. Нобелевская премия по физике, 1996 (Ошеров, Ричардсон, Ли).

инерции всей системы при изменении температуры. При этом вращающиеся диски не влияют на сверхтекучую компоненту, увлекая за собой нормальную жидкость. Момент инерции всей системы пропорционален отношению ρ_n/ρ . В результате была получена эмпирическая формула для относительного содержания нормальной и сверхтекучей компонент:

$$\frac{\rho_n}{\rho} = \begin{cases} (T/T_\lambda)^{5.6}, & T < T_\lambda \\ 1, & T > T_\lambda \end{cases}, \quad (9.1.2)$$

что дает качественное понимание наблюдаемых эффектов: сверхтекучести, сверхтеплопроводности, фонтан-эффекта и др. В частности, снимается противоречие экспериментов на протекание и на кручение. В экспериментах на протекание обнаруживается сверхтекучая компонента. В экспериментах с крутильными колебаниями маятник останавливается из-за трения о нормальную составляющую.

Двухжидкостная модель объясняет явление второго звука. В двухжидкостной модели звуковая волна в He II представляет собой синусоидальные колебания ρ_n и ρ_s в одной фазе. При этом полная массовая плотность изменяется тоже синусоидально. Это – обычные продольные волны сжатия, связанные с флуктуациями полной плотности при постоянной температуре. Возможна другая форма колебаний, когда нормальная и сверхтекучая компоненты колеблются с разностью фаз в 180° . Такой режим создается периодическим изменением подогрева пропусканием переменного тока через нагреватель (сопротивление). В этом случае звуковой волны не будет, так как полная массовая плотность будет оставаться постоянной во всей жидкости. Однако локальное значение ρ_s/ρ_n , а, следовательно, и локальная температура начинают осциллировать. В результате могут распространяться температурные волны, которые получили название второго звука. Если частота тока ниже определенного предела и, соответственно, скорость поступления тепла невелика, то волны второго звука распространяются практически без затухания. По-другому, второй звук – это синусоидальные колебания энтропии на единицу массы, так как сверхтекучая компонента энтропии не имеет. Это непосредственно соотносится с тем, что сверхтекучая часть жидкости течет без диссипации, поскольку любые процессы диссипации неизбежно связаны с ростом энтропии. Отсюда следует, что энтропию He II полностью несет нормальная компонента.

Двухжидкостная модель дает хорошее качественное объяснение наблюдаемым на опыте явлениям, однако, надо понимать, что она есть не более чем наглядный способ описания происходящих процессов. Классическая модель не может проникнуть в суть квантовых явлений. Реального разделения жидкости на нормальную и сверхтекучую составляющую не существует. Каждый атом гелия не может быть ни нормальным, ни сверхтекучим. Речь идет о двух типах движения, которые должны быть описаны на уровне молекулярной теории.

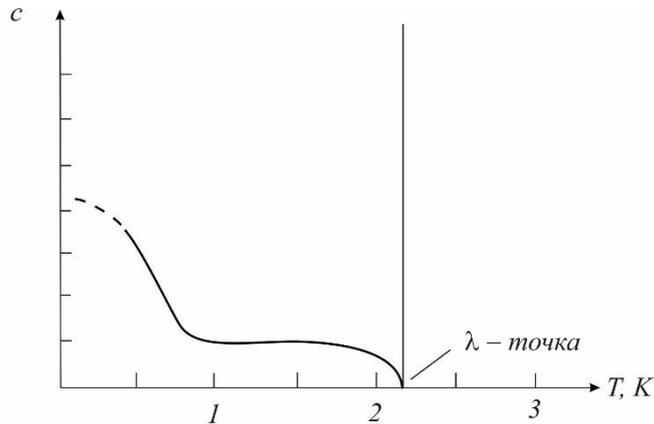


Рис. 9.3. Скорость второго звука.

§ 9.2. Теория Ландау сверхтекучести

Первым, кто перевел теорию сверхтекучести на язык элементарных возбуждений, соответствующих двум типам движений, был Л.Д. Ландау (1941), который отказался от аналогии с конденсацией Бозе-Эйнштейна в пользу элементарных возбуждений в сильно взаимодействующей бозе-жидкости. В его теории при $T=0$ жидкость является идеальной, она имеет нулевую энтропию и нулевую вязкость и образует некий фон, над которым при $T \neq 0$ возникают тепловые возбуждения, которые и соответствуют нормальной компоненте. Такая модель в определенном смысле аналогична модели твердого тела как неподвижной решетки (фона) и фононов (§5.3). Более близкая модель – квазикристаллическая модель жидкости (§8.4).

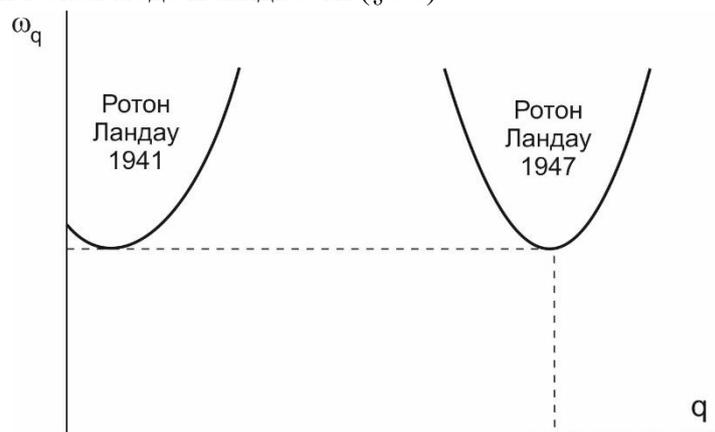


Рис. 9.4. Спектр возбуждений в жидком гелии, предложенный Ландау в 1941 и в 1947 гг.

Теория Ландау основана на экспериментальных данных по теплоемкости. Удельная теплоемкость He II при $T \rightarrow 0$ убывает пропорционально T^3 . Такое поведение характерно для газа фононов (см. §5.4). При конечных температурах выражение для удельной теплоемкости содержит дополнительный член типа $\exp(-$

$\Delta/k_B T$), где Δ – постоянная величина. Исходя из этого Ландау постулировал наличие щели Δ в спектре элементарных возбуждений:

$$\omega_q \begin{cases} cp \\ \Delta + p^2/2m^* \end{cases}, \quad (9.2.1)$$

где c – скорость звука, m^* – эффективная масса и Δ – подгоночные параметры для теплоемкости. Вплоть до $T = 1.2$ К вычисленная полная теплоемкость находится в хорошем согласии с экспериментом.

Линейная часть кривой была названа фононной, кривая, отделенная от фононов щелью – ротонной. Ротон был введен Ландау⁷ который думал, что эта часть кривой соответствует возбуждениям вихревого типа, отличным от фононов. Позже выяснилось (§9.4, §9.5), что на самом деле имеется одна непрерывная кривая. Предположение о другом возбуждении помимо фононов подкреплялось и температурной зависимостью скорости второго звука (рис. 9.3), для которой Ландау весьма точно предсказал асимптотику при $T \rightarrow 0$: $c_s = c/\sqrt{3}$. В теории Ландау второй звук рассматривается как волны плотности в фононном газе. Дополнительные возбуждения требовались для объяснения поведения $c_s(T)$ при $1\text{К} < T < T_\lambda$.

После появления работы Н.Н. Боголюбова (см. § 9.3), которую он доложил 21 октября 1946 г. на Общем собрании Отделения физико-математических наук АН СССР Ландау переместил ротон по оси абсцисс (рис. 9.4) и уже рассматривал его как часть единой дисперсионной кривой, что и было впоследствии подтверждено в экспериментах по рассеянию нейтронов (см. §9.4). В новом виде спектр Ландау принял вид:

$$\omega_q \begin{cases} cp, & p \ll p_0 \\ \Delta + (p - p_0)^2/2m^*, & p \approx p_0 \end{cases}, \quad (9.2.2)$$

то есть появился третий подгоночный параметр p_0 .

На основе положения о коллективных возбуждениях (квазичастицах) Ландау обосновал возможность такого движения квантовой жидкости, при котором не возникает трения о стенки, то есть сверхтекучести.

Рассмотрим жидкий гелий, протекающий со скоростью v в капилляре при $T=0$. Трение должно приводить к уменьшению кинетической энергии и уменьшению скорости движения. Первоначальное возбуждение создает квазичастицу с энергией $E(p)$ в системе координат, связанной с движущимся гелием. В неподвижной системе координат стенок капилляра энергия жидкости $\vec{p} \cdot \vec{v}$ изменится на величину $\vec{p} \cdot \vec{v} + E(p)$. Для того, чтобы такое изменение было выгодным оно должно быть отрицательной величиной, т.е. должно выполняться условие

⁷ Название «ротон» было предложено И.Е.Таммом (Л.Ландау, ЖЭТФ, т. 11, в. 6, с. 2592 (1941)).

$$E(p) - pv < 0, \quad v < E(p)/p. \quad (9.2.3)$$

Элементарными возбуждениями в жидком гелии являются звуковые волны: $E(p) = cp$. Таким образом, при $v < c$ возбуждения звуковых волн не происходит, то есть не происходит диссипации энергии поступательного движения, приводящей к появлению вязкости. Для свободных частиц $E(p) = p^2/2m$ и условие (9.2.3) выполняется при любых сколь угодно малых значениях скорости. В этом состоит значение предложенного Ландау рассмотрения жидкого гелия в терминах квазичастиц со спектром энергий на рис. 9.4, для которого рождение квазичастиц при малых скоростях движения не выгодно. В результате гелий при движении по капилляру не переходит в возбужденное состояние, что и означает движение без трения, т.е. сверхтекучесть.

Рассмотрение Ландау применимо и к случаю ненулевой температуры пока применимо приближение идеального газа квазичастиц. При $T \neq 0$ гелий из-за теплового движения находится не в основном состоянии, а в возбужденном, что приводит к появлению новых квазичастиц, описывающих это возбужденное состояние. Важно подчеркнуть, что этот процесс не связан с протеканием жидкости в капилляре. Квазичастицы, появляющиеся в результате теплового возбуждения квантовой жидкости, и составляют то, что в двухжидкостной модели называют нормальной компонентой. Оценки показывают, что представление об идеальном газе квазичастиц справедливо до температур ≈ 1.3 К. В окрестности температуры фазового перехода из сверхтекучего в нормальное состояние обсуждаемые выше представления неприменимы. Теория Ландау обосновала двухжидкостную модель сверхтекучего гелия и интерпретацию экспериментальных данных вдали от фазового перехода. В дальнейшем на основе теории Ландау были объяснены многие термодинамические и динамические свойства сверхтекучего гелия.

Успех феноменологической теории Ландау, основанной на концепции квазичастиц и объясняющей значительную часть свойств гелия-4 в сверхтекучем состоянии, поставил перед теорией сложные задачи вычисления спектра элементарных возбуждений и выяснения природы фазового перехода в сверхтекучее состояние. Один из главных вопросов – роль конденсации Бозе-Эйнштейна.

§ 9.3. Спектр возбуждений

Картина атомного движения в жидкости, как мы видели в предыдущей главе, чрезвычайно сложна даже в случае простых классических жидкостей. Р. Фейнман (1954) вычислил спектр элементарных возбуждений жидкого гелия в полумикроскопическом подходе с использованием взятого из эксперимента структурного фактора $S(q)$. На рис. 9.5 показан результат измерения $S(q)$ в экспериментах по рассеянию нейтронов. Видно, что вплоть до $T = 1$ К структурный фактор сохраняет вид, типичный для однокомпонентных жидкостей.

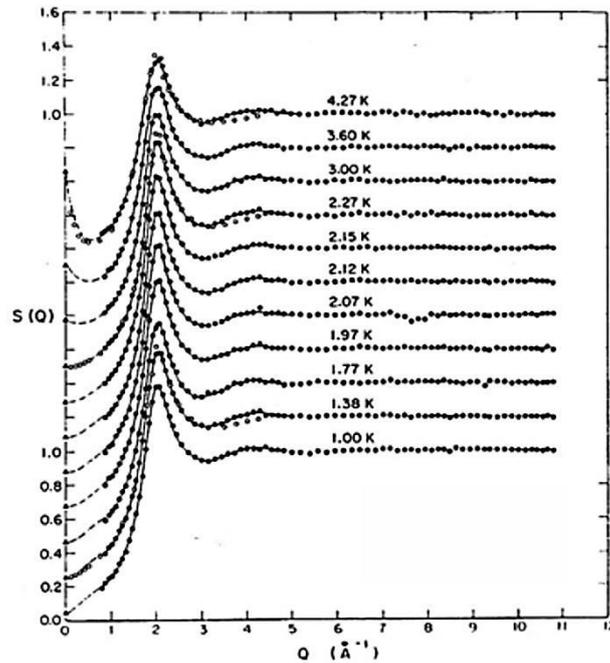


Рис. 9.5. Статический структурный фактор жидкого ${}^4\text{He}$ из рассеяния нейтронов при 11 значениях температуры [Glyde, 1994].

Рассмотрим динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ идеального бозе-газа. Поскольку взаимодействие между частицами в нем отсутствует, легко вычислить функцию $S(p, \omega)$ при $T=0$:

$$S(p, \omega) = \delta(\omega - \hbar p^2 / 2m), \quad (9.3.1)$$

где m – масса атома ${}^4\text{He}$. Соотношение (9.3.1) описывает одночастичные возбуждения, связанные с переходом частицы из состояния с нулевым импульсом в возбужденное состояние с импульсом $\hbar p$. Энергия свободной частицы меняется при этом на величину $\Delta E = \hbar \omega$, где

$$\hbar \omega = \hbar^2 p^2 / 2m. \quad (9.3.2)$$

Эти результаты нельзя перенести на случай жидкого ${}^4\text{He}$, не приняв во внимание энергию взаимодействия между атомами. Действительно, каждая частица жидкости в каждый данный момент взаимодействует с заметной частью всех остальных. Фейнман показал, однако, что в первом приближении есть смысл предположить, что при $T=0$ спектр бозевской жидкости сводится к одному очень острому пику. Соответственно можно ожидать, что спектр возбуждений описывается выражением

$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2 p^2}{2m} S(p). \quad (9.3.3)$$

Фейнман по аналогии с малыми колебаниями в кристаллической решетке показал, что статический структурный фактор при малых p ($p \rightarrow 0$) имеет вид

$$S(p) = \frac{\hbar p}{2mc}, \quad (9.3.4)$$

где c – скорость звука. Подставляя (9.3.4) в (9.3.3), получаем

$$\omega_p = cp, \quad (9.3.5)$$

что совпадает с вычислениями Боголюбова (§9.5) для модели слабонеидеального бозе газа, т.е. при малых p коллективные возбуждения соответствуют колебаниям плотности.

Как видно из рис. 9.5, структурный фактор имеет максимум при $p \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$. Соответственно, ω_p в (9.3.3) имеет минимум, что тоже качественно совпадает с результатом Боголюбова. Отличие состоит в том, что этот минимум обусловлен структурой жидкого гелия, а именно, наличием ближнего порядка в пределах первой координационной сферы, определяемой размером атома He.

При увеличении p структурный фактор $S(p) \rightarrow 1$, и тогда (9.3.3) сводится к выражению (9.3.5), что соответствует свободному движению частиц. Итак, в рамках полумикроскопического подхода Фейнман вычислил дисперсионную кривую возбуждений плотности He II во всем интервале переданного импульса p (рис. 9.6).

Заметим, что Фейнман в своих расчетах опирался на взятый из эксперимента статический структурный фактор и аналогии с колебаниями кристаллической решетки. Действительно, из экспериментов по рассеянию нейтронов следует наличие в жидкостях коллективных возбуждений типа фононов, несмотря на отсутствие кристаллической симметрии. Этот эффект коллективизации колебательного движения был нами подробно изучен в предыдущей главе в рамках квазикристаллической модели жидкости, которая правильно отражает качественные особенности коллективных возбуждений типа фононов, в частности, правильно воспроизводит зависимость частоты этих возбуждений от волнового числа.

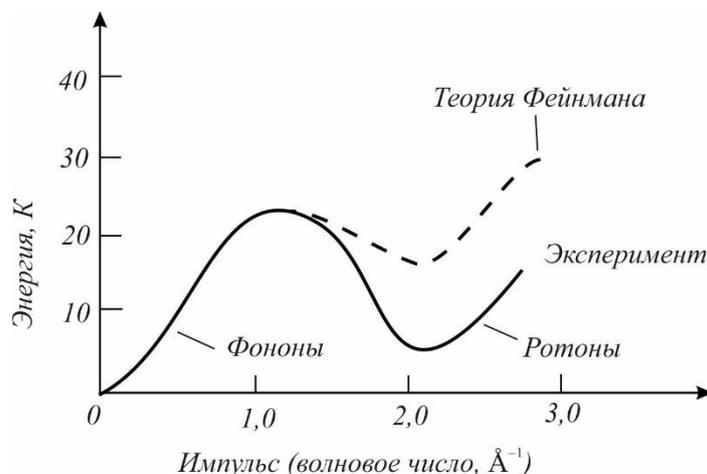


Рис. 9.6. Экспериментальный и теоретический спектры возбуждений.

Обращает на себя внимание сходство дисперсионной кривой для классической жидкости (или, точнее, аморфного твердого тела, моделирующего жидкость, § 8.6) с фононной дисперсионной кривой в жидком гелии. Возникает вопрос: является ли это сходство случайным, или динамика атомов гелия имеет общие черты с динамикой квазикристаллической модели? Как мы видели, объяснение явления сверхтекучести существенно опирается на вид дисперсионной кривой. Почему же в классической жидкости, обладающей сходным фононным спектром, нет сверхтекучести? Объяснение этому факту содержится в теории Фейнмана, где показано, что бозе-статистика влечет за собой невозможность одночастичных возбуждений с энергией $\varepsilon(p) \sim p^2/2M$ при $p \rightarrow 0$. Если не рассматривать коллективных возбуждений типа квантовых вихрей, фононный механизм возбуждений является в жидком гелии единственным, что приводит к явлению сверхтекучести. В классической жидкости, напротив, во всем температурном интервале возможны одночастичные возбуждения (пунктирная линия на рис. 9.7), которые препятствуют возникновению сверхтекучести. Таким образом, когда речь идет о сходстве возбуждений в классической и квантовой жидкости, имеются в виду только коллективные возбуждения типа фононов. Остается, однако, неясным, можно ли использовать приведенную в гл. 8 схему расчета фононных частот в случае жидкого гелия.

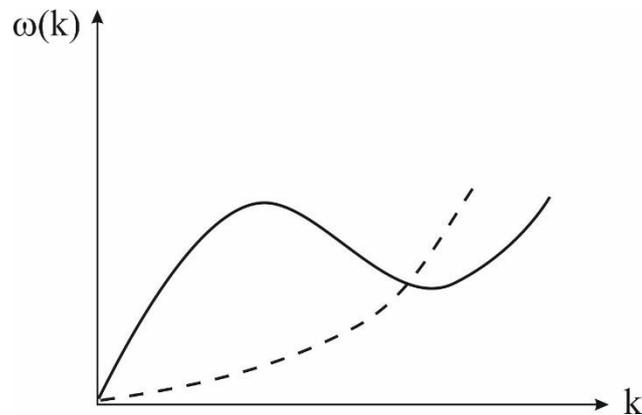


Рис. 9.7. Спектр коллективных возбуждений в классической и квантовой жидкости.

Трудность состоит, прежде всего, в том, что заранее неизвестно, можно ли волновую функцию жидкого гелия при $T=0$ аппроксимировать волновой функцией квазикристаллического типа, т.е. функцией, которая представляла бы квантовый аналог квазикристаллической модели. Каким требованиям должна удовлетворять эта функция? Волновая функция квантового кристалла имеет вид

$$\psi = \sum_{P_l} P_l \prod_i \varphi(R_i - r_i) \prod_{i < j} f(r_i - r_j), \quad (9.3.6)$$

где P_l — оператор перестановки частиц, суммирование ведется по всем возможным перестановкам P_l , функция $\varphi(R_l - r)$ — одночастичная волновая функция, отличная

от нуля в окрестности i -го узла решетки кристалла. Функция $f(r_i-r_j)$ называемая обычно джастровской функцией, обладает тем свойством, что она обращается в ноль, если расстояние r_i-r_j между атомами становится порядка радиуса твердой сердцевины σ_0 . Наличие в выражении (9.3.6) джастровского фактора отражает невозможность сближения двух частиц на расстояние $r < \sigma_0$. Квантовым аналогом классической квазикристаллической модели является система частиц, описываемая волновой функцией (9.3.6) при условии, что координаты не образуют кристаллической решетки, а распределены случайно. Вопрос о возможности использования такой функции для описания основного состояния жидкого гелия можно теперь сформулировать так: может ли энергия основного состояния E_0 достигать минимума на классе волновых функций (9.3.6) и будет ли этот минимум достигаться при конечной области локализации одночастичной волновой функции. Конечная локализация функции φ требуется для того, чтобы координаты можно было рассматривать в качестве равновесных положений колеблющихся атомов, как и в классической квазикристаллической модели.

Процедуру минимализации энергии E_0 можно осуществить с помощью разложения среднего значения E_0 по кластерным волновым функциям подобно тому, как это делается в теории квантовых кристаллов. Анализ этого разложения показывает, что минимум E_0 достигается на классе волновых функций (9.3.6) при конечной ширине одночастичной волновой функции φ , причем превышение $E_{0,\min}$ над экспериментальным значением энергии основного состояния получается таким же, как и в теории квантовых кристаллов в том же порядке кластерного разложения. Таким образом, волновая функция (9.3.6) может быть использована в качестве модельной функции для описания коллективных возбуждений в жидком гелии при $T=0$.

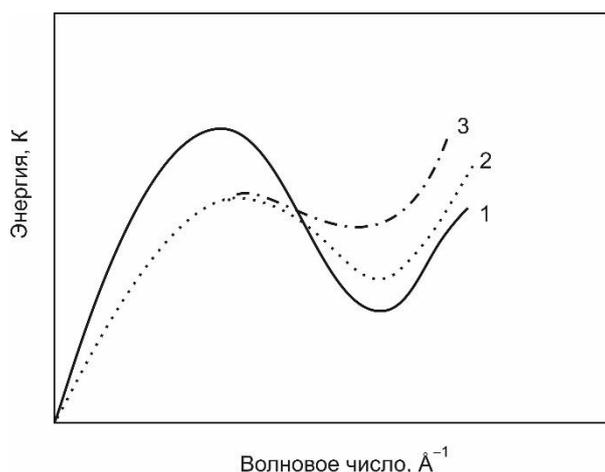


Рис. 9.8. Дисперсионные кривые. (1) – В.Б.Приезжев (1973); (2) – типичная экспериментальная кривая; (3) – теоретическая кривая Р.Фейнмана и М.Коэна (1956).

На рис. 9.8. показаны результаты расчетов дисперсионных кривых, проведенных В.Б.Приезжевым⁸ по изложенной выше схеме. Для сравнения приведены данные экспериментов по рассеянию нейтронов и результат теоретических расчетов Р.Фейнмана и М.Козна.

Расчет фононных частот $\omega(k)$ с волновой функцией (9.3.6) производился с помощью стандартной техники, используемой в теории квантовых кристаллов. При этом для динамической матрицы D получается то же выражение, что и в классическом случае, но эффективный парный потенциал межатомного взаимодействия вычисляется по волновой функции ψ_0 соответствующей минимуму E_0 :

$$D^{\alpha\beta} = \frac{\rho}{M} \int d\vec{r} G(r) \nabla^2 v_{eff}(r) [1 - \exp(ikr)]. \quad (9.3.7)$$

Здесь ρ – плотность числа частиц, $G(r)$ – парная функция распределения координат R_i , которая определяется самосогласованным образом параллельно с вычислением E_0 . Окончательное выражение для фононных частот не содержит подгоночных параметров и хорошо согласуется с экспериментальной дисперсионной кривой.

Успех квазикристаллической модели в описании фононных частот позволяет сделать выводы о некоторых особенностях дисперсионной кривой в жидком гелии, в частности, о существовании так называемого ротонного минимума. Из выражения (9.3.7) для динамической матрицы непосредственно вытекает, что замена функции G на функцию распределения узлов кристаллической решетки приводит к обычному виду динамической матрицы для кристалла. Фононные частоты $\omega(k)$ в кристалле из-за инвариантности решетки относительно сдвига на вектор \vec{a} обращаются в ноль при значениях $k = \frac{2\pi}{a}n$ ($n = 0, 1, 2$). При нарушении трансляционной симметрии в жидкости $\omega(k)$ уже не обращается в ноль, но при этих значениях k дисперсионная кривая имеет минимум. Таким образом, существование минимума функции $\omega(k)$ обусловлено не какими-либо специфическими особенностями гелия как квантовой системы, а связано лишь с неупорядоченностью системы колеблющихся атомов.

Спектр возбуждений находят в экспериментах по неупругому рассеянию тепловых нейтронов, определяется он динамическим структурным фактором $S(q, \omega)$, интеграл от которого дает структурный фактор. При низких температурах ($T \leq 1.3$ К) и малых значениях переданного импульса ($q \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) наблюдаемый $S(q, \omega)$, как функция ω , имеет один резко очерченный пик. Положение пика определяет энергию возбуждения ω_q . При увеличении q в $S(q, \omega)$ дополнительно к узкому пику появляются широкие пики при больших значениях ω , как это показано на рис. 9.9.

⁸ В.Б.Приезжев. Квазикристаллическая модель жидкого гелия. ОИЯИ Р4-7209 (1973).

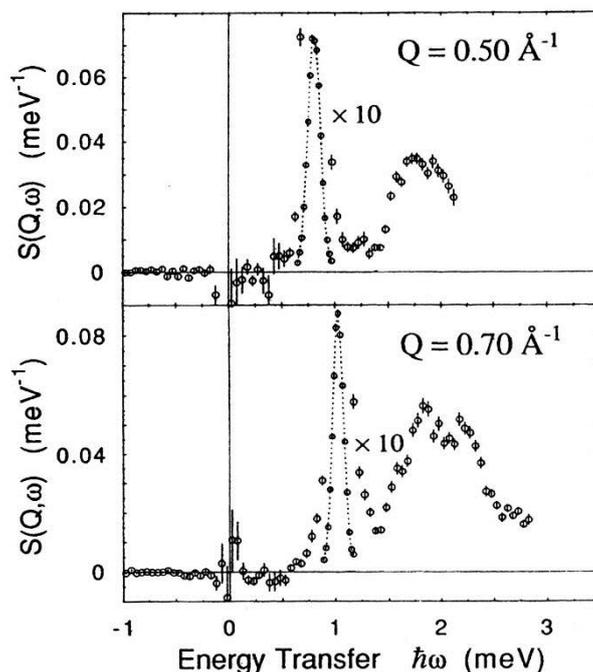


Рис. 9.9. Динамический структурный фактор $S(q, \omega)$ жидкого гелия-4 из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов при $T = 1.3$ К [Glyde, 1994].

При дальнейшем увеличении q интенсивность боковой компоненты растет и она все больше разделяется на два пика на фоне широкого пика, которые уже видны при $q \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$.

Наблюдаемый структурный фактор $S(q, \omega)$ обычно представляют в следующем модельном виде

$$S(q, \omega) = S_1(q, \omega) + S_M(q, \omega), \quad (9.3.8)$$

где $S_1(q, \omega)$ описывает узкий пик, а $S_M(q, \omega)$ – широкую компоненту, которая отражает рождение двух и более возбуждений или распад одного возбуждения из узкого пика на два или более возбуждений. При $T \leq 1.3$ К $S_1(q, \omega)$ является узким, что означает большое время жизни соответствующего возбуждения, и может быть представлен в виде суммы двух δ -функций. Соответствующая спектральная функция принимает вид

$$J_1(q, \omega) = Z(q) [\delta(\omega - \omega_q) - \delta(\omega + \omega_q)], \quad (9.3.9)$$

что по виду совпадает со спектральной функцией кристалла в гармоническом приближении. Первый член в (9.3.9) называют возбуждением Стокса, он соответствует рождению нейтроном возбуждения ($\omega = \omega_q$), второй – возбуждением анти-Стокса с поглощением нейтроном возбуждения ($\omega = -\omega_q$). При $T = 0$ К возбуждений нет. При этом выполняется условие детального баланса: $S(q, -\omega) = \exp(-\beta \hbar \omega) \cdot S(q, \omega)$.

Вторая часть динамического структурного фактора $S_M(q, \omega)$ имеет вид широкого пика с дополнительной структурой «пиков» на широком основании и высокочастотный хвост. Детальный анализ многих экспериментальных данных убедительно показывает, что в $S_M(q, \omega)$ нет второй относительно $S_1(q, \omega)$ ветви возбуждений. В $S_M(q, \omega)$ содержатся пары, многочастичные возбуждения, продукты распада квазичастиц. Высокочастотный хвост отражает одночастичный и парный отклики. $S_M(q, \omega)$ представляет собой смесь функций отклика зависящих от q .

Интенсивность одночастичной компоненты определяется выражением

$$Z_I(q) = \int d\omega S_1(q, \omega) \quad (9.3.10)$$

$Z_I(q)$ равна $Z(q)$ в (9.3.8) при низких T , но она превышает заметно $Z(q)$ вблизи T_λ , где $J_1(q, \omega)$ уширяется. Интенсивность многочастичной компоненты $S_M(q, \omega)$ растет примерно линейно вплоть до $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$, а затем резко возрастает. При этом интенсивность одночастичной компоненты резко падает и совсем исчезает при $q \geq 3.5 \text{ \AA}^{-1}$.

Анализ многих экспериментальных данных дает дисперсионную кривую, показанную на рис. 9.6. Видим, что в длинноволновом пределе поведение элементарных возбуждений в жидком гелии такое же как в кристалле. На рис. 9.10 приведен спектр возбуждений простейшей модели кристалла – одноатомной линейной цепочки.

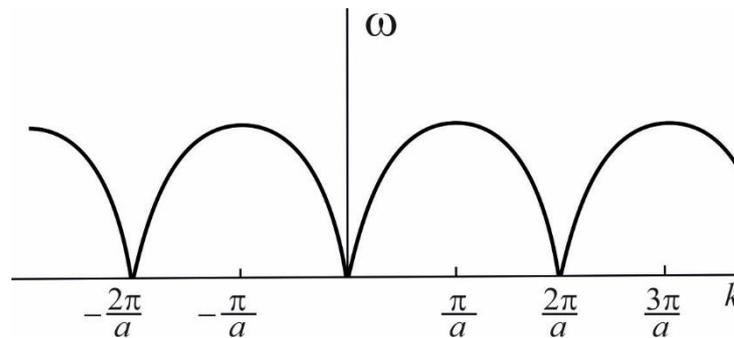


Рис. 9.10. Спектр возбуждений одноатомной линейной цепочки с постоянной решеткой a .

На рис. 9.10 периодическое поведение обусловлено трансляционной симметрией и следствием его – дальним порядком. Точка $\frac{\pi}{a}$ соответствует границе первой зоны Бриллюэна. Нарушение дальнего порядка приведет к тому, что $\omega(q) \neq 0$ в точке $q = 2\pi/a$. Такое сравнение носит сугубо качественный характер. Кроме этого важно иметь в виду, что речь идет об однофононных возбуждениях и в предположении слабости или отсутствия взаимодействия между фононами. Такое описание справедливо в пределе очень низких температур, что, впрочем, и представляет интерес для изучения He II.

Таким образом, в твердых телах благодаря трансляционной симметрии фононы могут существовать при любых q . Однако однофононное возбуждение в твердом гелии при $q \geq 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ не наблюдается из-за зануления вклада однофононной компоненты $S_1(q, \omega)$ в $S(q, \omega)$. Этот вклад подавляется фактором Дебая-Валлера из-за большой амплитуды колебаний атомов (нулевые колебания).

При повышении температуры $S_1(q, \omega)$ уширяется. Соответствующая одночастичная спектральная функция имеет вид

$$J_1(q, \omega) = 2Z(q) \left[\frac{\Gamma_q}{(\omega - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} - \frac{\Gamma_q}{(\omega + \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} \right]. \quad (9.3.11)$$

Функция Лоренца (9.3.11) хорошо описывает экспериментальные данные тремя параметрами $\omega_q(T)$, $\Gamma_q(T)$ и $Z(q, T)$. ω_q и Γ_q соответствуют энергии возбуждения и обратному времени жизни $\tau_q = \Gamma_q^{-1}$, соответственно.

Выражение (9.3.11) является простым обобщением δ -функции с зависящими от температуры параметрами $\omega_q(T)$ и $\Gamma_q(T)$. Это обобщение получается в результате вычисления функции Грина. Единственное ограничение – это, чтобы Γ_q не была слишком велика.

§ 9.4. Конденсация Бозе-Эйнштейна

В 1924 г. появилась статья Ш. Бозе, в которой он использовал статистический подход для получения спектра фотонов в излучении абсолютно черного тела. Публикация этой статьи стала возможной благодаря А. Эйнштейну – он ее перевел на немецкий язык и направил в журнал *Zeitschrift für Physik*. В своей статье А. Эйнштейн в том же 1925 г. обобщил подход Бозе на случай невзаимодействующих атомов, что собственно и послужило оформлением статистики Бозе-Эйнштейна. В 1925 г. А. Эйнштейн опубликовал работу, в которой показал наличие особого свойства идеального квантового газа, обязанного статистике: при очень низких, но конечных, температурах значительная часть частиц должна скапливаться (конденсироваться) на низшем энергетическом уровне. Чтобы такая Бозе-Эйнштейна конденсация (БЭК) произошла, необходимо, чтобы волна де Бройля λ_B частицы при заданной плотности n была достаточно большой, чтобы перекрываться с λ_B соседних атомов.

Предсказание Эйнштейна не вызвало интереса, пока П.Л. Капица не открыл сверхтекучесть гелия, а Ф. Лондон и Л. Тисса, а затем Н.Н. Боголюбов не использовали идею БЭК для объяснения сверхтекучести, как квантового эффекта в макроскопическом масштабе. Интерес к этой теме заметно возрос после экспериментального наблюдения БЭК в 1995 г. (см. далее). В настоящее время есть все основания считать, что свойства сверхтекучести и сверхпроводимости

связаны с БЭК, несмотря на то, что эти системы сильно отличаются от идеального газа, рассмотренного Эйнштейном.⁹

Во-первых, требуют пояснения термины. Слова «идеальный газ» предполагают, что это система без взаимодействия и ее гамильтониан содержит только кинетическую энергию. Однако, как показал Л. Больцман, термодинамическое равновесие в разряженном газе возникает благодаря кинетическим процессам через соударения частиц газа, при приближении к которому их роль исчезает, не меняя термодинамических характеристик формально идеального газа. Именно динамическое взаимодействие приводит к смешанному состоянию, описываемому в формализме Гиббса. Оно же и обеспечивает сохранение равновесного состояния. Во-вторых, необходимо подчеркнуть роль кинематики, которая проявляется в структуре уравнений состояния и других свойствах и не может быть исключена ни учетом взаимодействия, ни внешними полями. Для бозе-систем – это основное состояние в виде конденсата в импульсном пространстве, который сохраняется при температуре $T \neq 0$ и является источником числа частиц, принимающих участие в тепловом движении.

При абсолютном нуле температуры все частицы займут состояние с наименьшей энергией (и наименьшим импульсом). Существенно, однако, что и при некотором повышении температуры заметная доля частиц продолжает оставаться в основном состоянии. Действительно, обычная функция распределения Бозе-Эйнштейна имеет вид

$$n(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1}. \quad (9.4.1)$$

Следовательно, степень заполнения основного состояния, в котором $\varepsilon=0$, дается выражением

$$n(0, T) = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1}. \quad (9.4.2)$$

С другой стороны, как уже говорилось, при $T=0$ в основном состоянии находятся все N частиц, т.е.

$$n(0, 0) = N = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1}. \quad (9.4.3)$$

Химический потенциал представляет собой термодинамический параметр, играющий роль, аналогичную температуре. В то время как разность температур обуславливает возникновение потока энергии, разность химических потенциалов обуславливает возникновение потока частиц. Будем считать, что уровню с наименьшей энергией газа соответствует энергия, равная нулю. Тогда, как видно из уравнения (9.4.1), μ не может быть положительным, ибо в противном случае некоторые из чисел заполнения n окажутся отрицательными. Кроме того, число

⁹ Весьма основательно эти вопросы обсуждаются в монографии И.А. Квасникова «Введение в теорию идеального и неидеального бозе-газа, М.: URSS, 2014.

частиц в системе сохраняется и их распределение при всех температурах подчиняется правилу сумм:

$$\sum_i \langle n(\varepsilon_i, T) \rangle = N. \quad (9.4.4)$$

Отметим, что число частиц на наиминимизированном энергетическом уровне $\langle n(0, T) \rangle$ может иметь такой же порядок, как и N , если только отношение $(-\mu/k_B T)$ достаточно мало.

Поскольку число заполнения основного состояния оказывается конечным (не бесконечно малым), удобно написать

$$N = \sum_j n_j = N_0(T) + N_{\text{возб}}(T). \quad (9.4.5)$$

Здесь $N_0(T)$ и $N_{\text{возб}}(T)$ – полные числа частиц в основном и возбужденных состояниях.

Пусть теперь число частиц в дозволённых состояниях с энергией от E до $E + dE$ равно $g(E)dE$. Тогда очевидно

$$N = N_0 + \int_0^{\infty} g(E)n(E, T)dE. \quad (9.4.6)$$

Функция $g(E)$ для свободных бесспиновых частиц массы M в объеме V дается выражением

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (9.4.7)$$

При данной температуре выражение (9.4.6) с учетом (9.4.7) достигает максимума при $\mu=0$. Поэтому, полагая $\mu=0$, определяем верхнюю границу N_m для $N_{\text{возб}}(T)$. Вводя величину $u = E/T$, получаем

$$N_{\text{возб}}(T) < N_m(T) = V/4\pi^2 (2MT/\hbar^2)^{3/2} \int_0^{\infty} u^{1/2} du / (e^u - 1). \quad (9.4.8)$$

Входящий сюда интеграл хорошо известен:

$$\int_0^{\infty} \frac{u^{1/2} du}{e^u - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad \Gamma(s) = \int_0^{\infty} dt t^{s-1} e^{-t}, \quad \zeta(p) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-p} \quad (9.4.9)$$

Гамма функция $\Gamma(3/2)$ равна $\sqrt{\pi}/2$, а дзета-функция Римана $\zeta(3/2) = 2,612$. Максимальное число частиц в возбужденном состоянии равно поэтому

$$N_m(T) = 2,612V (MT/2\pi \hbar^2)^{3/2}. \quad (9.4.10)$$

Для системы с заданными N и V при достаточно высоких температурах значение $N_m(T)$ достаточно велико для того, чтобы все частицы оказались на возбужденных уровнях. Однако при понижении температуры может быть достигнута критическая точка T_B , ниже которой число $N_m(T)$ становится меньше N . Другими словами, ниже температуры T_B частицы начинают заполнять

наинизший энергетический уровень; этот процесс усиливается при дальнейшем понижении температуры. Критическая температура T_B определяется из равенства $N_m(T_B)=N$, что дает

$$T_B = 2\pi\hbar^2 / Mk_B (N/2, 612V)^{2/3}. \quad (9.4.11)$$

Комбинируя два последних выражения, видим, что число частиц, находящихся в возбужденном состоянии, равно

$$\frac{N(T)}{N} = \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (T \leq T_B). \quad (9.4.12)$$

Остальные частицы находятся на уровне с наинизшей энергией, причем из (9.4.5) имеем

$$\frac{N_0(T)}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \quad (T \leq T_B). \quad (9.4.13)$$

Из (9.4.13) следует, что $N_0(T_B)=0$, но это не совсем точно в силу приближенной природы вычислений, с помощью которых получено выражение (9.4.11). Фактически при $T > T_B$ небольшая часть частиц остается на наинизшем уровне, но их количество пренебрежимо мало.

На рис. 9.11 представлены результаты, найденные выше для идеального газа. При абсолютном нуле все частицы занимают наинизший энергетический уровень; при температурах выше T_B почти все частицы находятся в возбужденном состоянии. Между абсолютным нулем и T_B частицы разделяются на две группы – одни остаются на наинизшем уровне, а другие переходят в возбужденное состояние. В системе макроскопического размера наинизший уровень остается заполненным макроскопически большим числом частиц вплоть до некоторой отличной от нуля температуры. Это и есть конденсация Бозе-Эйнштейна, причем частицы, находящиеся на наинизшем уровне, образуют конденсат. Однако эта конденсация существенно отличается от явления, происходящего, например, при ожидении газа. В последнем случае частицы образуют две фазы, разделенные четко границей в пространстве координат, т.е. в «обычном» пространстве. В противоположность этому конденсацию Бозе-Эйнштейна можно рассматривать как разделение в пространстве импульсов, т.е. физической границы между конденсатом и возбужденными частицами в случае однородной системы не существует. Однако, как отметил К. Хуанг (1963 г.), если рассматривать только уравнение состояния, нельзя провести различия между конденсацией Бозе-Эйнштейна и обычной конденсацией газа в жидкость. Поместив частицы идеального бозе-газа в гравитационное поле, можно в области конденсации осуществить и пространственное разделение двух фаз совершенно так же, как при обычной конденсации газа в жидкость. Термин «конденсация в пространстве импульсов» подчеркивает только тот факт, что причиной конденсации Бозе-Эйнштейна являются свойства симметрии волновой функции, а не какие-либо междучастичные взаимодействия.

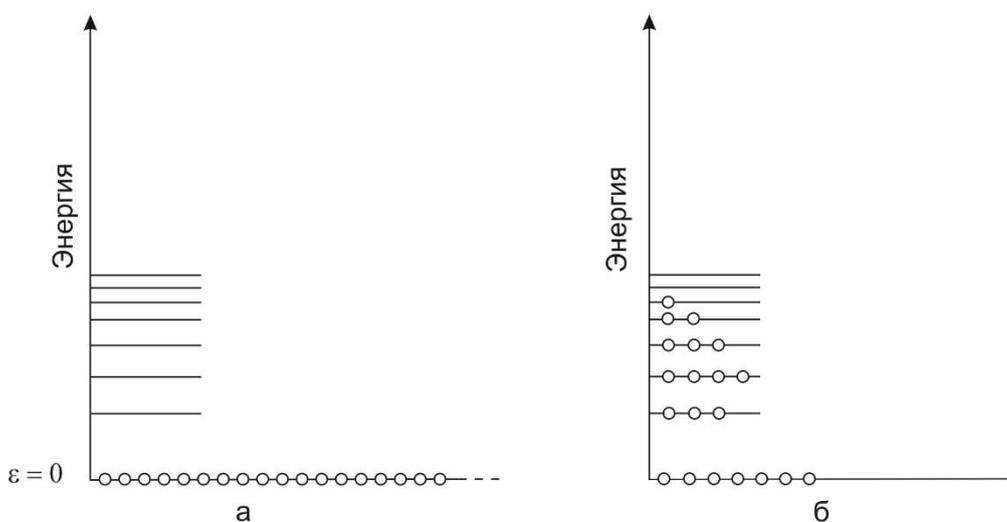


Рис. 9.11. Заполнение энергетических уровней в идеальном газе Бозе-Эйнштейна (схематически).
а: температура $T=0$, все частицы находятся на наинизшем энергетическом уровне;
б: температура лежит в интервале $0 < T < T_B$, некоторые возбужденные состояния заполнены, но значительная часть частиц остается на наинизшем уровне (в конденсате).

Явление бозе-конденсации в слабо-неидеальном газе, теоретически исследованное Н.Н. Боголюбовым (1947), экспериментально наблюдалось в 1995 г.¹⁰ В этом году были опубликованы три работы по созданию и исследованию бозе-эйнштейновских конденсатов в газах щелочных элементов при сверхнизких температурах, сначала в парах рубидия ^{87}Rb при температуре около 10^{-7} К, а затем в парах натрия и лития. Конденсаты из диамагнитных атомов удерживались в миниатюрных магнитных ловушках, дополняемых иногда лазерными «пробками» для управления формой потенциальной ямы.

Создание конденсатов щелочных атомов оказалось возможным благодаря объединению новых идей и технологий, развитых в других областях физики. Для удержания конденсата создается, прежде всего, магнитная ловушка. Такие ловушки были предложены вначале для удержания высокотемпературной плазмы: на основе теоретических представлений об устойчивости диамагнитной плазмы в магнитном поле, Иоффе с сотрудниками создали магнитную ловушку с квадрупольным стабилизирующим полем. В этой ловушке была впервые продемонстрирована возможность устойчивого магнитного удержания диамагнитной плазмы. Позднее Притчард предложил использовать ловушки такого типа для удержания нейтральных атомов в диамагнитном состоянии.

Заполнение магнитных ловушек газом осуществляется с помощью лазерного охлаждения. Принцип такого охлаждения состоит в следующем.

¹⁰ Нобелевская премия по физике, 2001; Э.А.Корнелл, К.Э.Виман. УФН, т. 173, № 12, с. 1320 (2003).

Допустим, что в нашем распоряжении имеются лазеры, настроенные на частоту чуть ниже частоты поглощения атомов. Тогда покоящийся атом не сможет поглощать кванты лазерного излучения. Но атом, движущийся навстречу лазерному пучку, благодаря эффекту Доплера, может поглотить квант света. При этом атом получает импульс от кванта в сторону, противоположную направлению движения атома. Через некоторое время возбужденный атом излучит квант света в среднем изотропно по всем направлениям. Таким образом, если облучать атомы со всех сторон одновременно, можно шаг за шагом затормозить их в магнитной ловушке.

Лазерное охлаждение позволяет заполнить ловушку газом при очень низкой температуре. Следующим шагом является испарительное охлаждение газа. Форму потенциальной ямы можно подобрать таким образом, чтобы с добавлением ВЧ-поля более теплые атомы легко уходили за ее пределы. Комбинацией таких методов удастся опуститься до субмикрокельвиновских температур. При таких температурах и происходит конденсация Бозе-Эйнштейна газов щелочных элементов.

Эксперимент начинается с заполнения магнитной ловушки атомами в диамагнитном состоянии. Атомы щелочных элементов имеют целочисленные спины, поэтому их квантовые магнитные моменты могут быть направлены по полю, против поля и с нулевой проекцией момента на направление поля. Для заполнения ловушки пригодны лишь те атомы, магнитные моменты которых направлены против поля. Энергия $-\mu\mathbf{B}$ у таких атомов имеет минимум в центре магнитной ловушки.

В первой фазе заполнения ловушки атомами газа используется лазерное охлаждение. Затем наступает вторая фаза – фаза индуцированного охлаждения. Если на атом подействовать импульсом высокочастотного магнитного поля, то спин атома можно повернуть так, чтобы он не удерживался в магнитной ловушке. Подбирая частоту ВЧ-поля, можно избирательно выбрасывать атомы с периферии ловушки, где находятся самые «теплые» частицы. Таким образом удастся существенно снизить температуру и попасть в область значений T меньше микрокельвина. При этом и возникает бозе-конденсация. С помощью дополнительных лазерных лучей удастся контролировать форму магнитной ловушки, меняя тем самым параметры бозе-конденсата.

В последних экспериментах с ^{87}Rb число атомов в конденсате было доведено до 4×10^4 при температуре 280 мК. Интересно, что температура конденсации T_c оказалась близкой к критической температуре невзаимодействующих атомов. Авторам удалось возбудить и исследовать коллективные моды в конденсате. Эти моды хорошо интерпретируются как коллективные когерентные состояния. Наблюдались две моды: $m = 0$ и $m = 2$. Мода $m = 0$ соответствует аксиально-симметричным колебаниям, когда сжатие «капли» конденсата по радиусу сопровождается ее удлинением в продольном направлении. Мода $m = 2$ соответствует эллиптической деформации капли в

поперечном направлении. Частоты соответствующих колебаний оказались в хорошем согласии с рассчитанными теоретически. Амплитуда моды $m = 2$ была достаточно велика, так что оказалось возможным обнаружить нелинейный эффект квадратичного приращения частоты с амплитудой. Экспериментально было показано, что время затухания колебаний достаточно велико, что требует еще дополнительного теоретического обоснования.

В экспериментах с конденсатами из атомов натрия число атомов конденсата удавалось поднимать до 5×10^6 . В соответствии с простейшей теорией (без учета эффекта выталкивания возбуждений из конденсата) число атомов конденсата N_s должно изменяться с температурой как $N_s = N - N(T/T_c)^3$, где N – полное число атомов T_c – критическая температура. Такая зависимость действительно наблюдалась экспериментально, когда доля частиц в конденсате была ниже 50%.

В экспериментах с натриевым конденсатом также удалось наблюдать коллективные моды. Эти колебания также оказались достаточно медленно затухающими. Наблюдавшиеся две различные моды имеют частоты, хорошо согласующиеся с теорией коллективных мод конденсата.

Большой интерес теоретиков к конденсатам в ^7Li связан с тем, что атомы лития имеют отрицательную длину рассеяния. Это эквивалентно отрицательному эффективному потенциалу, т.е. наличию сил притяжения между атомами. В этих условиях конденсат, с точки зрения теории, не может быть устойчивым, если число атомов в конденсате достаточно велико. Оказалось, что число частиц в конденсате составляет 1300, находится в хорошем согласии с теоретическим пределом 1400.

§9.5. Теория Боголюбова слабонеидеального бозе-газа¹¹

Теория Боголюбова основана на физическом допущении, что в слабонеидеальном бозе-газе существует конденсат, подобно тому, как это имеет место в идеальном бозе-газе. Существование бозе-конденсата приводит к единой волновой функции всей системы, т.е. коллективному эффекту, и поэтому наличие сколь угодно слабого взаимодействия преобразует одночастичные возбуждения в спектр коллективных возбуждений. Для вычисления этого спектра Боголюбов предположил, что при низких температурах бозе-конденсат содержит макроскопически большое, порядка числа Авогадро N_A , число частиц N_0 вследствие чего матричные элементы операторов рождения и уничтожения частиц в конденсате пропорциональны «большим» числам $\sim \sqrt{N_0}$, а основной вклад в динамику системы дают процессы перехода частиц из конденсата в сплошной спектр и возвращения их обратно в конденсат.

¹¹ Д.В.Ширков, УФН, т.179, № 6, с. 582 (2009).

Следуя Боголюбову, начнём с вторично-квантованного описания системы бозе-частиц в координатном представлении. Гамильтониан системы с парным взаимодействием запишем в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \Psi^*(x) \Delta \Psi(x) + \int dx \int dy \Psi^*(x) \Psi(x) V(x-y) \Psi^*(y) \Psi(y). \quad (9.5.1)$$

Выделению конденсата отвечает переход от функции Ψ к сумме,

$$\Psi(x) = \Psi_0 + \phi(x), \quad \Psi^*(x) = C + \phi^*(x), \quad (9.5.2)$$

«большой константы» Ψ_0 (содержащей единичный оператор) и «малого» оператора $\phi(x)$. Ввиду того, что фурье-образом константы является дельта-функция Дирака, в дискретном импульсном представлении,

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k a_k \exp(ikx/\hbar), \quad \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{p \neq 0} b_p \exp(ikx/\hbar), \quad (9.5.3)$$

можно записать

$$a_k = a_0 \delta_{k,0} c + (1 - \delta_{k,0}) \delta_{k,p} b_p, \quad c = \Psi_0 / \sqrt{V} = \sqrt{N_0/V}, \quad (9.5.4)$$

где a_k, a_k^* и b_p, b_p^* – бозе-операторы с перестановочными соотношениями вида

$$a_k a_q^* - a_q^* a_k = \delta_{k,q}, \quad b_p b_l^* - b_l^* b_p = \delta_{p,l}.$$

Предположение об определяющей роли конденсата позволяет пренебречь членами, отвечающими взаимодействию надконденсатных атомов между собой.

Тогда из полного гамильтониана бозе-газа в импульсном представлении

$$H_{B_0} = \sum_k T(k) a_k^+ a_k + \sum_{k,q} v(k_1 - k_2) a_{k_1}^+ a_{k_2} a_{q_1}^+ a_{q_2} \delta_{k_1 - k_2, q_1 - q_2}, \quad T(k) = k^2/2m, \quad (9.5.5)$$

где суммирование ведутся по трёхмерному дискретному импульсному пространству, отвечающему конечному объёму системы V в координатном представлении. Трёхмерный символ Кронекера связан с трёхмерной δ -функцией соотношением $V \delta_{k,q} \rightarrow (2\pi)^3 \delta(k-q)$ при $V \rightarrow \infty$. При использовании фурье-образа $v(k) > 0$ потенциальной энергии слабого парного отталкивания атомов гелия возникает боголюбовский гамильтониан модели слабонеидеального бозе-газа

$$H_{B_0} \rightarrow H_0 + H_{B_1}; \quad H_0 = v(0) N_0^2 / 2V, \quad N_0 = a_0^+ a_0,$$

где $N_0 = a_0^+ a_0$ – оператор числа частиц (т.е. числа заполнения) в конденсате,

$$H_{B_1} = \sum_{p \neq 0} \{T(p) + N_0(p)/V\} b_p^+ b_p + \frac{1}{2V} \sum_{p \neq 0} v(p) \{b_p^+ b_{-p} a_0 a_0 + a_0^+ a_0 b_p b_{-p}\}. \quad (9.5.6)$$

Здесь и ниже в данном разделе импульс p , относящийся лишь к конденсатным частицам, в отличие от k, q , не принимает нулевого значения. Вторая сумма в правой части (9.5.6) описывает переходы частиц из конденсата и обратно, т.е. рождение пар с нулевым полным импульсом из конденсата и их «аннигиляцию».

Следующий шаг Боголюбова основан на том, что операторы a_0 и a_0^+ конденсатных атомов входят в гамильтониан в комбинациях $a_0\sqrt{V}$ и $a_0^+\sqrt{V}$ и в пределе большого объема приближенно коммутируют между собой. В то же время их матричные элементы содержат $\sqrt{N_0}$. Поэтому операторы a_0 и a_0^+ можно трактовать как числа $\sqrt{N_0/V}$, а оператор N_0 , деленный на V , заменить конечной плотностью бозе-конденсата $\rho_0 = N_0/V$. В результате такой замены гамильтониан H_{B_1} становится однородной билинейной формой по операторам с ненулевым импульсом:

$$H_{B_2} = \sum_{p \neq 0} \left\{ [T(p) + \rho_0 v(p)] b_p^+ b_p + \frac{\rho_0 v(p)}{2} [b_p^+ b_{-p} + b_p b_{-p}^+] \right\}. \quad (9.5.7)$$

Отметим, что исходное выражение (9.5.5), так же как и (9.5.6), инвариантно по отношению к фазовому преобразованию¹² операторов

$$a_k \rightarrow \exp(i\phi) a_k, \quad a_k^+ \rightarrow \exp(-i\phi) a_k^+, \quad (9.5.8)$$

что отвечает сохранению числа частиц. В самом деле, гамильтониан H_{B_1} , как и H_{B_0} коммутирует с оператором полного числа частиц $N = \sum_k a_k^+ a_k$. Однако приближение H_{B_2} , не содержащее конденсатных операторов, таким свойством не обладает. Именно этот шаг, т.е. переход к билинейному (точно решаемому) приближенному гамильтониану (9.5.7), приводит к спонтанному нарушению симметрии.

Диагонализация билинейного гамильтониана H_{B_2} не представляет труда и осуществляется с помощью знаменитого канонического (u, v) -преобразования Боголюбова:

$$\begin{aligned} b_p &\rightarrow \xi_p = u_p b_p + v_p b_{-p}^+, \\ b_p^+ &\rightarrow \xi_p^+ = u_p b_p^+ + v_p b_{-p}, \quad u_p^2 - v_p^2 = 1, \end{aligned} \quad (9.5.9)$$

с действительными коэффициентами, «перепутывающими» операторы рождения и уничтожения. Таким образом, новые операторы ξ_p и ξ_p^+ являются суперпозицией старых операторов рождения и уничтожения. «Гиперболическому повороту» операторов (9.5.9) отвечает унитарное преобразование

$$\begin{aligned} \xi_p &= U_\alpha^{-1} b_p U_\alpha = u_p b_p + v_p b_{-p}^+, \\ U_\alpha &= \exp \left[\sum_p \alpha(p) (b_p^+ b_{-p}^+ - b_p b_{-p}) \right], \end{aligned} \quad (9.5.10)$$

¹² По историческим причинам преобразование (9.5.8) часто именуют калибровочным, что может приводить к неизбежной ассоциации с «электромагнитным калибровочным преобразованием».

где коэффициент $\alpha(p)$ зависит от параметров исходного гамильтониана. Преобразованный гамильтониан принимает вид

$$H = \sum_{p \neq 0} E(p) \xi_p^+ \xi_p \quad (9.5.11)$$

со спектром

$$E(p) = \sqrt{T^2(p) + T(p)\rho_0 v(p)}. \quad (9.5.12)$$

Новое основное состояние

$$\Psi_0(\alpha) = U_\alpha^{-1} \Phi_0 = \exp \left(- \sum_p \alpha(p) b_p^+ b_{-p}^+ \right) \Phi_0 \quad (9.5.13)$$

включает в себя суперпозиции коррелированных пар с полным нулевым импульсом.

Преобразование (9.5.9) приводит к спектру коллективных возбуждений (9.5.12), по форме, совпадающей с изображением на рис. 9.6 и 9.7. Зависимость энергии от импульса возбуждений имеет начальный линейный участок, необходимый для феноменологического объяснения сверхтекучести, и нелинейную часть, которая ставит на нужное место ротон Ландау (ср. рис.9.3). Отсутствие одночастичных возбуждений, как и в феноменологическом подходе, заложено в формулировке модели, хотя операторная форма канонического преобразования дает информацию о природе коллективных возбуждений и структуре нового основного состояния (9.5.13).

Как отмечалось, исходный гамильтониан слабонеидеального бозе-газа (9.5.5) инвариантен относительно калибровочного преобразования (9.5.8), обеспечивающего сохранение полного числа частиц N . Однако билинейный боголюбовский гамильтониан (9.5.7) этим свойством не обладает, что и отвечает нарушению симметрии. Этот гамильтониан возник в результате замены операторных «конденсатных» вкладов (при $k=0$) c -числами. Такая замена предполагает ненулевые значения вакуумных средних $\langle a_0^+ \rangle$ и $\langle a_0 \rangle$, которые связаны с переходом к новому вакууму с помощью унитарного оператора

$$U_c = \exp \left[c(a_0^* - a_0) \right], \quad a_q \rightarrow U_c^{-1} a_q U_c = b_q + c a_0. \quad (9.5.14)$$

Итак, в результате проведенных преобразований произошло спонтанное нарушение фазовой (калибровочной) симметрии, связанное с (u, v) -преобразованием и отвечающего несохранению числа надконденсатных частиц. Спонтанное нарушение симметрии (СНС) – в настоящее время устоявшийся термин в квантовой теории и суть его в следующем.

Речь идет о системах, которые описываются выражениями (лагранжиан, гамильтониан, уравнения движения), обладающими некоторой симметрией, тогда как реальное физическое состояние системы, отвечающее частному решению уравнений движения, этой симметрией не обладает. Подобное положение

возникает тогда, когда наименьшее из симметричных состояний не доставляет системе абсолютного минимума энергии и является неустойчивым. Частное низшее состояние не является единственным – совокупность таких состояний образует симметричный набор. Реальной причиной нарушения симметрии и перехода системы в одно из низших несимметричных состояний оказывается сколь угодно малое несимметричное возмущение.

§9.6. Параметр порядка

Как уже было отмечено в §7.1, в общей теории фазовых переходов второго рода изменение состояния системы описывается поведением параметра порядка, характеризующего ее симметрию. Для λ -перехода в бозе-жидкости роль такого параметра играет волновая функция конденсата $\Psi_0(r)$, описывающая появление «дальнего» порядка в жидкости. Согласно концепции конденсации Бозе-Эйнштейна в сверхтекучей жидкости, в отличие от несверхтекучей, конечная доля частиц (реальных!) имеет равный нулю импульс. Эти частицы образуют конденсат в импульсном пространстве. В идеальном газе все его частицы переходят в конденсат (§9.4), в почти идеальном газе – почти все частицы (§9.5), в бозе-жидкости с сильным взаимодействием между частицами в конденсате при $T = 0$ будет находиться только какая-то доля всех частиц.

Как было показано в §9.5 при определенных предположениях, если число частиц в состоянии с $p=0$ достаточно велико, то соответствующую компоненту оператора бозонного поля $\Psi(\vec{r})$ можно приблизительно заменить на ее среднее значение Ψ_0 . Тогда $\Psi(\vec{r})$ можно представить в виде

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 + \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{p \neq 0} e^{i\vec{p}\vec{r}} a_p, \quad (9.6.1)$$

где a_p – оператор уничтожения частиц. Ψ_0 играет роль параметра порядка, он характеризуется как величиной, так и фазой:

$$\Psi_0 = \sqrt{n_0} e^{i\varphi}, \quad (9.6.2)$$

где n_0 – плотность частиц в конденсате. Плотность частиц в конденсате максимальна при $T=0$, при повышении температуры она падает по закону

$$\sqrt{n_0} \approx (T_\lambda - T)^\beta. \quad (9.6.3)$$

Экспериментальное определение Ψ_0 довольно сложная задача, которая решалась на протяжении многих лет с помощью рассеяния нейтронов. В настоящее время нет полного согласия в значении n_0 , оно колеблется от 14% до 8%. Однако факт наличия конденсата и его температурной зависимости вида (9.6.3) считается установленным. На рис. 9.12 для примера показана одна из многочисленных экспериментальных кривых.

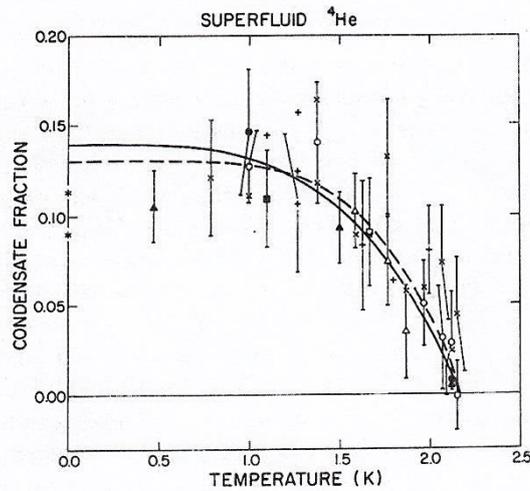


Рис. 9.12. Доля частиц в конденсате $n_0(T)$ и данных по рассеянию нейтронов (Svensson, 1984).

Подчеркнем, что плотность конденсата никоим образом нельзя отождествлять с плотностью сверхтекучей компоненты. Еще раз отметим (§9.1, 9.4), что реального разделения на нормальную и сверхтекучую составляющие не существует, а конденсация происходит не в реальном пространстве, а в импульсном и ее причиной является свойство симметрии волновой функции, а не какие-либо межчастичные взаимодействия.

Существование конденсата приводит к качественному отличию в свойствах матрицы плотности частиц бозе-жидкости по сравнению с матрицей плотности в обычной жидкости. В произвольном состоянии однородной бозе-жидкости матрица плотности определяется выражением

$$N\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_0 + N\rho'(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (9.6.4)$$

«Надконденсатная» матрица плотности ρ' стремится к нулю при $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$, так что

$$\lim_{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_0/N, \quad (9.6.5)$$

тогда как в обычных жидкостях всегда $\rho \rightarrow 0$ при $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$. Таким образом, выражение (9.6.5) отражает «дальний» порядок в состоянии сверхтекучести.

ГЛАВА 10

ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

§ 10.1. Квазичастицы в изотропной ферми-жидкости

Для металлов характерна хорошая проводимость электрического тока. Это обусловлено тем, что внешние электронные оболочки атомов металлов в значительной степени перекрываются, так что находящиеся на них так называемые валентные электроны легко перемещаются от одного атома к другому. В результате невозможно определить, какому атому принадлежат валентные электроны (с точки зрения квантовой механики – волновая функция валентного электрона размазана по всему кристаллу). Внутренние электронные оболочки перекрываются мало и их можно рассматривать примерно такими же, как и в изолированных атомах.

Таким образом, металл можно представить как кристаллическую решетку из положительных ионов, в которой «разлита» жидкость из коллективизированных электронов валентных оболочек. Эти электроны называют также электронами проводимости или «свободными» электронами. На самом деле они сильно взаимодействуют между собой и с ионами решетки, причем потенциальная энергия этих взаимодействий порядка кинетической энергии электронов. Электроны имеют спин $\hbar/2$, поэтому электронная жидкость является квантовой ферми-жидкостью.

Построение теории такой системы с сильным взаимодействием возможно благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, поведение электронной жидкости, или системы сильно взаимодействующих между собой электронов во многом аналогично поведению системы невзаимодействующих между собой частиц, т.е. идеального газа, в некотором внешнем поле, определяемом усредненным полем ионов решетки и остальных электронов. Во-вторых, это усредненное поле обладает свойствами симметрии кристаллической решетки, поэтому многие общие его свойства можно обсуждать, не проводя довольно детальные расчеты. По существу, эти два обстоятельства являются основой использования концепции квазичастиц в металлах, раскрывающей суть проблемы.

В 1956 г. Л.Д. Ландау построил полуфеноменологическую теорию макроскопического поведения нейтральной нормальной ферми-жидкости в низкотемпературном пределе. Примером нормальной ферми-жидкости является ^3He при температуре выше $4 \cdot 10^{-3}$ К. Обобщение теории Ландау на заряженные частицы (электроны проводимости в несверхпроводящем металле) было сделано В.П. Силиным в 1957 г. В теории Ландау энергетический спектр изотропной ферми-жидкости очень похож на спектр идеального ферми-газа.

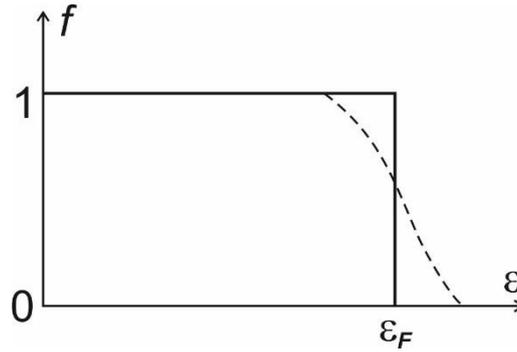


Рис. 10.1. Функция распределения идеального ферми-газа.

Рассмотрим идеальный ферми-газ. Равновесная функция распределения (функция Ферми) показана на рис. 10.1.

$$f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/T} + 1}.$$

Здесь $\varepsilon = p^2/(2m)$, μ – химический потенциал. При $T = 0$ функция Ферми $f = 1$, если $\varepsilon < \varepsilon_F$, и $f = 0$, если $\varepsilon > \varepsilon_F$ (рис. 10.1, сплошная линия). Величина ε_F называется уровнем Ферми. Вводя импульс Ферми p_F , согласно формуле $\varepsilon_F = p_F^2/(2m)$, находим, что при температуре $T = 0$ К все состояния, которым соответствует в импульсном пространстве внутренность сферы с радиусом $p = p_F$ (ферми-сфера), заполнены, а все внешние состояния свободны. Это следствие принципа Паули – в каждом состоянии может находиться лишь одна частица, и в данном случае при $T = 0$ К заполнены нижние состояния. Заполненный объем в фазовом пространстве импульсов, координат и спинов, деленный на $(2\pi\hbar)^3$, должен быть равен числу частиц N . Объем в импульсном пространстве – это объем ферми-сферы. Отсюда получаем

$$N = 2(4\pi/3)p_F^3 V (2\pi\hbar)^{-3}, \text{ или } p_F = \hbar(3\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (10.1.1)$$

Возможность двух значений проекции спина дает множитель 2. При $T \neq 0$ К функция распределения дается штриховой кривой на рисунке. Ширина «размазанной» области порядка $k_B T$. Это связано с тем, что некоторые из частиц, получив добавочную энергию порядка $k_B T$, выходят за пределы сферы Ферми. Возбужденное состояние при $T \neq 0$ К может быть получено из состояния при $T = 0$ К путем последовательного перемещения частиц изнутри ферми-сферы наружу. При каждом таком акте создается частица снаружи ферми-сферы и свободное место или «античастица» внутри. Эти частицы и античастицы представляют в данном случае квазичастицы возбужденного состояния. «Античастицы» представляют собой полную аналогию античастицам в теории элементарных частиц (например, позитрон). Часто употребляемое название «дырки» для этих квазичастиц является не вполне удачным, так как обычно этот термин служит для обозначения другого объекта – свободных мест в

незаполненной зоне. Энергию квазичастиц надо отсчитывать от уровня Ферми ε_F . Квазичастицы типа частиц имеют импульсы, большие p_F , и их энергия равна

$$\xi_{\text{ч}}(p) = \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m}.$$

Если $p - p_F \ll p_F$, то

$$\xi_{\text{ч}} \approx v(p - p_F),$$

где $v = p_F/m$ – скорость на ферми-сфере. С другой стороны, античастицы имеют импульсы, меньшие чем p_F , и их энергия должна отсчитываться в обратном направлении:

$$\xi_{\text{а}}(p) = \frac{p_F^2}{2m} - \frac{p^2}{2m},$$

или

$$\xi_{\text{а}}(p) \approx v(p_F - p),$$

если $p_F - p \ll p_F$. Такой отсчет энергии объясняется тем, что создание античастиц в глубине ферми-распределения требует большей затраты энергии, чем у ферми-поверхности.

Согласно гипотезе Ландау спектр квазичастиц в изотропной ферми-жидкости с сильным взаимодействием между частицами построен по тому же типу, что и в идеальном газе. Это означает, что существует некоторое значение p_F , которое, по теории Ландау, связано с плотностью частиц тем же соотношением, что в идеальном газе (формула (10.1.1)). Есть два типа квазичастиц: «частицы» с $p > p_F$ и «античастицы» с $p < p_F$. Их энергии для случая $|p - p_F| \ll p_F$ соответственно равны

$$\varepsilon_{\text{ч}} \approx v(p - p_F), \quad \varepsilon_{\text{а}}(p) \approx v(p_F - p). \quad (10.1.2)$$

Однако в данном случае v – просто некоторый неизвестный коэффициент, имеющий размерность скорости. Вместо v можно ввести другой коэффициент с помощью соотношения

$$v = p_F/m^*. \quad (10.1.3)$$

Константа m^* с размерностью массы называется эффективной массой.

Формулу (10.1.2) для энергетического спектра квазичастиц можно записать единым образом

$$\varepsilon_{\text{кв}} = |\varepsilon|, \quad \varepsilon = \varepsilon|\vec{p}| - \varepsilon_F.$$

Собственно идея Ландау и состояла в том, что любая однородная система из большого числа частиц имеет низколежащие возбужденные состояния типа фононов.

Отметим, что предположения о спектре были доказаны строгим, но довольно сложным образом, однако, можно привести некоторое простое

обоснование. Если состояние, соответствующее наличию квазичастицы, не является истинным стационарным состоянием ферми-жидкости, то оно должно затухать со временем благодаря переходам в другие состояния. Соответствующая волновая функция будет, следовательно, иметь вид

$$e^{-i\varepsilon(p)t/\hbar - \gamma(p)t/\hbar}. \quad (10.1.4)$$

О квазичастицах имеет смысл говорить лишь в том случае, когда коэффициент затухания $\gamma \ll |\varepsilon|$. Поэтому надо оценить γ . Очевидно, оно пропорционально вероятности перехода рассматриваемого состояния в другие.

Для слабо взаимодействующего газа

$$\gamma \sim W \sim (p_1 - p_F)^2.$$

Полная формула для γ может быть получена из соображения размерности. Она должна быть пропорциональна квадрату константы взаимодействия и, величине $(p - p_F)^2$. После этого надо ввести еще множитель, составленный из p_F , m и \hbar таким образом, чтобы результат имел размерность энергии.

По мере увеличения константы взаимодействия, в принципе, могут стать существенными и другие процессы с большим числом частиц, однако, можно показать, что вероятности таких процессов будут содержать более высокие степени $p - p_F$. Следовательно, при $|p - p_F| \ll p_F$, рассмотренный процесс будет все-таки доминировать, т.е. по-прежнему будет иметь место $\gamma \sim (p - p_F)^2$. Что касается других множителей, то надо учесть, что в жидкости, объем которой определяется не стенками сосуда, а силами взаимодействия частиц, плотность всегда такова, что средняя кинетическая энергия частиц и потенциальная энергия их взаимодействия примерно одинаковы. Значит, есть лишь один масштаб энергий – энергия Ферми ε_F , или $p_F v$. Отсюда следует, что величина с размерностью энергии, пропорциональная $(p - p_F)^2$, должна быть равна

$$\gamma = \alpha \varepsilon^2 / \varepsilon_F, \quad (10.1.5)$$

где $\alpha \sim 1$.

Соотношение $\gamma \ll |\varepsilon|$ выполняется вблизи уровня Ферми, т.е. при $|\varepsilon| \ll \varepsilon_F$. Это оправдывает сделанное предположение о спектре в окрестности уровня Ферми, т.е. для квазичастиц с малыми энергиями ε .

Если иметь в виду равновесную ферми-жидкость при $T \neq 0$, то в ней квазичастицы всегда имеют энергии $\varepsilon \sim T$. Затухание γ будет порядка T^2 / ε_F . Отсюда следует, что описание жидкости с помощью квазичастиц будет справедливо, лишь при $T \ll \varepsilon_F$.

Все рассмотренное выше относилось к изотропной ферми-жидкости. При распространении теории Ландау на твердые металлы приходится иметь дело с двумя трудностями:

- 1) влиянием периодичности решетки;

2) многочастичными эффектами, возникающими вследствие кулоновского взаимодействия.

В кристаллах ферми-поверхность имеет симметрию решетки, и она обязательно анизотропна. Кулоновское взаимодействие двух электронов является дальнедействующим, в результате заряженная ферми-жидкость значительно отличается от нейтральной. Оказывается, что теория Ландау может быть с успехом применена в физике металлов в случаях, когда поверхность Ферми близка к изотропной и когда взаимодействие частиц несущественно.

Кроме этого, теория Ландау справедлива только в том случае, если выполнены следующие два условия:

- 1) система сильно вырождена, то есть $k_B T \ll \varepsilon_F$;
- 2) рассматриваются только макроскопические явления, характеризуемые таким волновым вектором q и частотой ω , что $\hbar q \ll p_F$ и $\hbar \omega \ll \varepsilon_F$.

Из этих двух условий вытекает, что число рассматриваемых в задаче квазичастиц, независимо от того, возбуждаются ли они тепловым движением или внешним полем, остается малым по сравнению с полной плотностью N/V . Другими словами, теория Ландау соответствует разложению по степеням плотности возбужденных частиц.

С учетом этих двух ограничений теория является строгой. Она позволяет решить большое число задач, касающихся равновесных свойств, кинетических свойств, реакций на длинноволновое внешнее возмущение. Вместе с тем она не позволяет рассматривать реакцию на микроскопическое возмущение. Например, задача о возмущении системы вблизи точечной примеси приводит к необходимости рассмотрения больших переданных импульсов и выходит за рамки теории Ландау. Точно так же рассеяние быстрых заряженных частиц электронным газом приводит к большим значениям переданной энергии, вследствие чего теория Ландау опять не может быть использована. Поэтому, несмотря на очень широкую область применения, теорию Ландау нельзя считать универсальной; нужно всегда помнить, в каких пределах можно ее использовать. Вместе с тем, она использует (и предоставляет) гораздо больше информации, чем можно получить в любом эксперименте. Например, никогда не удастся обнаружить экспериментально *одну* квазичастицу или *измерить* распределение квазичастиц δn_p . В эксперименте всегда измеряется какое-то *усредненное* свойство системы – ток, заряд, намагниченность и т.д. Такая детализированная теория, как теория Ландау, не всегда необходима для интерпретации эксперимента.

Из-за этих двух причин – недостатка общности и избытка предоставляемой информации – необходима другая формулировка, возможно менее претендующая на полноту, но позволяющая дать формальное описание соответствующих

экспериментальных результатов для любой системы. Таким формализмом является теория линейной реакции, применение которой к задаче об электронах в металлах мы рассмотрим в следующих параграфах.

§ 10.2. Вырожденный электронный газ

При изучении колебаний кристаллической решетки мы основывались на адиабатическом приближении – полагали, что электроны в силу своей малой инерционности (малой массы: $m_e \ll M_u$ успевают подстроиться под изменения положения ионов. В результате в каждый момент времени реализуется электронная конфигурация, соответствующая минимуму энергии кристалла при заданных положениях ионов. Теперь рассмотрим простую модель металла, в которой периодически распределенный заряд ионов заменен равномерно распределенным по всему кристаллу положительным компенсирующим зарядом. Ионы рассматриваются как малое возмущение. Основанием для этого является то, что их совокупное действие нейтрализуется электронами – в целом заряд металла равен нулю. Сравнительно слабое влияние ионов на движение электронов позволяет рассматривать их как частицы, двигающиеся в свободном пространстве. Роль ионов сводится к удерживанию электронов в кристалле.

Исходя из того, что в рассматриваемой модели электроны – частицы, подчиняющиеся статистике Ферми-Дирака, оценим их энергию Ферми:

$$\varepsilon_F = \left(\frac{6\pi^2 N}{gV} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}, \quad (10.2.1)$$

где $g = 2s + 1$ (s – спин частицы), N – число частиц, V – объем. Учитывая, что для электрона $g = 2$, $N/V = z/a^3 = n_e$, получаем

$$\varepsilon_F = \frac{(3\pi^2 z)^{2/3} \hbar^2}{2a^2 m} = \frac{(3\pi^2 z)^{2/3} m e^4}{\beta^2 2\hbar^2}, \quad (10.2.2)$$

где вместо a использован боровский радиус: $a = \hbar^2 / m e^4 \beta$ (β – безразмерный параметр, равный нескольким единицам), так как размер ячейки кристалла приблизительно совпадает с размером атома. Поскольку $m e^4 / 2\hbar^2 \approx 13.53$ эВ, то для температуры вырождения $T_0 \approx T_F = \varepsilon_F / k_B$ получается оценка $T_0 \approx 10^5$ К. Это означает, что электронный газ в металле при любой температуре, вплоть до температуры плавления, всегда сильно вырожден, то есть является квантовым газом со всеми его особенностями. Поскольку это свойство электронного газа позволило объяснить многие свойства металлов (температурную зависимость сопротивления, термодинамические, магнитные и гальвано-магнитные явления и так далее), то представление об электронном газе как о вырожденном (квантовом) газе, подчиняющемся статистике Ферми-Дирака, принято за основу в физике металлов.

Одной из особенностей вырожденного электронного газа является то, что он тем идеальнее, чем плотнее, то есть чем меньше расстояние между электронами. Это связано с тем, что кинетическая энергия электронного газа $E \sim n_e^{2/3}$, а потенциальная энергия $U \sim n_e^{1/3}$. Таким образом, появляется хорошее приближение для теории – приближение большой плотности.

Рассмотрим два противоречия классической теории металлов с экспериментом, которые разрешила модель квантового электронного газа. Первый, это парадокс о теплоемкости. Удельная теплоемкость классического одноатомного газа равна

$$c_V^{кл.} = 3n_e/2\rho, \quad (10.2.3)$$

где n_e – число электронов в единице объема, ρ – плотность вещества кристалла. В классической теории эта теплоемкость должна быть больше теплоемкости диэлектриков (изоляторов). Однако в эксперименте теплоемкость металлов совпадала с теплоемкостью диэлектриков. Электроны проводимости как бы не обнаруживались.

В предыдущем параграфе (рис. 10.1) мы видели, что при $T \ll \varepsilon_F$ происходит слабое размытие ступеньки в функции распределения идеального ферми-газа. Это означает, что электроны из состояний, лежащих ниже ε_F , переходят в возбужденные состояния с энергией выше ε_F . Доля этих электронов по порядку величины равна T/ε_F . Поскольку каждый из этих электронов увеличивает свою энергию на величину T , то увеличение энергии единицы объема ΔE будет

$$\Delta E \approx T \frac{T}{\varepsilon_F} n_e = \frac{n_e T^2}{\varepsilon_F}. \quad (10.2.4)$$

Отсюда получаем оценку величины удельной теплоемкости

$$c_V^{кв.} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \approx \frac{T n_e}{\varepsilon_F \rho}, \quad (10.2.5)$$

Сравнивая (10.2.5) с (10.2.3) видим, что теплоемкость квантового электронного газа в T/ε_F раз меньше теплоемкости в классической теории. Для обычных металлов это отношение составляет примерно 1/100. Из проведенного рассмотрения понятно, почему теплоемкость металла хорошо описывается фоновой теплоемкостью (§ 5.4) и почему закон Дюлонга-Пти хорошо выполняется при высоких температурах.

Формула (10.2.5) дает только оценку по порядку величины для электронного вклада в теплоемкость кристалла:

$$c_V = \gamma T. \quad (10.2.6)$$

Вычисление коэффициента γ в (10.2.6) приведено, например, в книге¹³. При очень низких температурах этот линейный член легко отделить от фононного вклада, который пропорционален T^3 (закон Дебая, § 5.4). Измерение γ дает информацию о величине $n(\varepsilon_F)$ – плотности состояний на уровне Ферми.

Качественно полученный результат можно интерпретировать следующим образом. Электроны, расположенные в глубине распределения Ферми, очень слабо реагируют на изменение температуры. Их состояние определяется принципом Паули, согласно которому электроны последовательно заполняют уровни энергии. Поэтому в процессе участвуют только электроны в узком температурном интервале вблизи уровня Ферми ε_F .

Еще одно противоречие классической картины связано с магнитной восприимчивостью металлов, которая в экспериментах, в отличие от теории, оказывалась большой и росла с понижением температуры. Это противоречие снимается в квантовой картине, в которой магнитное поле H снимает вырождение между электронами с противоположными спинами, находящимися в одном и том же орбитальном состоянии. В металле это вызывает перераспределение электронов с различными ориентациями спинов (рис. 10.2).

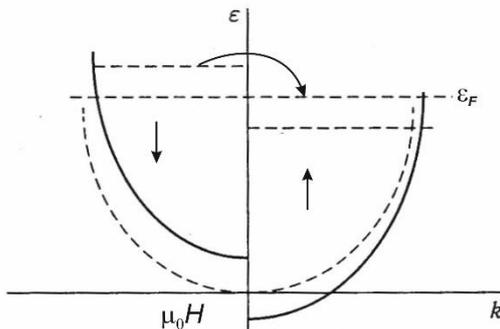


Рис. 10.2. Распределение Ферми для спинов, направленных «вверх» и «вниз» в магнитном поле.

В результате возникает магнитный момент:

$$M = \mu_0(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \approx \mu_0^2 H n(\varepsilon_F), \quad (10.2.7)$$

где $n_{\uparrow\downarrow}$ – число электронов со спинами «вверх» и «вниз» соответственно, μ_0 – магнитный момент электрона.

Этот положительный магнитный момент приводит к парамагнетизму Паули с восприимчивостью

$$\chi_{\Pi} = \mu_0 n(\varepsilon_F), \quad (10.2.8)$$

Восприимчивость классического газа описывается законом Кюри

¹³ А.И.Морозов. Элементы современной физики твердого тела. Долгопрудный: ИД «ИНТЕЛЛЕКТ», 2015.

$$\chi_{кл.} = \frac{\mu_0 n_e}{3T} = \frac{\mu_0 2n(\varepsilon_F)\varepsilon_F}{9T}. \quad (10.2.9)$$

Видно, что это выражение расходится при $T \rightarrow 0$, а отношение $\chi_{П}/\chi_{кл.}$ равно

$$\frac{\chi_{П}}{\chi_{кл.}} = \frac{8}{2\varepsilon_F} \ll 1. \quad (10.2.10)$$

Таким образом, модель квантового электронного газа весьма убедительно показала свое соответствие поведению металлов при низких температурах.

§ 10.3. Электроны и фононы в металлах¹⁴

Рассмотрим кристаллическую решетку, состоящую из N ионов с зарядом $-Ze$ и массой M в объеме $V = \nu N$, где ν – объем элементарной ячейки для простой решетки Браве. Будем предполагать, что электроны проводимости образуют вырожденный ферми-газ, слабо взаимодействующий с ионным остовом решетки; их плотность, согласно условию электронейтральности всей системы, $n_e = N_e/V = ZN/V = Z/\nu$. Полный гамильтониан системы представим в виде

$$H = H_i + H_{el} + H_{el-i}, \quad (10.3.1)$$

$$H_i = \frac{1}{2} \sum_{kj} (P_{kj}^+ P_{kj} + \Omega_{kj}^2 Q_{kj}^+ Q_{kj}), \quad (10.3.1a)$$

$$H_{el} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (10.3.1б)$$

$$H_{el-i} = \sum_{i,l} v(\vec{r}_i - \vec{R}_l), \quad (10.3.1в)$$

где гамильтониан решетки (10.3.1a) записан в представлении нормальных координат (§ 5.3), а $v(\vec{r}_i - \vec{R}_l)$ – потенциал электрон-ионного взаимодействия, имеющий кулоновский характер на больших расстояниях. На малых расстояниях вследствие принципа Паули возникает эффективное отталкивание свободных электронов проводимости и электронов ионного остова, что приводит к значительной компенсации кулоновского притяжения на малых расстояниях. Учитывая этот факт, удастся ввести псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия $V(\vec{r})$, описывающий эффективное, достаточно слабое взаимодействие, а волновую функцию электрона представить приближенно в виде плоской волны. Выбирая в качестве базисных волновые функции Блоха для электрона в периодическом поле решетки, создаваемом псевдопотенциалом $V(\vec{r} - \vec{l})$,

¹⁴ Н.М.Плакида. Некоторые вопросы квантовой теории твердого тела. М.: МГУ, 1974.

$$\left[\frac{P^2}{2m} + \sum_l V(\vec{r} - \vec{l}) \right] \varphi_p(r) = \varepsilon_p \varphi_p(r), \quad (10.3.2)$$

гамильтониан электрон-ионной системы запишем в представлении вторичного квантования в виде

$$\begin{aligned} H_{el} + H_{el-i} = & \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \frac{1}{2} \sum_{pp'q} v(q) a_{p-q}^+ a_{p'+q}^+ a_p a_p + \\ & + \sum_{pq} V_{p+q,p} \left(e^{-i\vec{q}\vec{R}_i} - e^{-i\vec{q}\vec{l}} \right) a_{p+q}^+ a_p, \end{aligned} \quad (10.3.3)$$

где $v(q)$ – фурье-компонента кулоновского электрон-электронного потенциала

$$v(q) = \int d^3r d^3r' \varphi_{p-q}^*(r) \varphi_{p'+q}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \varphi_{p'}(r') \varphi_p(r) \approx \frac{4\pi e^2}{q^2 V}, \quad (10.3.4)$$

и $V_{p+q,p}$ – фурье-компонента псевдопотенциала

$$V_{p+q,p} = \int d^3r \varphi_{p+q}^*(r) V(r) \varphi_p(r) \approx \frac{1}{V} \int d^3r V(r) e^{-iqr} = V_q. \quad (10.3.5)$$

Вообще говоря, псевдопотенциал $V(r)$ является оператором, что приводит к нелокальному потенциалу $V_{p+q,p}$. Во многих случаях, однако, можно пренебречь нелокальностью псевдопотенциала и считать его не зависящим от импульса \vec{p} .

Представляя теперь координату иона в виде $\vec{R}_i = \vec{l} + \vec{u}_i$, где $\vec{l} = \langle \vec{R}_i \rangle$ – его равновесное положение, а оператор смещения \vec{u}_i записывая через нормальные координаты (§ 5.3):

$$u_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{kj} e_{kj}^\alpha e^{i\vec{k}\vec{l}} Q_{kj}, \quad (10.3.6)$$

представим первый член разложения по \vec{u}_i в (10.3.3) в виде гамильтониана электрон-фононного взаимодействия

$$H_{el-ph} = \sum_{q,p,kj} A_{kj}(q) Q_{kj} a_{p+q}^+ a_p, \quad (10.3.7)$$

где матричный элемент электрон-фононного взаимодействия имеет вид

$$A_{kj}(q) = -i \sqrt{\frac{N}{M}} V_q(\vec{q}\vec{e}_{kj}) \Delta(\vec{q} - \vec{k}), \quad (10.3.8)$$

где

$$\Delta(\vec{q} - \vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_l e^{i(\vec{q}-\vec{k})\vec{l}} = \begin{cases} 1 & \vec{q} = \vec{k} + 2\pi\vec{\tau} \\ 0 & \vec{q} \neq \vec{k} + 2\pi\vec{\tau} \end{cases},$$

$\vec{\tau}$ – вектор обратной решетки. Рассеяние электронов при $\vec{\tau} = 0$ соответствует нормальным процессам (N – процессам), а при $\vec{\tau} \neq 0$ – процессам переброса (U – процессам). Для упрощения дальнейших вычислений предположим, что основную роль играют N – процессы, в результате которых электроны в основном взаимодействуют с продольной модой колебаний ионов ($j = \text{long}$)

$$(\vec{k}\vec{e}_{kj=l}) \approx \vec{k} \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} = |\vec{k}|,$$

и поэтому взаимодействие (10.3.7) можно представить в виде

$$H_{el-ph} \cong \sum_k A_k Q_k \rho_{-k}, \quad (10.3.7a)$$

где $Q_k \equiv Q_{kj=l}$, $\rho_{-k} = \sum a_{p+k}^+ a_p$ – фурье-компонента оператора плотности электронов и

$$A_{kj}(q=k) = A_{kj} = A_{kj=l} \approx -i \sqrt{\frac{N}{M}} k V_k. \quad (10.3.8a)$$

Учтем далее, что для длинноволновых колебаний $k \rightarrow 0$ основную роль играет дальнедействующая часть псевдопотенциала, носящая кулоновский характер:

$$V_{k \rightarrow 0} \approx -\frac{4\pi Z e^2}{k^2 V}, \quad (10.3.5a)$$

вследствие чего

$$A_{k \rightarrow 0} \approx i \sqrt{\frac{N}{M}} k \frac{4\pi Z e^2}{k^2 V} = ikZ \sqrt{\frac{N}{M}} v(k). \quad (10.3.8b)$$

Таким образом, при малых значениях вектора \vec{k} электрон-фононное взаимодействие $\sim \frac{1}{k} \rightarrow \infty$ играет существенную роль при изучении продольных колебаний. Частота нормальных колебаний ионов, соответствующая продольной ветви, носит плазменный характер:

$$\Omega_k^2 = \Omega_{kj=l}^2 = \Omega_0^2 - \alpha^2 k^2; \quad \Omega_0^2 = \frac{4\pi N Z^2 e^2}{M} = \frac{Zm}{M} \omega_0^2, \quad (10.3.9)$$

где было использовано условие электронейтральности системы $eZN = eN_e$ и введена плазменная частота электронного газа $\omega_0^2 = 4\pi N_e e^2 / m$.

Таким образом, полный гамильтониан электрон-ионной системы представим в виде

$$\begin{aligned} H = & \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \frac{1}{2} \sum_{p'pq} v(q) a_{p-q}^+ a_{p'+q}^+ a_p a_p + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kj} (P_{kj}^+ P_{kj} + \Omega_{kj}^2 Q_{kj}^+ Q_{kj}) + \sum_{kj} A_{kj} Q_{kj} \rho_{-k}. \end{aligned} \quad (10.3.10)$$

Для изучения фононного спектра системы рассмотрим фононную функцию Грина

$$D_{kj}(t-t') = \langle \langle Q_{kj}(t); Q_{kj}^+(t') \rangle \rangle. \quad (10.3.11)$$

Учитывая правила коммутации для нормальных координат $[iP_{kj}, Q_{kj'}] = \delta_{kk'}\delta_{jj'}$, получаем следующие уравнения движения:

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t}Q_{kj}(t) &= ip_{kj}^+(t), \quad p_{kj}^+ = p_{-kj}, \\ i\frac{\partial}{\partial t}ip_{kj}^+(t) &= \Omega_{kj}^2 Q_{kj} + A_{-kj}\rho_k. \end{aligned} \quad (10.3.12)$$

Следовательно, уравнение для фурье-компоненты функции Грина (10.3.11) имеет вид

$$(\omega^2 - \Omega_{kj}^2)D_{kj}(\omega) = 1 + A_{-kj}\left\langle\left\langle\rho_k\left|Q_{kj}^+\right.\right\rangle\right\rangle_{\omega}. \quad (10.3.13)$$

В правую часть (10.3.13) входит функция Грина, связанная с колебаниями электронной плотности, то есть в системе возникают связанные электрон-ионные колебания. Рассмотрим электронную функцию Грина, описывающую эти связанные колебания:

$$G_p(k, t-t') = \left\langle\left\langle a_p^+(t)a_{p+k}(t), Q_{kj}^+(t') \right\rangle\right\rangle. \quad (10.3.14)$$

Проводя вычисления по схеме гл. 2, запишем уравнение для фурье-компоненты:

$$\begin{aligned} [\omega - (\varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p)]\left\langle\left\langle a_p^+ a_{p+k} \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega} &= \\ = \sum_q v(q)\left\langle\left\langle a_p^+ a_{p+k-q}\rho_q - \rho_q a_{p+q}^+ a_{p+k} \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega} + & \\ + \sum_{qj} A_{qj}\left\langle\left\langle (a_p^+ a_{p+k-q} - a_{p+q}^+ a_{p+k}) \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega}. & \end{aligned} \quad (10.3.15)$$

Воспользуемся здесь приближением случайных фаз, удерживая в правой части уравнения только члены с $q=k$ и заменяя $a_p^+ a_p \rightarrow \langle a_p^+ a_p \rangle = n_p$, где n_p – среднее число электронов. В результате получаем уравнение:

$$\begin{aligned} [\omega - (\varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p)]\left\langle\left\langle a_p^+ a_{p+k} \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega} &= \\ = (n_p - n_{p+k}) \left[\left\langle\left\langle \rho_k \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega} + A_{kj}\left\langle\left\langle Q_{kj} \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega} \right], & \end{aligned} \quad (10.3.15a)$$

решение которого имеет вид:

$$\left\langle\left\langle \rho_k \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega} = -\frac{4\pi\alpha_0(k, \omega)}{\varepsilon(k, \omega)v(k)} A_{kj}\left\langle\left\langle Q_{kj} \left| Q_{kj}^+ \right.\right\rangle\right\rangle_{\omega}, \quad (10.3.16)$$

где диэлектрическая проницаемость электронного газа в приближении случайных фаз имеет вид

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 + 4\pi\alpha_0(k, \omega) = 1 + v(k)\sum_p \frac{n_{p+k} - n_p}{\omega - (\varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p)}. \quad (10.3.17)$$

Подставляя теперь (10.3.16) в (10.3.13), для фононной функции Грина получим выражение

$$D_{kj}(\omega) = \left[\omega^2 - \Omega_{kj}^2 + \frac{4\pi\alpha_0(k, \omega)}{\varepsilon(k, \omega)} \cdot \frac{|A_{kj}|^2}{v(k)} \right]^{-1}. \quad (10.3.18)$$

Наиболее существенное изменение претерпевают продольные колебания ионов $j=l$, поскольку в этом случае при $k \rightarrow 0$ взаимодействие сингулярно: $|A_k|^2 \sim \frac{1}{k^2}$. Поперечные же моды (tr) перенормируются весьма слабо, так как $|A_{kj=tr}|^2 \sim \sum_{\tau} (\bar{\tau} \bar{e}_{kj}) V_{\tau} \sim \text{const}$ и $|A_{kj=tr}|^2 / v(k) \sim k^2 \rightarrow 0$. Рассмотрим поэтому в

(10.3.18) продольную моду в пределе $k \rightarrow 0$. Согласно (10.3.8б)

$$\left. \frac{|A_k|^2}{v(k)} \right|_{k \rightarrow 0} \approx k^2 Z^2 \cdot \frac{N}{M} v(k) = \frac{4\pi Z^2 e^2 N}{MV} = \Omega_0^2. \quad (10.3.19)$$

Воспользуемся выражением для статической диэлектрической проницаемости:

$$\frac{4\pi\alpha_0(k, \omega)}{\varepsilon(k, \omega)} = \frac{\varepsilon(k, \omega) - 1}{\varepsilon(k, \omega)} = 1 - \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}, \quad (10.3.20)$$

$$\varepsilon(k, 0)^{-1} = \frac{k^2}{k_0^2 + k^2}.$$

Следовательно, частоты продольных колебаний, определяемые полюсами функции Грина (10.3.18), имеют вид

$$\omega_k^2 = \Omega_k^2 - \Omega_0^2 + \frac{\Omega_0^2}{\varepsilon(k, \omega)} \Big|_{k \rightarrow 0} \approx \frac{\Omega_0^2 k^2}{\varepsilon(k, 0)} = \frac{\Omega_0^2 k^2}{k_0^2 + k^2} \approx S^2 k^2, \quad (10.3.21)$$

где скорость распространения продольных электрон-ионных колебаний определяется выражением

$$S^2 = \frac{\Omega_0^2}{k_0^2} = \frac{\Omega_0^2}{3\omega_0/v_F^2} = v_F^2 \frac{Zm}{3M}. \quad (10.3.21a)$$

Полученная оценка для скорости звука хорошо согласуется с экспериментальной в случае простых металлов типа щелочных. Для более сложных металлов существенную роль начинают играть процессы рассеяния электронов с перебросом, когда электрон-фононное взаимодействие имеет более сложный вид, чем (10.3.19).

Отметим здесь особенность поведения ренормированных фононных частот в (10.3.18) при $k \rightarrow 2p_F$. Учитывая логарифмическую особенность диэлектрической проницаемости при $k \rightarrow 2p_F$, (10.2.44), приходим к выводу, что $d\omega_k/dk$ при $k \rightarrow 2p_F$ также будет иметь логарифмическую особенность $\sim \ln|k - 2p_F|$. Эта особенность, называемая эффектом Кона, непосредственно наблюдается в фононном спектре некоторых металлов, измеренных по неупругому рассеянию нейтронов.

Мнимая часть знаменателя функции Грина (10.3.18) в соответствии с общими свойствами функции Грина (гл. 2) описывает затухание возбуждений –

фононов (10.3.21). Полагая в (10.3.18) $\omega^2 = (\omega_k + i\gamma_k)^2 \approx \omega_k^2 + 2i\gamma_k\omega_k$, для затухания γ_k получим оценку из (10.3.21)

$$\begin{aligned} 2\gamma_k\omega_k &= -\text{Im} \frac{\Omega_0^2}{\varepsilon(k, \omega_k + i\gamma_k)} = -\frac{\Omega_0^2}{|\varepsilon(k, \omega)|^2} \text{Im} \varepsilon(k, \omega_k - i\gamma_k) = \\ &= \frac{\omega_k^2}{\varepsilon(k, \omega_k)} \frac{\pi}{2} \frac{\omega_k}{kv_F} \frac{k_0^2}{k^2} = \frac{\pi}{2} \frac{\omega_k^3}{kv_F} \frac{k_0^2}{k_0^2 + k^2} \end{aligned}$$

или отношение затухания к частоте:

$$\frac{\gamma_k}{\omega_k} \approx \frac{\pi}{4} \frac{\omega_k}{kv_F} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{Zm}{3M}} \sim 10^{-2} \ll 1. \quad (10.3.22)$$

Как видно, затухание акустических продольных колебаний, связанное с распадом фонона на пару электрон-дырка, оказывается малым.

Таким образом, в области низких частот $\omega = \Omega_0$ колебания ионов полностью экранируются электронами проводимости, в результате чего плазменная частота продольных колебаний ионов переходит в звуковую частоту (10.3.21) связанных электрон-ионных колебаний.

Однако помимо низкочастотных звуковых колебаний в системе имеются еще и высокочастотные плазменные колебания электронной системы. Действительно, полагая в (10.3.18) $\omega \sim \omega_0 \gg \Omega_0$, при $k \rightarrow 0$ получаем следующее уравнение:

$$\omega^2 = \Omega_k^2 - \Omega_0^2 + \frac{\Omega_0^2}{\varepsilon(k, \omega \sim \omega_0)} \approx \frac{\Omega_0^2}{1 - \omega_0^2/\omega^2},$$

решение которого запишем в виде

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \Omega_0^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^2} \right) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{Zm}{M} \right). \quad (10.3.23)$$

Таким образом, плазменные частоты электронного газа лишь слабо меняются при учете движения ионов – перенормировка определяется отношением масс $\frac{m}{M} \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$.

Рассмотрим более подробно продольные колебания плотности заряда системы и получим выражение для диэлектрической проницаемости электрон-ионной системы.

В общем случае системы заряженных частиц в быстропеременных периодических полях, когда напряженности электрического поля E в среде сравнительно малы, связь электрической индукции D и E можно считать линейной

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int \varepsilon(\vec{r} - \vec{r}', t - t') E(r', t') d^3r' dt', \quad (10.3.24)$$

где $\varepsilon(\vec{r}, t)$ – обобщенная диэлектрическая проницаемость, которая является коэффициентом пропорциональности между D и E . Этот коэффициент зависит не

только от свойств среды, но и от частоты. О зависимости ε от частоты говорят как о законе ее дисперсии. Переходя к фурье-представлению, перепишем (10.3.24) в виде

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(k, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega). \quad (10.3.25)$$

С другой стороны, D и E связаны уравнениями Максвелла:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{E} &= 4\pi e [\rho_0(\vec{r}, t) + \bar{\rho}(r, t)] \\ \operatorname{div} \vec{D} &= 4\pi e \rho_0(\vec{r}, t) \\ \nabla^2 \varphi_0(\vec{r}, t) &= 4\pi \rho_0(r, t) \end{aligned} \quad (10.3.26)$$

где $\rho_0(\vec{r}, t)$ – внешний заряд, определяющий потенциал $\varphi_0(\vec{r}, t)$, $\bar{\rho}(\vec{r}, t)$ – средний индуцированный заряд, возникающий в системе при действии внешнего поля с потенциалом φ_0 . В представлении Фурье система уравнений (10.3.26) принимает вид:

$$\begin{aligned} i\vec{k} \vec{E}(k, \omega) &= 4\pi e [\rho_0(k, \omega) + \bar{\rho}(k, \omega)], \\ i\vec{k} \vec{D}(k, \omega) &= 4\pi e \rho_0(k, \omega), \\ k^2 \varphi_0(k, \omega) &= 4\pi e \rho_0(k, \omega) \end{aligned} \quad (10.3.27)$$

Подставляя (10.3.25) в (10.3.27), получим выражение для индуцированного заряда через диэлектрическую проницаемость:

$$\begin{aligned} e\bar{\rho}(k, \omega) &= \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} - 1 \right) i\vec{k} \vec{D}(k, \omega) = \left(\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} - 1 \right) e\rho_0(k, \omega) = \\ &= \left[\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} - 1 \right] \frac{k^2 \varphi_0(k, \omega)}{4\pi}. \end{aligned} \quad (10.3.28)$$

Диэлектрическую проницаемость можно вычислить с помощью двухвременных функций Грина. Рассмотрим линейную реакцию системы на действие внешнего продольного поля, задаваемого с помощью скалярного потенциала $\varphi_0(\vec{r}, t)$:

$$\varphi_0(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} e^{\varepsilon t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{1}{V} \sum_k e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_0(\vec{k}, \omega). \quad (10.3.29)$$

Гамильтониан взаимодействия системы электронов с внешним полем будет иметь вид

$$H_t^1 = e \int d^3r \rho(\vec{r}) \varphi_0(\vec{r}, t) = e \frac{e^{\varepsilon t}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \frac{1}{V} \sum_k \varphi_0(k, \omega) \rho_{-\vec{k}}. \quad (10.3.30)$$

Согласно теории линейной реакции средний индуцированный заряд определяется запаздывающей термодинамической функцией Грина

$$\overline{e\rho(k, \omega)} = e \left\langle \left\langle \rho_k \middle| H_\omega^1 \right\rangle \right\rangle^r = e^2 \frac{1}{V} \left\langle \left\langle \rho_k \middle| \rho_{-k} \right\rangle \right\rangle_\omega^r \varphi_0(k, \omega). \quad (10.3.31)$$

В (10.3.31) введено фурье-представление функции Грина для операторов плотности электронов и учтено, что для трансляционно-инвариантной системы функция Грина зависит от разности координат:

$$\begin{aligned} G^r(\vec{r}-\vec{r}', t-t') &= \langle\langle \rho(\vec{r}, t); \rho(\vec{r}', t') \rangle\rangle^r = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{V} \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} e^{-i\omega(t-t')} \frac{1}{V} \langle\langle \rho_k | \rho_{-k} \rangle\rangle_{\omega}^r. \end{aligned} \quad (10.3.32)$$

Сравнивая выражения (10.3.28) и (10.3.31) получаем определение диэлектрической проницаемости через функцию Грина:

$$\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2 V} \langle\langle \rho_k | \rho_{-k} \rangle\rangle_{\omega}^r. \quad (10.3.33)$$

Это соотношение позволяет вычислить основные характеристики системы N электронов через диэлектрическую проницаемость. Такой подход к описанию систем заряженных частиц получил название «диэлектрический формализм».

Рассмотрим малое изменение плотности зарядов системы

$$e\delta\bar{N}(k, \omega) = e^2 \langle\langle N_k | N_{-k} \rangle\rangle_{\omega} \varphi_0(k, \omega), \quad (10.3.34)$$

где полная плотность зарядов системы равна

$$N_k = \rho_k - ZR_k \quad (10.3.35)$$

и ZR_k – колебания плотности зарядов ионной системы:

$$\begin{aligned} R_k &= \sum_l e^{-i\vec{k}l} (e^{-i\vec{k}l} - 1) \approx \sum_l e^{-i\vec{k}l} (-i\vec{k}l) = \\ &= -i\sqrt{\frac{N}{M}} \sum_j (\vec{k}\vec{e}_{kj}) Q_{\vec{k}j} \approx -i\sqrt{\frac{N}{M}} k Q_k = -\frac{A_k}{Zv(k)} Q_k \end{aligned} \quad (10.3.36)$$

где мы воспользовались асимптотикой при $k \rightarrow 0$ (10.3.86). Диэлектрическую проницаемость электрон-ионной системы запишем в виде

$$\frac{1}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)} = 1 + v(k) \langle\langle N_k | N_{-k} \rangle\rangle_{\omega} = 1 + v(k)G(k, \omega) + v(k)D(k, \omega), \quad (10.3.37)$$

где реакция системы электронов описывается функцией Грина

$$G(k, \omega) = \langle\langle \rho_k | N_{-k} \rangle\rangle_{\omega} \quad (10.3.38)$$

и реакция ионов решетки – функцией Грина

$$D(k, \omega) = \langle\langle -ZR_k | N_{-k} \rangle\rangle_{\omega} = \frac{A_k}{v(k)} \langle\langle Q_k | N_{-k} \rangle\rangle_{\omega}. \quad (10.3.39)$$

Теперь нетрудно получить эти функции Грина, учитывая полученные решения (10.3.13) – (10.3.16).

Рассмотрим электронную составляющую, учитывая уравнение (10.3.15) и определение (10.3.35):

$$\begin{aligned} & \left[\omega - (\varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p) \right] \langle \langle a_p^+ a_{p+k} | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega} = (n_p - n_{p+k}) + \\ & + (n_p - n_{p+k}) \left[v(k) \langle \langle \rho_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega} + A_k \langle \langle Q_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega} \right]. \end{aligned} \quad (10.3.40)$$

Учитывая (10.3.37), (10.3.39), получаем решение в виде

$$\langle \langle \rho_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega} = \sum_p \frac{n_p - n_{p+k}}{\omega - (\varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p)} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)}. \quad (10.3.41)$$

Для фоновной функции Грина, (учитывая (10.3.13) и (10.3.25), получаем:

$$(\omega^2 - \Omega_k^2) \langle \langle Q_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega} = \frac{A_{-k}}{v(k)} + A_{-k} \langle \langle \rho_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega}. \quad (10.3.42)$$

Следовательно, учитывая (10.3.39), получаем

$$v(k) D(k, \omega) = A_k \langle \langle Q_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega} = \frac{|A_k|^2}{v(k)} \frac{1 + v(k) \langle \langle \rho_k | N_{-k} \rangle \rangle_{\omega}}{\omega^2 - \Omega_k^2}. \quad (10.3.43)$$

Подставляя сюда асимптотику (10.3.19) и (10.3.41), получим:

$$v(k) D(k, \omega) = \frac{\Omega_0^2}{\omega^2 - \Omega_k^2} \left(1 - \frac{4\pi\alpha_0(k, \omega)}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)} \right), \quad (10.3.44)$$

где использовано определение (10.3.17).

Для электрон-ионной диэлектрической проницаемости получаем уравнение

$$\frac{1}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)} = 1 - \frac{4\pi\alpha_0(k, \omega)}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)} + \frac{\Omega_0^2}{\omega^2 - \Omega_k^2} \left(1 - \frac{4\pi\alpha_0(k, \omega)}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)} \right).$$

Решая которое, находим

$$\varepsilon_{el-i}(k, \omega) = 1 + 4\pi\alpha_0(k, \omega) - \frac{\Omega_0^2}{\omega^2 + \Omega_0^2 - \Omega_k^2}. \quad (10.3.45)$$

Это выражение при $k \rightarrow 0$ может быть также записано с помощью (10.3.21) в виде

$$\varepsilon_{el-i}(k, \omega) = \left[1 + 4\pi\alpha_0(k, \omega) \right] \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega^2 + \Omega_0^2 - \Omega_k^2}. \quad (10.3.46)$$

Рассматривая это выражение в пределе низких частот $\omega \sim \Omega_0 \ll \omega_0$ и высоких частот $\omega \sim \omega_0$, нетрудно получить из условия $\varepsilon_{el-i}(k, \omega) = 0$ как спектр низкочастотных колебаний электрон-ионной системы (10.3.21), так и спектр плазменных колебаний электронной системы (10.3.23).

Диэлектрическая проницаемость электрон-ионной системы позволяет также ввести эффективное электрон-электронное взаимодействие в решетке:

$$v_{\text{эфф}}(k, \omega) = \frac{v(k)}{\varepsilon_{el-i}(k, \omega)} = \frac{v(k)}{\varepsilon(k, \omega)} \frac{\omega^2 + \Omega_0^2 - \Omega_k^2}{\omega^2 - \omega_k^2} = \frac{v(k)}{\varepsilon(k, \omega)} + \frac{|\tilde{A}_{l-i}(k)|^2}{\omega^2 - \omega_k^2}, \quad (10.3.47)$$

где эффективное электрон-ионное взаимодействие имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{l-i}(k) &\approx \frac{A_k}{\varepsilon(k, \omega \approx 0)} = -ik \sqrt{\frac{N}{M}} \cdot \frac{V_k}{\varepsilon(k)} \Big|_{k \rightarrow 0} \approx \\ &\approx ik \sqrt{\frac{N}{M}} \frac{4\pi Ze^2}{(k_0^2 + k^2)V} \approx igk \frac{1}{\sqrt{V}}; \quad g = \frac{4\pi Ze^2}{k_0^2 \sqrt{Mv}} \end{aligned} \quad (10.3.48)$$

Таким образом, учет экранирования в электрон-ионной системе приводит к эффективному электрон-ионному взаимодействию (10.3.48), которое при $k \rightarrow 0$ обращается в нуль в отличие от «затравочного» $A_k \sim \frac{1}{k}$. Поэтому рассеяние электронов на решетке можно описать взаимодействием (10.3.37), пренебрегая при этом прямым кулоновским электрон-электронным взаимодействием.

Помимо этого, учет электрон-ионного взаимодействия приводит к интересной особенности в эффективном электрон-электронном взаимодействии (10.3.47): при частотах возбуждения электрон-дырочной пары $\omega = |\varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p| < \omega_k$ второй член оказывается отрицательным, то есть описывает эффективное притяжение электронов благодаря поляризации ионной решетки. Последнее взаимодействие при определенных условиях приводит к сверхпроводимости в электронной подсистеме (гл. 12).

Упражнения к § 10.3

10.3.1. Определить спектр звуковых частот ω_k и спектр плазменных колебаний из дисперсионного уравнения $\varepsilon_{el-i}(k, \omega) = 0$, пользуясь выражением (10.4.35), и сравнить из с результатами (10.3.21), (10.3.23).

§ 10.4. Диэлектрики и полупроводники

10.4.1. Механизмы проводимости в полупроводниках

С точки зрения представлений об электронных энергетических зонах диэлектрики и полупроводники устроены одинаково: при нулевой температуре в равновесном состоянии верхняя по энергии заполненная (валентная) зона отделена от первой незаполненной зоной (зоной проводимости) зоной запрещенных состояний. Принято относить материалы к диэлектрикам, если ширина разделяющей зоны E_g больше 3 эВ. В противном случае материалы называют полупроводниками. Для этого значения E_g нет какого-либо физического обоснования, оно принято из опыта. Например, у наиболее известных полупроводников кремния Si и арсенида галлия AsGa $E_g = 1.17$ эВ и 1.52 эВ соответственно. А вот у InSb $E_g = 0.23$ эВ.

По существу, разница между диэлектриками и полупроводниками состоит в различии их электрических свойств, обусловленном различием числа носителей заряда в зоне проводимости. Электроны появляются в зоне проводимости, когда их энергия превышает E_g при повышении температуры T . При понижении T число

носителей и, соответственно, электропроводность уменьшается экспоненциально. Этим диэлектрики и полупроводники качественно отличаются от металлов, в которых граница между заполненными и незаполненными электронными состояниями проходит внутри зоны проводимости. В силу этого в металлах высокая электропроводность, поскольку для возбуждения электронов проводимости достаточно незначительной по сравнению с E_g энергии. При понижении температуры электропроводность в металлах возрастает. Итак, в диэлектриках при обычных условиях число носителей заряда в зоне проводимости незначительно, их электрические свойства при приложении электрического поля E определяются, в основном, поляризуемостью. Сопряженный \vec{E} параметр называется вектором поляризации \vec{P} . Существует большой класс веществ, в которых поляризация может возникнуть при определенных перестройках кристаллической структуры при изменении температуры (Гл. 7).

В силу вышесказанного можно сказать, что полупроводники – это диэлектрики, в которых возможно появление достаточного для электропроводности количества носителей заряда.

В идеальном полупроводнике при ненулевой температуре какое-то количество электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости. При этом возникают пары квазичастиц: электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Квазичастица электрон распространяется вблизи дна зоны проводимости в полосе шириной температуры $T \ll E_g$, а квазичастица дырка – в полосе шириной T вблизи потолка валентной зоны. Такие носители заряда называют собственными (в отличие от примесных), а полупроводники собственными. В них выполняется условие электронейтральности: число электронов и число дырок совпадает. Это означает, что при тепловом возбуждении нельзя создать отдельно электрон или дырку – они рождаются парами. При нулевой температуре уровень Ферми в собственных полупроводниках находится посередине запрещенной зоны. При увеличении температуры он сдвигается в сторону зоны с меньшей эффективной массой носителей.

Главную роль в электропроводности полупроводников играют примесные носители заряда, которые вводятся с помощью примесей – доноров и акцепторов. Донор – это примесь замещения с большей валентностью по сравнению с матрицей. Например, примеси пятивалентного мышьяка в четырехвалентных германии или кремнии. Атом мышьяка на внешней незаполненной оболочке имеет пять электронов, четыре из которых образуют ковалентные связи с ближайшими атомами матрицы. Пятый электрон локализован на примеси и его энергетический уровень находится в запрещенной зоне. Однако разность энергий между этим уровнем и дном зоны проводимости ε_d много меньше ширины запрещенной зоны E_g и этот электрон легко переходит в зону проводимости,

образуя тем самым в ней носитель заряда, называемый примесным. Атом донора при этом становится положительно заряженным. При введении в материал акцептор – примесь замещения с меньшей валентностью, для образования ковалентной связи примесь «отбирает» электрон у атома матрицы. В схеме энергетических зон атом акцептора образует энергетический уровень в запрещенной зоне вблизи верха валентной зоны. В результате в валентной зоне возникает дырка, а атом акцептора становится отрицательно заряженным.

Примесные носители заряда образуются при более низкой температуре, чем собственные, так что в зависимости от температуры полупроводник может быть примесным или собственным. Полупроводники с преобладанием примесных носителей электронов называются полупроводниками *n*-типа, с преобладанием дырочных примесных носителей – полупроводниками *p*-типа. В полупроводниках *n*-типа уровень Ферми при $T = 0$ находится посередине между донорным уровнем и дном зоны проводимости. При увеличении T от нуля до некоторого значения T_d он сдвигается к зоне проводимости, а при $T > T_d$ стремится к середине запрещенной зоны. В полупроводнике *p*-типа уровень Ферми ведет себя при изменении аналогичным образом по отношению к валентной зоне.

Расположение донорных и акцепторных уровней может быть самым разным. Возможен вариант, когда они проникают в соответствующие зоны: донорный уровень в зону проводимости, акцепторный – в валентную. Тогда, при $T = 0$ возникают примесные носители – электроны или дырки, соответственно, с частично заполненными зонами и поверхностями Ферми. Такие полупроводники называются вырожденными.

В дальнейшем нам понадобится понятие еще об одном типе полупроводников. Рассмотрим полупроводник, в который встроены и доноры и акцепторы с $\varepsilon_d > \varepsilon_a$. Уже при нулевой температуре донорам выгодно отдать электроны акцепторам. При этом их энергия уменьшается. Если концентрация доноров N_d больше концентрации акцепторов, то все акцепторы будут ионизированы, а также часть доноров. При $N_d < N_a$ ионизированы будут все доноры и часть акцепторов. Такой процесс называется компенсацией, а полупроводник компенсированным.

Электропроводность полупроводников обусловлена в основном рассмотренными выше носителями заряда. Так как концентрация их в отличие от металлов мала, то соответственно и вклад взаимодействия между ними в электросопротивление мал. Процессы релаксации в основном обусловлены взаимодействием с фононами и примесями.

В полупроводниках кроме обычного механизма переноса заряда возможен еще один – так называемый прыжковый. Соответственно вклад этого механизма в электропроводность называют прыжковой проводимостью. Вероятность прыжка сильно связанного с атомом электрона с донорного атома на другой донорский атом определяется туннельным матричным элементом

$$t_{\delta} = \int \psi^*(\vec{r}) \hat{H}_0 \psi(\vec{r} - \vec{\delta}) d^3\vec{r}, \quad (10.4.1)$$

где H_0 – гамильтониан невзаимодействующих электронов, $\psi(\vec{r})$ – волновые функции электронов, локализованных на донорах. Здесь мы ограничиваемся приближением ближайших соседей, δ нумерует ближайшие к данному атому эквивалентные атомы. Величина t_{δ} пропорциональна интегралу перекрытия этих волновых функций. Она убывает по экспоненте в зависимости от расстояния между атомами. Для невзаимодействующих электронов на одном уровне этот процесс квантового туннелирования происходит без затрат энергии и образуется примесная электронная зона шириной ε_b :

$$\varepsilon_b = 2 \left| \sum_{\delta} t_{\delta} \right|. \quad (10.4.2)$$

Зона (10.4.2) – результат размытия исходного уровня ε_0 симметрично вверх и вниз относительно значения ε_0 (ε_0 – собственное значение оператора \hat{H}_0). Двойка в (10.4.2) показывает, что в одном состоянии могут находиться два электрона с противоположными проекциями спина.

Если на донорском атоме находится один электрон, то эта зона будет наполовину заполнена и, стало быть, при очень низких температурах в отсутствие носителей заряда будет преобладать прыжковая проводимость, имеющая металлический характер.

10.4.2. Переход металл – диэлектрик

В предыдущем параграфе мы рассматривали прыжковую проводимость в приближении невзаимодействующих электронов. Гамильтониан такой системы можно записать в виде

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_0 \hat{c}_{i,\sigma}^+ + \sum_{i,\sigma,\delta} t_{\delta} \hat{c}_{i+\delta,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma}, \quad (10.4.3)$$

где ε_0 – энергия атомного уровня. Суммирование производится по атомам с номером i в кристалле с одноатомной элементарной ячейкой. $\sigma=1,2$ обозначает проекции спина электрона вверх, вниз соответственно. Операторы $\hat{c}_{i,\sigma}^+$ и $\hat{c}_{i,\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона на i -ом атоме с проекцией спина σ . Сумма по δ осуществляется по ближайшим соседям к узлу i , t_{δ} – матричный элемент туннельного перехода электрона с i -го атома на соседний, имеющий вид (10.4.1).

Хаббард в 1963 году предложил модель учета кулоновского взаимодействия только между электронами, находящимися на уровне, принадлежащем одному и тому же атому. Гамильтониан модели Хаббарда имеет вид:

$$\hat{H}_H = \hat{H}_0 + U \sum_i \hat{n}_{i,1} \hat{n}_{i,2}, \quad (10.4.4)$$

где U – матричный элемент кулоновского взаимодействия двух электронов на одном атоме, $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$ – оператор числа электронов.

При $U \ll \varepsilon_b$ (10.4.2), т.е. когда кулоновское взаимодействие мало, режим прыжковой проводимости, описанный в конце п. 10.4.1, качественно не меняется. Хотя, когда электрон «перепрыгнул» на соседний атом, энергия системы увеличилась на величину U , но сама делокализация понижает энергию занятых состояний в нижней половине зоны на величину ε_b (10.4.2). Поэтому рассматриваемый материал в случае $U \ll \varepsilon_b$ остается в металлическом состоянии.

При $U \gg \varepsilon_b$ увеличение энергии системы при перескоке электрона на соседний атом не компенсируется делокализацией. Основное состояние материала будет диэлектрическим.

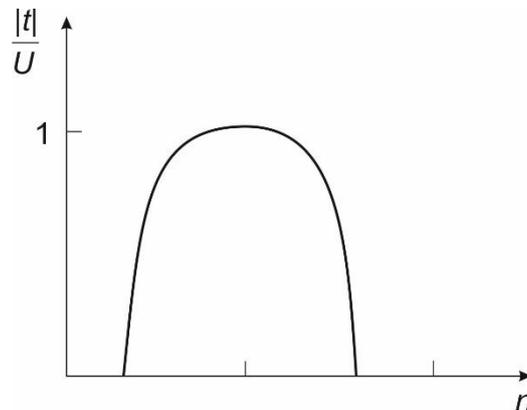


Рис. 10.7. Фазовая диаграмма модели Хаббарда при $T=0$.

Своеобразие ситуации состоит в том, что мы рассматриваем случай нечетного (одного) числа электронов на одну элементарную ячейку, когда основное состояние должно быть металлическим. Однако сильное межэлектронное взаимодействие может сделать систему диэлектриком. Меняя соотношение между U и ε_b , мы получаем возможность переходов из металлического состояния в диэлектрическое и наоборот. Такой фазовый переход называется переходом металл – диэлектрик (переход Мотта). Переход Мотта можно инициировать двумя способами. Первый – это приложением внешнего давления на образец. Оно практически не влияет на кулоновское отталкивание U , которое имеет место на одном и том же узле решетки и практически не зависит от межатомного расстояния. Однако давление сильно влияет на параметр туннелирования t_δ , который пропорционален интегралу перекрытия волновых функций на соседних атомах. А он экспоненциально возрастает при уменьшении

межатомного расстояния. Другой способ инициирования перехода Мотта – это с помощью легирования или подбора состава материала изменять число электронов в элементарной ячейке. Для этого случая на рис. 10.7 показана фазовая диаграмма модели Хаббарда при $T = 0$. Приведенный вариант модели Хаббарда является простейшим. Однако уже он дает качественную картину перехода металл – диэлектрик.

10.4.3. Локализация Андерсона

Рассмотрим прыжковую проводимость в разупорядоченном материале. Для простоты не будем учитывать кулоновское взаимодействие, что допустимо в сильно компенсированном полупроводнике. Разупорядоченность учтем, вводя в гамильтониане (10.4.3) зависимость от узла решетки в параметре туннелирования: $t_\delta \rightarrow t_{i\delta}$, а также разброс энергетических уровней донорских атомов из-за взаимодействия со случайным окружением заряженных примесей. В результате мы приходим к модели Андерсона:

$$\hat{H}_A = \sum_i \varepsilon_i \hat{c}_i^+ \hat{c}_i + \sum_{i,\delta} t_{i\delta} \hat{c}_{i+\delta} \hat{c}_i, \quad (10.4.5)$$

где суммирование по i идет по всем атомам – донорам, а по δ – ближайшим соседям.

В упорядоченном состоянии плотность электронных (вообще носителей заряда) состояний ρ имеет резкие (неразмытые) границы на краях: ρ равно нулю при некотором минимальном значении энергии ε_1 , затем она возрастает до максимума и при дальнейшем увеличении ε уменьшается и при некотором значении ε_2 обращается в ноль (кривая имеет вид колокола). При возникновении беспорядка границы размываются. Вблизи границ зоны ε_1 и ε_2 возникают так называемые «хвосты» плотности состояний, которые имеют экспоненциально спадающее поведение, которое начинается при $\varepsilon_1^0 \approx \varepsilon_1$ и $\varepsilon_2^0 \approx \varepsilon_2$ в сторону запрещенных в упорядоченном состоянии зон. Состояния с энергией в интервале $\varepsilon_1^0 < \varepsilon < \varepsilon_2^0$ делокализованы, а в областях размытия плотности электронных состояний вблизи дна ($\varepsilon < \varepsilon_1^0$) и потолка ($\varepsilon > \varepsilon_2^0$) зоны разрешенных состояний состояния делокализованы. Другими словами, вблизи дна и потолка зоны разрешенных состояний появляются пороги подвижности носителей заряда, которые определяют локализованные состояния от делокализованных.

Подвижность носителей заряда характеризует электропроводность σ и определяется как коэффициент пропорциональности между скоростью движения носителей $|\vec{v}|$ и напряженностью электрического поля E :

$$|\vec{v}| = \gamma E. \quad (10.4.6)$$

Чтобы связать γ с электропроводностью σ , воспользуемся законом Ома в дифференциальной форме $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, а также определение для плотности электрического тока: $\vec{j} = nq\vec{v}$, где n – концентрация носителей с зарядом q . Получаем

$$\sigma = n|q|\gamma. \quad (10.4.7)$$

Характер электропроводности зависит от взаимного расположения энергии Ферми ε_F и порогов подвижности. Предполагая частичное заполнение зоны электронами, будем иметь металлический ход электропроводности, если значение ε_F находится в области нелокализованных состояний. Если значение ε_F находится в области локализованных состояний, то электропроводность будет иметь диэлектрический характер.

Таким образом, при увеличении степени беспорядка, например, вводя примеси, при сохранении концентрации носителей заряда будем наблюдать переход из металлической фазы в диэлектрическую (локализация Андерсона). При таком переходе порог подвижности пересечет уровень Ферми.

Локализация Андерсона определяется длиной локализации l_A , которая характеризует плотность вероятности пространственного распределения электрона в локализованном состоянии. В диэлектрическом состоянии, в отличие от металлического, электроны на уровне Ферми. Это означает, что их волновая функция отлична от нуля в ограниченной области кристалла, определяемой величиной l_A . В металлическом состоянии эта волновая функция отлична от нуля во всем кристалле. В области перехода металл – диэлектрик длина локализации для состояния в центре зоны равна

$$l_A = a \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon_{кр}} - 1 \right)^{-1}, \quad (10.4.8)$$

где $\Delta\varepsilon$ характеризует степень беспорядка, с уменьшением $\Delta\varepsilon$ растет длина локализации; $\Delta\varepsilon \sim |t|$ – критическое значение, когда пороги подвижности соединяются в центре зоны. При $\Delta\varepsilon > \Delta\varepsilon_{кр}$ все состояния в зоне локализованы. Как видно из (10.4.8) $l_A \rightarrow \infty$ при $\Delta\varepsilon \rightarrow \Delta\varepsilon_{кр}$.

ГЛАВА 11

ДИНАМИКА МАГНИТНОЙ РЕШЕТКИ

Магнетизм, по-видимому, наиболее широко известное физическое явление ввиду многочисленных его практических применений, особенно в записывающей и компьютерной технике. Так, использование открытого А.Фертом и П.Грюнбергом в 1988 г. явления гигантского магнитного сопротивления в многослойных магнитных наноструктурах позволило увеличить емкость считывающих головок жестких дисков с сотен мегабайт до сотен гигабайт (Нобелевская премия по физике за 2007 г.). Хотя принципиальная природа магнетизма была понята сразу после создания квантовой теории в 30-х годах прошлого столетия, даже сегодня магнетизм во многих аспектах не имеет полного понимания и остается одним из самых сложных квантовых и в определенных чертах релятивистских физических явлений.

Магнитные свойства вещества обусловлены целым рядом взаимодействий, включая спиновые и орбитальные магнитные моменты электронов атомов, коллективизированные электроны внешних оболочек, магнитные моменты ядер. В общем случае ввиду сложности точное описание таких систем практически невозможно.

В то же время для кристаллов, в которых наблюдается сильный магнетизм, т.е. спонтанное (без магнитного поля) магнитное упорядочение, имеются физически обоснованные аналитически решаемые модели. Причем упрощенные версии этих моделей получили широкое распространение во многих областях естествознания от физики фазовых переходов, до описания процессов в нейтронных сетях. В настоящей главе мы рассмотрим модельный подход к описанию динамики таких сильномагнитных уристаллов, главным образом ферромагнитного типа. Магнитные свойства жидкостей рассматриваются отдельно в главе 15.

§11.1. Типы магнитных веществ

Немагнитных веществ в природе не существует. Любое вещество магнитно, то есть изменяет свои свойства в магнитном поле. Реакцию материала на приложенное магнитное поле характеризуют безразмерным параметром – магнитной проницаемостью μ , которая определяет взаимосвязь между напряженностью \vec{H} и индукцией \vec{B} магнитного поля. В вакууме

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}, \quad (11.1.1)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость в вакууме. В веществе связь между \vec{B} и \vec{H} более сложная и эти две характеристики магнитного поля могут

отличаться и по величине, и по направлению. В общем виде они связаны соотношением¹⁵

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (11.1.2)$$

где \vec{M} – вектор намагниченности. В случае так называемых линейных материалов

$$\vec{M} = \chi\vec{H}, \quad (11.1.3)$$

где χ – безразмерная величина, называемая магнитной восприимчивостью. В этом случае будем иметь линейную связь

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_0\mu\vec{H}, \quad (11.1.4)$$

где $\mu = 1 + \chi$ – магнитная проницаемость материала.

Твердые тела по проявлению магнитных свойств делятся на слабо магнитные (диамагнетики, $\mu < 1$, и парамагнетики, $\mu \geq 1$) и сильно магнитные, $\mu \gg 1$ (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики и спиральные).

В общем случае магнитные свойства вещества зависят от распределения плотности электронов незаполненных внутренних оболочек и плотности электронов проводимости в кристаллической решетке. Однако современное состояние теории не позволяет сформулировать необходимые и достаточные условия существования в данном веществе сильного магнетизма на основе сведений об электронных конфигурациях свободных атомов, составляющих кристаллическую решетку данного вещества.

Магнитный момент образца складывается как из собственных магнитных моментов атомных электронов, так и из их орбитальных моментов. Чтобы проверить каков вклад этих двух моментов, нужно измерить магнетомеханическое отношение g' (отношение магнитного момента к механическому). В единицах $e/2mc$ величина $g' = 2$ для собственных моментов электронов и $g' = 1$ для их орбитальных моментов. Результаты измерений для сильно магнитных материалов показывают, что $g' \leq 2$. Отсюда следует, что магнитные моменты сильно магнитных веществ складываются, в основном, из магнитных моментов электронов незаполненных оболочек и что орбитальные моменты этих электронов не дают заметного вклада.

Незаполненными внутренними оболочками обладают элементы переходных групп железа-Fe (3d-оболочка), палладия-Pd (4d-оболочка), платины-Pt (5d-оболочка), актиния-Ас (6d и 5f оболочки), а также редкоземельные элементы (4f-оболочка).

¹⁵ В системе СИ единицей измерения \vec{B} является Тесла (Т), а \vec{H} измеряется в Ам⁻¹. В системе СГСЭ \vec{B} и \vec{H} имеют одинаковую размерность, но разное обозначение. Индукция \vec{B} в гауссах (Гс), поле \vec{H} в эрстедах (Э). О единицах измерения магнитных величин см. Приложение 4.

Магнитные свойства кристаллов зависят от того, обладает ли магнитным моментом одна ячейка или нет. Если обладает, то такой кристалл называют парамагнитным, если нет – диамагнитным. Если в ячейке один атом, то все, конечно, определяется тем, парамагнитный ли это атом или диамагнитный. Если же кристалл состоит из молекул, то наличие или отсутствие магнитного момента у ячейки определяется тем, что собой представляет молекула – парамагнитна она или диамагнитна.

Диамагнетики, не смотря на то, что составляющие его компоненты имеют нулевые магнитные моменты, обладают магнитными свойствами в присутствии магнитного поля. Магнитное поле индуцирует в диамагнетиках небольшой магнитный момент, направленный против магнитного поля, поэтому $\mu < 1$ (рис. 11.1).

В парамагнетике каждая ячейка имеет магнитный момент, отличный от нуля. Если приложить магнитное поле, то эти магнитные моменты можно ориентировать (рис. 11.1). Выигрыш энергии при параллельном полю состоянию относительно антипараллельного равен $2\mu_B H$. Так что ориентация произойдет при $2\mu_B H > k_B T$. Величина магнетона Бора $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.274 \cdot 10^{-24}$ Ам², поэтому ориентация возможна либо при очень низких температурах, либо при очень больших полях. Так, при $T = 1$ К H должно быть равно около 10^2 Ам⁻¹ ($\approx 10^4$ Э). Поэтому в обычных полях происходит лишь незначительное упорядочение магнитных моментов.

Однако существует внутренняя причина, выстраивающая магнитные моменты – обменное взаимодействие. Последовательное квантово-механическое рассмотрение показывает, что состояние электронов зависит не только от характера их движения в электрическом поле ядер, но и от относительного положения спинов, даже если пренебречь непосредственным магнитным взаимодействием. Ту часть энергии электронов, которая зависит от относительного расположения спинов, называют обменной энергией.

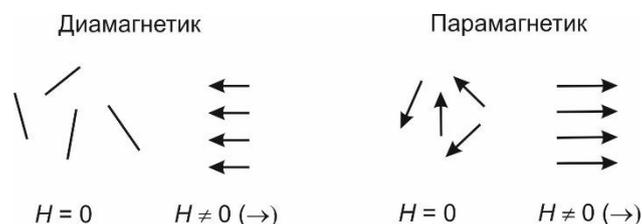


Рис. 11.1. Ориентация магнитных моментов в слабо магнитных веществах без ($H = 0$) и при наложении магнитного поля ($H \neq 0$).

Обменное взаимодействие не имеет классического аналога, его возникновение – следствие неразличимости частиц и принципа Паули – целиком обязано квантовым свойствам электрона. Отбор разрешенных состояний происходит в соответствии с принципом Паули. В некоторых случаях обменная

энергия при параллельном расположении спинов больше, чем при антипараллельном, а в других – наоборот.

Обменное взаимодействие может выстроить магнитные моменты параллельно друг другу, либо антипараллельно. В первом случае получается ферромагнетик, а во втором – антиферромагнетик. В природе много тел, которые в этой классификации занимают промежуточное положение. Если магнитные моменты направлены в разные стороны, но число «левых» и «правых» не совпадает, то такие тела называют ферримагнетиками (рис. 11.2).

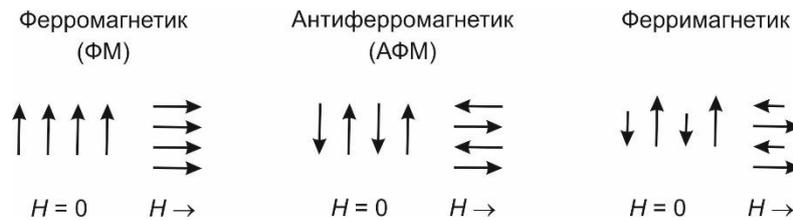


Рис. 11.2. Ориентация магнитных моментов в сильномагнитных веществах при $H=0$ и при $H \neq 0$.

Наиболее эффективным экспериментальным методом исследования магнетиков является рассеяние медленных нейтронов. Поскольку у нейтрона имеется собственный магнитный момент, то он дает прямую информацию о структуре и динамике, что особенно важно в случае сложных систем. Именно нейтроны позволили впервые наблюдать антиферромагнитную структуру в MnO в 1950 – 51 гг. Соединение MnO имеет кубическую гранецентрированную структуру (рис. 11.3). Выше температуры Нееля $T_N (=120 \text{ K})$ фазового перехода в антиферромагнитное состояние наблюдаются только дифракционные пики от кристаллической решетки ионов марганца (рис. 11.4).

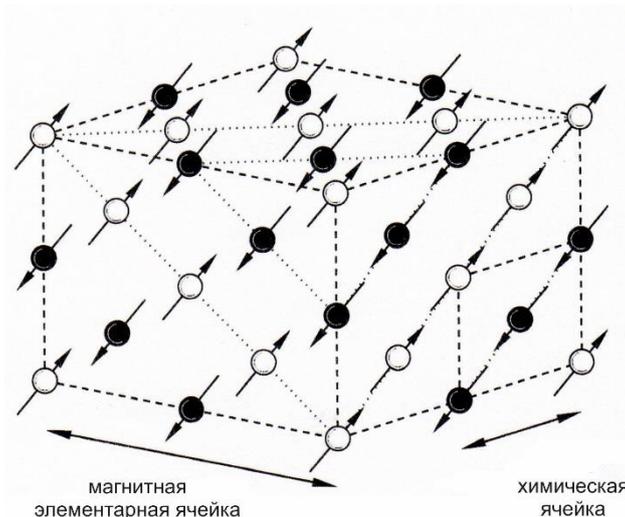


Рис. 11.3. Магнитная структура MnO . Ионы O^{2-} не показаны. Ионы Mn показаны белыми и черными кружками в зависимости от направления магнитного момента.

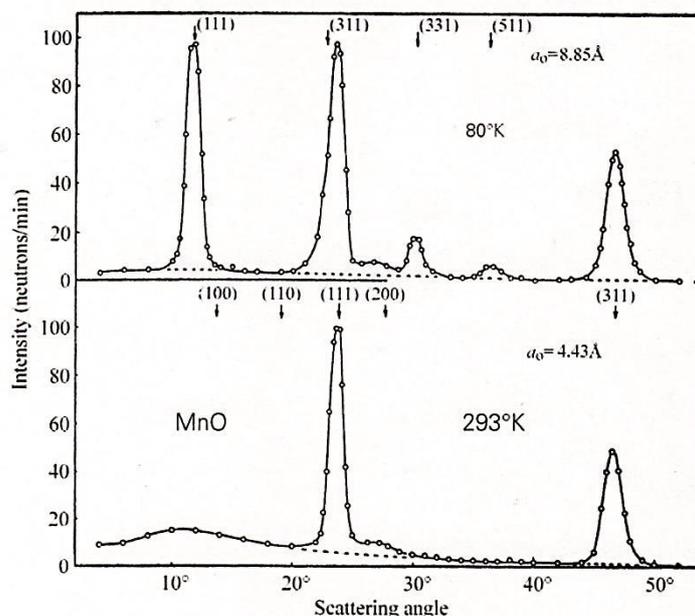


Рис. 11.4. Нейтронная дифрактограмма от MnO ниже и выше T_N (C.Shull et al. P.R. 83, 333 (1951)).

При $T < T_N$ реализуется магнитная структура, в которой все спины в каждой плоскости (111) параллельны, а спины в каждой второй примыкающей к (111) плоскости антипараллельны. Таким образом, магнитная элементарная ячейка удваивается по сравнению с химической. В результате на дифрактограмме появляются новые пики. Амплитуды пиков Брэгга зависят от температуры и, следовательно, от магнитного порядка, параметр которого может быть таким образом измерен. Кроме того, амплитуда рассеяния от магнитного момента зависит и от его ориентации. Поэтому дифракция нейтронов позволяет определить и магнитную конфигурацию в образце.

Дифракция нейтронов является прямым методом определения сложных магнитных структур, например, геликоидальных (рис. 11.5), наблюдаемых в большом семействе редкоземельных металлов. Период геликоидальной магнитной структуры не обязательно соизмерим с периодом решетки и сама магнитная структура может приобретать различные формы, например, спиральную.

Интересный и распространенный тип магнитных структур называется спиновыми стеклами. Впервые это состояние наблюдалось в 1972 г. при изучении немагнитного металла (Cu) с магнитной примесью (Mn). В такой системе в результате конкуренции ферромагнитного взаимодействия ближайших соседей и антиферромагнитного со следующими соседями наблюдается фазовый переход, при котором средняя намагниченность нулевая (нет дальнего порядка), но возникает «замороженное» состояние спинов с очень большим временем релаксации. Схематически эта структура показана на рис. 11.6.

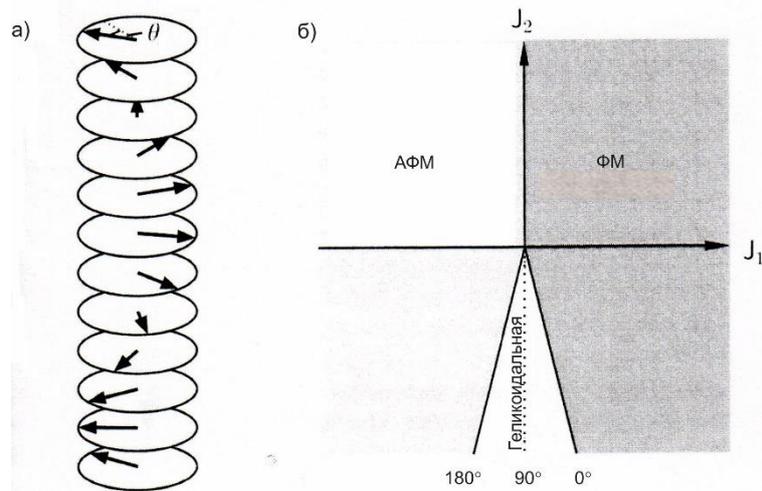


Рис. 11.5. (а) Геликоидальная магнитная структура, (б) фазовая диаграмма модели с конкурирующими взаимодействиями ближайших $J_1 (>0)$ и следующих $J_2 (<0)$ соседей.

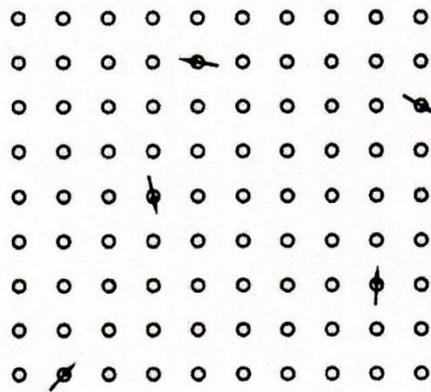


Рис. 11.6. Схематическое изображение спинового стекла.

При изучении спиновых стекол и подобных им систем весьма информативным оказался метод релаксации спина мюона (гл. 6).

Название «спиновое стекло» связано с тем, что коллективное поведение магнитных моментов (спинов) похоже на поведение атомов и молекул в структурно разупорядоченных веществах – стеклах (гл. 13). Общим свойством всех спиновых стекол является наличие беспорядка и конкуренции магнитных взаимодействий. Полумикроскопические модели спиновых стекол с формальной точки зрения оказались относительно простыми (§ 11.4). Поэтому они получили широкое распространение не только в физике разупорядоченных систем, но и в квантовой теории поля и даже в биофизике при описании процессов переноса в клетках и нейронных сетях в мозгу человека.

§11.2. Домены

До сих пор мы рассматривали различные типы самопроизвольной намагниченности, то есть формирование магнитного момента единицы объема, имеющего определенную магнитную ориентацию. Из этого рассмотрения следует, что при низких температурах ферромагнетик всегда будет намагничен до насыщения, будучи сильным магнетиком. Так оно и было бы, если бы образец имел бесконечные размеры. Однако в реальности, если ферромагнитный материал не был подвергнут специальной процедуре намагничивания, его намагниченность оказывается далека от насыщения, т.е. этот ферромагнитный материал оказывается слабо магнитным. Причина состоит в образовании магнитных доменов – областей, каждая из которых намагничена до насыщения, но направление этой спонтанной намагниченности различное в разных доменах. Понятие о доменах было введено П. Вейсом в 1907 г., теоретическое обоснование гипотезы Вейса было дано Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем в 1935 г.

Равновесное состояние конкретной системы определяется условием минимума суммы всех энергетических параметров. В ферромагнетике конечных размеров на поверхности появляются магнитные заряды, приводящие к росту магнитостатической энергии. Для этих зарядов энергетически более выгодным является состояние, когда плотность поверхностных зарядов уменьшается. Это произойдет, если в образце появятся области с различными направлениями намагниченности, которые и определяют знак магнитного заряда на поверхности. Однако этому процессу будет противодействовать обменная энергия, поскольку ее минимуму соответствует параллельное расположение спинов. В процессе установления равновесного состояния могут присутствовать также и другие виды энергии: энергия магнитокристаллической анизотропии, энергия магнестрикционной деформации, магнитоупругой энергии, наличие которых определяется строением и симметрией конкретного соединения.

Расчеты Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица показали, что размеры домена растут пропорционально корню квадратному из размеров тела. Согласно этой оценке типичная ширина домена равна примерно 10^{-5} см.

Домены разделены стенками, в которых спины постепенно меняют свою ориентацию. Такой поворот происходит достаточно медленно, иначе обменная энергия сильно бы возрастала. На рис. 11.7 схематически показан этот процесс в случае стенки Блоха, когда все спины остаются в плоскости стенки.

Возможен другой случай, когда поворот спина происходит в плоскости, перпендикулярной стенке – стенка Нееля. Типичная толщина доменной стенки равна примерно 10^{-6} см.

При приложении магнитного поля H будет происходить рост объема доменов, вектор намагниченности которых близок к направлению поля, и уменьшение объема доменов с противоположной намагниченностью. В

результате будет происходить намагничивание образца. Энергетически это выгодно, так как приводит к снижению энергии Зеемана

$$E_H = -\sum_n \vec{M}_n \cdot \vec{H},$$

где M_n – магнитный момент n -го домена и суммирование происходит по всем доменам $n = 1, 2, \dots$. На рис. 11.9 показана типичная кривая намагничивания ферромагнетика.

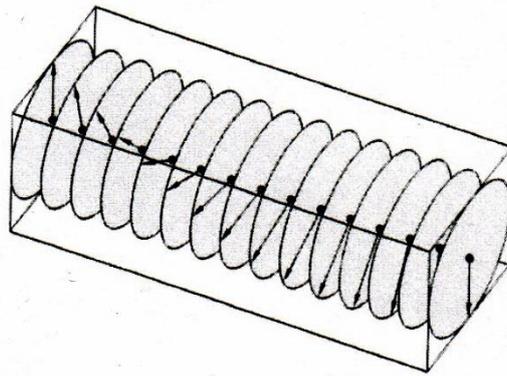


Рис. 11.7. Доменная стенка Блоха.

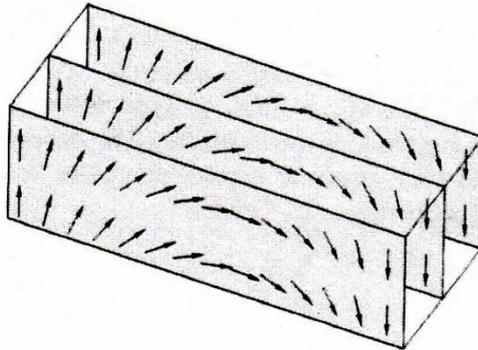


Рис. 11.8. Доменная стенка Нееля.

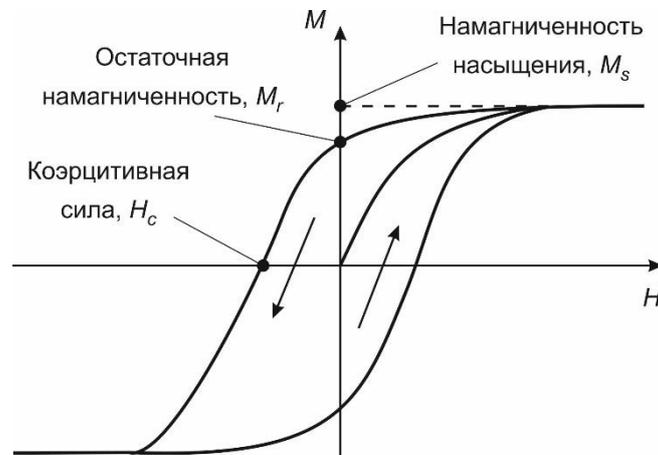


Рис. 11.9. Кривая намагничивания ферромагнетика.

Если образец намагничен от $M = 0$ до насыщения M_s , то затем при уменьшении поля H намагниченность сначала достигнет значения остаточной намагниченности M_r при $H = 0$. Чтобы обратить M в ноль, надо приложить поле в обратном направлении до значения коэрцитивного поля H_c .

Изменение объемов доменов может происходить как за счет поворота магнитным моментом, так и за счет движения доменных стенок. При малых H процесс движения обратим – после снятия поля домены восстановят свою форму и размеры. Однако движению доменных стенок могут препятствовать дефекты структуры. Происходит зацепление (пиннинг) стенок и требуется определенная энергия, чтобы преодолеть «энергию пиннинга». Пиннинг был открыт Баркгаузеном в 1919 г. Эффект Баркгаузена состоит в скачкообразном изменении намагниченности M при плавном увеличении внешнего поля H на кривой намагничивания.

Если снять намагничивающее поле, то пиннинг будет препятствовать возврату доменных стенок в исходное положение, из-за чего возникает остаточная намагниченность M_r .

По величине параметров H_c и M_s сильномагнитные материалы делят на магнитомягкие (малая H_c , $H_c \approx 50$ Э) и магнитожесткие (большая H_c , $H_c \approx 50$ Э). В поликристалле коэрцитивная сила будет возрастать, если плотность границ зерен (центров пиннинга) будет возрастать. Другими словами, материалы с малоразмерными зернами будут магнитожесткими. Соответственно, материалы с зернами большого размера будут магнитомягкими с низкой H_c и высокой магнитной восприимчивостью. Эта закономерность нарушается при переходе к наноразмерам (< 100 нм). Оказалось, что нанокристаллические материалы обладают очень хорошими магнитомягкими свойствами при высокой намагниченности насыщения $M_s \geq 1$ Тл. Появился термин ультрамягкие материалы, в которых $H_c = 1$ Э при размере зерна меньше 10 нм.

Физика магнитных доменов представляет собой крупный раздел физики магнетизма ввиду важности для приложений. К настоящему времени в этой области хорошо развиты как теоретические представления, так и экспериментальные исследования.

§11.3. Суперпарамагнетизм¹⁶

При уменьшении размеров образца до некоторого критического значения образование доменов становится невыгодным и частица будет однодоменной. Расчеты показывают, что максимальный размер таких частиц

$$L_c = E_{MC}/I_s^2, \quad (11.3.1)$$

¹⁶ Е.З.Мейлихов. Магнетизм. Основы теории. Долгопрудный: ИНТЕЛЛЕКТ, 2014.

где E_{MC} – магнитоэстетическая энергия, I_S – удельная намагниченность насыщения. Типичное значение $L_C \sim 10^{-6}$ см, а это, согласно предыдущему параграфу, типичная ширина доменной стенки.

Намагниченность однодоменных частиц по величине совпадает с намагниченностью насыщения и соответственно однородна. При нулевой температуре изменение ориентации намагниченности происходит скачкообразно в магнитном поле, снимающем вырождение между двумя состояниями с различными направлениями намагниченности, разделенными энергетическим барьером. При конечной температуре высота барьера между минимумами при некоторой температуре T_{th} может стать сравнимой с тепловой энергией, когда становится возможной спонтанная переориентация под влиянием тепловых флуктуаций. При изменении величины или направления магнитного поля будут происходить релаксационные переходы из одного состояния в другое. При высоких температурах наличие барьера становится несущественным, и магнитный момент частицы быстро следует за полем аналогично поведению отдельных парамагнитных молекул.

Описанное поведение однодоменных магнитных частиц называют суперпарамагнетизмом, а сами частицы суперпарамагнитными. В отличие от частиц атомарного и молекулярного размера суперпарамагнитные частицы имеют момент $M \sim N\mu_B$, где N – число магнитных атомов в частице. При объеме $V \sim 10^{-19}$ см³ число атомов в суперпарамагнитной частице $N \approx 100$, то есть магнитный момент примерно в 100 раз больше атомного.

Время релаксации τ – характерное время переориентации магнитного момента суперпарамагнитной частицы при изменении величины или направления внешнего магнитного поля зависит от температуры по отношению к температуре T_{th} , при которой высота потенциального барьера сравнима с тепловой энергией. Определить эти процессы как быстрые или медленные можно только относительно времени эксперимента τ_{exp} . При $\tau_{exp} \geq \tau$ система достигает новое стационарное состояние за время эксперимента. Такая релаксация называется «быстрой». При $\tau_{exp} < \tau$ стационарное состояние в ходе эксперимента не достигается. Такая релаксация называется «медленной». Температура перехода T_b между этими двумя режимами определяется из уравнения $\tau_{exp} = \tau(T)$ и называется температурой блокировки.

При $T \leq T_b$ система «заморожена» (находится в метастабильном состоянии) и за время эксперимента ее параметры почти не меняются. При $T \geq T_b$ она почти безинерционно следует за изменением внешних условий. При этом магнитный гистерезис отсутствует. Оценим величину T_b для конкретной частицы объемом $V = 10^{-19}$ см³. При $T \leq T_{th}$ время релаксации определяется законом Аррениуса

$$\frac{1}{\tau(T)} = \tau_0 \exp(\Delta U/k_B T), \quad (11.3.2)$$

где $\Delta U = KV$ – высота энергетического барьера, K – константа одноосной анизотропии, типичное значение которой равно 10^{15} эрг/см³, τ_0 лежит в интервале $10^{-9} \div 10^{-10}$ с⁻¹. Используя формулу (11.3.2) получаем:

T, K	20	10	4
τ, c	10^{-7}	10^{-5}	100

Из условия $\tau_{\text{exp}} = \tau(T_b)$ получаем

$$k_B T_b = \frac{KV}{\ln(\tau_0 \tau_{\text{exp}})}. \quad (11.3.3)$$

Из этого выражения получаем, что для $\tau_{\text{exp}} = 100$ с температура блокировки $T_b = 4$ К.

Перейдем теперь к релаксации намагниченности. Если бы времена релаксации намагниченности каждой частицы образца были одинаковы, то суммарный магнитный момент изменялся бы по закону

$$M(t) = M(0) \exp(-t/\tau). \quad (11.3.4)$$

Однако в общем случае частицы имеют различные ориентации в пространстве и различные магнитные моменты. Как следствие у них различные энергетические барьеры между метастабильными состояниями и различные времена релаксации. Тогда вместо (11.3.4) будем иметь

$$M(t) = M(0) \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(-t/\tau) dt, \quad (11.3.5)$$

где $f(\tau)$ – функция распределения времен релаксации, которую нужно вычислить или предположить для каждого конкретного случая.

Для простого случая, когда все времена релаксации находятся в интервале от τ_1 до τ_2 и число частиц с временами релаксации в пределах порядков величин одинаково можно получить

$$M(t) = \frac{M(0)}{\ln \tau_1 / \tau_2} (\ln \tau_2 - \ln t). \quad (11.3.6)$$

Такая логарифмическая релаксация намагниченности часто наблюдается в системах ферромагнитных наночастиц. Возможны и другие типы релаксации.

Температурная зависимость намагниченности суперпарамагнетика различается при $T < T_b$ – температуры блокировки при охлаждении образца в нулевом магнитном поле (ZFC) и при охлаждении в ненулевом поле (FC). Схематически это показано на рис. 11.10. Измерения в первом случае состоят в следующем. В исходном состоянии система находится в нулевом магнитном поле и имеет нулевой магнитный момент. Далее система охлаждается в нулевом магнитном поле и приходит в конечное низкотемпературное состояние с нулевым магнитным моментом. После этого включается небольшое постоянное

измерительное поле величиной $1 \div 100$ Э и начинается медленное увеличение температуры и измеряется намагниченность.

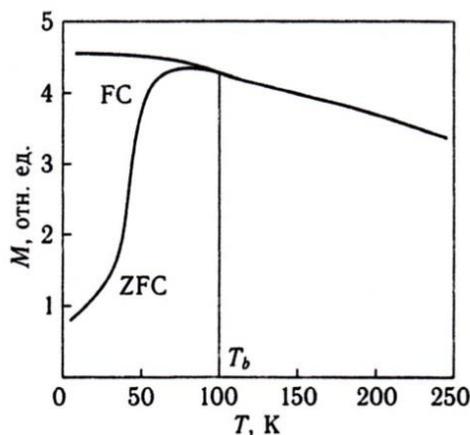


Рис. 11.10. Температурная зависимость магнитного момента при измерениях в нулевом поле (ZFC) и при ненулевом поле (FC) в системе наночастиц Fe_2O_3 в полиэтиленовой матрице.

Во втором случае в исходном состоянии приложено магнитное поле и, следовательно, имеется конечная намагниченность. Далее система охлаждается в этом изначально приложенном поле, и в конечном низкотемпературном состоянии система имеет ненулевой магнитный момент. Процесс измерения температурной зависимости из низких температур в высокие производится таким же образом, как в первом случае.

Различие начальных состояний будет сохраняться, пока температура не превысит T_b . При $T > T_b$ система «забывает» о своей предыстории и подстраивается под внешнее воздействие. Как видно из рисунка в режиме FC намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры за счет увеличивающихся тепловых флуктуаций. В режиме ZFC форма кривой определяется последовательностью двух противоположных процессов – возникновения намагниченности во включенном поле и ее снижения за счет тепловых флуктуаций. При $T = T_b$ намагниченности FC и ZFC сравниваются и при дальнейшем увеличении температуры не различаются.

§11.4. Модели квантовой теории магнетизма

Квантово-механическое описание магнито-упорядоченных систем в настоящее время ведется по двум основным направлениям: с помощью расчетов их электронной структуры из первых принципов и с помощью моделей. В первом случае достигается количественное описание конкретных веществ, нередко сложных химических соединений, с учетом особенностей их кристаллической структуры и их электронных состояний. При модельном подходе обычно абстрагируются от конкретных свойств веществ, зато исследуются общие

закономерности их статистического поведения в зависимости от температуры или приложенных внешних полей. В таком подходе удается описание систем аналитическими методами, и полученные ответы выражаются нередко определенными формулами. Имеется три группы моделей: модели локализованных электронов, модели коллективизированных электронов и гибридная модель¹⁷.

Модели локализованных электронов игнорируют электронную структуру вещества и сводятся к рассмотрению совокупности отдельных (атомных) спинов, заданных на решетке. Таковой является модель Гейзенберга – Френкеля¹⁸, описывающая магнитные диэлектрики, в которых магнитные моменты (спины) изолированных атомов, образующих кристалл, сохраняют свой индивидуальный момент в кристаллической решетке. Модель Гейзенберга учитывает только обменное взаимодействие между локализованными спинами на решетке, поэтому ее гамильтониан записывают в виде

$$H = -h \sum_n S_n^z - \frac{1}{2} \sum_{\substack{nm\alpha \\ n \neq m}} J_{nm} S_n^\alpha S_m^\alpha. \quad (11.4.1)$$

где $h = \mu_0 H^z$ – зеемановская энергия магнитного момента μ_0 во внешнем магнитном поле H^z , направленном по оси z . S_n^α – оператор спина в узле решетки n , $\alpha = (x, y, z)$, J_{mn} – обменное взаимодействие спинов, которое в однородной решетке зависит лишь от расстояния между узлами $|\vec{m} - \vec{n}|$, причем в сумме учитывается взаимодействие только между разными узлами: $m \neq n$. В случае $J(\vec{m} - \vec{n}) > 0$ основное состояние системы (при температуре $T = 0$) является ферромагнитным, когда все спины направлены в одну сторону (вдоль оси z при внешнем магнитном поле $H^z \neq 0$). Если обменное взаимодействие для части узлов, например для ближайших соседей, отрицательно $J(\vec{m} - \vec{n}) < 0$, то возможно возникновение антиферромагнитного упорядочения, когда спины в соседних узлах выстраиваются антипараллельно.

Операторы спина подчиняются коммутационным соотношениям:

$$[S_n^x, S_m^y] = S_n^x S_m^y - S_n^y S_m^x = i S^z \delta_{nm}. \quad (11.4.2)$$

Используют также операторы

$$S_n^\pm = S_n^x \pm i S_n^y, \quad (S_n^+)^+ = S_n^-, \quad (11.4.3)$$

¹⁷ Ю.А.Изюмов, Ю.Н.Скрябин. Базовые модели в квантовой теории магнетизма. Екатеринбург: ИФМ УРО РАН, 2002.

¹⁸ Модель была предложена независимо Э.Гейзенбергом и Я.И.Френкелем в 1928 г. Общепринятое название – модель Гейзенберга.

действие которых на собственные состояния с заданной проекцией спина S_n^z приводит к увеличению (S_n^+) или уменьшению (S_n^-) проекции спина на ось z на единицу. В этом отношении действие операторов S_n^\pm эквивалентно действию операторов рождения (S_n^-) и уничтожения (S_n^+); коммутационные соотношения для них имеют, однако, более сложный вид, чем для оператора Ферми или Бозе:

$$\begin{aligned} [S_n^+, S_m^-] &= 2S_n^z \delta_{nm}, \\ [S_n^+, S_m^z] &= \mp S_n^\pm \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (11.4.4)$$

Кроме того, операторы спина удовлетворяют дополнительным соотношениям:

$$\sum_{\alpha} S_n^{\alpha} S_n^{\alpha} = (\vec{S}_n)^2 = S(S+1)$$

или с учетом (11.4.3), (11.4.4)

$$S_n^- S_n^+ = S(S+1) - S_n^z - (S_n^z)^2. \quad (11.4.5)$$

В случае спина $S = \frac{1}{2}$, $(S_n^z)^2 = \frac{1}{4}$ и соотношение (11.4.5) позволяет связать

значение продольной компоненты S_n^z с поперечными:

$$S_n^z = \frac{1}{2} - S_n^- S_n^+. \quad (11.4.6)$$

В случае сильной анизотропии, стремящейся ориентировать спины в z -направлении, перпендикулярными проекциями атомных спинов можно пренебречь; тогда гамильтониан (11.2.1) сводится к эффективному гамильтониану

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{n \neq m} J_{nm} S_n^z S_m^z - h \sum_n S_n^z. \quad (11.4.7)$$

Модель, характеризуемая гамильтонианом (11.4.7), называется моделью Изинга. Она была предложена раньше модели Гейзенберга для задач статистической механики и в ней предполагалось, что на каждом узле может быть только два состояния, что отвечает атомному спину $S = 1/2$. Скалярная модель (11.4.7) была изучена Э. Изингом в одномерном случае в 1925 г. Эта модель получила широкое распространение в статистической физике, особенно после получения Л. Онсагером в 1944 г. точного решения.

В частности, она нашла применение в теории спиновых стекол в виде модели Эдвардса – Андерсона:

$$H = -\sum_{n,m} \tilde{J}_{nm} S_n S_m - h \sum_n S_n, \quad (11.4.8)$$

где спиновые переменные $S_n = \pm 1$, \tilde{J}_{nm} – случайное магнитное взаимодействие. Обычно для J_{nm} предполагается гауссовское распределение

$$P(J) = \exp\left[-\frac{J^2}{2(\Delta J)^2}\right], \quad (11.4.9)$$

где ΔJ – характерный масштаб энергий. Конкуренция взаимодействия обеспечивается знакопеременностью. В дополнение к (11.4.8), (11.4.9) вводится простая релаксационная динамика.

В моделях коллективизированных электронов изначально исходят из электронов проводимости, движущихся в кристаллической решетке бесспиновых ионов и взаимодействующих между собой. Это взаимодействие и приводит к возникновению спонтанного магнитного момента в системе и к определенной локализации магнитных моментов вблизи узлов решетки, занятых немагнитными ионами, а иногда и к локализации самих носителей заряда. В моделях коллективизированных электронов различают два случая – предел слабой связи (слабого кулоновского взаимодействия электронов проводимости) и предел сильной связи. В этом последнем случае говорят о модели Хаббарда. Модель Хаббарда призвана описывать переходные металлы, в которых атомные магнитные моменты 3d-оболочек частично коллективизируются в кристалле, так что одни и те же d-электроны ответственны и за проводимость (наряду с s-электронами внешних оболочек атомов) и за локальные магнитные моменты, которые по величине сильно отличаются от магнитных моментов 3d-оболочек изолированных атомов.

Модель коллективизированных электронов может быть представлена гамильтонианом

$$H = \sum_{nm\sigma} t_{nm} c_{n\sigma}^+ c_{m\sigma} + U \sum_n n_{n\uparrow} n_{n\downarrow}, \quad (11.4.10)$$

описывающим движение электронов на решетке и их локальное кулоновское взаимодействие, когда они оказываются на одном узле. В модели (11.4.10) электронные состояния не вырождены, поэтому два электрона могут оказаться на одном узле, если их спины противоположны. Здесь $c_{n\sigma}$ и $c_{n\sigma}^+$ – ферми-операторы уничтожения и рождения электрона на узле i со спином σ , который принимает два значения: \uparrow и \downarrow , $n_{n\sigma}$ – число электронов на узле со спином σ , t_{nm} – матричный элемент перескока электрона с узла на узел. Обычно предполагают, что он отличен от нуля только для ближайших соседей (число которых на решетке z). Второй член в (11.4.10), описывающий взаимодействие электронов, имеет частный (модельный) вид. Впервые он был предложен Андерсоном для описания проблемы локализованного магнитного момента на атоме примеси, помещенном в металлический кристалл (соответствующий гамильтониан составляет знаменитую модель Андерсона). Этот упрощенный вид кулоновского взаимодействия оказался очень удобным при описании магнетизма в металлах. Фундаментальные исследования, проведенные Хаббардом на основе гамильтониана (11.4.10),

закрепили за его именем название модели, соответствующей этому гамильтониану, как модели Хаббарда.

В гамильтониане (11.4.10) имеются два параметра: zt и U (t – значение матричного элемента перескоков t_{nm} для ближайших соседей). В зависимости от соотношения между ними различают два случая: слабой связи, когда $U \ll zt$, и сильной связи, при $U \geq zt$. Первый случай составляет стандартную коллективизированную модель магнетизма. Вторым случаем соответствует теории сильно коррелированных систем, и именно с ним чаще всего ассоциируют модель Хаббарда. В предельном случае $U \gg zt$ можно перейти от гамильтониана (11.4.10) к эффективному гамильтониану tJ -модели:

$$H = t \sum_{nm\sigma} \tilde{c}_{n\sigma}^+ \tilde{c}_{m\sigma} + J \sum_{nm} (S_n S_m). \quad (11.4.11)$$

Гамильтониан (11.4.11) описывает движение по решетке скоррелированных электронов (в том смысле, что электрон переходит с данного узла на соседний только тогда, когда на последнем нет электрона); операторы $\tilde{c}_{n\sigma}$ и $\tilde{c}_{n\sigma}^+$ и учитывают как раз уничтожение и рождение скоррелированных электронов. Второй член в (11.4.11) описывает косвенное обменное взаимодействие электронов на соседних узлах. Его величина $J \sim t^2/U$ определяется кинетическим обменом Андерсона. Косвенное обменное взаимодействие в (11.4.11) описывает тенденцию системы к антиферромагнитному упорядочению. Операторы спина в (11.4.11) выражаются через фермиевские операторы стандартным образом

$$S_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^+ \tau_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma'} \quad (11.4.12)$$

(τ – вектор, составленный из трех матриц Паули), поэтому гамильтониан tJ -модели чисто электронный и не включает в себя никаких операторов локализованных спинов, подобных тем, через которые выражается гамильтониан модели Гейзенберга.

В гибридной модели предполагается существование локализованных магнитных моментов на ионах кристаллической решетки и электронов проводимости, взаимодействующих между собой обменными силами. Это так называемая sd -модель.

Гибридная sd -обменная модель описывает редкоземельные металлы и актиниды, в которых магнитные моменты внутренних f -оболочек полностью сохраняют свою индивидуальность в кристалле и взаимодействуют с электронами проводимости, создаваемыми коллективизированными s -электронами. В силу сказанного такую модель следовало бы назвать sf -обменной моделью, но мы будем придерживаться давно установившегося первоначального названия модели.

Гибридная sd -обменная модель описывается гамильтонианом, который включает и ферми-операторы для электронов проводимости и операторы локализованных спинов на узлах:

$$H = \sum_{nm\sigma} t_{nm} c_{n\sigma}^+ c_{m\sigma} - J_{sd} \sum_{n\sigma\sigma'} (S_n \tau_{\sigma\sigma'}) c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma'}. \quad (11.4.13)$$

Здесь J_{sd} – так называемый sd -обменный интеграл, определяющий величину контактного обменного взаимодействия $-J_{sd} S_n S_n^e$ локализованного спина на узле n и электронного спина S_n^e на том же узле, который определяется соотношением (11.4.12). Таким образом, гамильтониан sd -модели представляет квадратичную форму ферми-операторов, при этом обменный член недиагонален по спинам.

Sd -модель содержит два параметра: zt и J_{sd} . В зависимости от соотношений между ними также различают два случая. При $J_{sd} \ll zt$ имеет место слабая связь, когда sd -обменный член можно рассматривать по теории возмущений. В рамках такого приближения были получены важные физические результаты: подмагничивание электронов проводимости в ферромагнитном металле и расщепление электронной зоны в антиферромагнитном, косвенное взаимодействие легализованных спинов через электроны проводимости в металле, эффект Кондо, связь между магнитными и электронными свойствами в редкоземельных металлах, разрушение сверхпроводимости парамагнитными примесями и другие. В случае сильной связи $J_{sd} \gg zt$ можно перейти от гамильтониана (11.4.13) к эффективному гамильтониану модели двойного обмена, объясняющему ферромагнетизм в обширном классе соединений – манганитах и другие их уникальные свойства.

Таким образом, перечисленные три модели охватывают по существу все различные группы магнитоупорядоченных веществ. Когда задача состоит в более детальном описании какой-либо узкой группы веществ, перечисленные модели могут быть расширены добавлением каких-либо специфических взаимодействий, например, магнитной анизотропии, спин-орбитального взаимодействия, кристаллического поля и т.д. Освобожденные от подобных уточнений эти три модели – Гейзенберга, Хаббарда и sd -модель – дают возможность описать самые существенные явления в магнитоупорядоченных веществах, поэтому и представляют базовые или фундаментальные модели теории магнетизма.

§11.5. Магноны

Рассмотрим ферромагнетик, состоящий из частиц со спином $1/2$, в основном наинизшем состоянии $|\Psi_0\rangle$ при $T=0$, когда все спины направлены в одну сторону (далее имеется в виду однодоменный образец):

$$|\Psi_0\rangle = \dots \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \quad (11.5.1)$$

При повышении температуры появляется вероятность переворота одного из спинов – возникнет новое возбужденное состояние Ψ_1 :

$$|\Psi_1\rangle = \dots \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow \dots \quad (11.5.2)$$

Из-за обменного взаимодействия состояние $|\Psi_1\rangle$ не выгодно. Однако вернуть этот конкретный спин в исходное состояние невозможно, т.к. спин системы в целом есть интеграл движения. Поэтому стремление упорядочить соседа посредством обменных сил приводит к тому, что в результате оказывается перевернутым соседний спин (в случае взаимодействия только ближайших соседей). По кристаллу пойдет волна переворотов спинов – спиновые волны (Ф.Блох, 1930).

Опишем эту ситуацию с помощью модели Гейзенберга (11.4.1) для одномерной цепочки спинов с периодом a и с взаимодействием ближайших соседей в представлении спинов (11.4.4):

$$H = -2J \sum_n \left[S_n^z S_{n+1}^z + \frac{1}{2} (S_n^+ S_{n+1}^- + S_n^- S_{n+1}^+) \right]. \quad (11.5.3)$$

Исходное состояние: $H|\Psi_0\rangle = -NS^2 J |\Psi_0\rangle$. Состояние с перевернутым спином $|\Psi_1\rangle = S_n^- |\Psi_0\rangle$. При перевороте спина мы изменили полный спин системы: $\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) = 1$. Стало быть, возбуждение имеет целый спин и является бозоном.

Квазичастица, соответствующая спиновой волне, называется магноном.

Гамильтониан (11.5.3) может быть диагонализирован с помощью представления плоской волны:

$$|q\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{iqR_n} |\Psi_1\rangle. \quad (11.5.4)$$

Функция $|q\rangle$ описывает делокализованное вдоль цепочки состояние перевернутого спина. Спиновая волна – это коллективное движение всех спинов. Состояние $|q\rangle$ есть собственная функция гамильтониана H :

$$H|q\rangle = E(q)|q\rangle \quad (11.5.5)$$

с полным спином равным $NS-1$. Собственная энергия $E(q) = -2NS^2 J + 4JS(1 - \cos qa)$. Энергия возбуждения системы

$$\hbar\omega_q = 4JS(1 - \cos qa) \quad (11.5.6)$$

В пределе малых q получаем $\hbar\omega \approx 2JSq^2 a^2$.

Если в ферромагнетике перевернут не один спин, а больше, то по нему распространяется соответствующее число спиновых волн и соответствующее число магнонов.

Дисперсионная зависимость магнонов (11.5.6) является характерной для ферромагнетиков. Однако возможны и другие случаи. Для примера рассмотрим модель Изинга с поперечным полем

$$H = -\Gamma \sum_n S_n^x - \frac{1}{2} \sum_{nm} J_{nm} S_n^z S_m^z. \quad (11.5.7)$$

Интерес к этой модели обусловлен тем, что она содержит весьма разнообразные физические свойства. В отличие от простой модели Изинга, поперечное поле Γ может приводить к появлению коллективных возбуждений. При этом $\langle S_n^x \rangle \neq 0$ при всех температурах; упорядочение же спинов по оси z , $\langle S^z \rangle \neq 0$, ниже некоторой температуры T_c (фазовый переход за счет обменного взаимодействия J_{mn}) возможно лишь при $\Gamma < \Gamma_c$. Критическое значение $\Gamma_c \approx \frac{1}{2} J_0 = \frac{1}{2} \sum_n J_{nm}$. Кроме методического интереса, модель (11.5.7) имеет также и практическое значение в связи с ее широким применением в физике фазовых переходов.

Найдем спектр возбуждений с помощью запаздывающих коммутаторных двухвременных ФГ (гл. 2) для флуктуаций спиновых компонент $\delta S_n^\alpha = S_n^\alpha - \langle S_n^\alpha \rangle$:

$$G_{nm}^{\alpha\beta}(t-t') = -i\theta(t-t') \langle [\delta S_n^\alpha(t), \delta S_m^\beta(t')] \rangle \equiv \langle \langle \delta S_n^\alpha(t), \delta S_m^\beta(t') \rangle \rangle, \quad (11.5.8)$$

где $\alpha = x, y, z$.

Уравнение движения для фурье-образа ФГ (11.5.8) с гамильтонианом (11.5.7), по которому производится усреднение в (11.5.8), имеет вид

$$\begin{aligned} \omega G_{nm}^{(\mp)\alpha\beta}(\omega) = & i \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle S_n^\gamma \rangle \delta_{nm} + (1 \mp 1) \varphi_{mn}^{\beta\alpha} + \\ & + i \sum_\gamma \varepsilon_{x\alpha\gamma} \Gamma \langle \langle S_n^\gamma; \delta S_m^\beta \rangle \rangle_\omega + i \sum_\gamma \varepsilon_{z\alpha\gamma} \sum_l I_{nl} \langle \langle S_l^z S_n^\gamma; \delta S_m^\beta \rangle \rangle_\omega \end{aligned} \quad (11.5.9)$$

где $\varphi_{nm}^{\alpha\beta} = \langle \delta S_n^\alpha \delta S_m^\beta \rangle = \langle S_n^\alpha S_m^\beta \rangle - \langle S_n^\alpha \rangle \langle S_m^\beta \rangle$, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — единичный асимметричный тензор третьего ранга:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xyz} = \varepsilon_{yzx} = \varepsilon_{zxy} = 1 \\ \varepsilon_{xzy} = \varepsilon_{zyx} = \varepsilon_{yxz} = -1 \\ \varepsilon_{\alpha\alpha\gamma} = \varepsilon_{\alpha\beta\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta\alpha} = 0 \end{aligned}$$

При получении (11.5.9) использованы коммутационные соотношения спиновых операторов

$$[S_n^\alpha, S_m^\beta] = i \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_n^\gamma \delta_{nm}, \quad (11.5.10)$$

которые в случае спина $S = \frac{1}{2}$ могут быть представлены также в виде

$$S_n^\alpha S_n^\beta = \frac{1}{2} \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_n^\gamma + \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta}. \quad (11.5.11)$$

Рассмотрим приближение хаотических фаз (ПХФ)¹⁹, тогда ФГ в последнем члене в (11.5.9) расщепится следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle\langle S_n^\alpha(t) S_m^\beta(t); \delta S_l^\gamma(t') \rangle\rangle &\Rightarrow \langle S_n^\alpha \rangle \langle\langle \delta S_m^\beta(t'); \delta S_l^\gamma(t') \rangle\rangle + \\ &+ \langle S_m^\beta \rangle \langle\langle \delta S_n^\alpha(t) \delta S_l^\gamma(t') \rangle\rangle \end{aligned} \quad (11.5.12)$$

Система уравнений (11.5.9) в этом случае принимает замкнутый вид:

$$\begin{aligned} \sum_{l\gamma} \left\{ \left[\omega \delta_{\alpha\gamma} - i(\varepsilon_{x\alpha\gamma} \Gamma + \varepsilon_{z\alpha\gamma} J_0 \langle S_n^z \rangle) \right] \delta_{nl} - i \delta_{z\gamma} \varepsilon_{z\alpha\mu} \langle S_n^\mu \rangle J_{nl} \right\} G_{lm}^{(\mp)}(\omega) = \\ = i \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle S_n^\gamma \rangle \delta_{nm} \end{aligned} \quad (11.5.13)$$

В дополнение к уравнениям для ФГ рассмотрим условия равновесия в системе с гамильтонианом (11.5.7). Обычно ограничиваются уравнением $i(d/dt) \langle S_n^\alpha(t) \rangle = \langle [S_n^\alpha, H] \rangle = 0$, которое приводит к точным соотношениям

$$\langle S_n^y \rangle = 0, \quad (11.5.14a)$$

$$\sum_l J_{nl} \langle S_n^y S_l^z \rangle = 0, \quad (11.5.14б)$$

$$\Gamma \langle S_n^z \rangle - \sum_l J_{nl} \langle S_n^x S_l^z \rangle = 0. \quad (11.5.14в)$$

В дальнейшем мы воспользуемся еще одним уравнением $i(d/dt) \langle S_n^\alpha(t) \rangle$, $S_m^\beta(t) = 0$, которое при $\alpha = x$, $\beta = z$ в ПХФ дает полезное соотношение

$$\Gamma \langle S_n^z \rangle = h_z \langle S_n^x \rangle, \quad h_z = \sum_n J_{nm} \langle S_m^z \rangle. \quad (11.5.15)$$

Заметим, что (11.5.15) получено без дополнительного расщепления типа приближения молекулярного поля (ПМП) в (11.5.14в).

При отсутствии внешнего поля в силу трансляционной симметрии $\langle S_l^\alpha \rangle$ не зависит от узла решетки. Учитывая это, а также (11.5.14а), (11.5.15) и переходя к пространственному фурье-преобразованию, систему уравнений представим в виде матричного уравнения для ФГ:

¹⁹ В теории магнетизма это приближение называют приближением Тябликова, который первым его использовал в методе ФГ (С.В.Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965).

$$\hat{G}_q(\omega) = \frac{1}{\omega^2 - \varepsilon_q^2} \begin{pmatrix} h_z \langle S^z \rangle & i\omega \langle S^z \rangle & -h_z \langle S^x \rangle \\ -i\omega \langle S^z \rangle & \frac{\varepsilon_q^2 \langle S^x \rangle}{\Gamma} & i\omega \langle S^x \rangle \\ -h_z \langle S^z \rangle & -i\omega \langle S^x \rangle & \Gamma \langle S^x \rangle \end{pmatrix}. \quad (11.5.16)$$

Функция

$$\varepsilon_q^2 = h_z^2 + \Gamma(\Gamma - \langle S^x \rangle J_q), \quad (11.5.17)$$

где $J_q = \sum_{l-l'} J_{ll'} e^{iq(l-l')}$, определяет энергию коллективных возбуждений.

В случае простой кубической решетки с шестью ближайшими соседями на расстоянии a для фурье-образа J_q получаем

$$J_q = 2J_0 [\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a]. \quad (11.5.18)$$

В пределе малых q функция ε_q принимает вид:

$$\varepsilon_q^2 = (J_0 \langle S^z \rangle)^2 + \Gamma^2 \left(1 - \frac{J_q}{J_0}\right)^2 \approx (J_0 \langle S^z \rangle)^2 + bq^2, \quad (11.5.19)$$

где $b = \Gamma^2 a^2 / 6$, $q^2 = q_x^2 + q_y^2 + q_z^2$. В отличие от изотропной модели Гейзенберга здесь мы имеем не квадратичную зависимость от q (11.5.7), а линейную ($\varepsilon_q \sim q$), как в изотропном антиферромагнетике и как в случае фононов. Поскольку магны и фононы подчиняются одной статистике, то эта разница проявится в температурной зависимости термодинамических величин.

Отметим еще две особенности спектра (11.5.19). Первое, коллективные возбуждения (спиновые волны, магны) (11.5.19) имеют характер голдстоуновского бозона с ненулевой массой (§7.1): имеется щель, которая при определенной температуре может обратиться в ноль (мягкая мода). Второе, спиновые волны распространяются не только в феррофазе, но и в парафазе, когда $\langle S^z \rangle = 0$.

§11.6. Намагниченность

Обычно в теории спиновых систем уравнение для параметра порядка вычисляют и использованием кинематических правил сумм, которые следуют из коммутационных соотношений в виде (11.5.10):

$$\langle S_m^\alpha S_m^\beta \rangle = \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} + \frac{i}{2} \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle S_m^\gamma \rangle. \quad (11.6.1)$$

Это условие совместно с условиями равновесия $i(d/dt)\langle S_n^\alpha(t)S_m^\beta(t)\rangle=0$ при $\alpha = \beta = z$ и $\alpha = z, \beta = x$ позволяет получить более общие точные соотношения, соответственно:

$$\langle S_n^y S_m^z \rangle = \frac{i}{2} \langle S_n^x \rangle \delta_{nm} = -\langle S_m^z S_n^y \rangle, \quad (11.6.2a)$$

$$\langle S_n^x S_m^y \rangle = \frac{i}{2} \langle S_n^z \rangle \delta_{nm} = -\langle S_m^y S_n^x \rangle. \quad (11.6.2б)$$

Корреляционные функции в (11.6.2) вычисляются в технике спектральных представлений (гл. 2). При этом обычно не обращают внимания на то, что в общем случае эта техника не является достаточной для полного определения корреляционных функций. Это обусловлено особенностью при $\omega=0$ в спектральной интенсивности $J(\omega)$, которая в общем случае имеет вид $J(\omega) = C\delta(\omega) + J^{(-)}(\omega)$ (§ 2.2), где $J^{(-)}(\omega)$ определяется коммутаторной функцией Грина (КФГ) и $J^{(-)}(0) = 0$. Причиной возникновения такой особенности является наличие интегралов движения (или квазиинтегралов движения, которые могут появиться в результате сделанного приближения), что приводит к неэргодичности физических величин или, другими словами, нарушению принципа ослабления корреляций при бесконечно больших временах. Формально наличие особенности обусловлено появлением полюса при $\omega=0$ в антикоммутаторной функции Грина (АФГ), а величина C определяется вычетом ее в этой точке. Однако АФГ спиновых операторов обычно не удается вычислить полностью²⁰. Проблема константы C возникает и при использовании причинных ФГ. Знание свободной энергии позволяет разрешить и эту трудность, так как константы C могут быть найдены в виде разности изотермической и изолированной восприимчивостей, которые вычисляются соответственно по свободной энергии и ФГ.

Для вычисления свободной энергии выделим в (11.5.7) взаимодействие со средним спином $\sigma = \langle S_i^z \rangle$: $H_0 = -\Gamma \sum_n S_n^x + \frac{J_0}{2} \sigma^2 - J_0 \sigma \sum_n S_n^z$, тогда, вводя формальный параметр связи λ , гамильтониан (11.5.7) можно представить в виде $H(\lambda) = H_0 + H_1(\lambda)$, $H_1(\lambda) = \lambda(H - H_0)$. Параметр связи λ меняется от 0 до 1, что соответствует переходу от гамильтониана H_0 к полному гамильтониану H . Определяя свободную энергию, зависящую от λ , и дифференцируя ее по λ , получаем точное соотношение

$$F = F_0 + \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle, \quad (11.6.3)$$

где F_0 – свободная энергия системы с гамильтонианом H_0 .

²⁰ В.Л.Аксенов, Г.Конвент, Ю.Шрайбер. ТМФ, **38**, 388 (1979).

Для получения $\langle H_1(\lambda) \rangle$ воспользуемся следующим формальным приемом. Используя (11.5.10) и уравнение движения для оператора S_n^y с гамильтонианом (11.5.10), получаем строгое равенство

$$\left\langle S_n^y(t) \frac{id}{dt} S_n^y(t) \right\rangle = -\frac{\Gamma}{2} \langle S_n^x \rangle - \frac{1}{2} \sum_m J_{nm} \langle S_n^z S_m^z \rangle, \quad (11.6.4)$$

из которого сразу получаем выражение для внутренней энергии

$$\langle H \rangle = \left\langle S_n^y(t) \frac{id}{dt} S_n^y(t) \right\rangle - \frac{\Gamma N}{2} \langle S^x \rangle, \quad (11.6.5)$$

а также выражение

$$\left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \left\langle S_n^y(t) \frac{id}{dt} S_n^y(t) \right\rangle_\lambda + \frac{\Gamma \langle S^x \rangle_\lambda + J_0 \sigma^2}{2}. \quad (11.6.6)$$

С другой стороны, используя спектральное представление, получаем

$$\left\langle S_n^y(t) \frac{id}{dt} S_n^y(t) \right\rangle_\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{dt} \frac{i\omega [G_{nm}^{yy}(\lambda)(\omega + i\varepsilon) - G_{nm}^{yy}(\lambda)(\omega - i\varepsilon)]}{e^{\beta\omega} - 1}. \quad (11.6.7)$$

Подставляя в (11.6.7) ФГ G_{nm}^{yy} из (11.5.16), получаем в ПХФ $\left\langle S_n^y(t) \times (id/dt) S_n^y(t) \right\rangle_\lambda = -(\Gamma \langle S^x \rangle_\lambda + J_0 \sigma^2)/2$ и, следовательно, внутреннюю энергию и свободную энергию в таком же виде, как и в ПМП. Отсюда следует, что уравнения для $\langle S^z \rangle$ и $\langle S^x \rangle$, вычисленные по свободной энергии, в ПХФ имеют тот же вид, что и в ПМП:

$$\langle S^z \rangle = \frac{h_z}{2h} \operatorname{th} \frac{h\beta}{2}, \quad (11.6.8)$$

$$\langle S^x \rangle = \frac{\Gamma}{2h} \operatorname{th} \frac{h\beta}{2}, \quad (11.6.9)$$

где $h^2 = h_z^2 + \Gamma^2$.

Такая ситуация объясняется, по-видимому, тем, что в гамильтониане (11.5.7), в отличие от модели Гайзенберга, отсутствует взаимодействие поперечных компонент и, следовательно, вклад коллективных возбуждений, которые в ПХФ не приводят к перенормировке среднего поля, в термодинамические величины.

На данном этапе мы получаем возможность полностью определить корреляционные функции, используя определение констант $C_{nm}^{\alpha\beta}$ в виде (§ 1.3):

$$C_{nm}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\beta} [\chi_{nm}^{(\Gamma)\alpha\beta} - \chi_{nm}^{(-)\alpha\beta}], \quad (11.6.10)$$

где изолированная (кубовская) восприимчивость $\chi_{nm}^{(-)\alpha\beta} = -G_{nm}^{\alpha\beta}(\omega=0)$. Изотермическая восприимчивость вычисляется по определению

$\chi_{nm}^{(T)\alpha\beta} = \partial \langle S_n^\alpha \rangle / \partial H_m^\beta$, где H_m^β – неоднородное внешнее поле, приводящее к отклонению средних значений проекций спиновых операторов на узле от однородных. В линейном приближении по этим отклонениям уравнения (11.6.8), (11.6.9) сохраняют свой вид. Выполняя вычисления, получаем выражения для изотермических восприимчивостей в ПХФ:

$$\chi_q^{(T)zz} = \frac{A_{zz}}{1 - J_q A_{zz}}, \quad (11.6.11)$$

$$\chi_q^{(T)xz} = \frac{\Gamma \langle S^z \rangle (\beta b J_0 - 1) / h^2}{1 - J_q A_{zz}}, \quad (11.6.12)$$

$$\chi_q^{(T)xx} = \frac{\langle S^z \rangle}{h_z} + \frac{\Gamma - J_q \langle S^x \rangle}{h_z} \chi_q^{(T)xz}, \quad (11.6.13)$$

где $A_{zz} = (\Gamma \langle S^x \rangle + h_z^2 \beta b) / h^2$, $4b = 1 - \text{th}(\beta h / 2)$ и $\chi_q^{(T)\alpha\gamma} = \chi_q^{(-)\alpha\gamma}$ ($\alpha = x, y, z$).

Используя КФГ в виде (11.5.16) и выражения (11.6.10 – 11.6.13), можем получить все необходимые константы $C_q^{\alpha\beta}$. Например,

$$C_q^{zz} h_z^2 b / \varepsilon_q^2 (1 - A_{zz} J_q).$$

Итак, мы получили в ПХФ замкнутую самосогласованную систему уравнений (11.5.17) (11.6.8) и (11.6.9) для вычисления энергии магнонов в зависимости от переданного импульса и температуры. Температурная зависимость определяется поведением параметров порядка $\langle S^z \rangle$ и $\langle S^x \rangle$, которые имеют вид ПМП. Это означает, что в ПХФ в модели (11.5.7) имеются незатухающие коллективные возбуждения, которые не дают вклада в термодинамические величины.

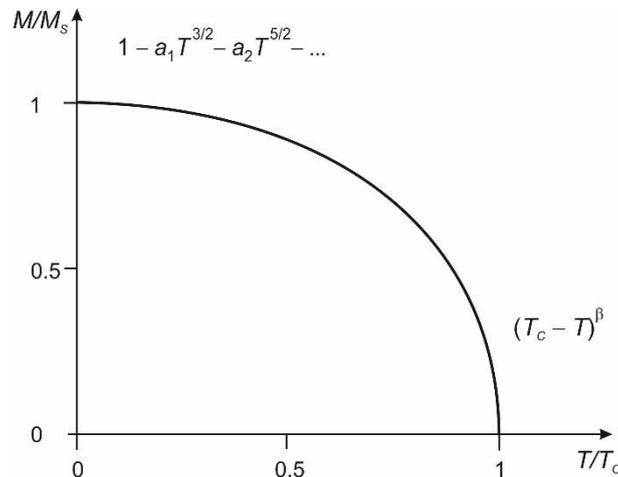


Рис. 11.11. Температурное поведение намагниченности в ферромагнетике.

На рис. 11.11 показано общее поведение кривой намагниченности в ферромагнетике в зависимости от температуры. В области низких температур $T \rightarrow 0$ наблюдается отклонение намагниченности от максимальной в ПМП: $M/M_S = 1$, обусловленное возбуждением спиновых волн: $M/M_S \approx 1 - a_1 T^{3/2} - a_2 T^{5/2} - \dots$. Первая поправка $(-a_1 T^{3/2})$ была получена впервые Блохом и носит название «закона 3/2» Блоха. В критической области в ПМП критический индекс $\beta = 1/2$. Более точные расчеты²¹ дают для модели Гейзенберга $\beta = 0.38 \pm 0.03$, для модели Изинга $\beta = 0.312 \pm 0.003$. Экспериментальные значения, например, для железа $\beta = 0.34 \pm 0.02$, для никеля $\beta = 0.33 \pm 0.03$.

§11.7. Кластеры ближнего порядка

В предыдущем параграфе было отмечено, что модель (11.5.7) в приближении хаотических фаз (ПХФ) обладает свойством неэргодичности в парафазе. Это означает следующее. В реальных физических системах, обладающих свойством эргодичности, корреляции флуктуаций затухают со временем, и временная корреляционная функция при $t \rightarrow \infty$ распадается на произведение независимых средних значений (принцип ослабления корреляции Н.Н.Боголюбова). Как было отмечено Кубо, при модельном рассмотрении свойство эргодичности может нарушаться, в результате чего появляется ненулевое предельное значение корреляционной функции типа

$$L_{nm}^{\alpha\beta} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \delta S_n^\alpha(t) \delta S_m^\beta(0) \rangle \neq 0, \quad (11.7.1)$$

где $\delta S_n^\alpha = S_n^\alpha - \langle S_n^\alpha \rangle$ и угловые скобки означают статистическое усреднение по равновесному состоянию. Параметр неэргодичности (11.7.1) связан с разностью статистических изотермической χ_{AB}^T и изолированной χ_{AB}^K восприимчивостей:

$$L_{AB} = \beta (\chi_{AB}^T - \chi_{AB}^K), \quad \beta = 1/T, \quad (11.7.2)$$

где A, B – произвольные динамические операторы.

Неэргодичность может указывать на появление качественно новых особенностей в области фазового перехода, обусловленных флуктуациями параметра порядка. В частности, представляет интерес кроссовер из области быстрой динамики типа мягкой моды (11.5.17) к медленной релаксационной динамике и критическому поведению изинговского типа. Этот кроссовер происходит путем формирования кластеров ближнего порядка (микродоменов) вблизи точки фазового перехода (см. гл. 7).

²¹ Ш.Ма. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.

Рассмотрим этот вопрос, следуя формализму, изложенному в гл. 3. Введем изотермическую функцию релаксации для модели (11.5.7)

$$\Phi_{nm}^{\alpha\beta}(t) = \left(\delta S_n^\alpha(t) \delta S_m^\beta \right) \int_0^{1/T} d\tau \langle \delta S_n^\alpha | t - i\tau | \delta S_m^\beta \rangle, \quad (11.7.3)$$

где угловые скобки обозначают среднее по каноническому ансамблю, $\alpha = x, y, z$. Введем пространственно-временное фурье-преобразование для функции (11.7.3) согласно определению

$$\begin{aligned} \Phi_{nm}^{\alpha\beta}(z) &\equiv \left(\delta S_n^\alpha | \delta S_m^\beta \right)_z = \pm i \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\pm t) e^{izt} \Phi_{nm}^{\alpha\beta}(t) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_q e^{i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \Phi_{\vec{q}}^{\alpha\beta}(z), \quad \text{Im } z \gg 0, \end{aligned} \quad (11.7.4)$$

где координаты \vec{R}_n задают узлы трехмерной решетки.

Пользуясь методом проектирования для функций Грина, получим²² во втором порядке следующее представление для фурье-компоненты функции (11.7.4)

$$\Phi_{\vec{q}}^{\alpha\beta}(z) = \frac{-\chi_{\vec{q}}^{\alpha\beta}}{z - \frac{\Delta_{\vec{q}}^{\alpha\beta} / \chi_{\vec{q}}^{\alpha\beta}}{z + M_{\vec{q}}^{\alpha\beta}(z) / \Delta_{\vec{q}}^{\alpha\beta}}}. \quad (11.7.5)$$

Корреляционные функции $\Delta_{nm}^{\alpha\beta}$ определяются выражениями

$$\begin{aligned} \Delta_{nm}^{xx} &= \langle \hat{H}_n^z S_n^z \rangle \delta_{nm} - J_{nm} \langle S_n^y S_m^y \rangle = \\ &= \Gamma^{-1} \langle \hat{H}_n^z \hat{H}_n^z S_n^x \rangle + \langle \hat{H}_n^y S_n^y \rangle \delta_{nm} - J_{nm} \langle S_m^y S_m^y \rangle \end{aligned} \quad (11.7.6)$$

$$\Delta_{nm}^{zz} = \Gamma S \delta_{nm}, \quad \Delta_{nm}^{xz} = \Delta_{nm}^{zx} = 0. \quad (11.7.7)$$

Релаксационное ядро $M_{\vec{q}}^{\alpha\beta}$ вычисляется в приближении взаимодействующих мод. Для дальнейшего анализа введем упрощения. Релаксационные ядра будем вычислять в локальном приближении: $M_{nm}^{\alpha\alpha} \approx \delta_{nm} M_{nm}^{\alpha\alpha}$. Кроме этого, все корреляционные функции в релаксационных ядрах также аппроксимируем их локальными значениями, полагая, например, $\langle S_n^z(t) S_l^z \rangle \approx \delta_{nl} \langle S_n^z(t) S_n^z \rangle$. В результате получаем

$$\begin{aligned} M_{nm}^{zz}(z) &= \Gamma^2 J_2^2 M \left[\Phi_{nm}^{zz}, \Phi_{nm}^{xx} \right], \\ &J_2 \sum_l J_{nl}^2, \end{aligned} \quad (11.7.8)$$

²² В.Л.Аксенов, М.Бобет, Н.М.Плакида. ТМФ, **76**, 47, (1988).

$$M_{mm}^{zz}(z) = J_2^2 M \left[\Gamma^2 \left\{ (\Phi_{mm}^{zz})^2 + (\Phi_{mm}^{yy})^2 - (\Phi_{mm}^{zy})^2 - (\Phi_{mm}^{yz})^2 \right\} + 2J_2^2 (S^2 + (\Phi_{mm}^{xx})) \right]. \quad (11.7.9)$$

Полученная система уравнений позволяет исследовать неэргодическое поведение модели, используя связь параметров неэргодичности (11.7.1) с изотермическими релаксационными функциями:

$$L_{mm}^{\alpha\beta} = T \lim_{z \rightarrow i0} \left[-z \Phi_{mm}^{\alpha\beta}(z) \right]. \quad (11.7.10)$$

Для пространственного фурье-образа параметров неэргодичности получаем

$$L_{\bar{q}}^{\alpha\beta} = T \chi_{\bar{q}}^{\alpha\beta} \left[1 + (\Delta_{\bar{q}}^{\alpha\beta})^2 / \chi_{\bar{q}}^{\alpha\beta} m_{\bar{q}}^{\alpha\beta} \right]^{-1}, \quad (11.7.11)$$

где

$$m_{\bar{q}}^{\alpha\beta} = \lim_{z \rightarrow i0} \left[-z \Phi_{\bar{q}}^{\alpha\beta}(z) \right].$$

При вычислении (11.7.11) была использована флуктуационно-диссипационная теорема для парных корреляционных функций

$$\langle \delta S_l'^z(t) S_m'^z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} e^{i\omega t} \omega n(\omega) e^{\beta\omega} \times \text{Im} \Phi_{lm}^{zz}(\omega), \quad (11.7.12)$$

где $n(\omega) = (e^{\beta\omega} - 1)^{-1}$. Из этого выражения следует, что если $L \neq 0$, то спектральная интенсивность имеет особенность при нулевой частоте, т.е.

$$\text{Im} \Phi_{mm}^{\alpha\beta}(\omega - i\varepsilon) = \pi \beta L_{mm}^{\alpha\beta} \delta(\omega) + \text{регулярные члены}. \quad (11.7.13)$$

Величину $m_{\bar{q}}^{\alpha\beta}$ получим, подставляя (11.7.13) в выражения для релаксационных ядер (11.7.8), (11.7.9). В результате

$$m_{mm}^{zz} = \beta \Gamma^2 J_2^2 L^{xx} L^{zz}, \quad (11.7.14)$$

$$m_{mm}^{xx} = \beta J_2^4 (L^{zz})^2 \left[\Gamma^2 / J_2^2 + 2(S^2 + L^{xx}) \right]. \quad (11.7.15)$$

где мы ввели обозначение $L^{xx} = L_{mm}^{xx}$, $L^{zz} = L_{mm}^{zz}$.

Чтобы система уравнений для определения параметров неэргодичности стала замкнутой, необходимо еще вычислить равновесные термодинамические функции χ и Δ . Здесь мы воспользуемся результатами § 11.6 в приближении хаотических фаз:

$$(1/2) \text{th}(\Gamma/2T), \quad (11.7.16)$$

$$\chi_{\bar{q}}^{xx} = (1/4 - S^2)/T, \quad (11.7.17)$$

$$\chi_{\bar{q}}^{zz} = 1/(\Gamma/S - J_{\bar{q}}), \quad (11.7.18)$$

$$J_{\bar{q}} = \frac{1}{N} \sum_m e^{i\bar{q}(\bar{R}_n - \bar{R}_m)} J_{nm}.$$

Величина Δ^{zz} определена выражением (11.7.7), а для Δ^{xx} в локальном приближении согласно (11.7.6) получаем

$$\Delta^{xx} = SJ_2^2/4\Gamma. \quad (11.7.19)$$

Подставляя (11.7.14) – (11.7.19) в (11.7.11), получаем замкнутую систему уравнений для локальных параметров неэргодичности $L = L_{nn} = (1/N) \sum_{\bar{q}} L_{\bar{q}}$:

$$L^{xx} = \frac{1/4 - S^2}{1 + (TS/4\Gamma)^2 \left[(1/4 - S^2) (L^{zz})^2 (\Gamma^2/J_2^2 + 2S^2 + 2L^{xx}) \right]^{-1}}, \quad (11.7.20)$$

$$L^{zz} = \frac{T}{J_0} \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} \left[\frac{1}{\Delta_0 + 1 - J_{\bar{q}}/J_0} - \frac{1}{\Delta_1 + 1 - J_{\bar{q}}/J_0} \right] = (T/J_0) [F(\Delta_0) - F(\Delta_1)], \quad (11.7.21)$$

где при вычислении сумм по \bar{q} использованы простая кубическая решетка с постоянной a , приближение ближайших соседей $J_{\bar{q}} = (J_0/3) \sum_{\alpha} (q_{\alpha} a)$ и аппроксимация

$$\frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} \frac{1}{\Delta + 1 - J_{\bar{q}}/J_0} \approx 2 \left[\Delta + 1 - \sqrt{(\Delta + 1)^2 - 1} \right] \equiv F(\Delta).$$

В выражении (11.7.21) введены обозначения $\Delta_0 = \Gamma/SJ_0 - 1$, $\Delta_1 = \Delta_0 + L^{xx} L^{zz} J_2^2 / S^2 T J_0$.

Проанализируем теперь решение системы уравнений (11.7.20), (11.7.21). Рассмотрим сначала предельный случай высоких температур, $T \rightarrow \infty$, когда система (11.7.20), (11.7.21) принимает совсем простой вид

$$L^{xx} = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{1}{64 (L^{zz})^2 (\Gamma^2/J_2^2 + 2L^{xx})} \right]^{-1}, \quad (11.7.22)$$

$$L^{zz} = \frac{1}{4} (1 - \Gamma^2/J_2^2 L^{xx}). \quad (11.7.23)$$

Решение этих уравнений показывает, что имеется некоторое «нижнее» критическое значение поперечного поля $\Gamma = \Gamma_c^0 \approx 0.12J_2$ (в отличие от «верхнего» критического значения $\Gamma_c = J_0/2$) такое, что при $\Gamma \rightarrow 0$ существуют решения L^{xx} , L^{zz} которые при $\Gamma \rightarrow 0$ стремятся к своим «изинговским» значениям: $L^{xx} \rightarrow 1/8$, $L^{zz} \rightarrow 1/4$. На рис. 11.12 показана зависимость параметра L^{xx} от Γ при $T \rightarrow \infty$. Как видно, имеются два решения, совпадающие при $\Gamma = \Gamma_c^0$ и исчезающие при $\Gamma > \Gamma_c^0$. К обсуждению меньшего решения мы вернемся ниже. Таким образом, при $\Gamma > \Gamma_c^0$ система уравнений не имеет решения и модель обладает эргодичностью, а при $\Gamma < \Gamma_c^0$ она является неэргодической подобно модели Изинга.

Рассмотрим случай конечных температур. На рис. 11.13 показана зависимость параметров L^{xx} и L^{zz} от температуры при различных значениях параметра Γ как результат численного решения уравнений (11.7.20), (11.7.21) методом итераций. Как видно, решения L^{xx} и L^{zz} появляются скачком при некоторой температуре $T_f > T_c$. Температура фазового перехода в феррофазу определяется по расходимости изотермической восприимчивости $\chi_{\vec{q}=0}^{zz}$ (11.7.18). На рис. 11.14 показана зависимость температур T_c и T_f от величины поперечного поля Γ . Температура T_f при $\Gamma = \Gamma_c^0 \approx 0.05J_0$ (для простой кубической решетки со взаимодействием ближайших соседей $J_2^2 = J_0^2/6$) стремится к бесконечности, а при $\Gamma \geq 0.3J_0$ с точностью до 1% совпадает с T_c . Таким образом, неэргодическое поведение относительно локальных продольных и поперечных корреляционных функций появляется в области фазового перехода в модели при температурах $T_c < T < T_f$ и величинах поперечного поля $\Gamma_c^0 < \Gamma < \Gamma_c$. Причем температурный интервал неэргодичности возрастает при уменьшении Γ , а при $\Gamma < \Gamma_c^0$ модель неэргодична при любой температуре.

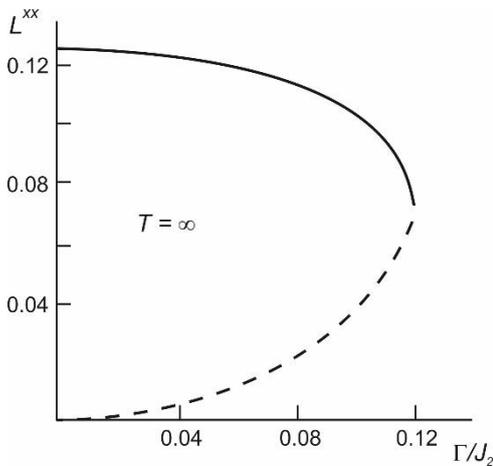


Рис. 11.12. Зависимость параметра неэргодичности от Γ в высоко-температурном пределе $T \rightarrow \infty$.

Заметим, что при $T = T_f$ могут возникать два решения системы уравнений (11.7.20), (11.7.21) такие, что $L_1(T_f) = L_2(T_f)$ и $L_1(T) < L_2(T)$ при $T < T_f$. Однако меньшее решение удалось получить только в специальном случае $T \rightarrow \infty$ (см. рис. 11.12). При конечных температурах оно оказывается неустойчивым относительно итерационной процедуры.

Вычисление локальных параметров неэргодичности $L_{nm}^{\alpha\alpha} = (1/N) \sum_{\vec{q}} L_{\vec{q}}^{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, z$) Для модели Изинга с поперечным полем приводит к следующим выводам: 1) существует нижнее критическое значение поперечного

поля $\Gamma_c^0 \approx 0.05J_0$ такое, что при $\Gamma < \Gamma_c^0$ корреляционные функции в модели имеют неэргодическое поведение ($L_{nn}^{\alpha\alpha} \neq 0$) при любых температурах в парафазе $T_c < T < \infty$, как и в обычной модели Изинга ($\Gamma = 0$); 2) при $\Gamma_c^0 < \Gamma < \Gamma_c$ ($\approx J_0/2$) константы неэргодичности $L_{nn}^{\alpha\alpha}$ возникают скачком при $T_f - T_c \rightarrow 0$ при $\Gamma \rightarrow \Gamma_c$. Следовательно, достаточно большое значение поперечного поля Γ приводит к эргодическому поведению корреляционных функций в модели: $L_{nn}^{\alpha\alpha} = 0$.

Полученное неэргодическое поведение возникает вне критической области и прямо не связано с критическими особенностями при фазовом переходе в модели. Поэтому уточнение принятых приближений приведет лишь к количественным поправкам величин Γ_c^0 и T_f и не изменит общей качественной картины возникновения неэргодичности в модели.

Возникновение неэргодического поведения обусловлено локализацией флуктуаций параметра порядка и поэтому его можно связать с появлением кластеров ближнего порядка, предшествующих установлению дальнего ферромагнитного порядка в системе.

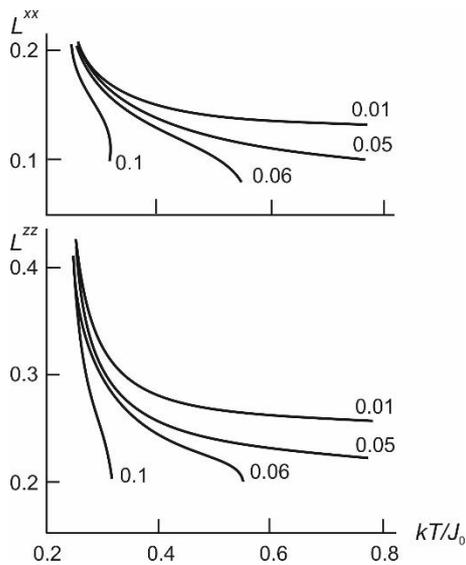


Рис. 11.13. Зависимость параметров неэргодичности от температуры при разных Γ .

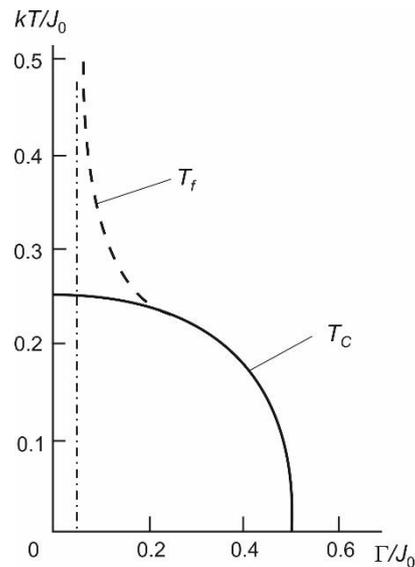


Рис. 11.14. Зависимость температуры перехода в феррофазу T_c и в кластерную фазу T_f от Γ .

ГЛАВА 12

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

§ 12.1. Основные свойства сверхпроводников

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес, изучая температурную зависимость сопротивления ртути, обнаружил, что оно исчезает при температуре ≤ 4.2 К (Нобелевская премия по физике, 1913 г.). Вскоре после этого те же свойства были найдены и у некоторых других металлов. Новое явление получило название «сверхпроводимость», а соответствующие металлы стали называться «сверхпроводниками». В 1914 г. Камерлинг-Оннес обнаружил, что ток в замкнутом сверхпроводящем контуре практически не уменьшается со временем. Позже именно по измерению наведенного тока в колечке было определено удельное сопротивление в сверхпроводящем состоянии. Оно оказалось меньше 10^{-23} Ом·см, что в 10^{17} раз меньше, чем в меди при комнатной температуре. Соответствующее время затухания составляет не менее 10^{15} лет. Мы имеем дело с движением практически без сопротивления, то есть с бесконечной проводимостью.

Температура, при которой исчезает сопротивление, называемая критической, весьма различна у разных сверхпроводников. Наибольшую критическую температуру из чистых металлов имеет ниобий: $T_c = 9,25$ К; наименьшая найдена у вольфрама: $T_c = 0,0154$ К. Хотя все это низкие температуры, но их диапазон очень велик.

Исследование свойств сверхпроводников показало, что сверхпроводимость может быть разрушена не только путем повышения температуры, но и посредством приложения достаточно сильного магнитного поля (Камерлинг-Оннес, 1914). Критическое поле, в котором исчезает сверхпроводимость, уменьшается с повышением температуры. Эмпирически установлено, что зависимость $H_c(T)$ хорошо описывается формулой

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right]. \quad (12.1.1)$$

Разрушение сверхпроводимости имеет место и при прохождении сильного электрического тока. Если сверхпроводник не слишком тонкий, то критический ток, при котором возникает сопротивление, удовлетворяет правилу Сильсби: магнитное поле, создаваемое критическим током на поверхности сверхпроводника, должно равняться H_c .

Одним из основных свойств сверхпроводников является эффект Мейснера (Мейснер и Оксенфельд, 1933). Если поместить металл в магнитное поле, меньшее H_c , то при переходе в сверхпроводящее состояние поле «выталкивается» из сверхпроводника, то есть в сверхпроводнике магнитная индукция $\mathbf{B} = 0$. Это изображено на рис. 12.1. Так как $\mathbf{B} = 4\pi\mathbf{M} + \mathbf{H}$ (где \mathbf{M} – магнитный момент, \mathbf{H} –

внешнее магнитное поле), то магнитная восприимчивость $\chi = M/H = -1/4\pi$, то есть сверхпроводник является не только идеальным проводником, но и идеальным диамагнетиком.

Более детальные исследования показали, что магнитное поле равно нулю лишь в толще массивного образца. В тонком поверхностном слое поле постепенно уменьшается от заданного значения на поверхности до нуля. Толщина этого слоя, называемая глубиной проникновения, величина которой λ обычно порядка 10^{-5} – 10^{-6} см. При помещении сверхпроводника во внешнее магнитное поле в поверхностном слое появляется незатухающий ток, который создает свое собственное поле, полностью компенсирующее внешнее поле внутри сверхпроводника. Глубина проникновения λ зависит от разных факторов и, в частности, от температуры. При приближении температуры к T_c , $\lambda \rightarrow \infty$. Эмпирическая формула, отражающая в общих чертах температурную зависимость δ , имеет вид

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - (T/T_c)^4 \right]^{-1/2}. \quad (12.1.2)$$

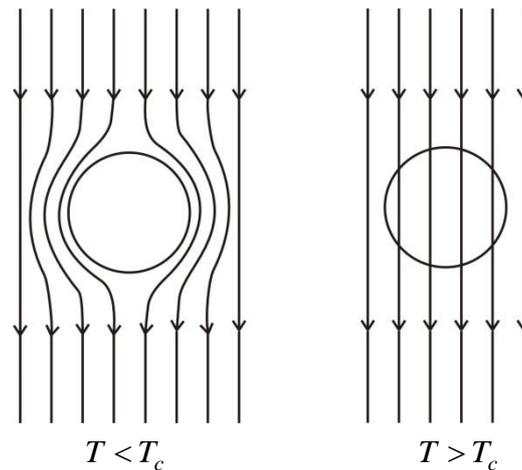


Рис. 12.1. Магнитное поле в сверхпроводнике при $T < T_c$ (левый рисунок) и при $T > T_c$ (правый рисунок).

Весьма информативным для понимания сверхпроводимости является поведение теплоемкости при низких температурах. Предполагая, что решеточная теплоемкость не меняется при переходе в сверхпроводящее состояние, можно определить электронную теплоемкость сверхпроводника, вычитая BT^3 из полной теплоемкости. В результате таких измерений оказалось, что электронная теплоемкость сверхпроводника при температурах, существенно меньших T_c , зависит от температуры по экспоненциальному закону:

$$C_{es} = a \exp(-\Delta/T),$$

а не по линейному закону ($\sim T$), как в нормальных металлах.

Это означает, что возбужденные состояния электронной системы отделены от основного «энергетической щелью», как в полупроводнике²³. С другой стороны, сверхпроводник по своим электрическим свойствам очень сильно отличается от полупроводника. К тому же фазовый переход при T_c является переходом 2-го рода, а, значит, энергетическая щель обращается в нуль при T_c . Такая зависимость энергетического спектра от температуры согласуется с теорией Ферми-жидкости Ландау (гл. 10).

Когда происходит переход из сверхпроводящего в нормальное состояние, теплоемкость начинает меняться по линейному закону. Однако это изменение не является непрерывным (рис. 12.2) При $T = T_c$ наблюдается скачок, при этом $C_{es}(T_c)$ в два – три раза больше $C_{en}(T_c)$.

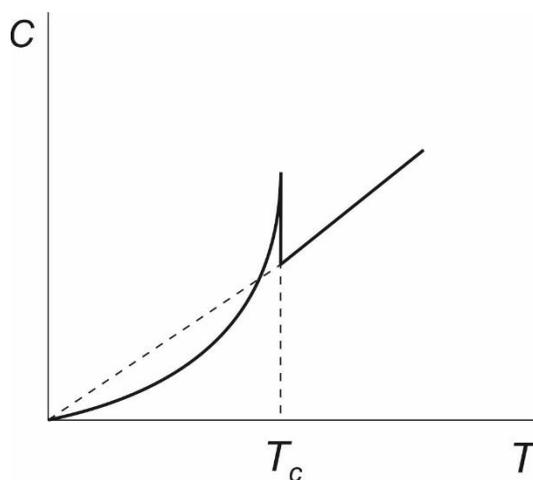


Рис. 12.2. Температурная зависимость теплоемкости сверхпроводника.

Завершим этот краткий обзор основных свойств сверхпроводников упоминанием решающего для понимания природы сверхпроводимости открытия. В 1950 г. Максвелл и Рейнольдс обнаружили связь между температурой сверхпроводящего перехода и массой изотопов ртути. Оказалось, что при измерении массового числа от 199.5 до 203.4 T_c менялась от 4.185 до 4.140 К. Это изменение описывалось следующей формулой:

$$T_c M^{1/2} = \text{const}.$$

Поскольку с массой непосредственно связана частота колебаний кристаллической решетки ($\omega \sim M^{1/2}$), то из этого наблюдения следовало, что сверхпроводимость должна быть как-то связана с динамикой решетки. Тем более, что электрическое сопротивление обусловлено именно взаимодействием электронов с решеткой.

²³ См. также обсуждение спектра коллективных возбуждений в теории Ландау сверхтекучести (гл.9).

§ 12.2. Феноменологические теории

12.2.1. Электродинамика сверхпроводников

Два основных электродинамических свойства сверхпроводников: идеальный диамагнетизм и отсутствие сопротивления постоянному току, были описаны в 1935 г. братьями Лондонами на основе предложенной ими двухжидкостной модели, в которой электроны в сверхпроводнике рассматривались как совокупность двух компонент: сверхпроводящей с плотностью n_s и нормальной с плотностью n_n . Плотность свободных электронов $n = n_s + n_n$. При $T=0$ величина $n_s = n$. При увеличении температуры n_s уменьшается и обращается в ноль при $T=T_c$. Существенным является предположение малости напряженности электрического и магнитного полей, так что они не оказывают существенного влияния на плотность n_s , которая к тому же предполагается пространственно однородной в пространстве. В этом случае связь между электрическим полем \mathbf{E} , магнитным полем \mathbf{h} и сверхтоком \mathbf{J}_s будет линейной и описывается двумя уравнениями Ф. и Г. Лондонов:

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t}(\Lambda \mathbf{J}_s) \quad (12.2.1)$$

$$\mathbf{h} = -c \operatorname{rot}(\Lambda \mathbf{J}_s), \quad (12.2.2)$$

где величина

$$\Lambda = 4\pi\lambda_L^2/c^2 = m/n_s e^2 \quad (12.2.3)$$

является феноменологическим параметром.

Первое из уравнений Лондонов (12.2.1) описывает идеальную проводимость, так как любое электрическое поле ускоряет сверхпроводящие электроны, а не просто поддерживает их скорость при наличии сопротивления, как это происходит в нормальном проводнике. Второе уравнение Лондонов (12.2.2) совместно с уравнением Максвелла

$$\operatorname{rot} \mathbf{h} = 4\pi\mathbf{J}/c \quad (12.2.4)$$

приводит к уравнению

$$\nabla^2 \mathbf{h} = \mathbf{h}/\lambda_L^2. \quad (12.2.5)$$

Это означает, что магнитное поле экспоненциально уменьшается внутри образца с глубиной проникновения λ_L , т.е. уравнение (12.2.5) описывает эффект Мейсснера. Таким образом, параметр λ_L в формуле (12.2.3) может быть определен экспериментально как глубина проникновения поля.

Обоснование уравнений Лондонов было дано Ф. Лондоном. Введем вектор-потенциал \mathbf{A} . Канонический момент $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + e\mathbf{A}/c$. В отсутствии приложенного поля основное состояние должно обладать (как следует из теоремы Блоха) нулевым общим моментом, получаем выражение для локальной средней скорости в присутствии поля:

$$\langle \mathbf{v}_s \rangle = -e\mathbf{A}/mc .$$

Это выражение должно быть справедливо, если постулировать, что по некоторой причине волновая функция сверхпроводящих электронов является «жесткой» и сохраняет ту форму, которую она имеет для основного состояния, так что $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$. Обозначая удельную плотность электронов, участвующих в этом жестком основном состоянии, через n_s , получаем

$$\mathbf{J}_s = n_s e \langle \mathbf{v}_s \rangle = -n_s e^2 \mathbf{A} / mc = -\mathbf{A} / \Lambda c . \quad (12.2.6)$$

Продифференцировав по времени обе части равенства, придем к уравнению (12.2.1), а взяв rot, получим равенство (12.2.2). Таким образом, формула (12.2.6) содержит оба уравнения Лондонов в компактной и удобной форме. Соотношение (12.2.6), очевидно, не является градиентно-инвариантным, поэтому оно будет верно только при специальном выборе калибровки. Эта калибровка, известная как лондоновская, производится так, чтобы выполнялись условия: $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ (или $\operatorname{div} \mathbf{J} = 0$); нормальная компонента \mathbf{A} на поверхности должна быть связана со сверхтоком через поверхность соотношением $\mathbf{A} \rightarrow 0$ внутри массивных образцов.

Остается открытым вопрос о действительном значении n_s , но естественный верхний предел для n_s равен полной плотности электронов проводимости n . Если ввести этот предел в формулу (12.2.3), получим

$$\lambda_L(0) = (mc^2 / 4\pi n e^2)^{1/2} . \quad (12.2.7)$$

Выбранное обозначение указывает, что выражение (12.2.7) является предельным значением для λ при $T \rightarrow 0$, так как ожидается, что n_s должно плавно падать до нуля при $T \rightarrow T_c$. Тщательные измерения глубины проникновения для нормальных и сверхпроводящих образцов, выполненные на радиочастотах, показали, что в случае сверхпроводников глубина проникновения λ всегда больше, чем $\lambda_L(0)$, даже при экстраполяции данных к $T=0$. Эту избыточную глубину проникновения можно качественно объяснить в рамках теории Лондона как показатель неполной жесткости волновой функции, так что $n_s < n$; количественное же объяснение требует введения такого дополнительного понятия, как длина когерентности ξ_0 . Ф. Лондон первый указал на то, что для объяснения эффекта Мейснера и существования постоянных сохраняющихся токов в сверхпроводящих кольцах необходима какая-то дальнедействующая связь между электронами, так что их движение оказывается скоррелированным.

А. Пиппард ввел понятие длины когерентности, предложив нелокальное обобщение уравнения Лондона (12.2.6) по аналогии с нелокальным обобщением

Чемберса²⁴ закона Ома при переходе от простой формулы $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sigma \mathbf{E}(\mathbf{r})$ к более полной:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{3\sigma}{4\pi} \int \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}')] \exp(-R/l)}{R^4} d\mathbf{r}',$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Эта формула учитывает тот факт, что ток в точке \mathbf{r} зависит от значений $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ во всех точках с расстояниями $< l$ около точки \mathbf{r} . Пиппард указал, что сверхпроводящая волновая функция должна иметь подобный характерный размер ξ_0 , который можно оценить, исходя из принципа неопределенности. Так, в явлении, происходящем при $T < T_c$, главную роль могут играть только электроны с энергиями $\sim k_B T_c$, отсчитанными от поверхности Ферми, а эти электроны имеют диапазон значений импульса, равный $\Delta p \approx k_B T_c / v_F$, где v_F – скорость Ферми. Таким образом, $\Delta x > \hbar / \Delta p \approx \hbar v_F / k_B T_c$, что приводит к характерной длине

$$\xi_0 = a \hbar v_F / k_B T_c, \quad (12.2.8)$$

где a – подлежащая определению численная константа порядка единицы. Для типичных материалов, используемых в качестве сверхпроводников, таких, как олово и алюминий, $\xi_0 \gg \lambda_L(0)$. Если ξ_0 представляет собой минимальный размер волновых пакетов, которые могут образовывать сверхпроводящие носители заряда, то стороны поля $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, которое не сохраняет своего максимального значения внутри объема радиуса $\sim \xi_0$ около точки наблюдения, следует ожидать уменьшенного воздействия на сверхток. Таким образом, ξ_0 играет роль, аналогичную средней длине свободного пробега в нелокальной электродинамике нормальных металлов. Конечно, если обычная средняя длина свободного пробега еще меньше ξ_0 , можно ожидать еще меньшего воздействия со стороны приложенного поля.

Следуя этой логике, Пиппард предложил заменить выражение (12.2.6) на выражение вида

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi \xi_0 \Lambda c} \int \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}')] \exp(-R/\xi)}{R^4} d\mathbf{r}', \quad (12.2.9)$$

где снова $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, а длина когерентности ξ при наличии рассеяния связана с длиной когерентности для чистого материала выражением вида

$$1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l. \quad (12.2.10)$$

Используя формулу (12.2.9), Пиппард вычислил глубину проникновения для различных значений ξ_0 и λ_L и сравнил результаты с экспериментальными данными. Он обнаружил, что можно согласовать формулу (12.2.8) с

²⁴ Этот подход Чемберса обсуждается, например, в книге Дж. Займана «Принципы теории твердого тела» (М., Мир, 1974).

экспериментальными результатами как для алюминия, так и для олова при одном и том же значении параметра a , равным 0,15. Позже мы увидим, что микроскопическая теория Бардина, Купера и Шриффера (теория БКШ) подтверждает полученное Пиппардом выражение, причем численная константа равна 0,18. Для обоих металлов λ значительно больше, чем λ_L , потому что $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ резко уменьшается на расстоянии $\lambda \ll \xi_0$, его воздействие на сверхток ослабляется, и, следовательно, глубина проникновения поля увеличивается. Кроме того, увеличение λ с уменьшением средней длины свободного пробега, предсказанное уравнениями (12.2.9) и (12.2.10), согласуется с данными по сплавам олова с индием при различной средней длине свободного пробега.

12.2.2. Теория Гинзбурга – Ландау

Теория Гинзбурга – Ландау (ГЛ, 1950)²⁵ стала первой квантовой феноменологической теорией сверхпроводимости. В основу этой теории положена теория Ландау фазовых переходов второго рода. Согласно этой теории при фазовом переходе второго рода состояние тела меняется непрерывно, а его симметрия – скачком. Низкотемпературная фаза является менее симметричной, то есть обладает бóльшим порядком. Спонтанное нарушение симметрии происходит при сколь малом внешнем воздействии. Наглядным примером такого превращения в кристаллах являются структурные фазовые переходы, подробно рассмотренные в главе 7.

В теории ГЛ вводится довольно абстрактная волновая функция $\Psi(\vec{r})$

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})| \exp[i\Phi(\vec{r})], \quad (12.2.11)$$

где $\Phi(\vec{r})$ – фаза.

Понимание физического смысла функции $\Psi(\vec{r})$ появилось после также отчасти феноменологической теории Бардина, Купера и Шриффера и, затем, микроскопической теории Боголюбова.

Равновесные свойства сверхпроводника определяются функционалом свободной энергии, который зависит от $\Psi(\vec{r})$ и внешнего магнитного поля $\vec{B}(\vec{r})$:

$$F(\Psi) = F_{n0} + \int d\vec{r} \left\{ \frac{|\vec{B}|^2}{8\pi} + a|\Psi|^2 + \frac{1}{2}b|\Psi|^4 + \sum_{\alpha} \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla_{\alpha} - \frac{e^*}{c} A_{\alpha} \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 \right\}, \quad (12.2.12)$$

где F_{n0} – свободная энергия в нормальном состоянии, $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$, e^* и m^* – произвольные параметры, которые из общих соображений полагались равными заряду и массе сверхпроводящих электронов. Модуль параметра порядка (12.2.12)

²⁵ В.Л.Гинзбург, Нобелевская премия по физике, 2003.

пропорционален плотности сверхпроводящих электронов n_s , а его фаза $\Phi(\vec{r})$ определяет сверхпроводящий ток в направлении α :

$$j_\alpha = \frac{e^* \hbar}{m^*} |\Psi|^2 \nabla_\alpha \Phi(\vec{r}). \quad (12.2.13)$$

В теории Гинзбурга – Ландау (ГЛ) предполагается, что при температуре сверхпроводящего перехода T_c коэффициент $a \sim (T - T_c)$ меняет знак, а положительный коэффициент b и эффективные масса m^* и заряд e^* не зависят от температуры. В этом приближении функционал ГЛ (12.2.12) описывает переход из нормального состояния, в котором $\Psi = 0$, в сверхпроводящее при $T = T_c$, в котором возникает ненулевой параметр порядка, $\Psi \neq 0$. В отсутствие магнитного поля происходит фазовый переход второго рода с критическими индексами среднего поля. В рамках теории ГЛ удалось успешно описать поведение сверхпроводника во внешнем магнитном поле, в том числе вихревую решетку Абрикосова в сверхпроводниках второго рода (§ 12.2.3). В то же время природа сверхпроводящего перехода оставалась невыясненной.

Структуру «потенциального» слагаемого в выражении (12.2.12)

$$V(\varphi) = a\varphi^2 + \frac{b}{2}\varphi^4, \quad \varphi = |\Psi|,$$

прокомментируем в терминах нелинейного (классического или квантового) осциллятора, где φ – переменная поля. При $T > T_c$ коэффициент a является положительным и может быть выражен через массу, $a \rightarrow m^2/2$. Первый член в правой части $V(\varphi)$ доминирует при малых значениях φ и отвечает обычному осциллятору, как на рис. 12.3а. При температурах ниже критической этот член отрицателен (рис. 12.3б) и значение $\varphi = 0$ становится неустойчивым, что приводит к спонтанному нарушению симметрии, связанной с дискретной операцией отражения $\varphi \rightarrow -\varphi$. Рис. 12.3 отвечает однокомпонентному параметру порядка.

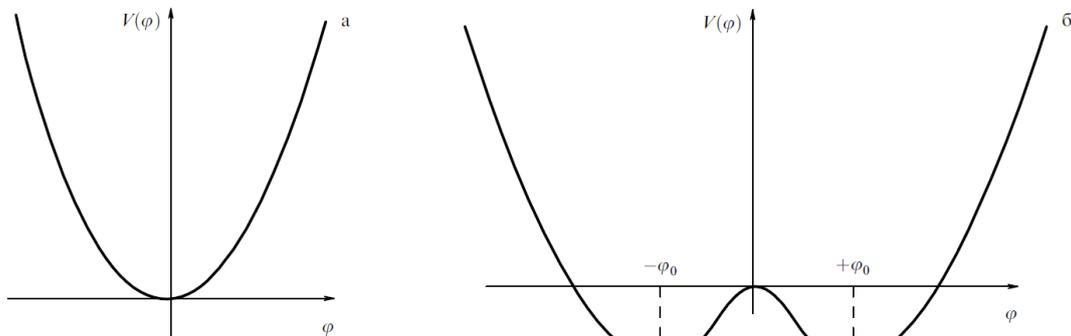


Рис. 12.3. (а) Потенциальная энергия свободного поля с массой. (б) Потенциальная функция скалярного поля с самодействием и неустойчивым симметричным состоянием.

Используя вариационный принцип и исходя из разложения (12.2.12) было получено дифференциальное уравнение для Ψ

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi + b |\Psi|^2 \Psi = -a(T) \Psi, \quad (12.2.14)$$

которое весьма близко к уравнению Шредингера для свободной частицы, но только с нелинейным членом. Соответствующее уравнение для сверхтока

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^* \hbar}{i 2m^*} (\Psi^2 \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\Psi|^2 \mathbf{A} \quad (12.2.15)$$

было также подобно обычному уравнению квантовой механики для частиц с зарядом e^* и массой m^* . Используя этот формализм, удалось объяснить два факта, которые не были объяснены в теории Лондонов, а именно:

1. Нелинейные эффекты в полях, достаточно сильных, чтобы изменять n_s (или $|\Psi|^2$).
2. Пространственные изменения n_s .

Главным успехом теории в первые годы явилась трактовка так называемого промежуточного состояния сверхпроводников, при котором в присутствии поля $H \cong H_c$ существуют одновременно сверхпроводящие и нормальные области. Граница между двумя такими областями схематически показана на рис. 12.4.

В теории Гинзбурга – Ландау вводится понятие характерной длины, ныне называемой температурно-зависимой длиной когерентности

$$\xi(T) = \hbar / \left| 2m^* a(T) \right|^{1/2}; \quad (12.2.16)$$

она характеризует расстояние, на котором функция $\Psi(\mathbf{r})$ может изменяться без существенного увеличения энергии. В чистом сверхпроводнике вдали от T_c величина $\xi(T) \cong \xi_0$, где ξ_0 – длина когерентности Пиппарда; вблизи T_c , однако, $\xi(T)$ изменяется как $(T_c - T)^{-1/2}$, так как a стремится к нулю как $(T - T_c)$. Таким образом, эти две длины когерентности связаны между собой, но все же отличаются друг от друга.

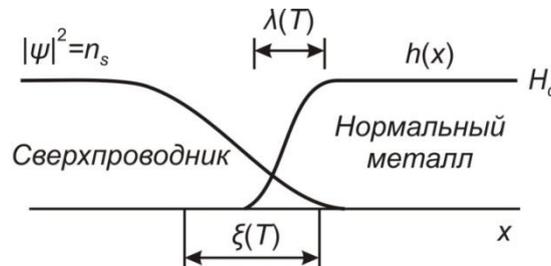


Рис. 12.4. Граница раздела между сверхпроводящим и нормальным доменами в промежуточном состоянии сверхпроводника.

Отношение двух характерных длин определяет параметр теории Гинзбурга – Ландау

$$\aleph = \lambda/\xi ; \quad (12.2.17)$$

так как величины λ и ξ вблизи T_c одинаково зависят от температуры, то это безразмерное отношение почти не зависит от T . Для типичных чистых сверхпроводников $\lambda \cong 500 \text{ \AA}$ и $\xi \cong 3000 \text{ \AA}$, так что $\aleph \ll 1$. В этом случае, как можно увидеть, существует положительная поверхностная энергия, связанная с границей раздела нормальной и сверхпроводящей областей (доменов) для случая промежуточного состояния. Качественное объяснение состоит просто в том, что «энергетическая цена» изменения Ψ от ее сверхпроводящего значения до нуля равна примерно $\xi H_c^2/8\pi$, в то время как уменьшение диамагнитной энергии происходит только на величину $\lambda H_c^2/8\pi$ (см. рис. 12.4). Эта положительная поверхностная энергия делает устойчивой доменную структуру с размерами, промежуточными между микроскопической длиной ξ и макроскопическим размером образца.

12.2.3. Сверхпроводники второго рода

В 1957 г. А.А. Абрикосов (Нобелевская премия по физике 2003 г.) опубликовал в высшей степени важную работу, в то время почти пропущенную научной общественностью, в которой он рассмотрел вопрос о том, что произойдет в теории Гинзбурга – Ландау, если \aleph будет не малым, а большим, т.е. если $\xi < \lambda$. Возвращаясь к аргументации, использованной выше, мы видим, что это должно привести к отрицательной поверхностной энергии, так что процесс деления на домены будет происходить до тех пор, пока он не ограничится микроскопической длиной ξ . Подобное поведение сверхпроводников сильно отличается от описанного выше классического, и Абрикосов назвал их «сверхпроводниками второго рода» для того, чтобы отличить их от прежнего множества «сверхпроводников первого рода». Он показал, что переход от одного типа к другому происходит точно при $\aleph = 1/\sqrt{2}$.

Как было обнаружено Абрикосовым, для материалов с $\aleph > 1/\sqrt{2}$ вместо скачкообразного разрушения сверхпроводимости в фазовом переходе первого рода при H_c происходит плавное увеличение проникновения потока, начинающееся при первом критическом поле H_{c1} и доходящее до $B = H$ при втором критическом поле H_{c2} , как показано схематически на рис. 12.5. Из-за частичного проникновения потока диамагнитная энергия вытеснения поля становится меньшей, так что поле H_{c2} (которое оказывается равным $\sqrt{2}\aleph H_c$) может быть намного большим, чем термодинамическое критическое поле H_c . Это

свойство сделало возможным появление сверхпроводящих соленоидов для создания сильных магнитных полей.

Другим результатом анализа Абрикосова явилось то, что в так называемом смешанном состоянии («шубниковской фазе») между H_{c1} и H_{c2} поток проникает в образец не в форме слоистых доменов, а в виде регулярной структуры трубок потока, каждая из которых несет квант потока

$$\Phi_0 = hc/2e = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2 . \quad (12.2.18)$$

Внутри каждой отдельной ячейки структуры существует вихрь сверхтока, сжимающий магнитный поток, локализованный в его центральной области. Абрикосов предсказал существование квадратной решетки таких вихрей; позднее было показано, что меньшую свободную энергию должна иметь треугольная структура. Существование такой вихревой структуры было продемонстрировано экспериментально при помощи метода магнитного декорирования в соединении с электронной микроскопией. Конечно, случайные неоднородности в кристалле приводят к «припиливанию» (пиннингу) вихрей в энергетически выгодных местах, так что в некоторых случаях наблюдается жидкообразная структура вихревых нитей.

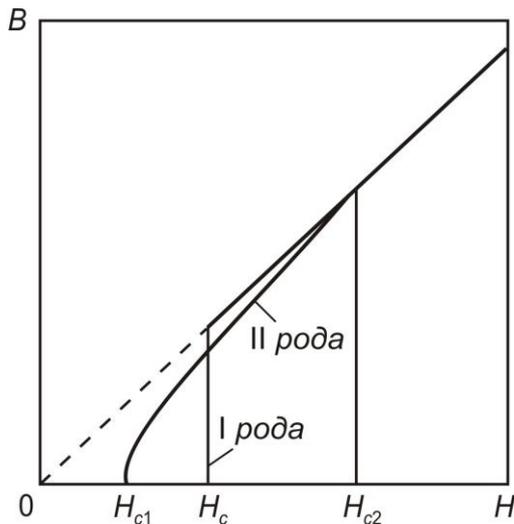


Рис. 12.5. Сравнение проникновения магнитного поля в сверхпроводники первого и второго рода, имеющих одно и то же термодинамическое критическое поле. Отношение V/H_{c2} из этого графика также приблизительно показывает изменение R/R_N , где R – электрическое сопротивление в случае пренебрежимо малого пиннинга, R_N – сопротивление в нормальном состоянии.

Как уже было замечено, сверхпроводники второго рода не являются идеальными диамагнетиками, и поскольку в центрах вихрей $|\Psi|^2$ стремится к нулю, то не удивительно, что в этих центрах отсутствует энергетическая щель. Теперь мы, естественно, приходим к вопросу: не исчезает ли при этом и другой отличительный признак сверхпроводимости – идеальная проводимость. Ответ является не вполне однозначным. В присутствии проходящего («транспортного») тока на вихревые нити потока действует сила Лоренца $\mathbf{J} \times \Phi_0 / c$ (аналогичная макроскопической плотности силы $\mathbf{J} \times \mathbf{B} / c$), которая стремится протолкнуть их поперек тока. Если это происходит, в образце

наводится препятствующее такому движению продольное напряжение. В идеальном однородном материале движению потока препятствует только вязкое трение, и сверхпроводник второго рода проявляет сопротивление, сравнимое с сопротивлением в нормальном состоянии, но уменьшенное примерно в V/H_{cz} раз. В реальных материалах, однако, всегда присутствуют какие-либо неоднородности, на которых происходит пиннинг потока. Здесь сопротивление отсутствует до тех пор, пока не достигается конечный ток, такой, что сила Лоренца окажется способной превзойти силу пиннинга. В материалах, используемых в сверхпроводящих магнитах, пиннинг достаточно велик, что приводит к большим критическим токам. В действительности даже при наличии пиннинга сопротивление не точно равно нулю, хотя и может быть исключительно мало, поскольку тепловые флуктуации могут превосходить силу пиннинга, что приводит к появлению малого сопротивления, вызванного «сползанием» (крипом) потока.

§ 12.3. Основы микроскопической теории

12.3.1. Модель Бардина-Купера Шриффера (БКШ)

Микроскопическая теория сверхпроводимости была построена в 1957 г. Дж. Бардиным, Л.Н. Купером и Дж.Р. Шриффером (Нобелевская премия по физике, 1972 г.) и независимо от них в том же году Н.Н. Боголюбовым. Соответствующую модель называют моделью БКШ. В этой модели ключевыми являются два явления: возможность притяжения электронов за счет взаимодействия с фононами и куперовское спаривание.

Первое явление было предсказано в 1950 г. независимо Х. Фрелихом и Дж. Бардиным на основе открытого в том же году изотопического эффекта. Используя результаты §10.3, представим взаимодействие электронов в металле с помощью эффективного гамильтониана

$$H = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \frac{1}{2} \sum_{p_1 p_2 p_1' p_2'} V(p_1, p_2) a_{p_1}^+ a_{p_1'}^+ a_{p_2'} a_{p_2}, \quad (12.3.1)$$

где $\varepsilon_p = (\frac{p^2}{2m} - \mu)$ – кинетическая энергия электронов, отсчитанная от энергии Ферми $\mu = p_F^2 / 2m$, $p = (\vec{p}, \sigma)$; a_p^+, a_p – операторы рождения и уничтожения электронов, $V(p_1, p_2)$ – матричный элемент эффективного электрон-электронного взаимодействия ($V(p_1, p_2) \equiv v_{эфф.}(k, \omega)$ (10.3.47)). Согласно §10.3, эффективное взаимодействие в электрон-ионной решетке может быть записано в виде

$$\begin{aligned}
 V(p_1, p_2) &= V_{\text{эфф}}(\vec{k} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2, \omega = \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_2}) = \\
 &= \frac{v(k)}{\varepsilon_{e-i}(k, \omega)} = \frac{v(k)}{\varepsilon(k, \omega)} + \frac{1}{\omega^2 - \omega_k^2} |\tilde{A}_{e-i}(k)|^2,
 \end{aligned}
 \tag{12.3.2}$$

где $\varepsilon_{e-i}(k, \omega)$ – диэлектрическая проницаемость электрон-ионной системы. Первый член в (12.3.2) описывает экранированное кулоновское отталкивание электронов ($v(k)$ – фурье-компонента кулоновского электрон-электронного потенциала (10.3.4), $\varepsilon(k, \omega)$ – диэлектрическая проницаемость электронного газа (10.3.17)), а второй член описывает косвенное взаимодействие электронов, обусловленное поляризацией ионной решетки. В (12.3.2) ω_k – частоты продольных колебаний решетки (10.3.21). В области низких частот колебания ионов полностью экранируются электронами проводимости, в результате чего плазменная частота продольных колебаний ионов переходит в звуковую частоту связанных электрон-ионных колебаний, которые распространяются со скоростью s : $\omega_k \approx s^2 k^2$. Величина $\tilde{A}_{e-i}(k)$ в (12.3.2) описывает эффективное электрон-ионное взаимодействие (10.3.37), которое при $k \rightarrow 0$ имеет вид

$$\tilde{A}_{e-i}(k) \approx igk \frac{1}{\sqrt{V}}, \quad g = \frac{4\pi z e^2}{k_0^2} \sqrt{MV/N}, \tag{12.3.2a}$$

где $k_0 = \frac{3\omega_0}{v_F}$ – константа экранирования Томаса-Ферми, $\omega_0 = \sqrt{4\pi n e^2 / m}$ – плазменная частота электронного газа с плотностью $n = N/V$.

Эффективное взаимодействие электронов, обусловленное поляризацией кристаллической решетки, носит динамический характер и при энергии рассеяния $|\omega| = |\varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_2}| < \omega_k$ оказывается отрицательным, что приводит к притяжению электронов. При определенных условиях притяжение электронов может преобладать в некоторой области фазового пространства $|\varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_2}| < \bar{\omega}$, где $|\bar{\omega}|$ – характерная энергия фононов, порядка дебаевской частоты.

Фононы, приводящие к притяжению электронов, не обязательно должны быть реальными. При нулевой температуре их может и не быть. Но существуют виртуальные фононы, появляющиеся на свет только в результате взаимодействия и живущие короткое время. Процесс можно изобразить следующим образом:

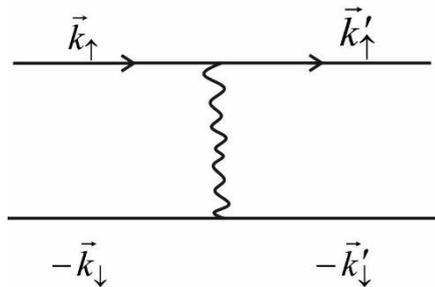


Рис. 12.6. Схематическое изображение взаимодействия электронов с виртуальным фононом.

Эта идея была высказана в 1950 г. американским физиком Г. Фрелихом, а годом позже Джоном Бардиным. В основе ее лежит изотопический эффект: чем легче ионы решетки, тем лучше они реагируют на пролет электрона, т.е. тем сильнее связь электронов с фононами (а следовательно и между электронами). Чем сильнее электрон-электронная связь, тем выше T_c . Это и показали эксперименты Максвелла и Рейнольдса.

Виртуальными фононами могут в принципе обмениваться любые электроны в кристалле с любыми значениями энергии и импульса, лишь бы при обмене не нарушался закон сохранения импульса. Но должны быть условия, при которых этот обмен действительно приведет к наиболее выгодному притяжению.

Таким образом, в принципе возможно образование пар электронов. Такие пары были бы бозе-частицами, и в образовавшейся системе можно было бы ожидать возникновения сверхтекучести, что давало бы возможность объяснить сверхпроводимость как сверхтекучесть в ферми-жидкости. Однако в квантовой системе, если взаимодействие недостаточно сильно или имеет слишком малый радиус взаимодействия, то связанное состояние возникнуть не может. Эта проблема была решена в 1956 г. Л.Н. Купером – аспирантом Дж. Шриффером, который догадался, что надо рассматривать не свободные изолированные электроны, а квазичастицы. Л. Купер показал, что наиболее эффективно притяжение проявляется для электронов с противоположными спинами и импульсами в (12.3.1):

$$\sigma' = -\sigma, \quad \vec{p}'_1 = -\vec{p}_1, \quad \vec{p}'_2 = -\vec{p}_2. \quad (12.3.3)$$

Принципиальным фактором для решения этой проблемы является наличие заполненной ферми-сферы, к которой «привязаны» электроны, и поэтому они находятся в двумерном движении. Двумерность движения связана с движением квазичастиц. Рассматриваются не изолированные частицы, а квазичастицы при заполненной сфере Ферми. Испускание или поглощение фонона приводит только к повороту импульса электронов, его положение описывается только двумя переменными (двумя углами), а величина импульса остается практически постоянной. Наличие заполненной поверхности Ферми и делает задачу эффективно двумерной. В результате происходит замена плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми на постоянную величину N_F . В двумерном (либо одномерном) случае связанное состояние возникает при сколь угодно слабом взаимодействии g . Если образуется такая «куперовская пара», то возникает качественно новое состояние. В море ферми частиц-электронов появляются бозе-частицы, склонные к конденсации. Это означает, что в системе может появиться состояние, имеющее более низкую энергию и отделенное от электронного спектра, как показано на рис. 12.7.

Задача теории была в том, чтобы вычислить эту щель.

Купер не конкретизировал механизм притяжения электронов, в том числе он может быть и электрон-фононным. Такой механизм рассматривался еще в 1951 г. Дж. Бардиным. К Бардину и Куперу присоединился Джордж Шриффер и в 1957 году они вычислили оптимальное единое распределение куперовских пар, при котором их общая энергия оказывается наименьшей из возможных. Это была первая теория сверхпроводимости, получившая название теории БКШ.

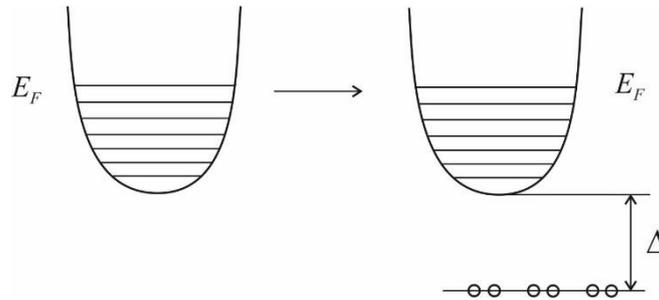


Рис. 12.7. Схематическое изображение изменения электронного спектра при переходе в сверхпроводящее состояние.

С учетом вышесказанного перепишем гамильтониан (12.3.1) при условии (12.3.3) в виде:

$$H_{БКШ} = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p + \frac{1}{2} \sum_{pp'} V(p, p') a_p^+ a_{-p}^+ a_{-p'} a_{p'}, \quad (12.3.4)$$

где $p = (\vec{p}, \sigma)$, $-p = (-\vec{p}, -\sigma)$, $p' = (\vec{p}', \sigma')$, $\sigma = \pm 1$,

$V(p, p') = -V(-p, p') = V(p', p) = V(\vec{p}\sigma, \vec{p}'\sigma')$ – матричный элемент эффективного электрон-электронного взаимодействия. Он может быть представлен в виде

$$V(p, p') = \frac{1}{2} \{ J(\vec{p}, \vec{p}') \delta_{\sigma, \sigma'} - J(\vec{p}, -\vec{p}') \delta_{-\sigma, \sigma'} \}$$

и значение его, усредненное по углам рассеяния, отлично от нуля лишь в узкой области энергий вблизи поверхности Ферми:

$$I(\varepsilon_p, \varepsilon_{p'}) = \frac{V}{4\pi} \int d\Omega_{p'} J(\vec{p}, \vec{p}') = \begin{cases} -g & \text{при } |\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}| < \bar{\omega} \\ 0 & \text{при } |\varepsilon_p - \varepsilon_{p'}| > \bar{\omega} \end{cases}, \quad (12.3.5)$$

где V – нормировочный объем.

Модельный гамильтониан (12.3.4), (12.3.5), предложенный Бардиным, Купером и Шриффером (БКШ), описывает эффективное притяжение между электронами – квазичастицами в узком энергетическом слое $2\bar{\omega}$ вблизи поверхности Ферми. Хотя само по себе взаимодействие может быть достаточно слабым, оно приводит к неустойчивости основного состояния невзаимодействующих электронов – заполненной сферы Ферми, и переходу

системы электронов в новое основное состояние, содержащее связанные состояния пар электронов.

Гамильтониан (12.3.4) описывает взаимодействие между парами частиц, находящимися в синглетном s -состоянии. Это означает, что орбитальный момент относительного движения частиц равен нулю, а их спины антипараллельны. Поскольку пары имеют нулевой полный спин, то они ведут себя как бозевские образования и, двигаясь как целое, могут накапливаться на уровне с наименьшей энергией, которому соответствует уровень с равным нулю суммарным импульсом. Этот процесс вполне аналогичен накоплению частиц в состоянии с нулевой энергией в бозе-газе, т.е. конденсации Бозе-Эйнштейна. В данном случае конденсатом является совокупность спаренных частиц. При $T=0$ пары образуют бозе-конденсат. При повышении температуры энергия связи будет уменьшаться и при некоторой $T=T_c$ она обратится в нуль, и пары перестанут образовываться, т.е. пропадет сверхтекучее (сверхпроводящее) состояние.

Заметим, что связанные пары являются качественным представлением явления. На самом деле имеется корреляция между состояниями пары частиц в обратном пространстве, приводящая к конечной вероятности образования нулевой суммы импульсов у частиц. Разброс значений импульсов в области корреляции соответствует энергии порядка E_{cb} , т.е. $\delta p \sim E_{cb}/v_F$. Соответствующая длина

$$\xi_0 = \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{E_{cb}} \sim \frac{\hbar}{p_F} \exp \frac{2}{gN_F} \quad (12.3.6)$$

определяет порядок величины расстояний между частицами с коррелированными импульсами и называется длиной когерентности.

Выражение (12.3.6) получено при $T=0$. В общем случае длина когерентности ξ зависит от T . В вырожденном ферми-газе величина \hbar/p_F по порядку величины совпадает с межатомным расстоянием. В обычных сверхпроводниках $\exp(2/gN_F) = 10^2 \div 10^4$, т.е. «размер» пары $\xi_0 \approx 10^2 \div 10^4 \text{ \AA}$, что показывает условность этого понятия. На этом расстоянии связи куперовской пары много частиц и значит много других куперовских пар. Поэтому образуется конденсат. Одной пары не бывает.

Для вычисления энергии основного состояния и спектра электронных возбуждений была использована вариационная волновая функция (ср. с (12.2.11)):

$$|\Psi_{\text{БКШ}}\rangle = \prod_p \left[\sqrt{1-h_p} + \sqrt{h_p} a_p^+ a_{-p}^+ \right] |\Phi_0\rangle, \quad a_p |\Phi_0\rangle = 0, \quad (12.3.7)$$

причем вариационный параметр h_p определялся из условия минимума энергии основного состояния $W_0 = \langle \Psi_{\text{БКШ}} | H_{\text{БКШ}} | \Psi_{\text{БКШ}} \rangle$. Было установлено, что в спектре одноэлектронных возбуждений в сверхпроводящей фазе появляется энергетическая щель

$$\Delta \sim \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right), \quad E(p) = \sqrt{\varepsilon^2(p) + |\Delta|^2}, \quad (12.3.8)$$

где константа связи $\lambda = g \cdot N_F$ определяется эффективным взаимодействием из гамильтониана (12.3.5) и плотностью электронных состояний на поверхности Ферми N_F . Была рассмотрена термодинамика и электродинамика сверхпроводника, вычислена температура сверхпроводящего перехода $T_c = 1,14\omega_{ph} \exp(-1/\lambda)$ и получено универсальное соотношение между щелью в спектре при нулевой температуре и температурой сверхпроводящего перехода: $2\Delta_0 = 3,52T_c$. Щель в спектре возникает вследствие образования связанных состояний электронных пар с противоположными импульсами и спинами – куперовских пар. Соответствующее аномальное вакуумное среднее

$$\langle a_p^+ a_{-p}^+ \rangle = \Psi(p) = \Psi(p) \exp[i\Phi(p)] \quad (12.3.9)$$

представляет собой параметр порядка, записанный в виде (12.2.11). Это выражение явно связано с нарушением фазовой (градиентной) инвариантности:

$$a_p^+ \rightarrow a_p^+ \exp(i\varphi), \quad \langle a_p^+ a_{-p}^+ \rangle \rightarrow \langle a_p^+ a_{-p}^+ \rangle \exp(i2\varphi), \quad (12.3.10)$$

как и в теории сверхтекучести (гл. 9). При этом дальний порядок в сверхпроводящей фазе характеризуется не только появлением куперовских пар, $\langle a_p^+ a_{-p}^+ \rangle \neq 0$, но и фиксацией фазы параметра порядка во всем объеме сверхпроводника.

Исходя из полуфеноменологической теории БКШ, Л.П. Горьков дал последовательный вывод функционала ГЛ (12.2.12) и показал, что эффективный заряд отвечает куперовской паре, т.е. $q=2e$, а эффективную массу следует принять равной массе куперовской пары: $m^* = 2m$. При этом модуль параметра порядка удобно нормировать на плотность сверхпроводящих пар электронов: $|\Psi(r)|^2 = n_s/2$.

12.3.2. Квазичастицы Боголюбова

В 1947 г. Н.Н. Боголюбов рассмотрел модель слабо неидеального бозе-газа с вырожденным конденсатом и впервые построил микроскопическую теорию энергетического спектра квантовых жидкостей (см. гл.9). После опубликования работы Л. Купера в 1956 г. Н.Н. Боголюбов еще до появления подробной работы БКШ применил свой подход к теории сверхпроводимости и впервые дал описание квазичастиц над конденсатом. Он исходил из модели Фрелиха, которая получается из гамильтониана (10.3.10) отбрасыванием второго слагаемого.

Мы рассмотрим метод канонического преобразования Боголюбова применительно к гамильтониану БКШ. Этот метод позволяет учесть перестройку основного состояния сверхпроводника и перейти к новым элементарным

возбуждением – квазичастицам над конденсатом, слабо взаимодействующим в сверхпроводнике.

Перепишем гамильтониан БКШ (12.3.4) в эквивалентном виде:

$$H = U + H_0 + H_1, \quad (12.3.11)$$

где

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{pp'} V(p, p') A_p^+ A_{p'}, \quad (12.3.11a)$$

$$H_0 = \sum_p \left\{ \varepsilon_p a_p^+ a_p + \frac{1}{2} \Delta_p (a_p^+ a_{-p}^+ + a_{-p} a_p) \right\}, \quad (12.3.11б)$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum V(p, p') (a_p^+ a_{-p}^+ - A_p^+) (a_{-p'} a_{p'} - A_{p'}). \quad (12.3.11в)$$

Функция A_p выбирается таким образом, чтобы взаимодействие H_1 было малым. Вклад оператора H_1 можно сделать асимптотически малым при объеме $V \rightarrow \infty$, если выбрать

$$A_p = \langle a_{-p} a_p \rangle, \quad A_p^+ = \langle a_p^+ a_{-p}^+ \rangle. \quad (12.3.12)$$

Функция Δ_p в (12.3.11б) определяется в виде

$$\Delta_p = \sum_{p'} V(p, p') A_{p'}. \quad (12.3.13)$$

По существу выбор функции A_p в виде (12.3.12) эквивалентен приближению среднего поля, так что $\langle H_1 \rangle_0 = 0$, где индекс “0” указывает, что среднее $\langle \dots \rangle_0$ вычисляется с гамильтонианом H_0 (12.3.11б). Выбранный таким образом нулевой гамильтониан имеет, однако, недиагональный вид в операторах a_p^+ и a_p и, следовательно, не описывает систему невзаимодействующих частиц. Проведем диагонализацию квадратичной формы по операторам a_p^+, a_p в (12.3.11б) с помощью преобразования поворота:

$$\begin{aligned} a_p &= u_p \alpha_p + v_p \alpha_{-p}^+, & u_{\bar{p}\sigma} &= u_{-\bar{p}, -\sigma} \\ a_p^+ &= u_p \alpha_p^+ + v_p \alpha_{-p}, & v_{\bar{p}\sigma} &= -v_{-\bar{p}\sigma, -\sigma} \end{aligned} \quad (12.3.14)$$

где функции u_p, v_p выберем таким образом, чтобы преобразование (12.3.14) было бы каноническим, то есть операторы α_p, α_p^+ подчинялись бы перестановочным соотношениям Ферми. Для этого необходимо выполнение условия

$$u_p^2 + v_p^2 = 1. \quad (12.3.15)$$

Далее потребуем, чтобы преобразование (12.3.14) приводило бы гамильтониан H_0 к диагональному виду в операторах α_p^+, α_p . Для этого необходимо, чтобы функции u_p и v_p подчинялись бы уравнению

$$\varepsilon_p u_p v_p + \frac{\Delta_p}{2}(u_p^2 - v_p^2) = 0. \quad (12.3.16)$$

Совместное решение уравнений (12.3.15), (12.3.16) дает следующее выражение для этих функций:

$$u_p^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_p}{E_p} \right), \quad v_p^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_p}{E_p} \right), \quad u_p v_p = -\frac{\Delta_p}{2E_p}, \quad (12.3.17)$$

где

$$E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2}. \quad (12.3.18)$$

При этом гамильтониан (12.3.11) принимает вид

$$H'_0 = H_0 + U = \sum_p E_p \alpha_p^+ \alpha_p + \sum_p \left(\varepsilon_p v_p^2 - \frac{\Delta_p^2}{2E_p} \right). \quad (12.3.19)$$

Вычисление средних от операторов α_p^+, α_p с гамильтонианом (12.3.19) представляется теперь тривиальной задачей, так как он описывает ферми-газ невзаимодействующих квазичастиц с энергией одночастичных возбуждений $E_p = \sqrt{\varepsilon_p^2 + \Delta_p^2}$. Уравнение для щели Δ_p в спектре возбуждений получаем из (12.3.13), вычисляя (12.3.13) с помощью $u-v$ преобразования Боголюбова (12.3.14) – (12.3.18):

$$\Delta_p = \sum_{p'} V(p, p') u_{p'} v_{p'} (1 - 2v_{p'}) = \sum_{p'} V(p, p') \frac{\Delta_{p'}}{2E_{p'}} \frac{E_{p'}}{2\Theta}, \quad (12.3.20)$$

где

$$v_p = \langle \alpha_p^+ \alpha_p \rangle_0 = \left(e^{E_p / \Theta} + 1 \right)^{-1}$$

– среднее число квазичастиц. Термодинамика сверхпроводника, описываемого гамильтонианом (12.3.19), строится как термодинамика идеального квантового ферми-газа с энергией элементарных возбуждений E_p .

Итак, новый шаг в развитии теории сверхпроводимости состоял во введении Н.Н. Боголюбовым новых квазичастиц, обладающих некоторыми неожиданными свойствами. Операторы α_p^+, α_p (12.3.14) описывают рождение и уничтожение возбуждений (квазичастиц Боголюбова – боголонов) над конденсатом, состоящим из куперовских пар, описываемых функциями (12.3.12) (аномальными средними). Условие (12.3.15) означает, что блоховское состояние не может быть заполнено больше, чем двумя частицами. При этом основное состояние определяется двумя электронами (куперовская пара), а квазичастицы – комбинацией электрона и дырки. Более правильно говорить об античастицах, т.к. термин дырка обычно используют для обозначения свободных мест в незаполненной зоне.

Квазичастицы Боголюбова дают ясную физическую картину спектра квазичастичных возбуждений как суперпозиции частицы и дырки, которые имеют щель в спектре на поверхности Ферми. Рассмотрим спектральную функцию квазичастичных возбуждений в сверхпроводящей фазе, учитывая полученные Боголюбовым выражения для функций (u, v) в преобразовании (12.3.12):

$$A_{sc}(p, \omega) = u_p^2 \delta(\omega - E_p) + v_p^2 \delta(\omega + E_p),$$

$$u_p^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon(p)}{E(p)} \right), \quad v_p^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon(p)}{E(p)} \right). \quad (12.3.21)$$

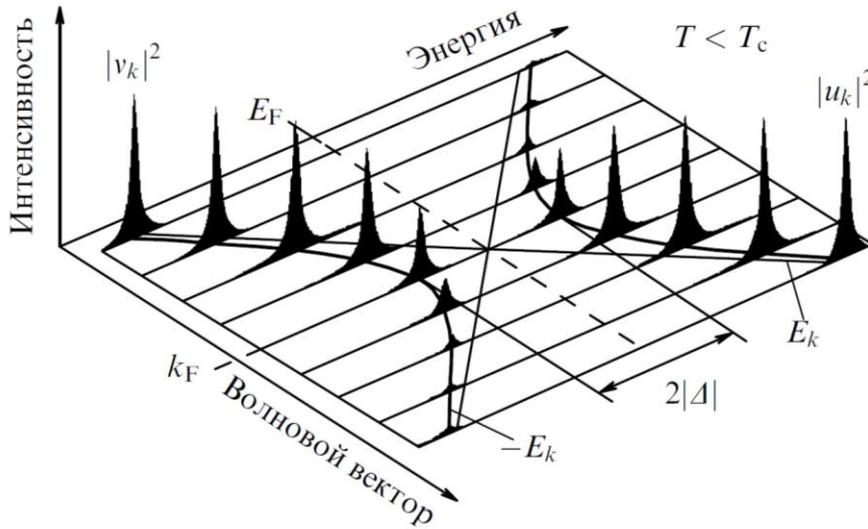


Рис. 12.8. Спектральная функция одноэлектронных квазичастичных возбуждений (12.3.21) в сверхпроводящей фазе в теории Боголюбова²⁶.

Вдали от поверхности Ферми, $|\varepsilon(p)| \gg |\Delta(p)|$, $E(p) \approx |\varepsilon(p)|$, квазичастичные возбуждения представляют собой либо электроны вне сферы Ферми для $\varepsilon(p) > 0$, $u_p^2 \approx 1$, $v_p^2 \approx 0$, либо дырки внутри сферы Ферми для $\varepsilon(p) < 0$, $u_p^2 \approx 0$, $v_p^2 \approx 1$. Вблизи поверхности Ферми, $|\varepsilon(p)| \ll |\Delta(p)|$, $E(p) \approx |\Delta(p)|$, возбуждения являются когерентной суперпозицией электрона и дырки, так что спектральная функция (12.3.21) имеет два пика с равными весами: $u_p^2 \approx v_p^2 \approx 1/2$. При этом энергетическая щель для возбуждений электронов составляет $2|\Delta(p)|$. При переходе в нормальную фазу, $|\Delta(p)| = 0$, спектральная функция принимает стандартный вид: $A_n(p, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon(p))$, с линейным спектром возбуждений вблизи поверхности Ферми: $\varepsilon(p) \approx V_F(p - p_F)$. На рис. 12.8 схематически

²⁶ Д.В.Ширков УФН, т. 179, № 6, 581 (2009).

показана спектральная функция квазичастичных возбуждений (12.3.21), две ветви которой отвечают спектру $\omega = \pm E(p)$ с щелью $|\Delta(p)|$. Подобный квазичастичный спектр с двумя пиками наблюдался, например, в фотоэмиссионных опытах в высокотемпературных сверхпроводниках, что доказывает когерентный характер квазичастиц в сверхпроводящей фазе.

При $p = p_F$ выполняется равенство $u = v = 1/2$, а это означает, что квазичастица, имеющая импульс Ферми, имеет нулевой заряд и спин, равный единице. То есть, при $p = p_F$ переход из дырки в частицу сопровождается переворотом спина. На такое «разделение» заряда и спина у электрона (дырки) (на самом деле у квазичастицы) долго не обращали внимания, оно «возникло» вновь в конце XX века в качестве одной из моделей высокотемпературной сверхпроводимости в медь-оксидных соединениях. В этих системах действительно нулевой заряд на уровне Ферми проявляется во многих экспериментах.

С нулевым зарядом связано качественно новое в физике конденсированного состояния явление – поведение электрона на границе сверхпроводника с нормальным металлом (андреевское отражение). Суть этого явления, обусловленного когерентностью системы частица – дырка, состоит в следующем. Чтобы электрону из нормального металла (N) пройти в сверхпроводник (S), он должен преодолеть потенциал $\Delta(x)$. Если $E_{эл.} < \Delta$, то одиночный электрон отразится от границы со сверхпроводником, поскольку его энергия возбуждения над уровнем Ферми меньше Δ , а возможные для него уровни энергии в сверхпроводнике начинаются на Δ выше, чем в нормальном металле. Другими словами, в сверхпроводнике для него нет электрона, с которым он мог бы составить куперовскую пару. А.Ф. Андреев предложил новый механизм образования пары с почти противоположными импульсами. Образующаяся пара переходит в конденсат сверхпроводника, а в нормальном металле остается дырка практически с тем же импульсом, как и у исходного электрона, движущаяся в направлении его падения. Надо помнить, что этот процесс происходит при $p = p_F$. Типичная же величина импульса электронов в нормальном металле вблизи границы со сверхпроводником порядка \hbar/ξ , что намного меньше p_F и такого импульса хватает для отражения только при скользящем падении. Скорость и заряд квазичастицы меняют знак при андреевском отражении, а импульс и энергия сохраняются.

Подчеркнем, что процесс андреевского отражения может происходить только при наличии конденсата куперовских пар, который поглощает квазичастицы над конденсатом. В формуле Боголюбова при переходе в зону S заряд электрона постепенно обращается в нуль, так как в зоне S появляется новая куперовская пара, а обратно, в силу сохранения заряда и импульса, идет дырка (античастица). То есть, заряд перешел в бозе-конденсат. В зоне N $u = 1, v = 0$. При

приближении к зоне S u уменьшается, v растет. При $E_{эл.} < \Delta$ возникает точка поворота, где $u = v$ и скорость электрона и заряд обращаются в нуль. Эта картина симметрична: античастица может превратиться в частицу с противоположным импульсом.

12.3.3. Температура сверхпроводящего перехода

Рассмотрим уравнение для щели в спектре возбуждений (12.3.20):

$$\Delta_p = - \sum_{\vec{p}'\sigma'} V(p, p') \frac{\Delta_{p'}}{2(\varepsilon_{p'}^2 + |\Delta_{p'}|^2)^{1/2}} th \frac{\sqrt{\varepsilon_{p'}^2 + |\Delta_{p'}|^2}}{2\Theta}.$$

Переходя от суммы по \vec{p}' к интегралу по $d^3 p'$ и выполняя интегрирование по углам $d\Omega_{p'}$, согласно (12.3.5) получаем уравнение для

$\Delta_{\vec{p}\sigma} = \Delta_\varepsilon \frac{\sigma}{|\sigma|}$, ($\sigma = \pm 1$) в виде:

$$\Delta_\varepsilon = - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' I(\varepsilon, \varepsilon') N_{\varepsilon'} \frac{\Delta_{\varepsilon'}}{\sqrt{\varepsilon'^2 + |\Delta_{\varepsilon'}|^2}} th \frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + |\Delta_{\varepsilon'}|^2}}{2\Theta}, \quad (12.3.22)$$

где $N_{\varepsilon'}$ – плотность электронных состояний при энергии ε' . Отметим, что уравнение (12.3.22) имеет тривиальное решение $\Delta_\varepsilon \equiv 0$, но может иметь и ненулевое решение: $\Delta_\varepsilon = Const = \Delta$ при $\varepsilon \leq \bar{\omega}$. Рассмотрим это решение при нулевой температуре $\Theta = 0$, $th \frac{E_{p'}}{2\Theta} = 1$ для энергий ε на поверхности Ферми, т.е. $\varepsilon = 0$. Учитывая (12.3.5), получим

$$\Delta_0 = gN_F \int_0^{\bar{\omega}} dE' \frac{\Delta_0}{\sqrt{\varepsilon'^2 + |\Delta_0|^2}}, \quad (12.3.23)$$

где плотность электронных состояний $N_{\varepsilon'}$ мы положили равной плотности на поверхности Ферми N_F , поскольку интервал интегрирования $\bar{\omega} \ll \mu_F$. Выполняя интегрирование и полагая Δ_0 – действительной величиной, получим

$$\frac{1}{\rho} = \ln \frac{\bar{\omega} + \sqrt{\bar{\omega}^2 + \Delta_0^2}}{\Delta_0}; \quad \Delta_0 \approx 2\bar{\omega} e^{-\frac{1}{\rho}}, \quad (12.3.24)$$

Где $\rho = gN_F$, и для обычных сверхпроводников $\rho \leq (0,5 \div 0,2)$. Следовательно, величина энергетической щели $\Delta_0 \sim 10^{-2} \bar{\omega}$ и обычно составляет несколько градусов (в единицах k_B). Температурная зависимость энергетической щели определяется уравнением (12.3.20), которое можно записать в виде ($\Theta = k_B T$):

$$\frac{1}{\rho} = \int_0^{\bar{\omega}} d\varepsilon \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} th \frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}}{2k_B T}. \quad (12.3.25)$$

С ростом T $\Delta(T) \rightarrow 0$, и при $T=T_c$ обращается в нуль. Критическая температура T_c определяется из уравнения (12.3.25) при $\Delta=0$ и с учетом (12.3.24) имеет вид

$$\frac{1}{\rho} = \int_0^{\bar{\omega}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} th \frac{\varepsilon}{2k_B T_c}. \quad (12.3.26)$$

Отсюда получаем

$$k_B T_c = \frac{1}{1,76} \Delta_0 = 1,14 \bar{\omega} e^{-\frac{1}{N_F g}}. \quad (12.3.27)$$

Вблизи T_c разложение по $\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \ll 1$ в уравнении (12.3.25) дает следующую зависимость:

$$\Delta(T) = 3,2 k_B T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (12.3.28)$$

Полученные в приближении БКШ соотношения (12.3.24) – (12.3.28) универсальны для всех сверхпроводников и определяются двумя параметрами: константой взаимодействия $\rho = g N_F$ и шириной области притяжения электронов $2\bar{\omega}$.

Аппроксимация БКШ эффективного электрон-электронного взаимодействия (12.3.5), имеющая вид прямоугольной ямы, может иметь физический смысл при условии, что близкий результат получится для ямы с гладкими краями. Последнее действительно имеет место и формула для T_c имеет вид:

$$T_c = \Theta e^{-1/\lambda}. \quad (12.3.29)$$

Здесь параметр $\lambda \ll 1$ (приближение слабой связи) является мерой притяжения и отвечает глубине потенциальной ямы, Θ характеризует ширину ямы – область притяжения для частиц, находящихся вблизи границы Ферми. В модели (12.3.5), как видно из сравнения (12.3.29) и (12.3.27), $\Theta = 1,14 \bar{\omega}$ и $\lambda = g N_F$. Обсудим более подробно аппроксимацию (12.3.5).

Аппроксимация БКШ (12.3.5) не учитывает кулоновского взаимодействия и на первый взгляд не имеет физического смысла. Однако, как было показано Боголюбовым, Толмачевым и Ширковым, экранированное кулоновское отталкивание электронов в (12.3.2) описывается псевдопотенциалом

$$\mu^* = \frac{V_{\text{кул.}}}{1 + V_{\text{кул.}} \ln \frac{\omega_F}{\bar{\omega}}}. \quad (12.3.30)$$

В результате, так как знаменатель большой, порядка $5 \div 6$, кулоновское отталкивание оказывается подавленным и в полном эффективном взаимодействии

$$\begin{aligned} V_{эфф.} &= V_{эл-фон} + \mu^*, & \omega < \bar{\omega} \\ V_{эфф.} &= 0, & \omega > \bar{\omega} \end{aligned} \quad (12.3.31)$$

$V_{эл-фон}$ и $V_{кул.}$ входят не на равных.

От кулоновского отталкивания осталась малая доля, $1/5$ или $1/6$, а $4/5$ или $5/6$ приходится на потенциал притяжения. Именно это и обеспечивает применимость формулы БКШ для качественных, а некоторых случаях и количественных расчетов температуры сверхпроводящего перехода для случая слабой связи.

§ 12.4. Высокотемпературные сверхпроводники

Как только стало видно, что сверхпроводники могут дать практическую выгоду, возник вопрос о радикальном повышении T_c с тем, чтобы использовать более дешевые, чем He вещества для охлаждения. Речь идет, по крайней мере, о преодолении «азотного барьера» или даже о сверхпроводимости при комнатной температуре. Сверхпроводники с температурой $T_c \approx 90$ К получили название высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В качестве физической проблемы вопрос о получении ВТСП был сформулирован в середине 60-х годов прошлого столетия В.Л.Гинзбургом и В.А.Литтлом (W.A.Little)²⁷. Первый предложил исследовать сверхпроводимость вблизи границ раздела металл – диэлектрик, второй – сверхпроводимость длинных органических молекул.

При этом был предложен новый механизм образования куперовских пар. Дело в том, что гамильтониан БКШ, хотя и возник в результате развития фононной модели сверхпроводимости, не конкретизирует конкретный механизм спаривания электронов. В этом смысле формула (12.3.29) носит довольно общий характер. Предложенный механизм спаривания электронов связан с взаимодействием электронов проводимости с другими электронами, т.е. электронный механизм. Чтобы не вносить путаницу в терминологию, такой механизм называют «экситонным». Примером таких электронных экситонов могут служить плазмоны. Характерная температура при экситонном механизме $\Theta_e \sim \hbar\Omega_e / k_B \sim 10^3 \div 10^4$ К. Тогда при слабой связи $g=0.25$

$$T_c \approx 200 \text{ К} \quad (\text{экситонный механизм}). \quad (12.4.1)$$

²⁷ Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Под ред. В.Л.Гинзбурга и Д.А.Киржница. М.: Наука, 1977.

Обеспечить существование нужных экситонов а металле пока не удалось. Но в принципе этого можно достичь в квазиодномерных металлах и в квазидвумерных слоистых структурах.

До 1986 г. самая высокая критическая температура наблюдалась у пленок сплава Nb_3Ge : $T_c = 23K$. В 1986 г. Й.Г. Беднорцем (J.G. Bednorz) и К.А. Мюллером (K.A. Muller) был открыт новый класс медь-оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП, Нобелевская премия по физике, 1987), критическая температура которых в течение двух последующих лет была «поднята» от 30 – 35К до 120 – 125К. В 1993 г. в МГУ им. М.В. Ломоносова на Химическом факультете под руководством Е.В. Антипова были синтезированы медь-оксидные сверхпроводники на основе ртути $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, температура сверхпроводящего перехода в которых при приложении внешнего давления достигала 153 К.

Высокотемпературная сверхпроводимость с медь-оксидных соединениях может быть описана как d -волновое спаривание носителей заряда (дырок или электронов) за счет обменного антиферромагнитного и спин-флуктуационного взаимодействий, возникающих в модели с сильными электронными корреляциями²⁸. Заметим, что медь-оксидные ВТСП уже имеют практические применения в виде проводов для магнитов и СКВИД-магнетометров. Однако есть основания, что достигнутые T_c , обусловленные квазидвумерным характером медь-оксидных слоев, являются предельными для данного типа кристаллических структур.

В 2014 г. была экспериментально обнаружена сверхпроводимость в гидриде серы при $T_c = 203 K$ при давлении 90 ГПа²⁹. В январе 2019 г. появилось сообщение о наблюдении сверхпроводящего перехода при температуре 260 К ($-13^\circ C$) при давлении 200 ГПа в супергидриде лантана LaH_{10} . Эти эксперименты сняли десятилетиями существовавший теоретический предел $T_c \approx 30 \div 40 K$ при фононном механизме образования куперовских пар. Это ограничение следует их формулы (12.3.29) при использовании параметров для обычных металлов, для которых $\Theta_D \sim \hbar\omega_{max}/k_B \approx 100 K$ и слабой связи $\lambda \ll 1$.

В 1968 г. Г.М.Элиашберг обобщил теорию сверхпроводимости на случай сильной электрон-фононной связи, на основе которой Аллен (B.P.Allen) и Дайнс (R.C.Dynes) в 1975 г. вывели формулу

$$T_c = 0.183\theta\sqrt{\lambda},$$

где θ – средняя частота фононов, λ – константа электрон-фононного взаимодействия, $\lambda > 5$. Эта формула не содержит никаких ограничений на T_c .

²⁸ N.M.Plakida. High-Temperature Cuprate Superconductors. Experiment, Theory, and Applications. Springer Series in Solid-State Sciences – 166, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

²⁹ М.И.Еремец, А.П.Дроздов. УФН 186, № 11, 1257 (2016).

Естественно, что первым претендентом стал водород, расчеты для которого давали $\theta \approx 2000$ К и $\lambda \approx 2$ и возможные $T_c = 200 \div 400$ К. Однако экспериментально получить твердый водород в устойчивом состоянии пока не удается, а вот с гидридами это получилось. Вместе с этим появилась реальная надежда получить сверхпроводники при обычной (комнатной) температуре.

Упражнения к § 12.3.

12.3.1. Получить уравнение для щели в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника (12.3.20) с помощью метода двухвременных функций Грина в приближении среднего поля в уравнениях движения.

§ 12.5. Фазовая когерентность

Столкнувшись с исчезновением в сверхпроводнике второго рода отличительных признаков сверхпроводимости, мы вправе спросить, что же в действительности является наиболее существенной и универсальной характеристикой сверхпроводящего состояния. Ответ таков – существование волновой функции $\psi(\mathbf{r})$ многочастичного конденсата, которая имеет амплитуду и фазу и которая сохраняет фазовую когерентность на макроскопических расстояниях. Этот конденсат аналогичен, но не идентичен известному конденсату Бозе-Эйнштейна, причем куперовские пары занимают место одиночных бозонов, конденсирующихся, например, в сверхтекучем гелии.

Так как фаза и число частиц – сопряженные переменные, дополнительные друг к другу в дуализме волна – частица, то существует соотношение неопределенности

$$\Delta N \Delta \varphi \geq 1, \quad (12.5.1)$$

ограничивающее точность, с которой могут быть определены одновременно N и φ . Однако так как $N \sim 10^{22}$, то величины N и φ могут быть известны с малой неопределенностью каждая и фазу можно считать полуклассической переменной.

Физическое значение фазовой степени свободы было впервые подчеркнуто в работе Б. Джозефсона в 1962 г., который предсказал, что пары могут туннелировать через энергетический барьер в туннельном переходе между двумя сверхпроводниками даже при нулевой разности потенциалов между ними, образуя сверхток с плотностью (стационарный эффект Джозефсона)

$$J = J_0 \sin(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (12.5.2)$$

где J_0 – постоянная величина, а φ_i – фаза волновой функции ψ в i -м сверхпроводнике. Хотя это предсказание первоначально было встречено с некоторым скептицизмом, впоследствии оно было подтверждено с большой точностью. Джозефсон, будучи дипломником Пиппарда, теоретически изучал туннельный ток при контакте двух сверхпроводников, разделенных очень тонким

слоем изолятора. Другими словами, он изучал, как туннелируют куперовские пары. У Джозефсона получалось, что вольт-амперная характеристика отличается от таковой у обычного туннельного тока. Он пытался провести эксперимент, но неудачно. В своей Нобелевской лекции (1973 г.) он сказал, что даже хотел включить в дипломную работу главу «Два неудачных эксперимента». Эксперименты были проведены другими через год по стационарному эффекту Джозефсона и в 1965 г. по нестационарному эффекту. Позднее джозефсоновские переходы удалось использовать в сверхчувствительных вольтметрах и магнитометрах, а также при выполнении наиболее точных из доступных ныне измерений отношения фундаментальных постоянных h/e .

Возможно, однако, что главное подтверждение существования фазового множителя в волновой функции $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| e^{i\varphi(\mathbf{r})}$ заключается в свойствах простого сверхпроводящего кольца. В этом случае однозначность ψ требует, чтобы $\psi(\mathbf{r})$ изменялась на 2π при одном обходе вокруг кольца. Так же как соответствующее условие в атоме ведет к квантованию орбитального углового момента в единицах \hbar , в данном случае это условие требует, чтобы флюксонид Φ' принимал только значения, удовлетворяющие условию $n\Phi_0 = nhc/2e$. Флюксонид, величину, введенную Ф. Лондоном, можно определить равенством

$$\Phi' = \Phi + \frac{m^* c}{e^*} \oint \frac{\mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{s}}{|\psi|^2}, \quad (12.5.3)$$

где $\Phi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$ – обычный магнитный поток через контур интегрирования. Если кольцо имеет толщину, много большую λ , то контур интегрирования может быть взят глубже поверхностного слоя, т. е. по области, где $J_s \rightarrow 0$; тогда равенство (12.5.3) просто означает, что $\Phi' = \Phi$ и квантованные значения $n\Phi_0$ принимает сам магнитный поток Φ . Это свойство (квантование потока) было продемонстрировано экспериментально в 1961 г. Если ток J_s не является малым, как это имеет место в вихрях для сверхпроводника второго рода, то в выражении (12.5.3) могут быть одинаково важны оба члена. При этом значения самого потока не фиксированы, в то время как непосредственно связанный с фазой волновой функции флюксонид всегда имеет точные квантовые значения.

Эта концепция дает основу для понимания квантовой природы незатухающих токов в кольце. Ток может изменяться не на бесконечно малые значения, а лишь квантованными скачками, при которых квантовое число флюксонида изменяется на одну или несколько единиц.

В сверхпроводнике такой квантовый скачок требует коллективного перехода всех вовлеченных в ток пар. Чрезвычайно длительное существование незатухающих токов (несмотря на то что они в принципе являются метастабильными) объясняется крайне малой вероятностью такого

одновременного квантового скачка почти 10^{20} частиц. До тех же пор, пока такой квантовый скачок не случится, никакого уменьшения незатухающего тока произойти не может.

Преыдушие замечания относительно незатухающих токов показывают важность термодинамических флуктуаций, вызывающих конечное, хотя и астрономически малое, сопротивление при температуре ниже T_c . С другой стороны, флуктуации служат причиной того, что и при температуре выше T_c сохраняются некоторые признаки сверхпроводимости. Впервые это явление наблюдалось Гловером, который обнаружил, что проводимость сверхпроводников из аморфных пленок изменяется как $(T-T_c)^{-1}$ при приближении к T_c со стороны более высоких температур. Такой «кюри-вейсовский» вид температурной зависимости был предсказан также теоретически примерно в то же время. Несколько позже соответствующий эффект также наблюдался для магнитной восприимчивости чистых магнитных образцов. В этом случае расходимость происходит как $(T-T_c)^{-1/2}$.

Эти измерения и соответствующая теория показывают, что эффекты сверхпроводящего взаимодействия продолжают существовать, вообще говоря, до произвольно высоких температур, в то время как их практически полное исчезновение происходит при температуре $\sim 2T_c$. Таким образом, хотя резкий переход из сверхпроводящего состояния в нормальное, обнаруженный Камерлинг-Онессом, является достаточно хорошим рабочим приближением для большинства целей, существует не только некоторое сопротивление при температуре ниже T_c , но также и следы сверхпроводимости при температуре выше T_c . Стоит заметить, что сверхпроводящий переход является, в общем, намного более резким, чем другие фазовые переходы второго рода (такие, как переходы в магнитных материалах), поскольку длина когерентности ξ_0 намного больше, чем межатомное расстояние. Из-за этого в сверхпроводниках каждый электрон взаимодействует со многими другими, в то время как в магнитных материалах сильно связаны только несколько соседних электронов, ближайших друг к другу, что приводит к большему проявлению флуктуационных эффектов.

РАЗДЕЛ 3

МЯГКОЕ ВЕЩЕСТВО

ГЛАВА 13

ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ-СТЕКЛО

Типичным представителем мягкого вещества являются стекла – переохлажденные жидкости с очень большим значением вязкости. Стекла характеризуются наличием большого числа близких по энергии минимумов термодинамического потенциала. Включение внешних воздействий переводит стекло из одного минимума в другой, приводя к небольшим, но необратимым изменениям свойств. По структуре стекла практически не отличаются от жидкостей вблизи температуры плавления. Однако они существенно отличаются динамикой – характером теплового движения атомов. Характерные черты поведения стекол при определенных условиях наблюдаются практически во всех «классических» твердых телах. В результате появились термины структурное стекло (вблизи структурных фазовых переходов), спиновое стекло, сверхпроводящее стекло и т.п.

У стеклообразных материалов ярко проявляется сходство между жидкостями и твердыми телами. Их переход от твердого состояния к жидкому при повышении температуры происходит постепенно, они просто становятся все более мягкими, так что нельзя указать, в каком температурном интервале их следует назвать твердыми телами, а в каком жидкостями. Можно лишь сказать, что вязкость стеклообразного вещества в жидком состоянии меньше, чем в твердом. Твердое стекло поэтому часто называют переохлажденной жидкостью. В настоящей главе рассмотрим феноменологию перехода жидкость-стекло и основные теоретические подходы к его описанию.

§ 13.1. Феноменология перехода жидкость-стекло

Переход жидкость-стекло, или стеклование, наблюдается в широком классе веществ и систем. Исследование и теоретическое описание данного явления – одна из наиболее актуальных и интересных задач современной физики конденсированного состояния. В настоящем разделе дается общее описание данного явления, перечислены классы систем, в которых оно наблюдается и методы его исследования и описания.

Стеклообразное состояние вещества характеризуется аморфной атомарной (или молекулярной) структурой, а также кинетически «замороженными» значениями механических и термодинамических свойств. Однако можно

выделить и другие вещества, например, магнетики, в которых структура вещества является кристаллической, а вот упорядочение магнитных моментов нарушается и образует так называемое спиновое стекло. Ниже будут перечислены и другие типы систем, в которых наблюдаются аналогичные переходы. Однако в первую очередь необходимо в общих чертах описать сам характер данного явления.

Стеклованием называют динамический переход системы из жидкого термодинамически равновесного в замороженное термодинамически неравновесное (стеклообразное) состояние. Характер временной эволюции целого ряда свойств системы (удельный объем, энтальпия или др.) при стекловании отражает основные особенности данного процесса. Наглядно это можно продемонстрировать на примере поведения некоторого свойства p при двух температурных «историях», на качественном уровне иллюстрирующих результат большинства экспериментальных измерений: (1) скачкообразного изменения температуры (резкого единовременного изменения температуры на ΔT) и (2) понижения температуры с некоторой (обычно постоянной) скоростью $q = dT/dt$. При изобарическом скачкообразном изменении температуры системы в области стеклования можно отчетливо разделить два вклада – мгновенное (изоструктурное) и релаксационное (структурное) изменение p (Рис. 13.1).

Первый тип реакции сохраняется и в стеклообразном состоянии и отражает изменение характера тепловых колебаний частиц вещества (фононный вклад) в ответ на изменение внешних условий, в то время как второй механизм отклика, связанный с изменением структурных характеристик системы, в «замороженном» состоянии вещества наблюдаться не будет.

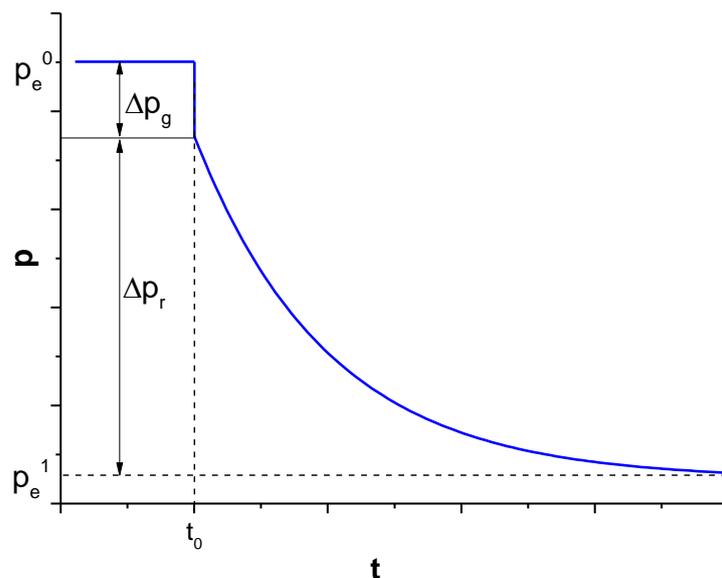


Рис. 13.1. Характерный отклик стеклообразующей системы выраженный через зависимость p от времени при скачкообразном изменении температуры.

Важной особенностью релаксации при стекловании, отличающей ее от релаксации во многих других системах, является **неэкспоненциальная** зависимость значения выбранного параметра p от времени при структурной релаксации. Если при достаточно высоких температурах релаксация в жидкости происходит по закону $p(t) \sim \exp(-t/\tau)$ (где t – время, τ – характерное время релаксации), то в области стеклования имеет место сильное отклонение от этого закона, при этом могут наблюдаться разные закономерности для разных свойств системы. Одной из качественных и наиболее часто используемых аппроксимаций для функции отклика в данном случае является так называемый закон Кольрауша (R. Kohlrausch, 1854): $p(t) \sim \exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right)$, где коэффициент β меньше единицы и обычно имеет значения в интервале $0.35 < \beta < 0.75$. Значение β , равное единице, соответствует максвелловскому экспоненциальному закону релаксации, а значения $\beta < 1$ ведут к «растягиванию» релаксации (“stretched” exponential relaxation).

Другой особенностью релаксации при переходе жидкость-стекло является ее **нелинейность**, выражаемая в зависимости времени релаксации τ как от обычных термодинамических параметров (температуры, давления, состава стекла), так и от дополнительных структурных параметров стекла, которые возникают при термодинамическом описании как следствие неравновесности стеклообразного состояния вещества.

Изменение одного из таких свойств, p (например, энтальпии), при равномерном охлаждении из жидкого состояния с разной постоянной скоростью представлено на Рис. 13.2. По мере понижения температуры возрастает время релаксации системы, в результате чего в определенном интервале температур T имеет место отклонение наблюдаемых значений свойства p от равновесных, p_e . В конечном итоге на временном интервале экспериментальных наблюдений p принимает некоторое «замороженное» значение p_g . При этом чем больше скорость охлаждения q , тем больше «замороженное» значение p_g . Если, после завершения охлаждения, далее постепенно повысить температуру (переход из стеклообразного состояния в жидкое) в области стеклования эволюция свойства p не будет повторять ход при охлаждении, наблюдается гистерезис. Этот результат подтверждается в многочисленных экспериментах, также показывающих, что температура стеклования зависит от скорости нагревания/охлаждения материала. Для других свойств материала, таких как изобарическая теплоемкость C_p , температурная зависимость реализуется другим образом (как производная по T от зависимостей, представленных на рис. 13.2) – с монотонным переходом в интервале стеклования от линейной зависимости для жидкости к другой линейной зависимости для стеклообразного состояния. При обратном переходе, при

достаточно быстром (относительно скорости охлаждения) нагревании, наблюдается немонотонная кривая с одним или двумя пиками теплоемкости.

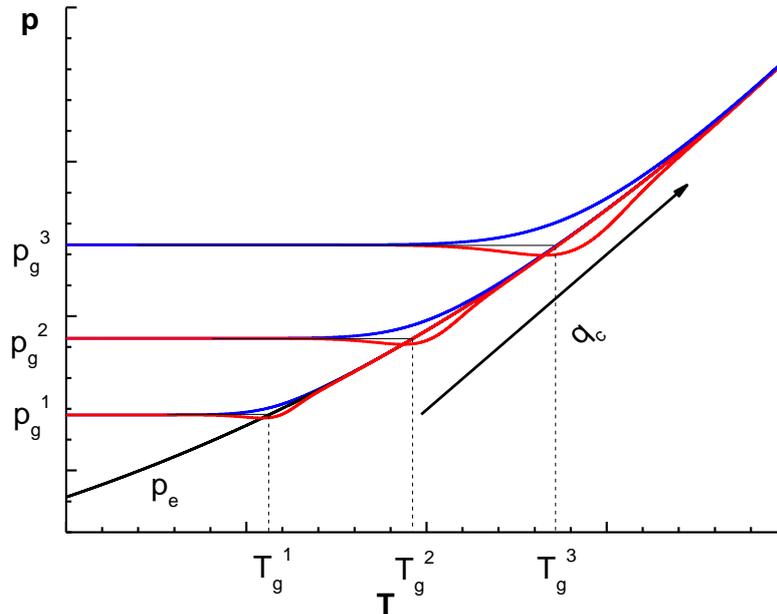


Рис. 13.2. Характерный отклик стеклообразующей системы выраженный через зависимость p от температуры или времени при переходе из жидкого в стеклообразное состояние при постоянной скорости охлаждения (синий цвет) и последующим нагревании (красный цвет).

Один из главных выводов, которые могут быть сделаны из представленных на рис. 13.1 и рис. 13.2 зависимостей, состоит в том, что стеклование – это *кинетический процесс*. Эволюция свойств системы, определяемая временем релаксации системы к соответствующему состоянию равновесия, зависит как от внешних параметров (температуры, давления), так и от скорости их изменения (в данном случае, температуры).

Одной из базовых задач при рассмотрении перехода жидкость-стекло становится поиск критерия стеклования – комбинации термодинамических параметров, определяющих переход. Можно сформулировать обобщенный критерий стеклования, основанный только на общем термодинамическом рассмотрении стеклования, безотносительно к конкретным моделям системы. Он состоит в равенстве времени релаксации τ_R структурного параметра системы и характерного времени изменения внешнего фактора (приводящего к стеклованию). Если система переводится в стеклообразное состояние изменением температуры, то характерное время изменения температуры, τ_T , можно записать как:

$$\tau_T = \left\{ \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \right\}^{-1}. \quad (13.1.1)$$

Тогда условием перехода из равновесного жидкого состояния (где $\tau_R \ll \tau_T$) к «замороженному» стеклообразному ($\tau_R \gg \tau_T$) будет соответственно: $\tau_R \sim \tau_T$, из

которого можно получить оценку для T_g – температуры стеклования (температуры перехода в стеклообразное состояние) в виде:

$$\left\{ \frac{1}{T} \left| \frac{dT}{dt} \right| \tau_R \right\} \Big|_{T=T_g} \approx 1. \quad (13.1.2)$$

Различные частные критерии стеклования можно получить как предельные случаи или аппроксимации общего критерия выраженного в виде (13.1.2). Отметим также, что если переход в стеклообразное состояние определяется изменением других внешних параметров, определяющих состояние системы (например, давления), то общий вид критерия не изменяется, при этом необходимо лишь заменить τ_T на характерное время изменения соответствующего параметра.

Из записанного критерия стеклования (13.1.2), используя соответствующие выражения для времени релаксации заданной системы, можно получить аналитические выражения для температуры стеклования в зависимости от скорости охлаждения или нагрева. Впервые это было сделано Г.М. Бартевым в 1951, где использовалась приближенная версия критерия в виде $q|\tau_R| \approx const$, где $|q|$ – скорость нагревания или охлаждения системы. Описывая температурную зависимость времени релаксации в виде $\tau_R = \tau_{R0} \exp(-A/k_B T)$, он получил закономерность для зависимости температуры стеклования от скорости q , называемую в настоящее время уравнением Бартевева-Ритланда:

$$\frac{1}{T_g} = C_1 - C_2 \ln q, \quad (13.1.3)$$

где C_1 , C_2 – параметры материала, определяемые из параметров закона релаксации. Используя общий критерий, (13.1.2), можно показать, что C_1 является не константой, а слабой функцией T_g , что слабо отражается на этой зависимости. Как показывают многочисленные эксперименты, зависимость температуры стеклования T_g от скорости нагревания/охлаждения материала часто хорошо описывается законом (13.1.3) в достаточно широком диапазоне скоростей. Это обусловлено тем фактом, что при таком достаточно широком, но все-таки ограниченном, диапазоне изменения температуры, время релаксации хорошо описывается выражением Максвелла, использованным Бартевым. Однако, при более широких диапазонах скорости изменения температуры, T_g изменяется в большом диапазоне значений и необходимо рассматривать более точные выражения для времени релаксации, что приводит к отклонениям от закона (13.1.3).

Зависимость времени структурной релаксации от температуры отражается температурной зависимостью вязкости переохлажденной жидкости. Сама же зависимость вязкости стеклообразующих переохлажденных жидкостей от

температуры, как правило хорошо описывается феноменологическим уравнением Фогеля-Фульчера-Таммана (ФФТ, *Vogel-Fulcher-Tammann, VFT*):

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (13.1.4)$$

где η_0 , B , T_0 константы для данного материала. Поэтому уместно применять в описании стеклования уравнение (13.1.4) как выражение для характерных времен релаксации, с соответствующим множителем для перехода от вязкости к τ . Как можно показать, закон Бартенева-Ритланда в широком интервале скоростей q будет достаточно точно выполняться для «жестких» стеклообразующих систем, а для «мягких» принимать другую форму.

Уравнение (13.1.4) хорошо описывает зависимость так называемой равновесной вязкости жидкости, приводящей к аналогичной зависимости для равновесного времени релаксации. Как уже обсуждалось коротко выше в связи с Рис. 13.1 и Рис. 13.2, еще одним важным свойством процесса стеклования является так называемый эффект «памяти» вещества. Он состоит в том, что не только термодинамические параметры, но и кинетические характеристики, включая ход релаксации системы к равновесию, зависят не только от значений его свойств в данный момент (таких как давление, температура и мольные доли различных компонент), но и от предшествующей термической истории. Данный эффект наблюдался в ранних экспериментах на примере коэффициента преломления стекол, закаленных разным способом, и в других экспериментах. Следовательно, для описания эволюции свойств материала в процессе стеклования необходимо знать и учитывать не только обычные термодинамические параметры, как температуру, давление, мольные доли, но и обязательно тепловую историю материала. С точки зрения теории, учет эффекта «памяти» является интересной задачей – очевидно, для его описания не достаточно простого рассмотрения дифференциального уравнения первого порядка только для одного структурного параметра, характеризующего переход. Для описания данного эффекта можно пользоваться разными подходами – можно как рассматривать релаксацию нескольких структурных параметров, составляя систему связанных дифференциальных уравнений первого порядка, так можно и развивать теорию с одним структурным параметром порядка, при этом вводя интегралы «памяти» по термической истории процесса. Теоретические методы, применяемые для описания стеклования будут обсуждаться в §13.3.

Прежде чем двигаться дальше, остановимся на принципиальном вопросе, который по-прежнему вызывает обсуждения даже в специализированной литературе – является ли стеклование фазовым переходом второго рода? Несмотря на то, что периодически высказываются противоположные точки зрения, в настоящее время принято считать, что стеклование – это динамический переход, то есть не является фазовым переходом. Напомним, что согласно

классификации Эренфеста, в точке фазового перехода второго рода наблюдается скачкообразное изменение вторых производных от свободной энергии. При стекловании изменение не носит скачкообразный характер, и, более того, ширина и положение перехода зависят от кинетических условий охлаждения жидкости. Также отметим, что при любой заданной $T < T_m$ равновесным состоянием, с наименьшим значением свободной энергии для данной системы является кристаллическое состояние. Аморфное состояние, стекло, является метастабильным состоянием системы. Чтобы показать, что стеклование можно отнести к обычным фазовым переходам второго рода типа порядок-беспорядок необходимо найти статическую корреляционную функцию и соответствующую ей корреляционную длину, расходящуюся при температуре T_g . Обычным кандидатом в данном случае (для структурного стеклования) будет статический структурный фактор:

$$S(q) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_q \rho_{-q} \right\rangle, \quad \rho_q = \sum_{j=1}^N e^{iq \cdot r_j}. \quad (13.1.5)$$

Однако при стекловании не наблюдается никакого расхождения – статическая структура жидкости и стекла идентичны. Структурные факторы жидкости, переохлажденной жидкости и стекла, несмотря на огромные различия в динамических свойствах, практически идентичны. В настоящее время рассматриваются различные виды статических корреляционных функций, однако по-прежнему поиски расходящейся корреляционной длины безуспешны. Напротив, динамические корреляционные функции позволяют получить новую информацию о характере стеклования:

$$F(\mathbf{q}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_q(t) \rho_{-q}(0) \right\rangle. \quad (13.1.6)$$

На Рис. 13.3 представлена корреляционная функция для модельной системы, соответствующая, например, эксперименту по нейтронному рассеянию, где рассматривается эволюция первого пика структурного фактора, а также пример экспериментального измерения данной функции для глицерина. Из графиков видно, что по мере понижения температуры характер релаксации качественно меняется от типичного, с одним, быстрым, характерным временем релаксации к двухступенчатому режиму. Именно этот переход свидетельствует о приближении системы к стеклованию, хотя температура, при которой проявляются эти качественные различия, как правило, значительно выше T_g . Анализ кривых на Рис. 13.3 на качественном уровне позволяет заключить, что время достижения плато не сильно зависит от температуры, а вот время выхода увеличивается по мере понижения T . Именно этот рост и дает основной вклад в рост времени релаксации системы в области стеклования. Сама форма корреляционной функции ниже определенной температуры ясно показывает, что имеют место два механизма релаксации – быстрый процесс (приближение к плато) и медленный

процесс (релаксация после плато). Быстрая релаксация, называемая β -релаксацией, слабо зависит от T . Медленная, α -релаксация, зависит от температуры и определяет зависимость времени релаксации при стекловании.

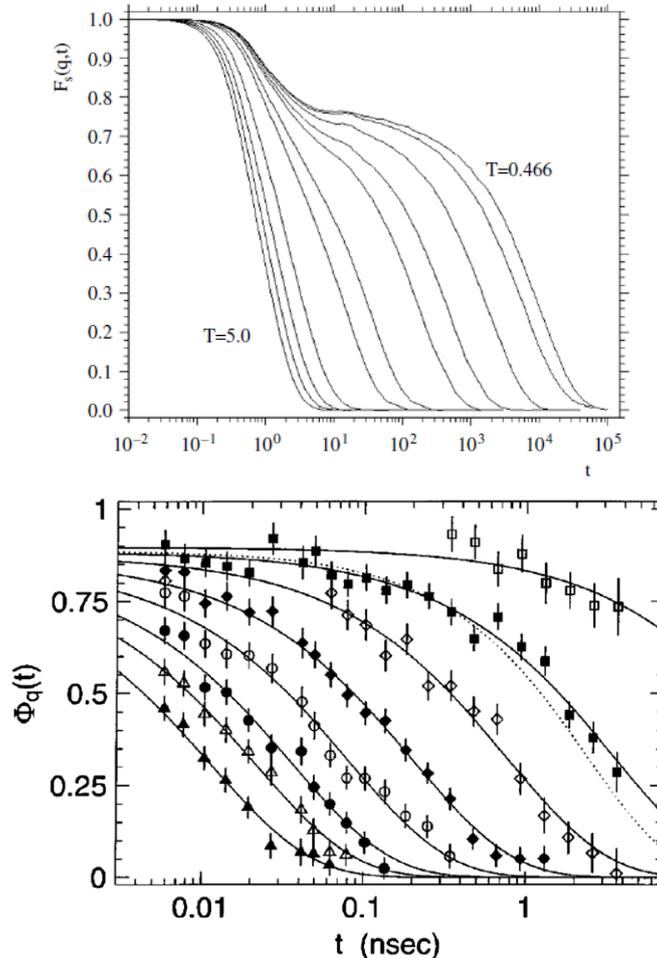


Рис. 13.3. Эволюция динамической корреляционной функции при понижении температуры системы. *Сверху* – расчеты для модельной системы Леннард-Джонсовских сфер. *Снизу* – экспериментальные данные по нейтронному рассеянию для глицерина.

§ 13.2. Типы систем, в которых наблюдается стеклование

Принято считать, что материал находится в «стеклоподобном» состоянии, когда характерное время релаксации равно по порядку, или значительно превышает, характерное время эксперимента (или наблюдения, или моделирования), то естественным образом мы обнаружим. В этом случае, список стеклоподобных систем естественным образом выходит далеко за рамки «стандартного» набора структурных стекол. Если для обывателя со словом «стекло» всегда ассоциируется оконное стекло, или стекло автомобиля, то для

ученого под этим понятием должно подразумеваться многообразие стеклоподобных систем. Ниже представлен список материалов и систем, в которых наблюдается стеклообразное состояние, некоторые из них будут рассмотрены подробно в соответствующих главах.

Структурные стекла являются классической системой для описания и исследований. Переход жидкость-стекло происходит по мере понижения температуры и обязательным условием (и задачей для экспериментатора) является избегание кристаллизации. Если эту, не всегда тривиальную, задачу удастся решить, то по мере переохлаждения жидкости мы перейдем в аморфное структурное состояние стекла. Определенных успехов можно также добиться за счет изменения давления на систему при постоянной температуре. Считается, что стеклоподобное состояние есть у любой низкомолекулярной системы, однако не в каждом случае удастся исключить кристаллизацию. Также, отметим принципиальное отличие структуры получаемых систем – структурные стекла можно разделить на несколько категорий. Так, например, *оксидные* стекла, это стекла, образуемые оксидами элементов III, IV или V групп таблицы Менделеева, а также их смесями с оксидами металлов. Наиболее известный представитель стекол, вообще – оконное стекло, принадлежит к этой группе – это, как правило, смесь вида 70% SiO₂, 20% Na₂O, 10% CaO. Другие структуры образуют *халькогенидные* стекла, содержащие атомы халькогенов (серы, селена или теллура) и их смеси с германием или мышьяком. *Элементные* стекла образуются из серы, фосфора или селена. Стекла *органических* молекул, включают в себя такие легкие растворители, как толуол или метанол, а также более тяжелые глицерин или сахароза и их растворы в воде.

Полимерные стекла – это аморфное состояние, достигаемое большим числом полимеров при понижении температуры расплава. Если стереорегулярные полимеры способны кристаллизоваться, то стереонерегулярные, или атактические, полимеры кристалл не образуют и всегда переходят в аморфное состояние при понижении температуры. Конечно, кристаллическое состояние полимеров весьма специфично, что обусловлено их цепочечной структурой, возможны промежуточные состояния, в которых часть полимера находится в упорядоченном состоянии, а часть – в аморфном, стеклоподобном состоянии. Полимерные стекла характеризуются повышенной прочностью относительно низкомолекулярных стекол.

Металлические стекла получают при сверхбыстром охлаждении металла из расплава (скорости охлаждения $\sim 10^6$ К/сек). Есть и другие способы получения, например вакуумное напыление или твердофазные реакции. Получаемые материалы имеют ряд преимуществ перед кристаллами, например отсутствие дефектов, а также управление формой материала при изготовлении. С одной стороны, это должно приводить к большей прочности, однако аморфная

структура приводит к большей ломкости чистых металлических стекол. Эту проблему решают изготовлением стекол из сплавов с различными, например углеродными, добавками.

Спиновые стекла это магнитные системы, в которых взаимодействие спинов между собой, по каким-то причинам, не приводит к их полному упорядочению, магнитный дальний порядок отсутствует. Более того, беспорядок в ориентациях спинов находится в замороженном состоянии. Спиновые стекла отличаются оригинальным поведением магнитных свойств, например резким изломом (cusp) магнитной восприимчивости при критическом значении температуры, магнитной вязкостью (зависимостью магнитного момента от времени) и другими. Следует отметить, что теоретическое исследование спиновых стекол стало основой большого числа оригинальных теоретических моделей и методов, применяемых в настоящее время и для описания структурных стекол.

Коллоидные стекла. Для коллоидных систем с размером частиц от 1 до 500 нм характерное время релаксации связано с броуновским движением и оценивается как $\tau=R^2/D$, где D – коэффициент диффузии, а R – радиус частиц. Типичные значения τ составляет порядка 1 мсек. Рассмотрим модельную коллоидную систему, в которой потенциал взаимодействия взят в виде жестких сфер: 0 если сферы не пересекаются и ∞ в противном случае. Объемная доля частиц в монодисперсном случае есть $\varphi = \frac{4}{3}\pi R^3\rho$. В этом случае фазовая диаграмма системы следующая: в интервале $\varphi=0-0.494$ жидкое состояние, в интервале $\varphi=0.494-0.545$ сосуществует жидкое и кристаллическое и в интервале $\varphi=0.545-0.74$ – кристалл. Однако если внести в систему полидисперсность, то в интервале $\varphi=0.58-0.64$ наблюдается так называемое «заклинивание» (jamming transition) коллоидной системы – время релаксации экспоненциально растет с ростом плотности, согласно закону ФФТ. Система находится в стеклоподобном состоянии. Подобные состояния, естественно с несколько другими значениями φ , наблюдались в модельных реальных системах коллоидных частиц, созданных на основе полимеров (полиметилметакрилата и других). Также, подобные состояния наблюдаются и на другом масштабе – для гранулярных бидисперсных систем (без растворителя) субмиллиметровых размеров.

Численные расчеты. Пример стеклования можно встретить даже в компьютерных системах. Именно, это относится к проблемам времени расчетов различных комбинационных задач. В качестве простого примера, рассмотрим систему из N булевых переменных, которые должны удовлетворять M связанным условиям. Задача численных расчетов найти удовлетворяющие условиям решения. Введем параметр $\alpha=M/N$. Для достаточно больших N и M можно ввести по аналогии со статистической механикой фазовое пространство и рассмотреть

условный Гамильтониан системы, зависящий от числа невыполненных условий в системе. Имеем прямую аналогию с поиском основного состояния системы при $T=0$. При этом, для достаточно больших N и M энергетический ландшафт системы достаточно сложен, обладает большим набором локальных минимумов – «ям». Параметр α в данном случае аналогичен параметру φ из предыдущего примера с моделированием коллоидных систем. Очевидно, что при определенных значениях α будет иметь место экспоненциальный рост времени решения задачи, что является критичным параметром численных расчетов.

Приведенный выше список далеко не полон – следует также упомянуть кулоновские стекла, стекла Бозе и стеклоподобные состояния в сверхпроводниках II рода.

§ 13.3. Теоретические методы описания стеклования

Феноменологическое описание кинетики стеклования развивается учеными уже более 80 лет. Упрощенное представление о стекловании, как о переходе от равновесной жидкости к «замороженному» состоянию стекла при температуре T_g было предложено Ф. Симоном в 30-ых годах прошлого столетия. Симон предположил, что при $T > T_g$ система способна прийти к равновесию со скоростью значительно превышающей скорость изменения внешних параметров, в то время как при $T < T_g$ система оказывается в замороженном неравновесном состоянии стекла и в рамках экспериментальных наблюдений не способна достичь равновесия. Такая «наивная» картина перехода позволяет описать некоторые основные черты перехода жидкость-стекло. Однако, экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что на самом деле процесс стеклования проходит в некотором интервале температур $T_g^- \div T_g^+$ около T_g . При этом ширина интервала стеклования увеличивается с ростом скорости изменения температуры. В настоящем параграфе изложены актуальные теоретические методы описания кинетики стеклования, обсуждаются их особенности.

13.3.1. Феноменологические методы описания

В настоящем разделе коротко перечислены феноменологические методы описания стеклования. Следует отметить, что некоторые из них, будучи сформулированными достаточно давно, и явно уступая в обоснованности современным микроскопическим теориям, регулярно используются для описания кинетических данных.

Релаксационная теория Волькенштейна-Птицына

Теория стеклования, основанная на теории переходов в рамках модели двух состояний, была развита М.В. Волькенштейном и О.Б. Птицыным в 1955. Она позволяет качественно описать кинетику процесса стеклования, также как и общую зависимость его свойств от скоростей нагревания и охлаждения системы.

Теория Волькенштейна-Птицына рассматривает переходы кинетических единиц системы между состояниями 1 и 2, с вероятностями переходов ω_{12} и ω_{21} ; мольные доли единиц в этих состояниях, соответственно, есть $v_1+v_2=1$. Тогда для v_2 можно получить следующее уравнение:

$$\frac{dv_2}{dt} = -\frac{1}{\tau}(v_2 - v_2^p), \quad (13.3.1)$$

где v_2^p есть равновесное значение v_2 , для которого $dv_2/dt=0$, а τ суть время релаксации системы. Обе эти величины определяются вероятностями переходов, которые, в свою очередь, зависят от температуры и давления системы:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{12} + \omega_{21}}, \quad v_2^p = \frac{\omega_{12}}{\omega_{12} + \omega_{21}}. \quad (13.3.2)$$

Получаемые из уравнения (13.3.1) зависимости качественно соответствуют эксперименту в таких свойствах, как пик теплоемкости и гистерезис v_2 при разных соотношениях скорости нагревания и охлаждения.

Модели свободного объема

Феноменологические модели свободного объема основаны на базовом предположении, что для каждой перестройки структуры молекулам требуется некоторое дополнительное пространство, «свободный» объем. По мере охлаждения, занимаемый жидкостью объем уменьшается, следовательно, для молекул доступно меньше свободного объема, что снижает вероятность перестроения, необходимого для перехода к равновесной структуре.

Если доступный одной молекуле свободный объем обозначить как v_f , то модель время релаксации в рамках модели равно

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{C}{v_f}\right). \quad (13.3.3)$$

Ключевым вопросом в данном случае становится – как определить свободный объем, приходящийся в жидкости на одну молекулу? Разные подходы предлагают разные определения. Изначально свободный объем определялся как разность текущего объема с объемом, который будет занимать жидкость при гипотетической экстраполяции к нулевой температуре, следовательно, $v_f \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. По другому определению, v_f есть часть объема жидкости, которая может быть перестроена без потери энергии. Согласно другим работам, $v_f \rightarrow 0$ при

конечной температуре, и для времени релаксации получается выражение эквивалентное уравнению ФФТ.

В настоящее время модели свободного объема редко используются для моделирования, поскольку стало доподлинно известно, что время релаксации не является функцией только плотности жидкости. Однако возможен одновременный учет зависимости вязкости, как от свободного объема, так и непосредственно от температуры. Так, в работе можно рассмотреть модифицированный закон Аррениуса для учета активационного характера «прыжков» частиц из доступных полостей:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{RT} + \frac{C}{v_f}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{RT} + \frac{B}{T - T_\infty}\right) \quad (13.3.4)$$

Также актуально приложение элементов модели свободного объема для описания современных данных по структурной релаксации полимеров. Так, например, существуют модификации теории Адама-Гиббса, основанные на подходе свободного объема.

Методы, основанные на понятии структурной температуры

Для описания перехода переохлажденная жидкость-стекло А. Тулом (A. Tool, 1946) было предложено понятие «структурной» (или «фиктивной», fictive) температуры T_f как дополнительного параметра, характеризующего состояние системы. По определению, структурная температура соответствует такой температуре, при которой «данная система будет в равновесном состоянии, если ее нагреть с достаточно большой скоростью». То есть предполагается, что в этом состоянии система имеет такую же структуру, что и рассматриваемое стекло, однако при температуре T_f она находится в равновесном состоянии. Скорость релаксации системы к равновесию определяется в этом случае разностью между температурой и структурной температурой системы и кинетическим фактором, обратно пропорциональном вязкости. В то время как наивная модель, изначально предложенная Тулом, уже не используется для описания экспериментальных данных, некоторые более развитые модели, описываемые ниже и используемые и по сей день, имеют в своей основе данный подход.

Метод Тула-Нарайанасвами-Мойнихана (ТНМ, Tool-Narayanaswamy-Moynihan, TNM), основанный на представлении о структурной температуре Тула и базовой работе 1971 года Нарайанасвами, активно применяется и в настоящее время для описания экспериментальных данных. После выхода работы Нарайанасвами группой Мойнихана были предложены и опубликованы алгоритмы расчета свойств стекла для изотермической релаксации и при изменениях температуры с постоянной скоростью, вследствие чего метод и носит название ТНМ.

Рассмотрим функцию отклика свойства p на изобарическое, мгновенное, изменение температуры

$$M_p(t, \Delta T) = \frac{p - p_{2,\infty}}{p_{2,0} - p_{2,\infty}} = \frac{T_{fp} - T_2}{T_2 - T_1}, \quad (13.3.5)$$

где индексы 0 и ∞ соответствуют мгновенному и бесконечно удаленному значению p , функция отклика равна единице в начальный момент времени и 0 на бесконечности. Нелинейность релаксации отражается в зависимости M_p от ΔT . В (13.3.5) введена структурная температура T_{fp} , соответствующая свойству p (следовательно, для разных свойств могут быть введены разные структурные температуры). Равновесная функция отклика определяется пределом $\Delta T \rightarrow 0$ при условии отклонения от равновесия.

Для описания кинетики стеклования, с обязательным учетом нелинейности, неэкспоненциальности и эффекта памяти данного процесса, Нарайнасвами предложил математическую модель, следующую из трех предположений:

1. Структурная релаксация рассматривается как единый неэкспоненциальный механизм с постоянной энергией активации.
2. Вид (форма) равновесной функции отклика не зависит от текущих значений температуры и структурной температуры системы. Это предположение расширяет принцип термореологической простоты.
3. Связь между движущей силой и откликом линейна. Таким образом, причиной нелинейности стеклования является лишь зависимость времени релаксации (или вязкости, по Нарайнасвами), от структурного параметра системы.

Основываясь на данных трех предположениях можно ввести линейную функцию отклика на конечное изменение температуры или структурной температуры. Для этого вводится приведенная шкала времени ξ :

$$\xi = \int_0^t \varphi(T, T_{fp}) dt', \quad (13.3.6)$$

где φ - это функция, описывающая смещение времени релаксации (или вязкости) по эмпирической формуле

$$\ln \varphi(T, T_{fp}) = \ln(\eta / \eta_B) = \frac{H_g}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) + \frac{H_s}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_{fp}} \right), \quad (13.3.7)$$

где T_B некоторая опорная температура, при которой определена вязкость η_B , H_g и H_s - постоянные, эквивалентные энергиям активации мгновенных и структурных изменений. С помощью (13.3.6) и (13.3.7), опираясь на принцип суперпозиции, что допустимо в силу линейности функции отклика, можно записать выражение для временной эволюции рассматриваемого свойства p :

$$p(t) - p(0) = p(0)\alpha_{pl}(T - T_0) - p(0)\alpha_{pe} \int_0^{\xi} M_p(\xi - \xi') \frac{dT}{d\xi'} d\xi'. \quad (13.3.8)$$

В уравнении (13.3.8) изменение свойства p представлено как разность величины после полной релаксации и той части релаксации, которая не достигнута за прошедший временной период. В настоящее время принято рассматривать модифицированное выражение для времени релаксации в виде:

$$\tau(T, T_f) = \exp \left\{ \ln \tau_0 + \frac{\Delta h^*}{RT} x + \frac{\Delta h^*}{RT_f} (1 - x) \right\}, \quad (13.3.9)$$

где x – параметр, отвечающий за нелинейность стеклования. Мойнихан предложил использовать в качестве функции отклика закон Кольрауша, а также представил формулы для численного расчета эволюции структурной температуры для произвольной температурной истории системы $T(t)$. Для этого функция $T(t)$ представляется в виде последовательности достаточно малых скачков температуры ΔT_i (за которыми следует пауза на время Δt_i). Тогда значение структурной температуры для каждого шага расчетов определяется по формуле:

$$T_{f,n} = T_0 + \sum_{i=1}^n \Delta T_i \left(1 - \exp \left(- \left(\sum_{j=i}^n \frac{\Delta t_j}{\tau_{TNM,j}} \right)^\beta \right) \right), \quad (13.3.10)$$

где $\tau_{TNM,j} = \tau_{TNM}(T_j, T_{fj})$. Отметим, что в выражении (13.3.10) могут использоваться любые виды времени релаксации τ , наиболее близко отвечающие рассматриваемой системе.

До настоящего времени, метод ТНМ остается одним из наиболее востребованных методов при обработке экспериментальных данных. Следует отметить, что аналогичный описанному вариант расчета свойств стекла развивался в это же время в Институте химии силикатов в СССР. Более детально ознакомиться с особенностями этого метода, а также с описанием метода Нарайанасвами и аналогичного метода Ковакса (A.J. Kovacs, 1964), можно по отличной книге О.В. Мазурина (О.В. Мазурин, Л.: Наука, 1986).

13.3.2. Неравновесная термодинамика стеклования

Рассмотрим кинетику стеклования на основе неравновесной термодинамики, сформулированной в работах Де Донде, Пригожина и Дефэя (Th. De Donder, 1936; И.М. Пригожин, Р. Дефэй, 1954). В рамках данного подхода, в дополнение к параметрам, характеризующим состояние системы в классической равновесной термодинамике, для описания неравновесных состояний вводятся дополнительные структурные, или внутренние, параметры порядка. Такой подход хорошо соответствует задаче общего описания кинетики стеклования различных материалов, сочетая в себе общность термодинамики с возможностью тонкого определения особенностей рассматриваемых процессов и систем с помощью

моделей статистической физики. Используемые методы обладают необходимой гибкостью, порой не присущей или не очевидной в случае феноменологических методов, при этом избегают существующих в настоящее время проблем, связанных с микроскопическим описанием стекла.

Для описания процесса стеклования (и, наоборот, размягчения), следуя подходу де Донде, необходимо ввести по крайней мере один дополнительный внутренний параметр, ξ , описывающий переход системы в неравновесное состояние. В общем случае, ξ отличается от ξ_{eq} , где ξ_{eq} соответствует значению структурного параметра в состоянии равновесия. Зависимость ξ_{eq} от термодинамических параметров определяется из рассмотрения выбранной модели системы. Например, упрощенное выражение для ξ_{eq} имеет вид:

$$\xi_{eq} = \begin{cases} g_0(T - T_0), & T_m \geq T > T_0 \\ 0, & T_0 \geq T > 0 \end{cases}. \quad (13.3.11)$$

Описываемая модель разработана в рамках дырочной теории жидкостей. Здесь структурный параметр порядка ξ соответствует числу дырок на моль жидкости. Можно рассматривать более точные выражения для параметра ξ . Например, из рассмотрения дополнительного модельного выражения для термодинамического потенциала и энтропии, можно получить уравнение

$$\frac{(1 - \xi_{eq})}{\ln \xi_{eq}} = -\frac{1}{\chi} \left(\frac{T}{T_m} \right), \quad (13.3.12)$$

где T_m – это температура плавления, а χ – параметр материала.

В процессе стеклования значение параметра ξ «замораживается» на значениях, соответствующих величине T_g . Данные значения параметра сохраняются при дальнейшем понижении температуры. По мере нагревания, стекло размягчается, и величина ξ должна возвращаться к исходным значениям $\xi_{eq}(p, T)$.

Основываясь на работах Мандельштама и Леонтовича, рассматривается линейное дифференциальное уравнение для производной $d\xi/dt$. В некоторых случаях удобно представить диапазон для этого параметра в виде $0 \leq \xi \leq 1$, где 0 соответствует упорядоченному состоянию (кристалл), а 1 полностью разупорядоченному состоянию. В итоге можно прийти к типичному уравнению для ξ в общем виде:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau(p, T, \xi)} (\xi - \xi_{eq}), \quad (13.3.13)$$

где $\tau(p, T, \xi)$ – время релаксации системы, которое, в силу нелинейности стеклования зависит не только от давления и температуры, но и от ξ . Уравнение (13.3.13) эквивалентно уравнениям теории Волькенштейна-Птицына, при этом, однако, в нем учитывается зависимость τ от ξ .

Решая уравнение (13.3.13), можно исследовать эволюцию всех термодинамических функций системы при стекловании, имея в распоряжении соответствующее выражение для $\tau(p, T, \xi)$. Так, конфигурационная теплоемкость определяется по формуле

$$\Delta C_p(T) = \left(\frac{d\Delta H(T, \xi)}{d\xi} \right) \frac{d\xi}{dT}, \quad (13.3.14)$$

где первый множитель можно считать константой или использовать другие приближения, опираясь на предложенную модель системы. Рассматривая уравнение (13.3.13) для описания охлаждения или нагревания, можно перейти от независимой переменной времени t к температуре (через скорость нагревания/охлаждения $q = dT/dt$):

$$\frac{d\xi}{d\theta} = - \frac{1}{q\tau(p, \theta, \xi)} (\xi - \xi_{eq}), \quad (13.3.15)$$

где $\theta = T/T_m$ - приведенная температура.

В приведенных выше результатах расчетов, использовалось выражение для времени релаксации в форме ФФТ (13.1.4). Согласование результатов моделирования с экспериментом может требовать различных модификаций выражения для τ в уравнении (13.3.13). Например, чтобы получить не-экспоненциальный вид для релаксации системы в форме Кольрауша достаточно переписать (13.3.13) в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\tau_{eq}(p, T)} \varphi(t) (\xi - \xi_{eq}), \quad (13.3.16)$$

где $\varphi(t) = A_0^*/t^{1-\beta}$.

Представленный подход можно обобщить на случай нескольких структурных параметров, необходимых для описания состояния стеклообразующей системы. В этом случае, эволюция системы может быть описана (в линейном приближении) системой кинетических уравнений вида

$$\frac{d\xi_i}{dt} = - \sum_{i=1}^f \frac{1}{\tau_{ij}(p, T)} (\xi_i - \xi_i^{(e)}). \quad (13.3.17)$$

Далее, вводя эффективное время релаксации j -го структурного параметра ξ_j , можно записать:

$$\frac{d\xi_j}{dt} = - \frac{1}{\tau_j^{(eff)}(p, T, \{\xi_i\})} (\xi_j - \xi_j^{(e)}), \quad (13.3.18)$$

где

$$\frac{1}{\tau_j^{(eff)}(p, T, \{\xi_i\})} = \sum_{i=1}^f \frac{1}{\tau_{ij}(p, T)} \frac{(\xi_i - \xi_i^{(e)})}{(\xi_j - \xi_j^{(e)})}. \quad (13.3.19)$$

Новый параметр, $\tau_j^{(eff)}(p, T, \{\xi_i\})$, далее необходимо подставить в соответствующие выражения, например, для определения температуры стеклования.

13.3.3. Микроскопические подходы

Разработка микроскопических теоретических подходов, описывающих стеклование, является актуальной и активно развивающейся областью современной науки о стекле. Описание перехода жидкости в аморфное, стеклообразное состояние на основе базовых законов статистической физики – задача, вызывающая все возрастающий интерес. Эти теории разрабатываются с ожиданием, что они будут иметь ряд преимуществ, в том числе потенциальное отсутствие эмпирических параметров при большом числе предсказаний. Использование аппарата статистической физики позволяет выполнять детальное сравнение с экспериментами по рассеянию либо с компьютерным моделированием. Возможно и обратное – использование данных (например, структурного фактора) экспериментов или детального компьютерного моделирования как базовых для последующего достаточно полного моделирования разных свойств системы при стекловании. В то же время, необходимо отметить, что задача построения полной статистической теории переохлажденной жидкости и процесса стеклообразования не решена до настоящего времени, что выражается в отсутствии корректного количественного описания и необходимости введения феноменологических поправок к моделям. Отметим, что «микроскопическими» перечисленные ниже методы являются также с некоторой долей условности, так как в них часто используется приближение среднего поля.

Теория Адама-Гиббса

Выражение, связывающее время релаксации с энтропией системы, было получено в теоретических работах Адама, Гиббса (G. Adam, J.H. Gibbs, 1965). Авторы получили выражение для времени релаксации системы из выражений статистической физики, что сделало в последствии эту работу одной из самых цитируемых в данной области.

Переход к состоянию «идеального» стекла характеризуется равенством нулю конфигурационной энтропии при температуре T_2 . Следовательно, можно предположить, что замедляющаяся релаксация системы в интервале стеклования есть следствие уменьшения конфигурационной энтропии системы по мере приближения к температуре перехода. В основе теории лежит представление о совместно перестраивающихся областях материала (cooperatively rearranging regions, CRR). Суть этого представления заключается в том, что система разделена на набор подсистем, которые слабо взаимодействуют с

макроскопической системой. Это позволяет на достаточном длинном промежутке времени рассматривать систему как ансамбль из N независимых эквивалентных подсистем, состоящих из z молекул каждая. Подсистемы разделяют на два класса: к первому относятся те системы, которые находятся в состоянии, допускающем совместное перестроение, а ко второму – те, для которых это невозможно. Вероятность перестройки определяется зависимостью $\sim \exp\left(-\frac{z\Delta\mu}{k_B T}\right)$, где $\Delta\mu$ – энергетический барьер, ограничивающий перестроение (для отдельной молекулы). Понятно, что при достаточно высоких температурах значение параметра z равно 1, а по мере приближения к температуре перехода T_2 величина z должна стремиться к размерам всей системы. Время релаксации системы обратно пропорционально средней вероятности перестройки подсистем и равно

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\mu S_c^*}{k_B T S_c}\right), \quad (13.3.20)$$

где S_c^* есть конфигурационная энтропия наименьшей совокупности частиц, способной к перестроению, а конфигурационная энтропия системы S_c может оцениваться из эксперимента как

$$S_c(T) = \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (13.3.21)$$

где $\Delta C_p(T) = C_p^{liq}(T) - C_p^{gl}(T)$. Вид температурной зависимости ΔC_p определяет выражение для времени релаксации, например можно показать, что гиперболическая зависимость $\Delta C_p(T)$ приведет к формуле ФФТ.

Позднее, Шерер (G.W. Scherer, 1984) предложил учитывать нелинейность стеклования, в том смысле, что конфигурационная энтропия должна зависеть от структуры системы в настоящий момент времени t , определяемой структурной температурой, а не T :

$$S_c(T_f) = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT. \quad (13.3.22)$$

Выражения, следующие из модели Адама-Гиббса, можно применять в рамках метода ТНМ, то есть, используя формулу (13.3.10), подставляя в нее различные выражения для τ , можно исследовать эволюцию структурной температуры. Некоторые авторы отмечают преимущество теоретически обоснованного выражения Адама-Гиббса для τ над феноменологическим выражением Нарайанасвами.

Модель энергетической гиперповерхности

Моделирование стеклования и свойств стекла, основанное на рассмотрении энергетического ландшафта системы, началось с работы

Гольдштейна (M.J. Goldstein, 1969), который впервые отметил важность топографии поверхности энергии для динамики стеклообразующих веществ при низких температурах (при этом отметим, что структуру фазового пространства при стекловании обсуждал еще Каузмэнн в 1948). Моделирование в данном случае развивается вокруг качественного (в перспективе – количественного) описания многочастичной функции $\Phi(\mathbf{R})$ - потенциальной энергии системы с конфигурацией заданной полным набором радиус-векторов составляющих ее частиц, $\{\mathbf{R}\}$. Поведение системы, например при охлаждении от температуры плавления, в динамике можно сопоставить с движением точки по гиперповерхности Φ . Соответственно, оно определяется топографией гиперповерхности $\Phi(\mathbf{R})$, которая в свою очередь определяется свойствами системы, например, химической природой ее составляющих. Топографию можно представить как набор локальных и глобальных минимумов, седловых точек разного порядка. Часть конфигурационного пространства вокруг некоторого минимума, которая приводит систему в состояние, соответствующее этому минимуму называют «ямой». Очевидно, глобальный минимум на этой поверхности соответствует кристаллическому состоянию, а также существует большое число «близких» ему минимумов, отвечающих кристаллу с дефектами и дислокациями, или поликристаллам.

Однако, кроме этих минимумов, существует и множество других состояний, отвечающих структуре системы с отсутствием дальнего порядка – аморфное состояние, стекло. Число этих минимумов экспоненциально растет с ростом числа частиц N системы. При переохлаждении жидкости, по мере того, как некоторые из минимумов становятся недоступны, $S_c = k_B \ln N_c(T)$ падает (N_c – число доступных ям). Далее, описание системы определяется статистическим распределением минимумов в зависимости от их глубины и, соответственно, температура системы определяет вероятность обнаружить систему в яме заданной глубины. В рамках такого подхода можно выразить различия между «мягкими» и «жесткими» стеклообразующими веществами в виде различий в топографии поверхности $\Phi(\mathbf{R})$. Также, можно показать, что при повышении скорости охлаждения системы, она оказывается «запертой» в минимуме с более высокой энергией. В последствии система переходит в состояния (минимумы поверхности $\Phi(\mathbf{R})$), соответствующие более низкой энергии (структурная релаксация). В данном случае динамика перехода также определяется топографией $\Phi(\mathbf{R})$.

Рассмотрим подход для описания стеклования системы с помощью модели ландшафта свободной энергии $\Phi(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\})$. Вероятность нахождения системы в некоторой конфигурации $\{\mathbf{R}_i\}$ тогда есть

$$P(\{\mathbf{R}_i\}) = \frac{\exp[-\beta\Phi(T, V, N, \{\mathbf{R}_i\})]}{Z(T, V, N)}, \quad (13.3.23)$$

где Z – статистическая сумма системы. Среднее значение физической величины A по определению есть интеграл от произведения $A \cdot P$ по всем конфигурациям $\{\mathbf{R}_i\}$. Производная A по температуре, следовательно, будет отчасти определяться топографией поверхности Φ . Так, в работе рассматриваются теплоемкость системы можно записать:

$$C = \left\langle T \frac{\partial S(\{\mathbf{R}_i\})}{\partial T} \right\rangle + \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta E(\{\mathbf{R}_i\})^2 \rangle, \quad (13.3.24)$$

где $\Delta E(\{\mathbf{R}_i\}) = E(\{\mathbf{R}_i\}) - \langle E \rangle$, E – энергия системы в конфигурации $\{\mathbf{R}_i\}$. Для рассмотрения динамических свойств системы необходимо ввести дополнительную функцию вероятности, учитывающую начальную и конечную конфигурации системы. В настоящее время, сделаны расчеты в рамках простых моделей для гиперповерхности Φ – получены кривые теплоёмкости или зависимость T_g от скорости охлаждения, описано стеклование селена.

Теория взаимодействующих мод

Одной из популярных теорий, развитых в последние десятилетия для описания динамики переохлажденных жидкостей, является теория взаимодействующих мод (ТВМ, mode-coupling theory), впервые независимо представленная в работах Гётце и Съергеном. Исходным для ТВМ является уравнение движения для динамического структурного фактора $F(k, t)$ однокомпонентной жидкости:

$$\frac{d^2 F(k, t)}{dt^2} + \frac{k^2 k_B T}{m S(k)} F(k, t) + \int_0^t d\tau M(k, \tau) \frac{d}{dt} F(k, t - \tau) = 0. \quad (13.3.25)$$

В (13.3.25) для точного описания динамики системы необходимо задать $M(k, \tau)$ – ядро памяти для частиц заданной массы при данной температуре, а также статический структурный фактор $S(k) = F(k, 0)$. Базовым предположением ТВМ является замыкание в выражении для $M(k, \tau)$ на автокорреляционные функции плотности, $F(k, t)$, в квадратичной форме. В итоге, зная $S(k)$ для рассматриваемой жидкости, можно с помощью численных методов решать уравнение (13.3.25). Важным предсказанием ТВМ является определение для системы критической температуры T_c , при которой обнуляется коэффициент самодиффузии, или, аналогично, наблюдается бесконечный рост времени α -релаксации корреляционных функций:

$$D \sim \frac{1}{\tau} \sim (T - T_c)^\gamma, \quad (13.3.26)$$

где показатель степени $\gamma > 3/2$. Данное предсказание неоднократно проверялось в эксперименте и в компьютерном моделировании, было показано, что для ряда систем степенные зависимости для D и τ различаются. Также, показано, что D не

может достигать нулевого значения – данная зависимость является артефактом идеализированной ТВМ.

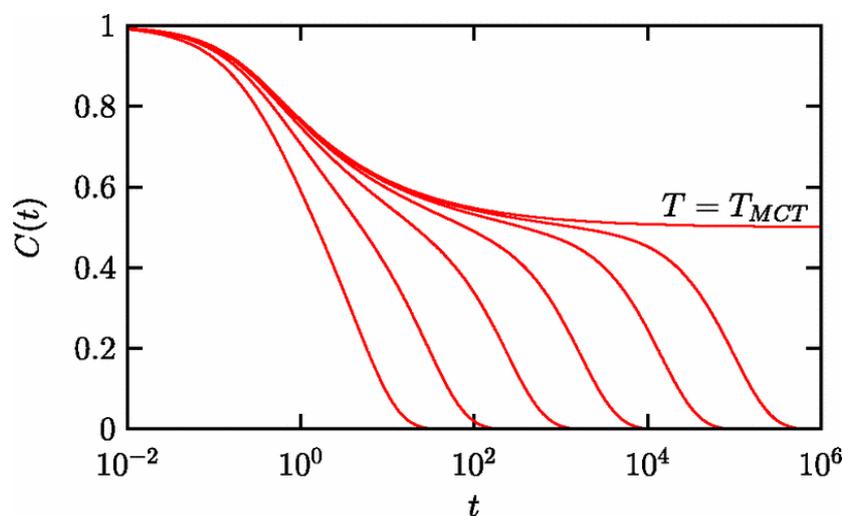


Рис. 13.4. Временная эволюция корреляционных функций $C(t)$ согласно ТВМ для разных значений температуры

Интересный характер имеет временная зависимость приведенной корреляционной функции $\Phi(t) = F(k_0, t)/S(k_0)$, представленная на Рис. 13.4. Для разных температур наблюдаются три режима: начальная быстрая релаксация до плато, определяемого значением k_0 , медленная релаксация возле плато, режим β -релаксации, и структурная релаксация в режиме α -релаксации.

Объяснение такого поведения $\Phi(t)$ состоит в следующем: на коротком промежутке времени движение частицы определяется баллистикой, однако далее частица оказывается «запертой» в «клетке», сформированной ее ближайшими соседями. Только по прошествии некоторого времени (окончание β -релаксации) частица выходит из клетки. Еще одним предсказанием ТВМ является принцип суперпозиции для α -релаксации:

$$\Phi(t) = \Psi(t/\tau(T)), \quad (13.3.27)$$

то есть корреляции для разных температур могут быть сведены к одной кривой, если их построить против шкалы t/τ . Также интересно, что ТВМ предсказывает, что вид функции Ψ в (13.3.27) соответствует формуле Кольрауша. Поведение, представленное на Рис. 13.4 для низких температур, свойственное для так называемой идеализированной ТВМ, не соответствует реальной ситуации. В расширенной ТВМ учитываются возможные активационные процессы, в которых частица перескакивает между «клетками». Так, было показано, что такой подход восстанавливает эргодичность системы при температуре T_c и ниже. В целом, следует отметить, что хотя ТВМ имеет ряд известных ограничений и недостатков, она является эффективным инструментом для анализа стеклообразующих

материалов, позволяющим получать общие закономерности исходя из микроскопических потенциалов взаимодействия между атомами и молекулами рассматриваемой системы.

Теория случайных фазовых переходов I рода

За последние десятилетия в работах Киркпатрика, Тирумалаи, Волинеша (T.R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, P.G. Wolynes) и других представлен новый микроскопический подход, называемый авторами теорией случайных переходов первого рода (random first-order transition, RFOT, theory). По своей сути, этот подход представляет собой приложение аналогичной (но развитой ранее) теории переходов в спиновых модельных системах к стеклованию. При развитии своего подхода авторы также интенсивно обращаются к теории Адама-Гиббса, ТВМ и модели энергетического ландшафта. Под случайным переходом первого порядка понимается замораживание жидкости в набор аperiодических структур (квазикристаллов), показывая принципиальное отличие такого перехода от фазовых переходов первого и второго рода. В своих работах авторы демонстрируют наличие двух температур, определяющих поведение системы при стекловании. При температуре T ниже температуры динамического перехода T_A , как может быть показано в рамках приближения среднего поля, часть фазового пространства системы представляет собой набор большого числа потенциальных «ям», отвечающих статистически эквивалентным аморфным состояниям (как и в теории Гольдштейна, число этих состояний увеличивается экспоненциально $\sim \exp(\alpha N)$, где N – число частиц заданной области системы). При $T < T_A$, перемещение молекул в жидкости преимущественно определяется активационными процессами, что приводит к «расслоению» жидкости в мозаичную структуру «капель», находящихся в различных аморфных состояниях (как и в теории Адама-Гиббса, размер этих областей характеризуется корреляционной длиной ξ). В отличие от модели Адама-Гиббса, в теории RFOT авторы, следуя аналогии с классической теорией нуклеации, учитывают разницу при перестройке, обусловленную межфазной поверхностью в системе. Однако, если при нуклеации (приводящей к фазовому переходу первого рода), образование достаточно больших частиц новой фазы приводит к быстрому росту кластеров при заданной температуре, в мозаичной модели охлаждаемой жидкости допустим процесс образования новой «капли» аморфной фазы внутри большей, уже существующей «капли». Это приводит к системе непрерывно перестраивающихся кластеров, размер которых растет лишь с понижением температуры по закону:

$$\xi \sim \frac{1}{(T - T_K)^{2/d}}. \quad (13.3.28)$$

Температура T_K в (13.3.28) есть температура случайного фазового перехода первого рода (к состоянию «идеального» стекла), при которой конфигурационная энтропия, определяющая переход между аморфными состояниями становится равной нулю. Расходимость в (13.3.28) выражена сильнее, чем в теории Адама-Гиббса, что в случае некоторых систем должно приводить к размерам аморфных кластеров в несколько нанометров. В некотором смысле, сформулированная таким образом теория RFOT (а также и модель АГ), в настоящее время связывается с обнаруженными в стеклообразующих системах нетривиальными пространственно-временными флуктуациями сопоставимых размеров, называемыми динамическими неоднородностями. Существование данных неоднородностей широко исследуется последние 20 лет, экспериментально, теоретически и с помощью компьютерного моделирования.

В целом, следует отметить, что являясь конгломератом разных теорий, RFOT, наряду с большим числом аналитических предсказаний, сохраняет ряд недостатков, а также ведет к новым проблемам, например таким, как описание перехода между динамическим замедлением в режиме ТВМ к состоянию активационных процессов.

ГЛАВА 14

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные растворы представляют собой неоднородные системы, в которых частицы твердой или жидкой фазы размерами в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров растворены в жидкой среде. Пожалуй, главной характерной чертой этих систем является большая площадь поверхности наночастиц, растворенных в матрице. Площадь поверхности одного и того же количества материала, представленного в виде одного нефрактального объекта и в виде большого числа сферических частиц радиусом порядка ~ 100 нм, будет сильно различаться (см. Упражнение 14.1). С такой поверхностью связана значительная поверхностная энергия, что в обычных условиях должно приводить к слипанию частиц – агрегации. Поэтому вопрос **устойчивости** коллоидных систем является одним из главных. Достаточно крупные, тяжелые частицы, могут выпадать из раствора под действием силы тяжести. Противовесом здесь выступает броуновское движение частиц, соответственно частицы должны быть достаточно малы (диспергированы в среде), чтобы эти случайные температурные перемещения могли компенсировать седиментацию. Далее, необходимо предотвратить слипание соударяющихся коллоидных частиц – их **агрегацию**. Чтобы избежать неконтролируемого роста частиц, необходимо управлять силами их взаимодействия в растворе. Как правило, это достигается путем стерической стабилизации или «добавления» заряда на поверхность наночастиц.

В настоящем параграфе мы рассмотрим основные силы взаимодействия между частицами в коллоидной системе, устойчивость коллоидных систем, а также рассмотрим актуальный пример – коллоидные растворы углеродных наночастиц.

§ 14.1. Силы взаимодействия коллоидных частиц

Поверхность коллоидных частиц в растворе велика, поэтому поверхностная энергия часто значительно превышает $k_B T$. Такая система должна быть сильно неустойчивой. Существуют дополнительные силы взаимодействия, которые могут предотвратить расслоение системы. По своей природе все эти силы – *электростатические*, однако в силу разнообразия их проявлений удобно выделять различные вклады, обозначая их как различные типы взаимодействий. К тому же, во взаимодействии между частицами участвуют не только сами частицы, но и частицы растворителя, как целого, а также свободные ионы, входящие в его состав.

14.1.1. Силы Ван-дер-Ваальса

Исторически, к силам Ван-дер-Ваальса относили вообще все силы межатомного/межмолекулярного взаимодействия. В настоящее время термин носит более узкий характер. Под силами Ван-дер-Ваальса принято считать остаточные силы взаимодействия между атомами или молекулами, не связанные с ковалентной или ионной связью. Хотя некоторую часть этих сил взаимодействия можно объяснить с помощью классического подхода, следует признать, что силы ван-дер-Ваальса по своей сути носят квантовый характер. Можно выделить четыре основных вклада, первый из которых, самый короткодействующий – отталкивающий. Он обусловлен принципом Паули и предотвращает сильное сближение молекул и атомов, приводящее к перекрытию электронных оболочек. Остальные три вклада обусловлены взаимодействием между диполями (постоянными или индуцированными), квадрупольными и так далее. Следует отметить, что эти силы являются частным случаем общего эффекта Казимира и правильно описываются только в терминах квантовомеханического подхода. Перечислим эти взаимодействия:

1. Взаимодействие между двумя постоянными мультиполями.
2. Сила Дебая, индукционный эффект, обусловленный притяжением между постоянным мультиполем одной молекулы и индуцированным мультиполем другой молекулы.
3. Дисперсионные силы, или лондоновские силы, притяжение между двумя нейтральными молекулами, обусловленное взаимодействием мгновенного и наведенного мультипольных моментов.

Случаи, когда только силы Ван-дер-Ваальса определяют взаимодействие между частицами в растворе, сильно ограничены. Это либо «простой» случай взаимодействий в вакууме, либо взаимодействия между коллоидами в неполярной среде. В остальных случаях необходимо учитывать возникновение у поверхности частиц двойного электрического ионного слоя.

Модельный микроскопический расчет энергии центрального взаимодействия двух одинаковых сфер радиуса a , называемый иногда подходом Гамакера, приводит к формуле:

$$V_{\text{вдВ}}(D) = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2a^2}{D^2 + 4aD} + \frac{2a^2}{(D+2a)^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{(D+2a)^2} \right) \right), \quad (14.1.1)$$

где A_H – константа Гамакера, которая зависит от дисперсионной среды, в которой находятся сферы, а также и от самих коллоидных частиц. Она пропорциональна константе межатомного взаимодействия и плотностям взаимодействующих частиц и имеет порядок $\sim 10^{-19}$ - 10^{-20} Дж.

Если повторить вывод формулы (14.1.1), устремив радиус одной из сфер к бесконечности, то получится выражение для взаимодействия сферы с плоскостью:

$$V_{\text{ВдВ}}(D) = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{a}{D} + \frac{a}{D+2a} + \ln \left(\frac{D}{D+2a} \right) \right). \quad (14.1.2)$$

Данные выражения получены в рамках предположения попарной аддитивности взаимодействия между частицами сфер, то есть влияние соседних атомов на взаимодействие каждой пары не учитывается. Данное предположение адекватно в случае газовой фазы или взаимодействия в вакууме, однако не справедливо для жидкой дисперсной фазы. Более надежная теория была разработана Лифшицем с коллегами. При этом было показано, что общие выводы подхода Гамакера справедливы, а требуется лишь перерасчет константы Гамакера. При этом необходимо знать полный спектр диэлектрической проницаемости для всех материалов, из которых состоит коллоидная система.

14.1.2. Двойной электрический слой

Электростатическое взаимодействие между двумя заряженными частицами в растворе отличается от их взаимодействия в вакууме. Если в растворителе присутствуют свободные электроны или ионы, то кулоновское взаимодействие эффективно экранируется этими частицами, а возле поверхности коллоидных частиц возникают поверхностные явления. Данные эффекты описываются в рамках теории двойного электрического слоя (ДЭС).

Структуру ДЭС составляют два слоя – адсорбционный слой и диффузный слой. Толщина первого слоя определяется размером ионов, расположенных вблизи поверхности частицы. Второй слой – более размытый, распределение электрического потенциала ψ в этом слое описывается уравнением Пуассона-Больцмана:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_{0,i} z_i e \exp \left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T} \right), \quad (14.1.3)$$

где суммирование производится по различным компонентам в растворе, ze – заряд ионов, n_0 – их концентрация в объеме растворителя, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – диэлектрическая постоянная. Вводя соответствующие граничные условия, можно получить оценку толщины диффузного слоя в виде:

$$\kappa = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_0 z} \right)^{1/2}, \quad (14.1.4)$$

На расстоянии в несколько κ электростатическое взаимодействие между частицами полностью экранировано. Величина κ называется константой Дебая-Хюккеля.

Когда две одинаково заряженные частицы сближаются, их ДЭС перекрываются друг с другом, что приводит к отталкиванию частиц. Для достаточно разбавленных систем, где можно рассматривать парное

взаимодействие частиц, потенциал их взаимодействия описывается в рамках приближения Дерягина приближения линейной суперпозиции:

$$V_{ДЭС}(h) = \frac{128\pi a_1 a_2 n_\infty k_B T}{(a_1 + a_2) \kappa^2} \gamma_1 \gamma_2 \exp(-\kappa h), \quad (14.1.5)$$

где h – это расстояние между частицами радиусов a_1 и a_2 , n_∞ – объемная плотность ионов в растворе, γ – приведенный потенциал на поверхности частиц:

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi}{4k_B T}\right). \quad (14.1.6)$$

Данные выражения справедливы при выполнении условий $\kappa a > 5$ и $h \ll a$. Существуют и другие выражения, аналогичные приведенным, полученные в разных приближениях.

14.1.3. Теория ДЛФО

В рамках теории Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека (ДЛФО), предложенной в 1940х годах, описывается сила взаимодействия между заряженными частицами в жидкой среде. Эта теория объединяет взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса и электростатическое отталкивание ДЭС частиц, при этом предполагается, что полная энергия взаимодействия получается путем сложения отдельных компонент. Дополнительно, принято учитывать короткодействующее отталкивание обусловленное конечными размерами частиц. В результате, энергия взаимодействия частиц имеет вид, указанный на Рис. 14.1.

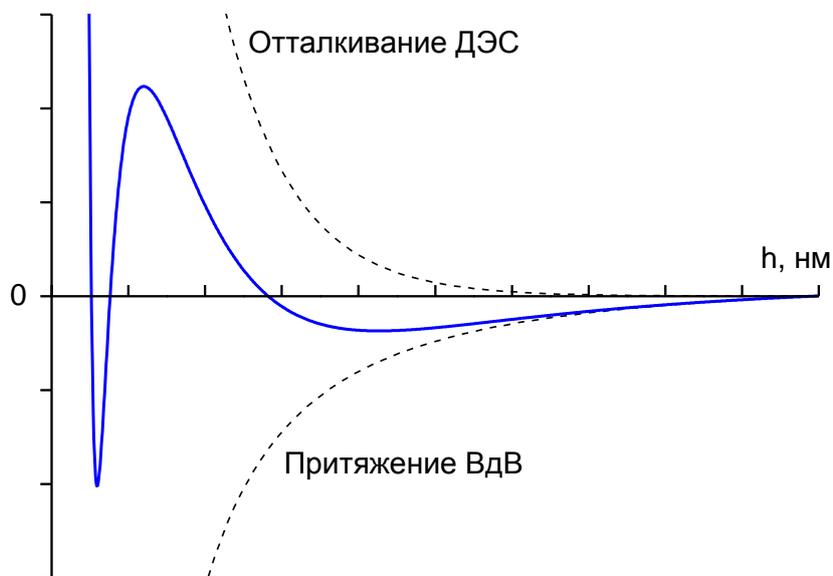


Рис. 14.1. Зависимость потенциала взаимодействия двух частиц от расстояния между ними, теория ДЛФО.

Для различных значений κ и γ высота потенциального барьера изменяется. При их определенном соотношении высота барьера может быть $\leq k_B T$, система

будет неустойчивой, происходит необратимое слипание (коагуляция) коллоидных частиц в растворе. Противоположный случай – значение барьера достаточно велико, обеспечивает стабильность, агрегативную устойчивость, системы.

Возможен, однако, и экзотический случай когда достаточно глубоким является дальний минимум в зависимости $U(h)$. В этом случае происходит так называемое дальнейшее взаимодействие частиц между собой, они устанавливают гибкую связь друг с другом на расстоянии $\sim 2\kappa$ (~ 100 нм). Частицы существуют в виде «пары», совершают совместное броуновское движение. К ним могут присоединиться и другие частицы, образуя в результате структурированную систему, так называемые периодические коллоидные структуры. Эти квазикристаллические образования с дальним порядком, могут образовываться как в различных золях металлических и других частиц, так и в биологических системах.

Следует отметить, что теория ДЛФО не работает для частиц на малом расстоянии в несколько нанометров. Выражения для потенциалов взаимодействия получены в рамках приближения однородности дисперсионной фазы, однако на достаточно малых расстояниях между частицами появляются взаимодействия, обусловленные энтропийными эффектами. Например, при взаимодействии гидрофобных частиц в воде обусловлено нарушением больших кластерных структур из молекул воды (обусловленных водородной связью). Гидрофобная частица создает объем, в котором эти связи нарушены, соответственно уменьшение нежелательной поверхности, за счет агрегации частиц, является фактором их притяжения в воде. Аналогичные силы возникают и в других растворителях при помещении в них лиофобных частиц.

14.1.4. Стерическое взаимодействие

Одним из наиболее эффективных способов стабилизации коллоидной системы является покрытие поверхности частиц слоем полимера. При сближении таких покрытых частиц, локальная концентрация полимера в объеме между ними значительно увеличивается, возрастает осмотическое давление и появляется сила отталкивания. Очевидно, величина и радиус данного взаимодействия определяются типом и длиной цепочки выбранного полимера. Данный полимер должен хорошо растворяться в выбранной системе, иначе при сближении частиц будет возникать сила притяжения между полимерами на их поверхности. Энергия связи между концом полимерной макромолекулы и поверхностью частицы должна превышать $k_B T$, чтобы обеспечивать достаточную устойчивость системы коллоид-полимерное покрытие.

14.1.5. Силы истощения

Силы истощения (*depletion forces*) – силы притяжения между коллоидами в растворе с добавками полимера, мицелл или других частиц, обусловленные

осмотическим давлением. Добавляемые частицы по размеру должны находиться между молекулами растворителя и коллоидными частицами. На расстоянии L от поверхности частиц существует зона истощения, в которую не могут проникать полимерные частицы. По мере сближения двух коллоидных частиц эти зоны истощения перекрываются, создавая область пониженной концентрации полимерных молекул. Разница в осмотическом давлении с внешним объемом растворителя приводит к силе притяжения между двумя частицами.

14.1.6. Устойчивость коллоидных систем

В качестве обобщения, обсудим, каким образом мы, или природа, можем изменить взаимодействие в устойчивой коллоидной системе с отталкивания на притяжение. Изменение устойчивости необходимо, например, для очистки раствора, или может быть негативным эффектом естественных условий эксплуатации или хранения системы.

Если частицы стабилизированы электростатически, можно добавить в раствор соли, что приведет к их коагуляции. Если стабилизация стерическая, то добавление «плохого» для полимера растворителя усилит притяжение полимеров, покрывающих поверхности частиц, что приведет к их притяжению. Удаление полимера с поверхности частиц также приведет к агрегации. Наконец, добавление неадсорбирующихся частиц в раствор увеличит силы истощения между коллоидными частицами.

После возникновения значительного притяжения, кинетика агрегации частиц может быть разной. В классической модели диффузионно-ограниченного роста частицы перемещаются в растворе, пока не прилипнут к кластеру. Более реалистичная модель должна также учитывать агрегацию кластеров между собой. В обеих моделях основным фактором кинетики роста является диффузия частиц и их агрегатов в растворе. В рамках другой модели агрегация частиц ограничена реакцией. Такая кинетика имеет место в системах, где время диффузии частицы к поверхности агрегата меньше, чем время ее присоединения к кластеру.

Упражнения к § 14.1

14.1.1. Рассчитать площадь поверхности полимера массой $m=1$ кг, находящегося в двух разных состояниях: в виде одного куба и растворенного в воде в виде сферических частиц радиуса 100 нм. Плотность полимера считать равной $\rho=1$ г/см³. Посчитать поверхностную энергию в единицах $k_B T$ одной частицы при условии, что ее плотность имеет порядок 10 мДж/м².

§ 14.2. Типы коллоидных растворов

В науке о коллоидных системах давно предложены несколько принципов классификации. Одной из основных является классификация по агрегатному

состоянию, согласно которой типы систем различаются по виду дисперсной фазы («частицы») и дисперсионной среде («растворитель», или матрица). Так, растворы твердых частиц в жидкой фазе называют **золями** или **гидрозолями**, если это высокодисперсная система и **суспензиями**, если система грубодисперсная. Коллоидные системы типа жидкость-жидкость называют эмульсиями (это, например, молоко или сырая нефть), а типа газ-жидкость – пенами или газовыми эмульсиями (пример – мыльная пена), и так далее.

По межфазному взаимодействию дисперсные системы могут быть **лиофильными** или **лиофобными**. В первом случае имеет место сильное взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества, а во втором – оно слабое. Сильное взаимодействие, как известно, приводит к сольватации частиц. Такие, лиофильные системы термодинамически устойчивы ($\Delta G \leq 0$), имеет место самопроизвольное диспергирование (растворение).

Наконец, коллоидные растворы классифицируются по типу растворенных частиц, выделяются два класса систем. К первому классу относятся так называемые мультимолекулярные коллоиды, в которых диспергированные частицы представляют собой кластеры атомов или небольших молекул (размером не более нанометра). К этим системам относятся классические коллоидные системы на основе золота, серебра, серы и так далее. Как правило, силами, приводящими к агрегации, являются силы Ван-дер-Ваальса. Второй класс систем – макромолекулярные коллоиды, или растворы высокомолекулярных соединений, таких как белки, полимеры. При самопроизвольном растворении они диспергируются до отдельных макромолекул, что в принципе приводит к образованию молекулярного раствора. Однако размеры данных частиц, как правило, составляют десятки или сотни нанометров, что очевидно приводит к тому, что растворы макромолекул обладают рядом признаков и свойств, общих с высокодисперсными гетерогенными системами.

§ 14.3. Примеры коллоидных систем

Рассмотрим некоторые примеры коллоидных растворов. Существует ряд систем, методы приготовления и знание физических свойств которых устоялись за последние десятилетия. Соблюдение процедур приготовления таких растворов позволяет получить стандартные системы с заданным размером частиц и их полидисперсностью.

Наночастицы металлов. Наночастицы золота, серебра и других благородных металлов являются одним из старейших примеров коллоидных наносистем. Такие растворы активно применяются в электронике, биомедицине и других современных технологиях, а также, например, для нанесения золота или серебра на поверхности, которые не выдержат температуры плавления металла. Рассмотрим данные системы на примере золотых наночастиц.

Коллоиды золота (gold nanoparticles, AuNPs) – наиболее стабильные металлические наночастицы. Коллоидные растворы золота применялись еще за несколько веков до нашей эры, самым ярким примером, пожалуй, является кубок Ликурга, в составе которого находятся наночастицы золота и серебра, размером порядка 70 нм. В зависимости от освещения, чаша меняет свой цвет с зеленого на красный. В прошлом тысячелетии растворы золотых наночастиц применяли в медицинских целях, в XIX и XX веке наблюдается достаточно систематичное исследование этих систем. В настоящее время интерес к золотым наночастицам не угасает, в том числе благодаря исследованиям квантовых точек и других свойств данных систем, актуальных для нанотехнологий.

В течение десятилетий наиболее распространенным методом приготовления данных растворов являлся метод Туркевича (1951), который основан на восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия. В результате получают сферические наночастицы размерами 10-20 нм, обладающие высокой монодисперсностью. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ является восстановителем и стабилизатором. Схема метода Туркевича представлена на Рис. 14.2. В последствии, естественное желание расширить диапазон доступных размеров, открыло большую область для работы химиков и физиков, которая по сути состоит в поиске новых методов синтеза и стабилизации наночастиц, контроля стабильности и диагностики свойств получаемых коллоидных растворов. Размер частиц варьируется за счет изменения соотношений добавок в растворы.



Рис. 14.2. Схема синтеза наночастиц металлов методом Туркевича.

Коллоидные растворы полимеров. Полимерные растворы, то есть жидкие смеси длинных полимерных цепей и молекул низкомолекулярного растворителя, играют важную роль в физике полимеров. В достаточно разбавленных растворах макромолекулы находятся достаточно далеко друг от друга и почти не взаимодействуют. Свойства таких растворов определяются свойствами отдельных макромолекул, находящихся в них. Таким образом, такой

раствор представляет собой эталонную полимерную систему, исследуя которую можно изучать свойства отдельных макромолекул. Условием существования такого раствора является $c \ll c^* = l^3 N^{-1/2}$, где l , N – это длина и число сегментов Куна полимерной цепи. Рассмотрим некоторые примеры полимерных растворов.

Наиболее известным примером коллоидной дисперсии полимера является латекс – водные дисперсии этих макромолекул. Классический Метод приготовления латекса относится к конденсационным методам – применяется эмульсионная полимеризация исходных мономеров. В настоящее время стремление к повышению качества получаемых растворов привело к развитию классического метода и появлению микроэмульсионной полимеризации и других методов. В любом случае, получение латексов происходит в несколько этапов и требует применение эмульгаторов, инициаторов – добавок в водную дисперсию. Соотношение их концентраций, температура, время механического воздействия на систему и другие факторы – все влияет на конечный размер, полидисперсность и форму получаемых частиц. Теоретическое описание кинетических процессов в ходе получения данных дисперсий, а также точное определение кинетических коэффициентов важны для управления свойствами латекса.

Хотя в первую очередь латекс подразумевает использование натурального или синтетического каучука, к этому же классу дисперсий относят водные растворы и других полимеров (например, полистирола, поливинилацетата).

§ 14.4. Общие методы получения коллоидных систем

В общем случае, методы получения коллоидных систем можно разделить на две большие категории.

Дисперсионные методы, основанные на дроблении твердой фазы до коллоидных размеров. Измельчение можно проводить механически, например, при помощи шаровых мельниц. Также используются специальные устройства – гомогенизаторы разных принципов работы (механические, ультразвуковые, высокого давления). Как правило данные методы позволяют получать достаточно грубые по дисперсности системы.

Конденсационные методы, основанные на росте коллоидных частиц – агрегации молекул, атомов до требуемых размеров. Очевидно, для начала агрегации необходимо перевести систему в состояние пересыщения. Сделать это можно либо за счет понижения температуры раствора или испарения растворителя (физический метод), либо с помощью физико-химических методов, в результате которых либо заменяется дисперсионная фаза (метод замены растворителя), либо образуются малорастворимые или нерастворимые вещества. В любом случае, процесс коагуляции частиц необратим и приведет к разделению фаз в растворе, поэтому необходимо присутствие стабилизаторов.

В отдельную группу выделяют **метод пептизации**. Это метод получения коллоидных растворов из осадков частиц, уже имеющих коллоидный размер. Такое название метод носит благодаря тому, что он был впервые предложен биохимиками. Поскольку в данном случае происходит лишь разрыхление осадка (коагулянта), то данный метод нельзя отнести ни диспергированию, ни к конденсации. Можно выделить три типа пептизации. При пептизации с помощью промывания осадка, из системы удаляется «лишний» электролит (который привел к коагуляции), в результате чего ДЭС на поверхности частиц увеличивается (восстанавливается), и они посредством броуновского движения переходят в раствор. Пептизация электролитами и ПАВ требует добавки в осадок нового вещества – пептизатора, который и обращает коагуляцию, стабилизируя коллоидные частицы.

§ 14.5. Коллоидные растворы углеродных наночастиц

В настоящем разделе рассмотрим еще один пример коллоидных дисперсий – растворов фуллеренов – новой, по отношению к графиту и алмазу, аллотропной формы углерода, открытой в конце прошлого века (Рис. 14.3). Взаимодействие новых форм углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, графена) с различными растворителями представляет актуальную проблему, связанную напрямую с использованием указанных систем в современных нанотехнологиях, и, в особенности, в биомедицинских приложениях. Так, в последние годы активно изучаются возможности медицинских применений фуллеренов (высокосимметричных молекул C_{60} , C_{70}) и их комплексов. Фуллерены проявляют сильные антиоксидантные свойства, что обуславливает развитие их терапевтического использования при лечении, например, нейродегенеративных заболеваний (болезни Паркинсона, Альцгеймера). Некоторые производные фуллеренов проявляют ингибирующую активность по отношению к протеазам вируса иммунодефицита, что предлагается использовать в подавлении его активности. Доложено о противоопухолевой активности фотовозбуждаемых производных фуллеренов. Практически сферическая структура молекулы C_{60} в сочетании с ее размером (около 1 нм), дает возможность использования фуллеренов для борьбы с вирусом гриппа посредством создания чисто механических препятствий для проникновения вирусов внутрь клеток.

Естественным требованием в реализации вышеобозначенных применений является наличие устойчивых и управляемых жидких систем, содержащих фуллерены. Однако в общем случае современные структурные исследования указывают на сложное поведение фуллеренов и их производных в растворах, связанное с образованием кластеров (агрегатов). Изучение кластерообразования в таких растворах требует комплексного подхода и детального изучения для различных классов растворителей и внешних условий. Следует отметить

фундаментальный интерес к рассматриваемой проблеме, связанный с общими вопросами кластерной организации вещества. В отличие от многих коллоидных систем, в случае растворов фуллеренов мы имеем дело с кластерами, состоящими из хорошо определенных мономеров с одним размером; более того, наиболее распространенный фуллерен C_{60} может рассматриваться практически как сферически симметричная частица, что снимает многие вопросы учета анизотропии мономеров при кластеризации. Таким образом, базовые предположения теоретических моделей о монодисперсности и сферичности мономеров полностью реализуются для кластеров в растворах фуллерена C_{60} . Возникновение кластеров в растворах фуллеренов переводит данные системы из состояния молекулярного раствора в состояние коллоидного раствора.

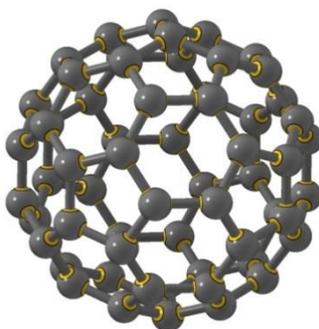


Рис. 14.3. Молекула фуллерена C_{60} .

Фуллерены, в отличие от графита и алмаза, растворимы в широком классе растворителей. Эту особенность связывают со структурой фуллеренов, которая имеет сильное структурное сродство со многими органическими растворителями. Также существенным фактором является слабая, в отличие от графита и алмаза, межмолекулярная связь в кристаллах фуллеренов, фуллеритах. Дипольный момент высокосимметричных молекул C_{60} практически равен нулю, что определяет лиофобный характер взаимодействия данного фуллерена с полярными растворителями. В отношении воды молекулы C_{60} проявляют полную гидрофобность (растворимость менее 10^{-11} мг/мл). Последний факт является одной из главных проблем для биомедицинских применений фуллеренов. Для “помещения” фуллерена C_{60} в воду используют различные приемы, приводящие к образованию коллоидных растворов. В частности, прямая стабилизация фуллерена в воде осуществляется посредством его модификации (синтез дифильных производных) или солюбилизации с помощью поверхностно-активных веществ. Существуют также способы не прямой стабилизации - метод замены растворителя. В этом случае образуются плотные агрегаты, на поверхности которых молекулы фуллерена взаимодействуют с водой с образованием двойного электрического слоя.

Как было отмечено ранее, удельная поверхностная энергия взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя близки, что определяет тенденцию к образованию кластеров фуллеренов в растворах, наблюдавшихся различными методами. Кластеры в растворах C_{60} имеют широкий набор структурных свойств. Их размеры колеблются в диапазоне 1-500 нм. Они могут быть плотно упакованными или иметь фрактальную структуру. Тенденция к кластерообразованию наиболее сильно проявляется в достаточно полярных растворителях. Для слабополярных растворителей экспериментальные данные по кластерообразованию часто противоречивы: для одних и тех же растворов в одних случаях кластеры наблюдаются, а в других имеются четкие указания на молекулярные свойства растворов.

Если в слабополярных растворителях образование кластеров фуллеренов определяется условиями приготовления раствора, то для полярных растворителей (условно $\varepsilon > 10$) экспериментальные данные указывают однозначно на образование кластеров через некоторое время после растворения. Характерное время их роста может составлять недели и месяцы. При этом размер кластеров достигает субмикронных размеров (до 500 нм) и после этого остается стабильным (в течение года и более). Водные дисперсии фуллерена ($\varepsilon \sim 80$), получаемые методом замены растворителя, представляют собой устойчивые коллоидные системы, размер частиц в которых составляет порядка 20-80 нм, слабо меняется со временем (Рис. 14.4). Активные исследования данных систем, а также поиск способа управления кластерным состоянием в них обусловлены указанными выше перспективами биомедицинских применений фуллерена.

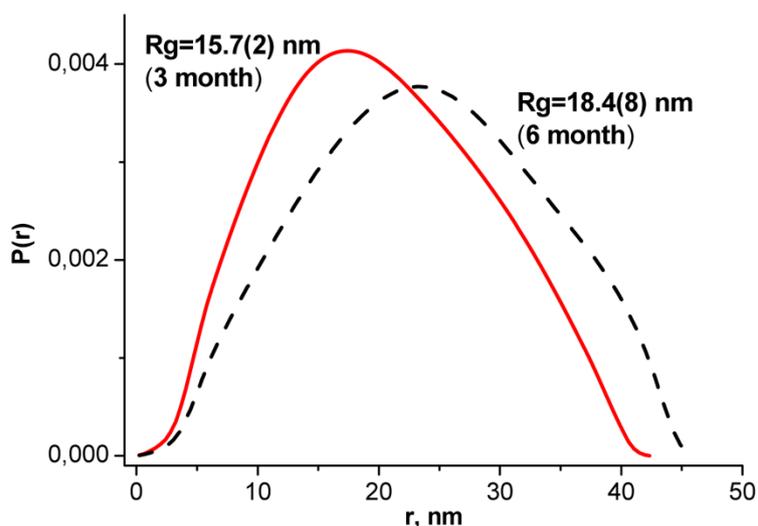


Рис. 14.4. Парная функция распределений по расстояниям в коллоидной водной дисперсии C_{60} , полученная из данных малоуглового рассеяния нейтронов.

§ 14.6. Кинетика агрегации (коагуляции) коллоидных систем

Перспективные практические применения коллоидных растворов наночастиц требуют от науки предложения методик управления их размерами, и размерами образующихся из них агрегатов. С кластерами в растворах связаны процессы образования, роста, распада, реструктуризации и другие. Понимание и управление этими процессами очень важны для ряда практических применений, когда целью ставится производство искусственных наноразмерных объектов, таких как коллоидные дисперсии и их производные - сверхтонкие пленки, нанокластеры, нанокомпозиты. Контроль над распределением по размерам осуществляется за счет управления внешними параметрами, такими как кислотность раствора, концентрация и соотношение добавок, температура и др. Понимание таких систем включает описание как равновесной структуры кластеров, так и ее эволюции на разных этапах развития кластерного состояния, понимание взаимодействий, которые являются причиной тех или иных явлений в системе. С другой стороны, важно и статистическое описание эволюции кластерного распределения по размерам, плотности, составу или иным свойствам. В некоторых случаях, вопросы формулируются на макроскопическом уровне и важна лишь термодинамика раствора. Каждый из описанных случаев требует отдельного теоретического подхода – неравновесной термодинамики, кинетических уравнений для эволюции функций распределения, или компьютерного моделирования (метод функционала плотности, молекулярная динамика, метод Монте-Карло).

14.6.1. Термодинамический подход

Состоявшимся в настоящее время методом при описании системы в макроскопических масштабах, является феноменологическое описание, опирающееся на неравновесную термодинамику. Классическая термодинамика описывает равновесные, не существующие в природе и квазиравновесные, модельные, процессы. Для описания необратимого изменения термодинамических характеристик системы во время роста кластеров можно использовать неравновесную термодинамику. Отметим, что она позволяет лишь феноменологически описывать наблюдаемые изменения макроскопических характеристик системы. Измеренные в экспериментах (по большому счету, калориметрических) зависимости термодинамических потенциалов от параметров (как правило - температуры, давления, концентраций компонент) и времени, описываются с помощью одного или нескольких дополнительных параметров, используя заранее заданную их зависимость. Далее, применяя классические выражения из термодинамики, можно получить зависимости всех искомых макроскопических величин.

Большая часть работ, связанная с термодинамикой относится к экспериментальным измерениям термодинамических потенциалов сложных систем при протекании процессов агрегации и определению фазовых диаграмм системы. Если процесс описывается одним параметром порядка, ξ , то мы имеем феноменологический закон:

$$\xi = \xi(p, T, \dots, t) \quad (14.6.1)$$

где p , T , t – давление, температура и время соответственно.

Если в системе одновременно протекает несколько неравновесных процессов, то

$$\begin{cases} \xi_1 = \xi_1(p, T, \dots, t), \\ \dots \\ \xi_n = \xi_n(p, T, \dots, t). \end{cases} \quad (14.6.2)$$

Термодинамический потенциал системы, например энергия Гиббса G в этом случае:

$$G = G(p, T, \xi_1, \dots, \xi_n) \quad (14.6.3)$$

Зная энергию Гиббса, можно получить другие необходимые характеристики системы.

В настоящее время, наиболее распространенное применение полученного подхода состоит в привлечении термодинамики на этапе, когда закон (14.6.1) или (14.6.2) получен из рассмотрения микроскопических моделей. Термодинамика остается классическим подходом для описания макроскопических характеристик исследуемых систем. При агрегации в растворах, ее можно привлекать для описания кинетики изменения термодинамических потенциалов системы для трактовки либо предсказаний результатов экспериментов по калориметрии.

14.6.2. Статистический подход

Более информативным является привлечение законов, полученных для параметров порядка из микроскопических, либо статистических моделей агрегации. Классическим примером описания системы методом физической кинетики является применение уравнение Больцмана для неравновесных процессов в идеальных газах (подробно, см. Главу 4). Статистическое описание газа осуществляется с помощью *функции распределения* $f(t, q, p)$ молекул газа в их фазовом пространстве, где q – совокупность обобщенных координат молекулы. Произведение f на элемент фазового объема $d\tau$ есть тогда среднее число молекул в этом элементе. В общем случае следует рассматривать функцию $f(t, \mathbf{r}, \Gamma)$, где Γ – совокупность всех переменных, от которых зависит функция распределения, за исключением координат молекулы \mathbf{r} как целого и времени t .

Функция распределения удовлетворяет кинетическому уравнению Больцмана (1872 г.):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\nabla f + St f. \quad (14.6.4)$$

Величину $St f$ называют интегралом столкновений:

$$St f = \int \omega(\Gamma, \Gamma'; \Gamma_1, \Gamma_1')(f' f_1' - ff_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'. \quad (14.6.5)$$

Равновесное статистическое распределение должно удовлетворять уравнению Больцмана тождественным образом. Поскольку при выводе кинетического уравнения столкновения молекул рассматривались как мгновенные акты, происходящие в одной точке пространства, то оно позволяет следить за изменением функции распределения лишь за промежутки времени, большие по сравнению с длительностью столкновений (т.е. где d – радиус действия молекулярных сил, а \bar{v} – средняя скорость движения молекул) и на расстояниях, больших по сравнению с размерами области столкновения (т.е. d). Для качественного рассмотрения кинетических явлений в газе используется грубая оценка интеграла столкновений с помощью понятия длин свободного пробега l (R. Clausius, 1858). Для грубой оценки можно положить:

$$St f \sim -\frac{f - f_0}{\tau} \sim -\frac{\bar{v}}{l}(f - f_0) \quad (14.6.6)$$

где τ – время свободного пробега, а f_0 – равновесная функция распределения, для которой интеграл столкновений обращается в нуль. Знак минус выражает тот факт, что столкновения являются механизмом установления статистического равновесия, то есть стремятся уменьшить отклонение функции распределения от равновесной. В этом смысле величина τ играет роль времени релаксации для установления равновесия в каждом элементе объема газа. Переходя к макроскопическим масштабам, опираясь на развитую теорию, можно получить уравнения переноса в различных средах.

Возвращаясь к кинетическому уравнению Больцмана, в общем случае, для его применения при изучении кинетических процессов в растворах, следует развить описанную теорию, как в смысле уравнения, так и приближенной модели интеграла столкновений, однако более эффективным показал себя подход, основанный на другом виде функций распределения – *функции распределения частиц* по их свойствам. Как правило, в качестве этих свойств рассматриваются размеры, объем, плотность или состав кластеров.

Использование методов статистической физики для описания кинетики роста кластеров является естественным приемом. Как правило, число кластеров обладающих одинаковым признаком, таким как размер и композиция, велико практически на всех диапазонах значений параметров. Описание кинетики эволюции кластерного состояния сопоставляется с эволюцией во времени статистической функции распределение числа (или концентрации) частиц по заданным параметрам $a_1, \dots, a_N - f(a_1, \dots, a_N, t)$. Например, в случае одного параметра, $a_1=r$ – радиус кластера, либо $a_1=n$ – число частиц, молекул, мономеров в кластере. Другими параметрами могут быть: состав кластера для бинарных и

более сложных систем, его плотность, параметры формы и другие. По сути, при выборе набора параметров для функции f , необходимо учесть все свойства кластеров, по которым они будут принципиально различимы с точки зрения поставленной научно-исследовательской задачи. Составленная в итоге модельная функция f должна давать возможность описывать наблюдаемые в реальной системе явления и эффекты.

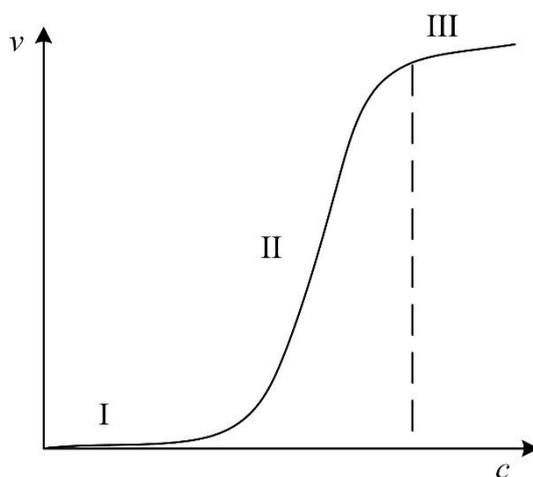


Рис. 14.5. Зоны коагуляции, согласно М. Смолуховскому. I – коагуляция отсутствует, II – зона медленной коагуляции, III – зона быстрой коагуляции, v – скорость коагуляции, c – концентрация частиц.

Первыми работами в области статистического описания кластерного роста стали работы 1916-1918 гг. М. Смолуховского посвященные описанию кинетики коагуляции коллоидов. Скоростью коагуляции принято называть скорость убывания числа частиц в растворе со временем: $v = -\frac{dn}{dt}$, где n – число частиц в растворе. В базовом рассмотрении, если в растворе наблюдается коагуляция некоторых частиц, то при увеличении их концентрации от нуля до бесконечности, можно выделить три «зоны» (Рис. 14.5) - зону малых концентраций, где скорость коагуляции = 0 (нет агрегации), потом зону, где она растет от нуля до какого-то значения (зона медленной коагуляции) и зону, где она постоянна (зона быстрой коагуляции). В зоне быстрой коагуляции любое столкновение приводит к слипанию частиц, таким образом, для ее описания достаточно считать только число соударений между частицами. В своих работах, М. Смолуховский описал быструю тепловую коагуляцию, рассматривая поток диффузии частиц в монодисперсной системе по направлению к одной частице заданного радиуса. Для случая слипания только изначальных частиц имеем:

$$-\frac{dn}{dt} = -Kn^2 \quad (14.6.7)$$

где $K=8\pi aD$, a – размер частиц, D – коэффициент диффузии. Интегрируя (14.6.7) можно получить закон уменьшения числа частиц со временем. Однако необходимо учитывать и новые акты слипания – слипание появившихся кластеров с частицами и между собой. В этих случаях значения величин a и D другие и проще результирующие уравнения записывать, используя временной параметр τ' соответствующий времени, за которое полная концентрация частиц в растворе уменьшается вдвое. Если обозначить за n_0 начальное число частиц в растворе, за n_1 текущее число мономеров (изначальных частиц), n_2 – число димеров (кластеров из двух мономеров), n_3 – число тримеров, и так далее, то теория Смолуховского дает следующее выражение для n_i :

$$n_i = n_0 \frac{\left(\frac{1}{\tau'}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau'}\right)^{i+1}} \quad (14.6.8)$$

Пример зависимостей суммарной концентрации частиц, а также концентраций n_1, n_2, \dots представлены на Рис. 14.6. Как видно, все концентрации, кроме суммарной и мономерной, проходят через максимум.

Даже в настоящее время теория Смолуховского используется для описания экспериментальных данных. Теоретическое обсуждение, совершенствование и модификации уравнений теории быстрой коагуляции актуальны и по сей день.

Для описания медленной коагуляции первоначально Смолуховский предлагал вводить в уравнения (14.6.7) коэффициент, отвечающий за эффективность соударений – равный 1 в зоне быстрой и меньше единицы в зоне медленной коагуляции. Однако такой подход не привел к результатам, описывающим экспериментальные факты.

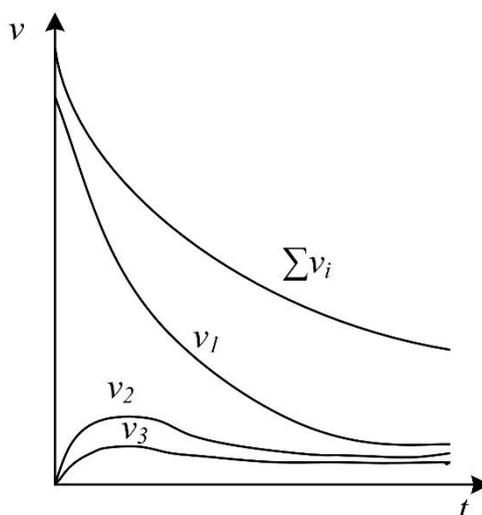


Рис. 14.6. Эволюция распределения частиц (v_1, v_2, \dots) и суммарной концентрации агрегатов (Σv_i), согласно теории быстрой коагуляции Смолуховского.

В 1934 г. Н. Фукс предложил теорию медленной коагуляции, в которой учитывается взаимодействие частиц путем введения в кинетическое уравнение члена, характеризующего энергетический барьер. В выражение для потока, проходящего через поверхность к центральной частице, вводится градиент потенциальной энергии dU/dr . В результате поток увеличивается или уменьшается в W раз по сравнению с потоком в отсутствие поля. Решение приводит к сложному выражению, сводящемуся в первом приближении к $W \approx \frac{1}{2\chi a} e^{U/k_B T}$ - коэффициент замедления коагуляции или фактор устойчивости, показывающий во сколько раз уменьшается скорость процесса по сравнению с быстрой коагуляцией: $W \equiv \frac{v_{\text{быстр}}}{v_{\text{медл}}}$. Видно, что коагуляция резко замедляется с ростом высоты энергетического барьера U (выраженного в единицах $k_B T$), а также с увеличением толщины диффузного слоя (торможение на «дальних подступах») и с уменьшением радиуса частицы.

В настоящее время активно развивается обобщенный подход к статистическому описанию кинетики роста кластеров, основанный на так называемых уравнениях динамики популяций (PBE – population balance equations). Это системы интегро-дифференциальных уравнений, которые определяют развитие популяций (концентраций) различных объектов во времени. В целом, это процессы уничтожения и рождения частиц в этих популяциях, однако также они могут учитывать слипание, распад частиц и многое другое. Чем более сложная функция распределения кластеров выбирается, тем более сложные получаются системы уравнений, а также требуются сложные модели, описывающие явления, протекающие в системе (слипание, распад частиц и др.). В зависимости от условий функции распределения, а следовательно, и уравнения баланса популяций могут быть либо дискретными, либо непрерывными.

Один из общих видов формулировки уравнений динамики популяций:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial(G(x,t)f(x,t))}{\partial x} = q(x,t) \quad (14.6.9)$$

Примером уравнения в общем дискретном виде может быть:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ji-j} \beta_{ji-j} N_j N_{i-j} - \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \beta_{ij} N_i N_j - S_i N_i + \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} S_j N_j \quad (14.6.10)$$

где N_i – число частиц заданного размера (определяемого i), α_{ij} и β_{ij} – эффективность и частота соударений между частицами (определяемых параметрами размера i и j), S_i скорость распада, Γ_{ij} функция распределения фрагментов распада. Эффективность соударений, как и выше, определяет долю соударений, которая приводит к слипанию частиц и может иметь либо некоторый простейший вид (константа, линейная или степенная зависимость от размера), либо может быть рассчитана на основе модельных предположений, как,

например, в теории ДЛФО. Частоты соударений получаются в результате математического описания трех основных механизмов агрегации: Броуновского движения, ортокинетической агрегации и неравномерного роста.

Таким образом, современные подходы, опирающиеся на статистические модели кластерообразования, позволяют эффективно описывать агрегацию в растворах в случаях, когда известны явления, приводящие к агрегации и возможно придать представлению о них математическую форму. Одним из видов кинетических подходов, который можно использовать для описания кинетики агрегации частиц в растворах, является система уравнений кинетической теории нуклеации. Исходя из развитых в классической теории нуклеации термодинамических моделей, предлагаются кинетические уравнения, описывающие эволюцию во времени функции распределения кластеров по размерам.

14.6.3. Классическая теория нуклеации

Прежде чем переходить к кинетической теории, изложим основы классической теории нуклеации. Основы теории были заложены еще в XIX веке Д. Гиббсом, и далее развиты в работах Фольмера, Вебера, Бекера, Доринга, и других. В 1940-1950-х годах после работ Я.И. Френкеля и Я.Б. Зельдовича классическая теория приобрела современный вид. Изначально, теория предназначена для описания фазовых переходов первого рода, в первую очередь работы были сосредоточены на описании процесса конденсации капель жидкости в пересыщенном паре. Далее постепенно теория развивалась для описания замерзания жидкости, а также седиментации и кристаллизации твердой фазы из раствора. В настоящее время описание явлений нуклеации и роста частиц «новой» фазы в «старой», используется в исследованиях образования облаков, извержений вулканов, роста нанокластеров, агрегации белков и других макромолекул.

В классической теории нуклеации используется предложенное Гиббсом капиллярное приближение, в рамках которого зародыши новой фазы идентичны по своим термодинамическим параметрам макроскопической новой фазе. Метастабильное состояние системы, по Гиббсу, характеризуется необходимостью формирования границы раздела при образовании зародыша новой фазы. Таким образом, изменение термодинамического потенциала Гиббса при образовании в системе кластера новой фазы можно записать в виде:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma A, \quad (14.6.11)$$

где A – площадь поверхности кластера, n – число частиц (атомов, молекул) в составе кластера, σ – коэффициент поверхностного натяжения, разность химического потенциала частиц в матрице и в составе новой фазы. Предполагая, что кластер имеет квазисферическую форму (тем самым минимизируя свою поверхность), можно переписать (14.6.11) в виде:

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma bn^{2/3} = -nk_B T \ln S + \sigma bn^{2/3}, \quad (14.6.12)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, b – коэффициент связывающий площадь поверхности A с $n^{2/3}$, и S – так называемое пересыщение. При описании нуклеации капелек из пересыщенного пара, пересыщение S выражается через давление: $S=p/p_{eq}$. При рассмотрении нуклеации и росте в растворах, $S=x/x_{sat}$, где x – мольная доля агрегирующих частиц в растворе, x_{sat} – их мольная доля в насыщенном растворе. Аналогично, пересыщение можно выразить как c/c_{eq} , где c_{eq} – растворимость сегрегирующих частиц. Выражения (14.6.11) и (14.6.12) – так называемая капельная модель теории нуклеации.

Зависимость $\Delta G(n)$ представлена на рис. 14.7. Конкуренция положительного (поверхностного) и отрицательного (объемного) слагаемого приводит к немонотонной зависимости $\Delta G(n)$. Нуклеация и рост частиц новой фазы возможна только как результат тепловых флуктуаций, в результате которых образуются кластеры сверхкритические кластеры.

Действительно, все зародыши новой фазы, расположенные слева от максимума $\Delta G(n)$ неустойчивы и будут распадаться, зародыши справа от максимума также неустойчивы, однако будут расти. Максимуму зависимости соответствуют так называемые критический размер зародыша и работа по образованию критического зародыша:

$$n_c = \frac{2\sigma b}{3\Delta\mu}, \quad \Delta G_c = \frac{1}{3}\sigma bn_c^{2/3} \quad (14.6.13)$$

Аналогично, для радиуса критического зародыша можно записать:

$$R_c = \frac{2\sigma}{c_a\Delta\mu}, \quad \Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(c_a\Delta\mu)^2}, \quad (14.6.14)$$

где c_a – объемная плотность частиц в зародыше.

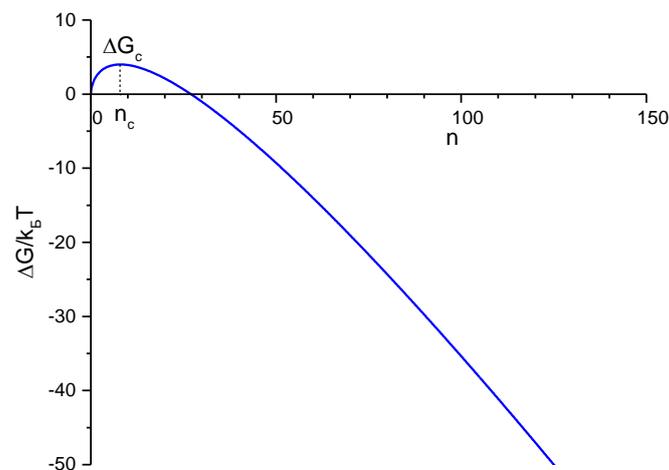


Рис. 14.7. Зависимость работы по образованию кластера от размера в рамках «капельной» модели теории нуклеации.

Выражение для $\Delta G(n)$ – основа теории нуклеации, определяющая микроскопические и макроскопические характеристики модельной системы. Так, в экспериментах часто исследуют скорость образования зародышей новой фазы (скорость нуклеации), J , которая определяется аррениусовской формулой:

$$J = J_0 e^{\frac{-\Delta G_c}{k_b T}}, \quad (14.6.15)$$

где J – число критических кластеров, образующихся в единицу времени в единице объема системы. Предэкспоненциальный параметр J_0 для однокомпонентных систем определяется выражением вида:

$$J_0 = c w^{(+)} (n_c) \Gamma^{(Z)}, \quad (14.6.16)$$

где c – концентрация центров нуклеации (в простейшем случае – концентрация частиц в растворе), $\Gamma^{(Z)}$ – неравновесный фактор Зельдовича, $w^{(+)}$ – число частиц новой фазы, присоединяющихся к критическому зародышу в единицу времени. Характерная зависимость скорости нуклеации от пересыщения представлена на рис. 14.8.

Из Рис. 14.8. видно, что для малых пересыщений скорость нуклеации практически равна нулю. Только при превышении определенного порогового значения нуклеация и рост будут наблюдаться в эксперименте. С последующим малым увеличением пересыщения скорость нуклеации растет экспоненциально быстро. Отметим, что это приводит к тому, что пересыщенные состояния системы сложно реализовать в экспериментах, поскольку скорость образования и роста зародышей слишком велика. На Рис. 14.8 также показана сильная зависимость работы по образованию кластера от поверхностного натяжения. При увеличении коэффициента σ интенсивная нуклеация начинается при более сильном пересыщении системы.

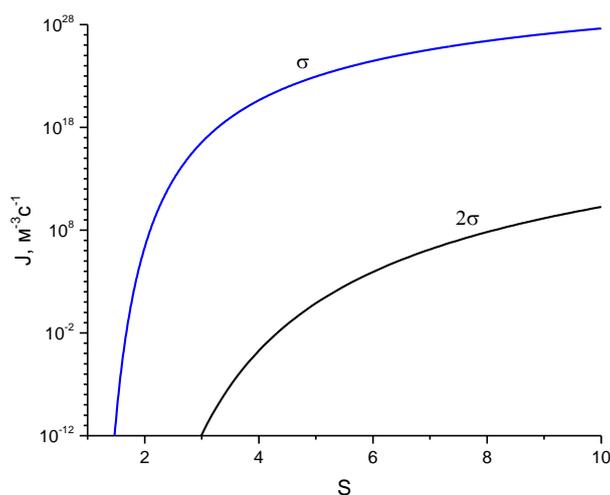


Рис. 14.8. Зависимость скорости нуклеации J от пересыщения S системы для двух значений поверхностного натяжения.

14.6.3. Кинетическая теория нуклеации

Итак, предметом теории нуклеации является среда («растворитель»), содержащая в себе малую концентрацию «растворимого» вещества. Задавая характеристики рассматриваемой системы, можно описывать процессы образования и роста кластеров, а также процессы, ход которых определяется кластерным состоянием вещества в системе. В ряде задач, «растворитель» может отсутствовать (например, при описании конденсации пара). Кинетическая теория нуклеации является естественным развитием классической теории, позволяя исследовать динамику функции распределения кластеров по размерам.

В качестве базовых для развития кинетической теории, используются следующие предположения:

1. Кластеры новой фазы имеют форму близкую к сферической и представляют собой плотноупакованные частицы.
2. Изменение размера кластера может протекать только путем добавления в состав кластера или удаления из кластера одной частицы (мономера).
3. На границе раздела кластер-раствор существует локальное равновесное состояние.

На Рис. 14.9 представлена иллюстрация этих предположений (на примере наночастиц C_{60}). Их достаточно, чтобы получить основные кинетические уравнения для эволюции во времени функции распределения кластеров по размерам – $f(n,t)$. Функция $f(n,t)$ – объемная концентрация кластеров, состоящих из n мономеров (далее, «кластеров, размером n »).

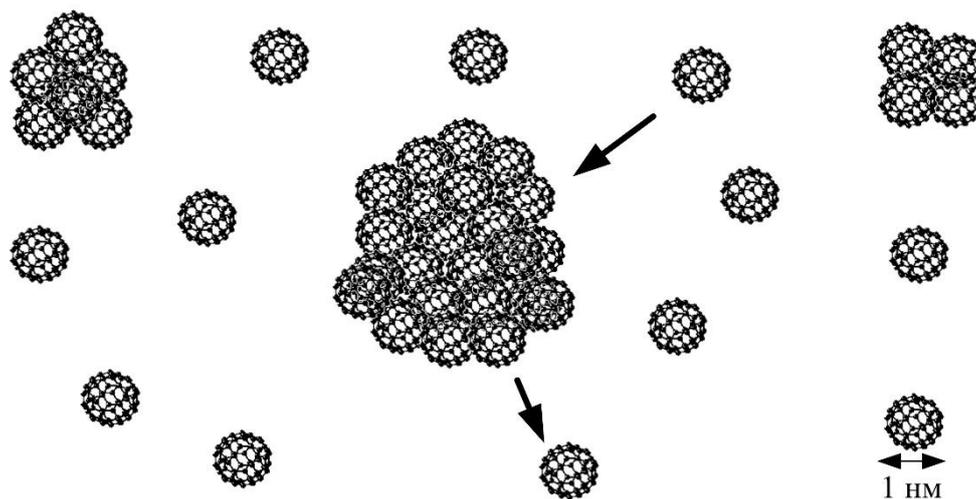


Рис. 14.9. Агрегация наночастиц (мономеров) в рамках кинетической теории нуклеации описывается в рамках трех базовых предположений.

Будем считать процессы поглощения или испускания мономеров независимыми. Вероятность прохождения такого процесса (такие процессы называются элементарными) в интервале времени Δt тогда есть $w\Delta t$. Вероятность

того, что за такой же интервал времени произойдут два элементарных процесса одного типа, определяется как $(w\Delta t)^2$. В пределе $\Delta t \rightarrow 0$, такими явлениями, а также явлениями более высокого порядка можно пренебречь.

Таким образом, основываясь на втором предположении, изменение функции распределения $f(n,t)$ определяется следующей системой уравнений

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = w_{n-1,n}^{(+)} f(n-1,t) + w_{n+1,n}^{(-)} f(n+1,t) - w_{n,n+1}^{(+)} f(n,t) - w_{n,n-1}^{(-)} f(n,t). \quad (14.6.17)$$

$w_{n-1,n}^{(+)}$ есть вероятность в единицу времени того, что к кластеру размера $(n-1)$ добавится мономер. Коэффициенты $w_{n,n-1}^{(-)}$ описывают аналогичный процесс испускания мономеров.

Более компактно данное уравнение можно записать, если ввести понятие потоков $J(n)$ в пространстве размеров кластеров

$$\begin{aligned} J(n-1,t) &= w_{n-1,n}^{(+)} f(n-1,t) - w_{n,n-1}^{(-)} f(n,t), \\ J(n,t) &= w_{n,n+1}^{(+)} f(n,t) - w_{n+1,n}^{(-)} f(n+1,t). \end{aligned} \quad (14.6.18)$$

Тогда получим

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = -\{J(n,t) - J(n-1,t)\}, \quad n \geq 2. \quad (14.6.19)$$

Полученное уравнение является частной формой так называемого уравнения Френкеля-Зельдовича:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ w_{n,n+1}^{(+)} \left[\frac{\partial f(n,t)}{\partial n} + \frac{f(n,t)}{k_B T} \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} \right] \right\} \quad (14.6.20)$$

Отметим, что вывод этого уравнения не подразумевает использование принципа детального равновесия и заданных равновесных распределений. Отметим, что общий вид полученных уравнений есть ни что иное, как уравнение Фоккера-Планка, применяемое в пространстве размеров кластеров n в предположении непрерывности функции $f(n,t)$ по обоим переменным.

Отношение коэффициентов $w_{n-1,n}^{(+)}$ и $w_{n,n-1}^{(-)}$ из термодинамических соображений определяется работой по образованию кластера в системе:

$$\frac{w_{n-1,n}^{(+)}}{w_{n,n-1}^{(-)}} = e^{-\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T}}. \quad (14.6.21)$$

Выражение (14.6.21) справедливо для любой формы потенциала $\Delta G(n)$, а не только для капельной модели (14.6.11). Для замыкания системы уравнений кинетической теории нуклеации необходимо задать выражение для коэффициента $w_{n-1,n}^{(+)}$. Это можно сделать, рассматривая поток частиц в растворе в направлении кластера, помещенного в начало координат. Решая данную задачу, аналогичную рассмотренной Смолуховским (см. 14.6.2), получены выражения для $w_{n-1,n}^{(+)}$ для различных режимов роста кластеров. Если агрегация частиц ограничена

диффузией (временем доставки частицы из раствора к поверхности кластера), имеем

$$w_{n,n+1}^{(+)} = 4\pi Dcrn^{1/3}, \quad (14.6.22)$$

где r – размер одной сегрегирующей частицы, D – коэффициент диффузии частицы в растворе. Для нуклеации ограниченной кинетикой присоединения частицы к кластеру, имеем:

$$w_{n,n+1}^{(+)} = 4\pi D^* cr \left(\frac{v_s}{v_m} \right) n^{2/3}, \quad (14.6.23)$$

где D^* – эффективный коэффициент диффузии, определяющий скорость присоединения частицы к кластеру, v_s – объем частицы в растворе, v_m – объем частицы в составе кластера.

Общее решение системы уравнений кинетической теории нуклеации в рамках капельной модели возможно численными методами. Эволюция функции распределения кластеров по размерам при нуклеации и росте в пересыщенной системе представлена на Рис. 14.10.

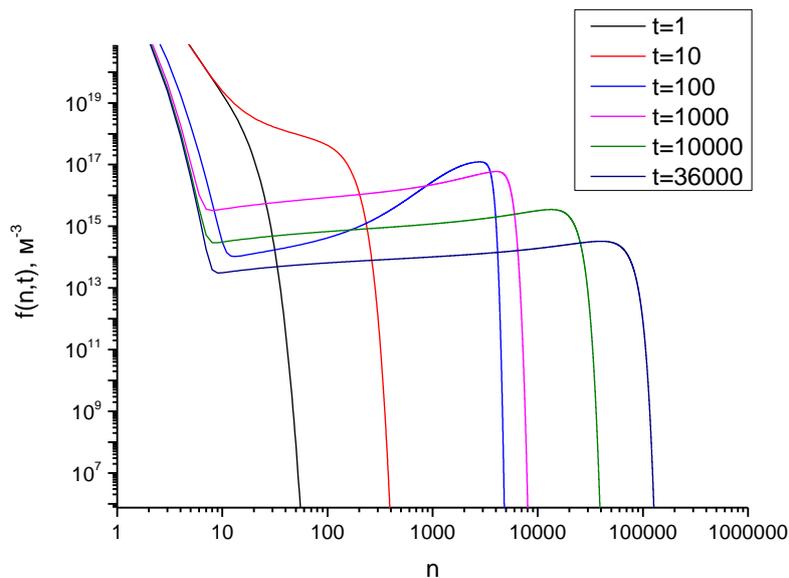


Рис. 14.10. Эволюция функции распределения кластеров по размерам при нуклеации и росте кластеров, пересыщение $S=10$.

Из Рис. 14.10 видно, как монотонно спадающая на начальных стадиях функция распределения преобразуется в немонотонную зависимость. Образуется концентрация сверхкритических кластеров, которые будут непрерывно расти, пока не выпадут в результате седиментации, или не поглотят все свободные частицы в системе. Зависимость среднего размера кластера от времени представлена на Рис. 14.11. Эволюция системы протекает в 4 этапа. Первый этап – так называемая задержка нуклеации состоит в формировании начальной функции

распределения из раствора, состоящего только из одиночных частиц. На второй стадии образуется концентрация сверхкритических зародышей, которые и будут продолжать расти в системе. На третьей стадии, так называемой стадии независимого роста, пересыщение падает, и, соответственно, критический размер начинает «догонять» некоторые кластеры, что приводит к их исчезновению, за счет чего растут другие, более крупные частицы. При этом на протяжении всей стадии III, средний размер частиц в растворе остается постоянным.

После третьей стадии наступает финальная стадия эволюции системы, так называемая стадия созревания Оствальда. На этой стадии средний размер частиц в растворе растет по степенному закону от времени, пока все кластеры не объединятся в одну крупную частицу новой фазы. Последняя стадия характерна для ряда фазовых переходов первого рода. Аналитическое исследование данной стадии было выполнено В.В. Слезовым и коллегами в 1980-ых годах. Они показали, что для агрегации, ограниченной диффузией, на этой стадии выполняется так называемый «закон $t^{1/3}$ »:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \frac{4}{9} D \alpha t, \quad \bar{R} \gg \bar{R}_0, \quad (14.6.24)$$

где \bar{R}_0 - средний радиус кластеров на стадии независимого роста. Были также получены аналитические выражения для функции распределения частиц по размерам.

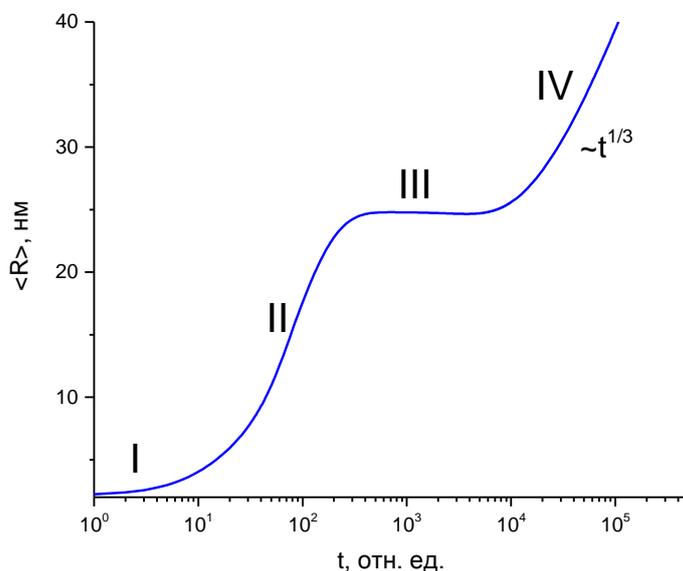


Рис. 14.11. Зависимость среднего радиуса кластеров в системе от времени при нуклеации и росте.

В завершение отметим, что мы описали теорию так называемой гомогенной нуклеации, то есть процесса, в котором зародыши новой фазы образуются только при объединении достаточного (критического) числа частиц между собой. В реальных системах как правило имеет место так называемая

гетерогенная нуклеация, когда зародыши образуются на локальных неоднородностях в системе. В качестве этих неоднородностей могут выступать примеси, катализаторы, локальная неоднородность плотности (в случае, например, стекол или полимеров). В этом случае работа по образованию критического кластера, определяющая скорость нуклеации снижается на фактор $\varphi \leq 1$:

$$\Delta G_c^{(zem)} = \varphi \Delta G_c^{(som)}. \quad (14.6.25)$$

Значение параметра φ определяется природой неоднородностей в системе.

ГЛАВА 15

МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ

В физике магнетизма вещества различаются на слабомагнитные и сильномагнитные в зависимости от величины магнитной восприимчивости (см. гл. 11). В жидком состоянии сильномагнитные вещества в природе до сих пор не встречались. Например, объемная восприимчивость жидкого кислорода, который является аномально сильным парамагнетиком, составляет при 90°К всего лишь $3 \cdot 10^{-4}$. Магнитные жидкости (магнитные коллоиды) – несуществующий в природе материал с заданными физическими свойствами, создан на заре нанотехнологической эры на стыке нескольких наук: коллоидной химии, физики магнетизма и магнитной гидродинамики. Каждая частица покрывается слоем или слоями поверхностно-активного вещества (ПАВ), которые изолируют частицы друг от друга и не дают им слипаться. В результате получается устойчивая и очень чувствительная к внешнему полю двухфазная жидкая среда, свойства которой близки к свойствам однородной жидкости. Такая среда обладает текучестью, характерной для обычных жидкостей (вязкость может быть сравнима с вязкостью воды) и в то же время сильными магнитными свойствами с магнитной проницаемостью до 10 при намагниченности насыщения до 100 Гс в полях 1 кЭ.

Искусственные жидкие намагничивающиеся системы были созданы в первой половине 20го столетия, они представляли собой жидкости с взвешенными в них частицами ферромагнетика размером от 1 до 10 мкм. По современной терминологии такие дисперсные системы называют ферросуспензиями или феррожидкостями. Ферросуспензии применяются в тормозных устройствах, при изготовлении магнитных лент, магнитной дефектоскопии и др. Главным недостатком ферросуспензий является их неустойчивость, в результате чего происходит необратимое нарушение однородности и разделение магнитной и немагнитной составляющих из-за осаждения магнитных частиц или под действием неоднородного магнитного поля. Существенным ограничением для применения ферросуспензий является их слишком сильная зависимость их вязкости от напряжения магнитного поля.

Эти недостатки удалось преодолеть в 60-х годах прошлого столетия созданием нанодисперсных магнитных жидкостей, которые представляют собой коллоидный раствор однодоменных ферри- или ферромагнитных частиц в жидкой среде (органической или неорганической и даже в воде). Такие системы называют магнитными жидкостями или магнитными коллоидами.

Магнитные жидкости получили известность после посадки в 1969 г. американского космического аппарата на Луну и высадки астронавтов на ее

поверхность. В шлеме скафандров астронавтов использовался вакуумный герметизатор с использованием магнитной жидкости, обеспечивающей свободное вращение шлема. С тех пор большое развитие получили технологии получения магнитных жидкостей (сегодня их можно свободно купить) и соответственно расширился круг практических приложений. Широкое применение получили магнитно-жидкостные герметизаторы, катализаторы, датчики магнитного поля, оптические затворы, модуляторы и стабилизаторы, и другие устройства. В последние годы все больший интерес получают возможности использования магнитных жидкостей в медицине.

Магнитные жидкости представляют собой интересный объект для физических исследований, поскольку они показывают ряд не известных ранее в физике магнетизма явлений. Например, плотность магнитной жидкости, сила поверхностного натяжения, анизотропия вязкости и оптических свойств зависят от приложенного магнитного поля. Много интересных вопросов связано с процессами образования кластеров, характерных для коллоидных и других надатомных систем. В этой области особое значение имеет развитие методов нейтронографии в виду уникальных возможностей использования рассеяния нейтронов в магнитных средах. В §15.7 мы рассмотрим использование рассеяния нейтронов на примере магнитных жидкостей.

§ 15.1. Стрoение магнитных жидкостей

Принципиальным свойством магнитных жидкостей является размер дисперсных частиц, который обычно варьируется от 2 до 20 нм. Бывает и больше в зависимости от используемого магнитного вещества, но в пределах 50 нм. Именно размер магнитных частиц в совокупности с правильно подобранным ПАВ обуславливает высокую стабильность магнитных жидкостей, они практически не стареют и не разлагаются. В них не происходит фазового расслоения во внешнем магнитном поле, а после снятия поля практически полностью восстанавливаются первоначальные характеристики. Снизу размер магнитных частиц ограничен тем, что при дальнейшем уменьшении теряются магнитные свойства. А сверху тем, что устойчивость магнитной жидкости как коллоидной системы обеспечивается тепловым движением частиц, которое предотвращает их слипание и оседание. Понятно, что интенсивность такого движения возрастает с уменьшением размера.

Физические свойства магнитных жидкостей в первом приближении можно описать на основе упрощенной модели, в которой магнитная жидкость состоит из сферических частиц диаметром d_s с магнитным ядром d_m . Частицы покрыты слоем ПАВ, наружный диаметр которого d_n . Возможное различие d_s и d_m обусловлено тем, что при химическом взаимодействии ПАВ и частицы поверхностный слой последней может стать немагнитным. Не смотря на явно упрощенный характер,

эта модель отражает главные черты устойчивых магнитных жидкостей. Более того, в рамках этой модели можно вычислить характерные параметры трех составляющих компонент соответствующих экспериментально измеряемым плотности, вязкости и намагниченности насыщения и определить, является ли жидкость «хорошей». Последнее означает, что жидкость ньютоновская, кривая намагниченности не имеет гистерезиса и ее свойства не зависят от предыстории образца.

Для обеспечения устойчивости магнитного коллоида энергия теплового движения должна превышать энергию сил взаимного притяжения частиц. В этом случае образовавшиеся (например, при столкновении) агрегаты из нескольких частиц разрушаются тепловым движением, а отдельные частицы ввиду малых размеров не оседают в гравитационном или магнитном поле; жидкость остается однородной во всем объеме, свойства ее не меняются во времени.

Оценим энергию взаимодействия между составными частями жидкости. Молекулы жидкости-носителя взаимодействуют с частицами, участвуя в тепловом движении. Энергия этого взаимодействия $U_T \sim k_B T$ (где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Благодаря тепловому движению возможен перенос энергии от частиц к жидкости-носителю и обратно, если величина энергии меньше $k_B T$. В результате этого энергия внешнего магнитного поля, полученная магнитными частицами, передается жидкости-носителю, и коллоидная система ведет себя как сплошная однородная среда, реагируя на внешнее магнитное поле как единое целое.

Стабилизатор взаимодействует с частицей, как правило, путем хемосорбции. Энергия химической связи намного выше тепловой и вследствие этого в последующих оценках не фигурирует. В результате химической реакции со стабилизатором поверхностный слой магнитной частицы становится немагнитным, что уменьшает «магнитный» размер частицы.

Взаимодействие частиц между собой определяет устойчивость магнитной жидкости. Если потенциальная энергия этого взаимодействия меньше $k_B T$, частицы не могут объединиться в агрегаты, и жидкость устойчива. В противном случае агрегаты укрупняются, оседают под действием гравитационных или магнитных сил, и коллоидная система расслаивается на две фазы – твердую и жидкую.

Природа сил взаимного притяжения частиц та же, что и межмолекулярных сил. При сближении частиц друг с другом на них индуцируются заряды, что и приводит к появлению сил притяжения (сил Ван-дер-Ваальса). Потенциальная энергия сил Ван-дер-Ваальса U_V описывается выражением

$$U_V = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right], \quad (15.1.1)$$

где A – постоянная Гамакера, зависящая от материала частиц и жидкостеносителя; $s = 2x/d + 2$ (d – диаметр сферических частиц, x – расстояние между их поверхностями). Значение постоянной Гамакера может быть найдено исходя из диэлектрических свойств дисперсионной среды и частиц. В воде и углеводородах для частиц железа $A = (2,1-2,9) \cdot 10^{-19}$ Дж, для частиц магнетита (Fe_3O_4) $A = (0,34-2,3) \cdot 10^{-19}$ Дж. В оценках, приведенных ниже, $A = 10^{-19}$ Дж.

Из выражения (15.1.1) видно, что при сближении частиц (т. е. при $s \rightarrow 2$) $U_V \rightarrow -\infty$. Однако Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения резко уменьшаются с удалением частиц: энергия U_V соизмерима с тепловой на расстоянии, равном $1/5$ диаметра частиц.

Значительно медленнее убывают с увеличением расстояния силы магнитного взаимодействия частиц. Так как магнитные частицы коллоидных размеров однодоменны, они полностью намагничены в одном направлении, и их взаимодействие можно приближенно описывать как взаимодействие точечных диполей. Энергия взаимодействия двух однонаправленных (при наложении внешнего ориентирующего поля) диполей описывается выражением:

$$U_M^{(1)} = -\frac{m^2}{2\pi\mu_0(d+x)^2} = \frac{\pi I^2}{72\mu_0} \left(\frac{d}{1+h} \right)^3, \quad (15.1.2)$$

где m – магнитный момент частицы; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; I – намагниченность материала, из которого состоят частицы; $h = x/d$. Если внешнее магнитное поле невелико, то вследствие теплового движения направления магнитных моментов частиц не совпадают, и средняя энергия взаимодействия частиц меньше, чем $|U_M^{(1)}|$. В предельном случае отсутствия внешнего поля она определяется выражением

$$U_M^{(2)} = -|U_M^{(1)}|^2 / (k_B T) \quad (15.1.3)$$

Анализ выражений (15.1.2) и (15.1.3) показывает, что энергия магнитного взаимодействия с увеличением расстояния падает значительно медленнее, чем энергия сил Ван-дер-Ваальса, т.е. магнитные силы являются дальнедействующими. Энергия магнитного взаимодействия очень сильно зависит от размера частиц ($U_M^{(1)} \sim d^3$, $U_M^{(2)} \sim d^6$), что весьма существенно влияет на устойчивость коллоидной системы магнитных частиц. В самом деле, при контакте частиц ($x = 0$) намагниченностью 500 кА/м и диаметром 5 нм $|U_M/k_B T| \ll 1$ и при наличии внешнего поля, и при его отсутствии; для таких же частиц диаметром 10 нм $|U_M/k_B T| \approx 1$, а для частиц диаметром 20 нм энергия магнитного взаимодействия значительно превышает тепловую: $|U_M/k_B T| \approx 15$. Это означает, что крупные частицы слабо подвержены влиянию теплового движения, имеют

тенденцию к объединению, образованию крупных агрегатов. Коллоидная система, состоящая из таких частиц, быстро разрушается в гравитационном или магнитном полях.

При сближении магнитных частиц, покрытых слоем длинноцепных молекул ПАВ, возникает сила отталкивания, называемая стерической. При пересечении оболочек длинные молекулы ПАВ искривляются, повышается их локальная концентрация; искривление молекул требует определенных энергетических затрат и препятствует сближению частиц. Повышение локальной концентрации молекул ПАВ приводит к увеличению осмотического давления в оболочке и также предотвращает объединение частиц. Полагая вторую причину основной и для простоты считая газ молекул ПАВ идеальным, можно записать энергию стерического отталкивания:

$$U_s = pV = \frac{2}{3} \pi \Gamma k_B T (\delta - x/2)^2 (3d/2 + 2\delta + x/2)^{-1}, \quad x \leq 2\delta; \quad (15.1.4)$$

$$U_s = 0, \quad x > 2\delta,$$

где δ – толщина оболочки; p – осмотическое давление; V – объем пересекающихся слоев; Γ – число молекул ПАВ на единицу площади частицы. Так как поперечный размер длинноцепных молекул имеет порядок 0.3 – 1 нм, можно принять площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ, равной 10^{-18} – 10^{-19} м², т. е. $\Gamma = 10^{18}$ – 10^{19} м⁻². Из (15.1.4) следует, что значение U_s возрастает при уменьшении расстояния между частицами, причем значительно быстрее, чем убывает энергия сил Ван-дер-Ваальса и магнитного взаимодействия. Это свидетельствует о возможности создания барьера, предотвращающего сближение частиц под действием магнитного поля на расстояния, на которых энергия сил притяжения превышает тепловую.

Под действием массовых сил должно происходить оседание частиц в магнитной жидкости. Равновесное распределение концентрации в газе при этом описывается распределением Больцмана $\phi = \phi_0 \exp(-U/k_B T)$, где U – потенциальная энергия частиц в поле массовых сил. В неоднородном магнитном поле с градиентом напряженности $\nabla H = \vec{G}$ потенциальная энергия частиц с магнитным моментом \vec{m} равна $U = \mu_0 m G l$ (где l – характерный размер системы). В поле сил тяжести $U = \Delta \rho g l$ (где $\Delta \rho$ – разность плотностей частицы и жидкости; g – ускорение свободного падения). Поскольку для магнитных жидкостей $\mu_0 M G$, как правило, существенно превосходит величину $\Delta \rho g$, остановимся на анализе равновесной концентрации в неоднородном магнитном поле.

Частицы равномерно распределены в объеме коллоида, если $U \ll k_B T$. Для частиц с магнитным моментом $m = 10^{-19}$ Дж/Тл в системе с характерным размером $l \approx 10^{-2}$ м при $k_B T \ll 10^{-21}$ Дж это условие выполняется при

$G \ll k_B T / (\mu_0 m l) \approx 10^6 \text{ А/м}^2$, что соответствует полю постоянного магнита.

Продолжительность установления равновесной концентрации определяется характерным временем диффузии $\tau \sim l^2/D$. Коэффициент диффузии для сферических частиц диаметром d_h , взвешенных в жидкости с динамической вязкостью η , равен $D = kT/(3\pi\eta d_h)$. Характерный размер неоднородности концентрации определяется условием $U/(kT) = f l/(k_B T) \approx 1$ (где f – сила, действующая на частицу). Так как $f = \mu_0 m G$, то $l \sim k_B T/(\mu_0 m G)$, откуда для оценки времени установления равновесной концентрации получим соотношение: $\tau \sim 3kT\pi\eta d_h (\mu_0 m G)^2$.

При $d_h = 14 \text{ нм}$, $G \sim 10^6 \text{ А/м}^2$, значениях m и $k_B T$, равных приведенным выше, и вязкости $\eta \approx 10^{-3} \text{ кг/(м·с)}$, соответствующей вязкости воды, приведенное выражение дает оценку $\tau \approx 6 \cdot 10^6 \text{ с} \approx 70 \text{ сут.}$ Так как магнитные жидкости изготавливают, как правило, на более вязкой основе, чем вода, приведенная оценка минимальна.

Поскольку в технических устройствах характерные поля чаще всего имеют неоднородность порядка 10^6 – 10^7 А/м^2 , а характерные времена – это минуты или часы (а не годы), то на практике магнитные жидкости можно считать однородной средой и не учитывать неоднородность концентрации частиц по объему жидкости.

§ 15.2. Вязкость

Наличие коллоидных частиц в жидкости приводит к увеличению внутреннего трения при ее движении, т. е. (с точки зрения механики сплошной среды) к увеличению ее вязкости. С ростом концентрации частиц вязкость коллоидной системы возрастает. При малых концентрациях это увеличение описывается известной формулой Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + 5\varphi/2), \quad (15.2.1)$$

где η и η_0 – динамическая вязкость коллоидной системы и жидкой основы.

Вязкость концентрированных суспензий описывается зависимостями

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_0(1 - \varphi)^{-5/2}; \\ \eta &= \eta_0 \exp\left[\frac{2,5\varphi + 2,7\varphi^2}{1 - 0,609\varphi}\right] \end{aligned} \quad (15.2.2)$$

где φ – объемная концентрация твердой фазы. Зависимость (15.2.2) получена Вэндом в 40-е годы с учетом гидродинамического взаимодействия частиц и носит его имя.

Поскольку в магнитных жидкостях кроме гидродинамического есть и магнитное взаимодействие частиц, влияющее на их относительное движение,

вязкость магнитной жидкости должна определяться уровнем этого взаимодействия. В устойчивом коллоиде взаимодействием частиц можно пренебречь. Но при отсутствии магнитного взаимодействия зависимость вязкости от гидродинамической концентрации частиц φ_h должна соответствовать соотношениям, полученным для суспензий немагнитных частиц. Действительно, экспериментальные исследования показали, что концентрационная зависимость вязкости магнитной жидкости $\eta(\varphi_h)$ в отсутствие магнитного поля хорошо описывается формулой Вэнда (15.2.2).

Реальные магнитные жидкости могут значительно отличаться от простейшей модели, представляющей частицы в виде невзаимодействующих монодисперсных шариков. Поскольку седиментационная устойчивость обеспечивается для достаточно больших частиц ($\approx 30\text{--}40$ нм), в магнитной жидкости может находиться некоторое число крупных частиц, причем форма их может значительно отличаться от сферической. Эти и другие факторы увеличивают магнитное взаимодействие частиц, что влияет на вязкость магнитной жидкости. Вязкость ее может зависеть, в частности, от предыстории образца и от скорости сдвига.

При выборе модели жидкости для описания ее вязкости необходимо учитывать особенности приготовления образца. Так, жидкости, полученные на промышленных установках, содержат, как правило, значительную долю крупных частиц, что приводит к усложнению концентрационных зависимостей вязкости и других физических свойств, к их неоднозначности. Удаление наиболее крупных частиц центрифугированием жидкостей незначительно изменяет их плотность и намагниченность, но приводит к резкому изменению вязкостных свойств: исчезает зависимость вязкости образца от его предыстории, от продолжительности хранения образца.

Поскольку магнитные жидкости используют в различных устройствах с подвижными элементами и сами они находятся в движении, необходимо иметь в виду, что характер движения влияет на вязкость реальной жидкости. Если взаимодействие частиц в жидкости пренебрежимо мало, вязкость не зависит от скорости сдвига. Если же энергия взаимодействия частиц превосходит энергию теплового движения $k_B T$, то отдельные частицы в жидкости объединяются в крупномасштабные структуры – цепи, кластеры, микрокапельные агрегаты. При образовании крупномасштабных структур в них включается некоторое количество жидкости-носителя, что приводит к росту эффективной гидродинамической концентрации φ_h . Кроме того, крупномасштабные структуры могут пронизывать весь объем жидкости и тормозиться границами объема. Это создает относительное движение жидкости и структур. Оба названных механизма приводят к увеличению вязкости магнитной жидкости по сравнению с определяемой по формуле Вэнда.

§ 15.3. Структурная устойчивость

В качестве диспергируемых магнитных материалов в магнитных жидкостях используется широкий диапазон веществ с локальной спонтанной намагниченностью, включая оксиды железа (магнетит, маггемит), ферриты, соединения кобальта и никеля. Синтез магнитных жидкостей с наночастицами чистых металлов приводит к значительному усилению магнитного взаимодействия и предъявляет более жесткие требования к стабилизации таких систем.

Выделим основные виды стабилизации магнитных жидкостей. Структуры соответствующих частиц схематично показаны на рис. 15.1. Стабилизация магнитных жидкостей на основе органических неполярных растворителей (бензол, гексан, толуол, декалин) осуществляется посредством формирования одиночного слоя ПАВ на поверхности магнитных частиц (рис. 15.1а) благодаря хемосорбции ПАВ. Классическим ПАВ для этой цели является олеиновая кислота ($C_{18}H_{34}O_2$), ненасыщенная монокарбоновая кислота. Длина молекулы (около 1.8 нм), а также ее изгиб в середине из-за двойной связи обеспечивают достаточное неэлектростатическое (стерическое) отталкивание между оболочками разных частиц. Следует отметить, что с помощью флокуляции (ацетон) частицы таких жидкостей могут быть передиспергированы в любую аналогичную среду без заметных потерь в концентрации и стабильности.

В полярных жидких основах, включая воду, взаимодействие между лиофильной головой ПАВ и жидкостью конкурирует с адсорбцией головы ПАВ на поверхности магнитных частиц. Для предотвращения десорбции ПАВ используется двойная стерическая стабилизация, когда для описанных выше частиц с одним слоем ПАВ формируют второй слой ПАВ за счет его физической адсорбции на первом слое. При этом требуется избыток второго ПАВ в растворе. Стабилизация такого рода из-за полярности компонентов раствора (как растворителя, так и ПАВ) не может быть полностью стерической. На границе раздела оболочка-растворитель в той или иной степени всегда присутствует некоторый наведенный заряд, который вносит дополнительный вклад в стабилизацию через образование двойного электрического слоя вокруг частиц. В водной основе может быть реализована чисто электростатическая стабилизация (рис. 15.1с) за счет ионов H^+ , OH^- или ионосодержащих групп (например, цитрат) на поверхности магнитных частиц. Данный класс магнитных жидкостей обладает высокой чувствительностью к рН и ионной силе жидкой основы.

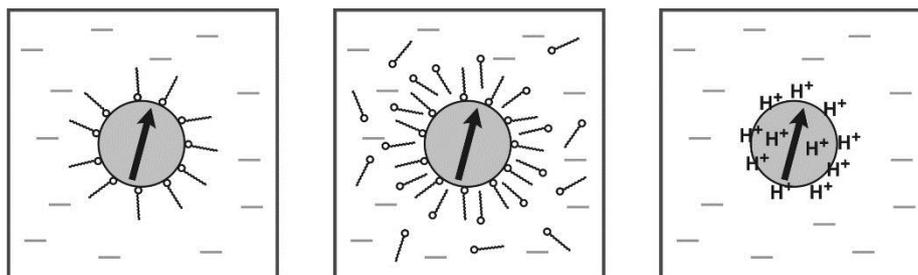


Рис. 15.1. Основные типы стабилизации МЖ. (а) Одиночная стерическая; (б) двойная стерическая; (с) ионная (электростатическая).

В качестве стабилизирующей оболочки вокруг магнитных частиц, главным образом для биомедицинских применений, пытаются использовать также различные полимеры. Интерес к данному виду стабилизации обусловлен двумя факторами. Во-первых, частицы с полимерным покрытием легче поддаются так называемой функционализации: присоединению к ним химических групп, требуемых в тех или иных применениях. Во-вторых, частицы, внедряемые в живые организмы, должны быть биосовместимы (т.е. не вызывать реакцию иммунной системы и не быть токсичными), что может быть более эффективно достигнуто с использованием соответствующих полимерных молекул.

Понимание физических основ механизмов стабилизации магнитных жидкостей является важной составляющей в развитии синтеза новых классов магнитных жидкостей с заданными и регулируемыми свойствами. Для этой задачи рассматриваемая простейшая модель «газа» суперпарамагнитных частиц требует более аккуратного отношения, поскольку в ней не учитываются многие факторы реальной магнитной жидкости, такие, как несферичность частиц, их полидисперсность, наличие частиц с размером большим критического, диполь-дипольное взаимодействие при высоких концентрациях и др. Кроме того, коллоидная природа растворов магнитных жидкостей предполагает образование в них кластеров, как в отсутствие, так и в присутствии внешнего магнитного поля. Задача стабилизации магнитных жидкостей с учетом процессов агрегации – сделать этот процесс регулируемым и использовать на практике. Казалось бы, что образование компактных или разветвленных (фрактальных) кластеров является отрицательным фактором, снижающим стабильность магнитных жидкостей. Однако такие кластеры также могут использоваться в приложениях, связанных, например, с сортировкой магнитных материалов. Главной их особенностью является то, что кластеры размагничиваются при снятии внешнего магнитного поля. Это позволяет легко (в сравнении с суспензиями) отделять магнитную жидкость от сортируемого материала и использовать ее повторно.

Два механизма способствуют коагуляции магнитных коллоидов – молекулярное притяжение между взвешенными частицами и специфическое для

магнитных частиц диполь-дипольное взаимодействие. Последнее при контакте частиц имеет порядок величины m^3/d^3 , так что можно ввести безразмерную «константу»

$$\lambda = \frac{m^2}{d^3 k_B T}. \quad (15.3.1)$$

Для однодоменных частиц, когда $m = M_s V$, λ пропорционально объему частицы. Например, для магнетита ($M_s = 450 \text{ эс}$) при комнатной температуре ($k_B T = 4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$) значение $\lambda = 1$ получается для частиц диаметром $d = 90 \text{ \AA}$. При $\lambda < 1$ определяющую роль играют ван-дер-ваальсовы силы. С увеличением размеров частиц вклад магнитного взаимодействия в общий баланс межчастичных сил возрастает.

В коллоидах, где спонтанной агломерации частиц не происходит, внешнее магнитное поле может вызывать обратимую агломерацию. Об этом свидетельствует, например, влияние поля на прозрачность коллоидов магнетита: в магнитном поле прозрачность уменьшается (агрегирование) и восстанавливается после выключения поля (распад агрегатов). Опыты производились с дисперсиями ферритовых частиц ($\sim 200 \text{ \AA}$) в воде. Электронное микроскопирование показало, что возникающие под действием поля агломераты образуют регулярную систему линий, параллельных вектору магнитной напряженности. В зависимости от способа приготовления электронно-оптической реплики расстояние между соседними цепочками частиц составляло 4000 или 8000 \AA .

Если отношение энергий притяжения и отталкивания между частицами в системе ненамного больше единицы, то при воздействии на магнитную жидкость внешнего магнитного поля может иметь место специфическая агрегация наночастиц в линейные цепочки, выстроенные вдоль поля. Такая агрегация резко меняет все свойства магнитной жидкости и делает их анизотропными относительно направления магнитного поля, что влечет пространственное изменение практически всех физических свойств в магнитной жидкости, включая плотность, вязкость, поверхностное натяжение, проводимость, индуктивность и др. Таким образом, становится возможным управление свойствами магнитной жидкости посредством прикладываемого магнитного поля. Магнитные жидкости также характеризуются рядом специфических эффектов, связанных с реакцией свободной поверхности магнитной жидкости на внешнее магнитное поле. Благодаря отмеченным свойствам магнитные жидкости нашли широкое применение в различных технических устройствах. Магнитные жидкости могут использоваться как среда для хранения и последующей модификации/функционализации магнитных наночастиц для применений в таких бурно развивающихся областях, как наноэлектроника и биомедицина.

§ 15.4. Намагниченность

Если размер частиц ферромагнетика меньше критического, частицы однодоменны. Критический размер для большинства магнетиков составляет несколько десятков нанометров, поэтому в магнитных жидкостях все частицы можно считать однодоменными. Несмотря на ферромагнитную природу намагничивания отдельных частиц, ансамбль таких невзаимодействующих частиц должен намагничиваться как парамагнетик. Закон намагничивания парамагнитного газа описывается функцией Ланжевена $L(g)$

$$M = nm(\operatorname{cth}\xi - 1/\xi) = M_S L(\xi), \quad \bar{M} = M\bar{H}/H, \quad (15.4.1)$$

где n – число частиц в единице объема; m – магнитный момент частицы; $\xi = \mu_0 m H / (k_B T)$, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, H – напряженность магнитного поля, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Из-за большого магнитного момента m отдельных частиц такие системы называют суперпарамагнетиками.

С увеличением магнитного поля ($\xi \rightarrow \infty$) намагниченность системы приближается к намагниченности насыщения магнитной жидкости $M_S = mn$; при этом магнитный момент всех частиц ориентирован вдоль магнитного поля:

$$M = M_S [1 - k_B T / (\mu_0 M H)]. \quad (15.4.2)$$

Из выражения (15.4.2) следует, что $M \approx M_S$ при $\xi \geq 10$. Для частиц с магнитным моментом $m \approx 10^{-19}$ Дж/Тл и комнатных температурах это соответствует напряженности магнитного поля $H \geq 10^5$ А/м.

При слабых магнитных полях, таких что $\xi \ll 1$, намагниченность жидкости линейно возрастает с ростом ланжевеновского аргумента ξ :

$$M = [\mu_0 n m^2 / (k_B T)] H = \chi H. \quad (15.4.3)$$

Коэффициент пропорциональности χ называют магнитной восприимчивостью магнитной жидкости; при числе частиц в единице объема $n \sim 10^{23}$ м⁻³ (что соответствует концентрации в реальных магнитных жидкостях) и приведенных выше значениях m и kT он равен $\chi \sim 1$. При этом намагниченность насыщения $M_S \sim 10^4$ А/м.

Выражения (15.4.1) – (15.4.2) составляют основу анализа внутренней структуры магнитной жидкости, исходящего из кривой намагничивания. Построив ланжевеновскую кривую в координатах $M(\xi)/M_S$ и $M(1/\xi)/M_S$ (рис. 15.2а, б) и определив наклон начального участка в обоих случаях, можно определить размер частиц в жидкости:

$$d_m^0 = \sqrt[3]{\frac{18\chi k_B T}{\pi\mu_0 M_S M_I}}; \quad d_m^\infty = \sqrt[3]{\frac{6k_B T}{\pi\mu_0 H_0 M_I}}, \quad (15.4.4)$$

где d_m^0 – диаметр частиц, определенный по начальному участку кривой намагничивания жидкости; d_m^∞ – то же, по конечному участку; M_I – намагниченность материала частиц; H_0 определяют по графику зависимости $M(1/\xi)/M_S$ (рис. 15.2б).

Кривая намагничивания реальной магнитной жидкости отличается от ланжевеновской. Причиной этого отличия являются несколько факторов, из них основные – полидисперсность частиц в реальной жидкости и взаимное влияние локальных полей частиц в концентрированных жидкостях; определенную роль может играть несферичность частиц.

Если известна функция распределения частиц по размерам $f(d_m)$ в магнитной жидкости, то ее намагниченность должна описываться выражением

$$M(H) = \frac{\pi}{6} M_I \int_0^\infty L(\xi) d_m^3 f(d_m) d(d_m). \quad (15.4.5)$$

При этом взаимодействие частиц в жидкости, естественно, не учитывается. Определив экспериментальную кривую $M(H)$ и решив интегральное уравнение (15.4.5), можно найти распределение частиц по размерам в жидкости. Попытки решить эту задачу показали, что решение $f(d_m)$ однозначно при задании намагниченности с точностью до 0,1%.

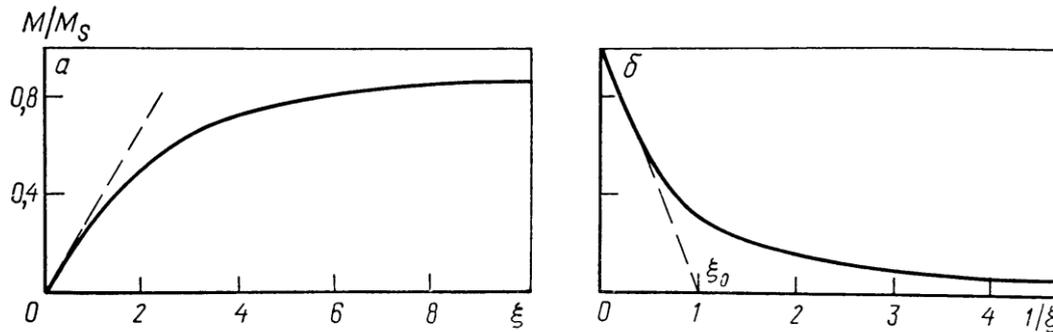


Рис. 15.2. Кривая Ланжевена в координатах $M(\xi)$ (а) и $M(1/\xi)$ (б): $\xi_0=1$; $H_0=k_B T/(\mu_0 m)$.

Из выражения (15.4.3) видно, что при слабых полях магнитная восприимчивость жидкости описывается законом Кюри

$$\chi = M/H = \mu_0 n m^2 / (3k_B T) = C_1/T, \quad (15.4.6)$$

справедливым для парамагнетиков. Однако ферромагнитная природа намагниченности отдельных частиц приводит к тому, что магнитная жидкость ведет себя в некотором отношении как настоящий ферромагнетик, в частности, имеет точку Кюри. При температуре T_C , называемой температурой Кюри, ферромагнитные свойства магнетика исчезают, пропадает обменное взаимодействие между атомами вещества, разрушается доменная структура, и

ферромагнетик превращается в парамагнетик, магнитные свойства которого невелики, а магнитная восприимчивость изменяется с изменением температуры по закону Кюри – Вейсса

$$\chi = C_C / (T - T_C). \quad (15.4.7)$$

Далее приведены температура Кюри и намагниченность насыщения различных ферромагнетиков:

Ферро-магнетик	Co	Fe	Ni	Gd	FeCo	Fe ₃ Al	Fe ₃ C	GdCo ₂	GdMn ₃
$t_C, ^\circ\text{C}$	1331	770	358	20	970	500	213	180	30
$M_S, \text{кА/м}$ ($t=20^\circ\text{C}$)	1424	1717	484	–	1910	875	987	517	215

Как видно из приведенных данных, температура Кюри для различных магнетиков изменяется в широких пределах, поэтому в принципе возможно создание магнитных жидкостей с температурой Кюри, близкой к комнатной. Вблизи точки Кюри магнитный момент отдельной частицы падает с ростом температуры пропорционально $(T_C - T)^{1/2}$. Так как в соответствии с (15.4.3) намагниченность жидкости M и ее восприимчивость χ пропорциональны m^2 , то при $T \rightarrow T_C$ они убывают пропорционально $(T_C - T)$. В широком диапазоне температур для зависимости $m(T)$ можно использовать приближенное соотношение

$$m = m_0 \sqrt{3(T_C - T)/T_C}, \quad (15.4.8)$$

где m_0 – магнитный момент частицы при $T = 0$ К. Видно, что зависимость $m(T)$ наиболее сильно проявляется вблизи температуры Кюри. Однако для магнетиков, широко используемых при получении магнитных жидкостей (таких как железо или магнетит), температура Кюри значительно выше температуры кипения жидкостей. Поэтому температурная зависимость намагниченности реальных магнитных жидкостей определяется в основном двумя другими факторами. Прежде всего, это усиление дезориентирующего теплового движения частиц, отражаемое ланжевеновским аргументом $\xi = \mu_0 m H / (k_B T)$; выражения (12.7), (12.9), показывают это влияние в явном виде. Кроме того, объемное расширение жидкости с ростом температуры приводит к уменьшению числа магнитных частиц n в единице объема, т. е. к уменьшению намагниченности жидкости $M_S = nm$. Как показано ниже, зависимость $n(T)$ определяется температурной зависимостью плотности $\rho(T)$:

$$n(T) = \rho(T)/\alpha. \quad (15.4.9)$$

Соотношения (15.4.9), (15.4.8) вместе с (15.4.3) дают полную информацию о зависимости намагниченности магнитных жидкостей от температуры в широком диапазоне ее изменения.

При концентрациях магнитной фазы $\varphi_m \geq 0.05$ на свойства магнитной жидкости начинает влиять взаимодействие частиц, не учитываемое простейшей моделью. Поэтому кривая намагничивания реальной жидкости может сильно отличаться от функции Ланжевена, даже построенной с учетом полидисперсности частиц. В малых полях это отличие связано с воздействием на частицу эффективного поля соседних частиц. Но введение эффективного поля $H_{\text{эф.}} = H + \lambda M$ приводит к температурной зависимости магнитной восприимчивости, описываемой законом Кюри – Вейсса:

$$\chi = C/(T - T_C). \quad (15.4.10)$$

где $C = nm^2/3k_B$, $T_C = \lambda C$. Эксперименты с двумя образцами магнитной жидкости на основе керосина (концентрация магнитной фазы $\varphi_m = 0,24$ и $0,07$) показали, что T_C составляла соответственно 210 и 150 К.

Следует подчеркнуть, что температурная зависимость магнитной восприимчивости в слабых полях (15.4.10) обусловлена взаимодействием частиц с эффективным полем магнитной жидкости, в отличие от (15.4.7), где речь шла о температурах, превышающих температуру Кюри магнетика. В последнем случае жидкость обладает парамагнитными свойствами не только в слабых, но и в сильных полях. Иначе говоря, T_C в (15.4.7) – температура Кюри твердых частиц, а в (15.4.10) – температура Кюри магнитной жидкости (в рамках приближения эффективного поля).

В сильных магнитных полях ($\xi \geq 1$) в концентрированных жидкостях также возможно изменение характера кривой намагничивания, связанное с изменением внутренней структуры магнитной жидкости. Такое изменение возможно при наличии в жидкости крупных (≈ 20 нм) частиц, являющихся зародышами образования новой фазы – высококонцентрированных капельных агрегатов. При образовании этих агрегатов, как и при любом фазовом переходе, резко изменяются все физические свойства, в частности, кривая намагничивания теряет гладкий характер, на ней появляется излом. Кроме того, намагничивание уже не является безгистерезисным, а зависит от предыстории образца. Эти особенности определяются динамикой образования и распада капельных агрегатов. Следует отметить, что энергия, необходимая для разрушения агрегатов, очень мала, поэтому они наблюдаются только в неподвижных магнитных жидкостях. При движении жидкости агрегаты распадаются, и описанные эффекты отсутствуют. В технических устройствах, в которых магнитная жидкость движется,

агрегирование несущественно, и можно использовать закон намагничивания Ланжевена.

§ 15.5. Релаксация намагниченности

До сих пор, говоря о суперпарамагнетизме суспензий, мы имели в виду лишь их магнитоэстатические свойства – намагниченность подчиняется закону Ланжевена, – оставляя в стороне вопрос о кинетике процесса намагничивания.

Какими же характерными временами определяется поведение отдельной ферромагнитной частицы в магнитном поле? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим простейшую модель суспензии сферических однодоменных частиц одноосного магнитного кристалла, предполагая, что первая константа анизотропии $K > 0$. Направим единичный вектор \mathbf{n} вдоль оси легчайшего намагничивания одной из частиц. Во внешнем поле \mathbf{H} энергия частицы дается формулой

$$U = U_0 - mH \cos \vartheta - KV \cos^2(\psi - \vartheta) \quad (15.5.1)$$

(выбор углов указан на рис. 15.3). Если лишить частицу возможности вращаться (например, заморозив суспензию), то угол ψ , в зависимости от направления \mathbf{H} , может принимать любые значения, а угол ϑ определяющий направление эффективного поля $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$, находится из уравнения $\partial U / \partial \vartheta = 0$, т. е.

$$mH \sin \vartheta = KV \sin 2(\psi - \vartheta). \quad (15.5.2)$$

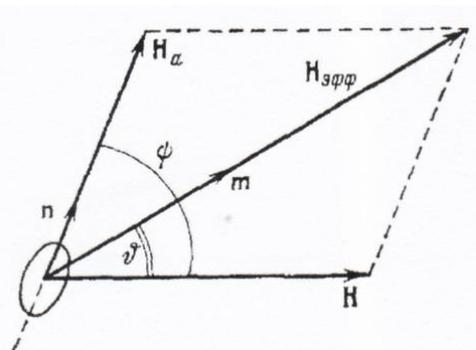


Рис. 15.3.

В равновесии \mathbf{m} и $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ параллельны. Всякое же отклонение магнитного момента частицы от равновесной ориентации сопровождается прецессией вектора \mathbf{m} вокруг направления $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ с ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma \mathbf{H}_{\text{эфф}}$. В отсутствие радиочастотного поля время затухания прецессии

$$\tau_0 = (\alpha \gamma H_{\text{эфф}})^{-1}, \quad (15.5.3)$$

где α – безразмерный параметр затухания, используя который можно записать уравнение Ландау – Лифшица в форме

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma[\mathbf{M}, \mathbf{H}_{\text{эфф}}] - \alpha \frac{\gamma}{M} [\mathbf{M}, [\mathbf{M}, \mathbf{H}_{\text{эфф}}]]. \quad (15.5.4)$$

В большинстве экспериментов по ферромагнитному резонансу выполняется соотношение $\alpha < 0,1$. Андерсен и Донован наблюдали естественный (т.е. в отсутствие внешнего подмагничивающего поля) ферромагнитный резонанс в коллоидной суспензии никеля в диэтилфталате. Значение α , определенное по ширине линии резонансного поглощения, составляет примерно 10^{-2} . Это значение α мы и примем в дальнейшем для оценок.

Эффективное поле $H_{\text{эфф}}$ складывается из внешнего поля H и поля анизотропии $H_{\alpha} = 2K/M_s$. При $H \ll H_{\alpha}$ формула (15.5.3) принимает вид

$$\tau_0 = \frac{M_s}{2\alpha\gamma K}. \quad (15.5.5)$$

Второе характерное время, определяющее наряду с τ_0 скорость протекания релаксационных процессов внутри самой частицы, связано с тепловыми флуктуациями направлений магнитного момента \mathbf{m} . Этот механизм релаксации, впервые указанный Неелем, специфичен для субдоменных частиц: даже в отсутствие внешнего поля возможно их перемагничивание за счет преодоления энергетического барьера KV между различными направлениями легкого намагничивания. Вероятность перехода из состояния $\mathbf{m} = m\mathbf{n}$ в состояние $\mathbf{m} = -m\mathbf{n}$ пропорциональна $\exp(KV/k_B T)$, т. е. сильно зависит от размеров частицы. Для времени релаксации τ_N , характеризующего процесс Нееля, Браун получил асимптотическую формулу

$$\tau_N = \tau_0 \sigma^{-1/2} e^{\sigma} \left(\sigma \equiv \frac{KV}{k_B T} \right), \quad (15.5.6)$$

справедливую при $\sigma \geq 2$, с τ_0 из (15.5.5). Если длительность процесса измерения намагниченности t' удовлетворяет условию $t' > \tau_N$, то каждая частица ведет себя как суперпарамагнитная, что проявляется в характерной (ланжевеновской) зависимости намагниченности системы частиц от поля и температуры.

В суспензиях однодоменных частиц равновесная ориентация магнитных моментов в приложенном поле может быть достигнута и путем вращения самих частиц относительно жидкой матрицы. Этот механизм релаксации намагниченности характеризуется броуновским временем вращательной диффузии

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{k_B T}. \quad (15.5.7)$$

Итак, динамика намагничивания суспензий связана с двумя флуктуационными механизмами. Физически они различны: один (неелевский) определяется свойствами ферромагнетика, другой (броуновский) – вязкостью

жидкости. В то же время между обоими механизмами имеется определенное сходство: процесс Нееля можно рассматривать как вращательную диффузию магнитного момента относительно тела частицы, т. е. как некий аналог броуновского вращения частиц в жидкости. Отсюда ясно, что средний квадрат углового смещения вектора \mathbf{m} за время t должен равняться (по порядку величины)

$$\langle (\delta\theta)^2 \rangle = 2t(\tau_B^{-1} + \tau_N^{-1}),$$

и, следовательно, наиболее важен тот механизм релаксации, который характеризуется меньшим временем вращательной диффузии. Согласно (15.5.5) – (15.5.7) равенство характерных времен $\tau_N = \tau_B$ имеет место при

$$\sigma^{-3/2} e^\sigma = 6\alpha\eta M_s^{-1}. \quad (15.5.8)$$

Это уравнение, разрешенное относительно σ , определяет критический размер для суперпарамагнитного (в смысле Нееля – Бина) состояния частицы, взвешенной в жидкости с вязкостью η . Полагая в (15.5.8) $\eta = 10^{-2}$, $M_s = 1500$, $\gamma = 1,7 \cdot 10^7$ и $\alpha = 10^{-2}$, находим $\sigma_* \approx 4$. Для критического диаметра d_* частиц железа ($K = 4,8 \cdot 10^5$) и гексагонального кобальта ($K = 4,5 \cdot 10^6$) получаем соответственно 85 и 40 Å при $k_B T = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг. В суспензиях частиц с $d > d_*$ (и, следовательно, $\tau_N > \tau_B$ установление равновесной ориентации магнитных моментов обеспечивается в основном броуновским вращением частиц, т. е. время релаксации намагниченности τ по порядку величины равно τ_B (здесь не учитываются зависимости τ от H , которая в сильных полях оказывается существенной). Заметим, что в случае выполнения условий

$$\tau_0 \ll \tau_B \ll \tau_N \quad (15.5.9)$$

в процессе релаксации намагниченности суспензии внутреннее состояние каждой твердой частицы можно считать равновесным: за время τ_B прецессия магнитного момента успевает затухать, а флуктуационный механизм Нееля «заморожен». Условия (15.5.9) хорошо выполняются при $\sigma \geq 2\sigma_*$.

В случае $\sigma < \sigma_*$ основным является неелевский механизм релаксации, так что $\tau \sim \tau_N$. Наконец, в сильном магнитном поле, когда $H \gg H_\alpha$ (т. е. $\zeta \gg \sigma$), τ минимально и равно $\tau_0 = (\alpha\gamma H)^{-1}$.

§ 15.6. Гидродинамика

При движении магнитной суспензии в неоднородном поле на каждую частицу действует сила

$$\mathbf{f} = (\mathbf{m}\nabla)\mathbf{H}. \quad (15.6.1)$$

Этой силой и стоксовым коэффициентом трения определяется регулярная составляющая скорости броуновской частицы относительно жидкости

$$\mathbf{u} = \frac{M_s d^2}{18\eta} L(\xi) \nabla H. \quad (15.6.2)$$

Скорость \mathbf{u} ничтожно мала – она не превышает 10^{-5} см/сек при $d \sim 10^{-6}$ см и $|\nabla H| \sim 10^3$ э/см. Пренебрегая относительным (поступательным) движением газа частиц и жидкости, можно построить одножидкостную гидродинамику магнитной суспензии.

Состояние движения непроводящей феррожидкости изменяется под действием объемной магнитной силы

$$\mathbf{F} = (\mathbf{M} \nabla) \mathbf{H}, \quad (15.6.3)$$

которую проще всего получить из (15.5.2) суммированием по всем частицам,

содержащимся в единице объема; в последнем выражении $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i$ –

намагниченность суспензии, \mathbf{H} – магнитное поле, усредненное по объемам, большим по сравнению с n^{-1} . Связь между \mathbf{M} и \mathbf{H} обеспечивается уравнением для $d\mathbf{M}/dt$, описывающим динамику намагничивания, и уравнениями Максвелла

$$\operatorname{div}(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}) = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = 0. \quad (15.6.4)$$

Пользуясь (12.30) можно представить \mathbf{F} в виде

$$F_i = \frac{\partial t_{ik}}{\partial x_k}, \quad t_{ik} = \frac{1}{4\pi} \left(H_i B_k - \frac{1}{2} H^2 \delta_{ik} \right). \quad (15.6.5)$$

Кроме силы (15.6.1), на частицу в магнитном поле действует момент сил, который, однако, можно не учитывать, если выполняется неравенство $\sigma \ll 1$. Условие $\sigma \ll 1$ означает, что размеры частиц лежат в области глубокого суперпарамагнетизма, т. е. между ориентацией частицы и направлением ее магнитного момента нет связи. Релаксация намагниченности суспензии к равновесному значению

$$\mathbf{M} = \varphi M_s L(\xi) \frac{\mathbf{H}}{H} \quad (15.6.6)$$

определяется в этом случае «твердотельным» временем τ_0 , которое несоизмеримо мало по сравнению с любыми гидродинамическими временами. Равенство (15.6.6) может нарушаться лишь в переменном магнитном поле, когда частота его близка к ларморовской.

Последняя формула и условие отсутствия токов (15.6.4) позволяют записать

$$\mathbf{F} = (\mathbf{M} \nabla) \mathbf{H} = M \nabla H, \quad (15.6.7)$$

так что гидродинамическими уравнениями для несжимаемой магнитной жидкости будут

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla \rho + \eta \Delta \mathbf{v} + M \nabla H \quad (15.6.8)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

К этим уравнениям нужно присоединить еще уравнение переноса тепла

$$\rho T = \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla s \right) = \kappa \Delta T + \frac{\eta}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)^2 \quad (15.6.9)$$

где s – массовая плотность энтропии, k – коэффициент теплопроводности.

Уравнения (15.6.3), (15.6.5), (15.6.7) и (15.6.8) составляют полную систему уравнений феррогидродинамики Розенцвейга – Нойрингера. Эту гидродинамику, использующую вместо уравнения движения \mathbf{M} уравнение «магнитного состояния», естественно назвать квазистационарной. Принятые в теории допущения о мгновенной релаксации намагниченности и отсутствии анизотропии выполняются, как было показано, при $\sigma \ll 1$.

§ 15.7. Малоугловое рассеяние нейтронов

При исследовании магнитных жидкостей, как и в практических применениях, возникает серьезная проблема приготовления составов с заданными и регулируемые свойствами, а также устойчивости этих составов. Такая проблема является общей для наносистем, и, по существу, связана с проблемой динамической устойчивости систем с самоорганизацией. В решении указанной проблемы большое значение имеют структурные исследования, основной целью которых ставится определение параметров атомной и магнитной структуры частиц магнитной жидкости и потенциала их взаимодействия, а также изучение влияния на данные параметры внешнего магнитного поля.

Заметную роль в развитии структурного анализа магнитных жидкостей сыграли методы рассеяния нейтронов. Наиболее широко в исследованиях магнитных жидкостей используется малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), которое позволяет заглянуть в микроструктуру магнитной жидкости и, соответственно, связать ее с макроскопическими свойствами данных систем. К основным факторам, обуславливающим успешное применение нейтронографии, можно отнести возможности контрастирования на основе изотопного замещения водород/дейтерий и наличие магнитного взаимодействия нейтронов с магнитными атомами. Немаловажным является и то, что из-за большой проникающей способности нейтронов данный метод не требует специальной подготовки образцов для исследования, поэтому на практике, как правило,

исследуются немодифицированные и объемные (в том числе промышленные) системы, приготовленные стандартным образом.

Прогресс в использовании МУРН для исследований магнитных жидкостей связан, прежде всего, с тем, что данные системы имеют четко определенную и сравнительно простую для наносистем структуру (рис. 15.4). Наличие строго однородной среды (жидкий носитель) сильно отличает данные системы от твердых магнитных нанокпозиционных материалов, таких как магнитные полимерные композиты или феррогели, матрицы которых сами по себе являются источниками сильного когерентного рассеяния из-за наличия в них неоднородностей. Жидкая среда–носитель предоставляет широкие возможности для реализации вариации контраста в исследуемых МЖ посредством использования смесей дейтерированных (D-) и недейтерированных (H-) жидкостей с сохранением свойств. Иерархия информации, которая может быть получена с использованием МУРН, схематично показана на рис. 15.5. Реализация этой схемы позволила заметно продвинуться в понимании физических механизмов стабилизации магнитных жидкостей, что позволило разработать конкретные рекомендации производителей.

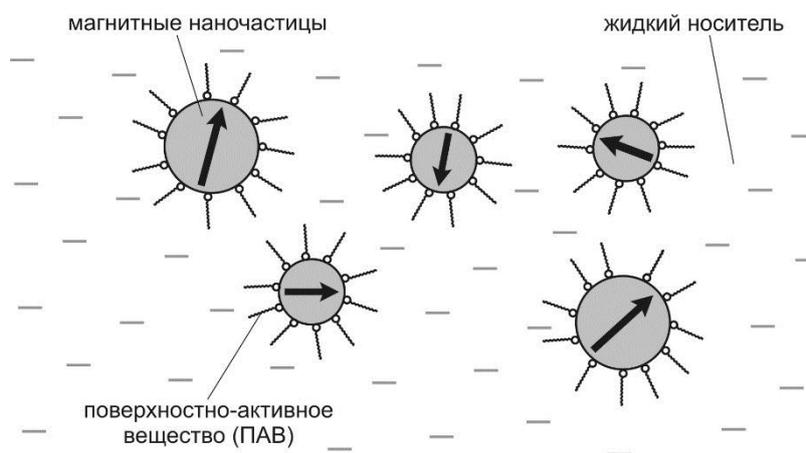


Рис. 15.4. Принципиальная схема строения магнитных жидкостей. Характерный размер (2 – 20 нм) магнитных наночастиц, покрытых оболочкой ПАВ, соответствует их однодоменному состоянию намагниченности, обозначенному стрелками.

В эксперименте МУРН анализируется уширение пучка тепловых нейтронов (длина волны 0.1 – 1 нм), прошедших через образец, в результате упругого рассеяния нейтронов на неоднородностях с размерами 1 – 100 нм (рис. 15.6). В отличие от рентгеновского (синхротронного) излучения, для которого рассеяние происходит на электронных оболочках атомов, нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов. Степень этого взаимодействия описывается табличным параметром – длиной рассеяния b_N . Различают когерентную и некогерентную длины рассеяния нейтронов. Когерентная длина рассеяния

отвечает рассеянию, испытывающему интерференцию, и, таким образом, являющимся информационным с точки зрения структурного анализа. Некогерентная компонента рассеяния появляется в результате ряда стохастических факторов в системе (различия во взаимной ориентации спинов нейтронов и ядер, изотопное распределение ядер), которые приводят в той или иной степени к нарушению интерференции в рассеянии. Некогерентная составляющая является изотропной и служит источником некоторого фона в нейтронных экспериментах. Основной вклад в нее вносят ядра водорода. Сечение некогерентного рассеяния других элементов, включая изотопы водорода, более чем в 10 раз меньше, поэтому замена водорода на дейтерий приводит к существенному ослаблению некогерентного фона в экспериментах. Вместе с истинным поглощением нейтронов из-за ядерных реакций (в целом сравнительно слабое для тепловых нейтронов) некогерентное рассеяние приводит к дополнительному ослаблению пучка нейтронов при прохождении через исследуемую систему. Последнее слабо зависит от длины волны нейтронов, что позволяет использовать дополнительно в экспериментах МУРН холодные нейтроны (длина волны свыше 1 нм) и, таким образом, существенно расширять диапазон исследуемых корреляций в сторону больших значений (свыше 100 нм). Такая возможность отличает нейтронные методы от применений рентгеновского (синхротронного) излучения, для которого на больших длинах волн для всех элементов имеет место сильное поглощение. Далее везде под длиной рассеяния понимается когерентная величина.

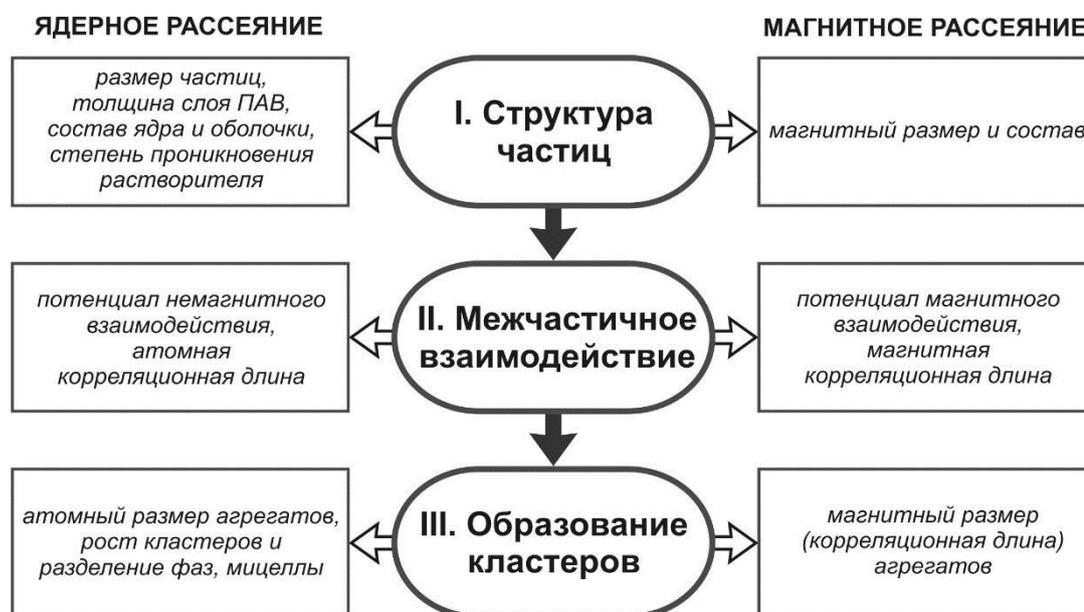


Рис. 15.5. Иерархия информации в определении микроструктуры МЖ с применением рассеяния нейтронов.

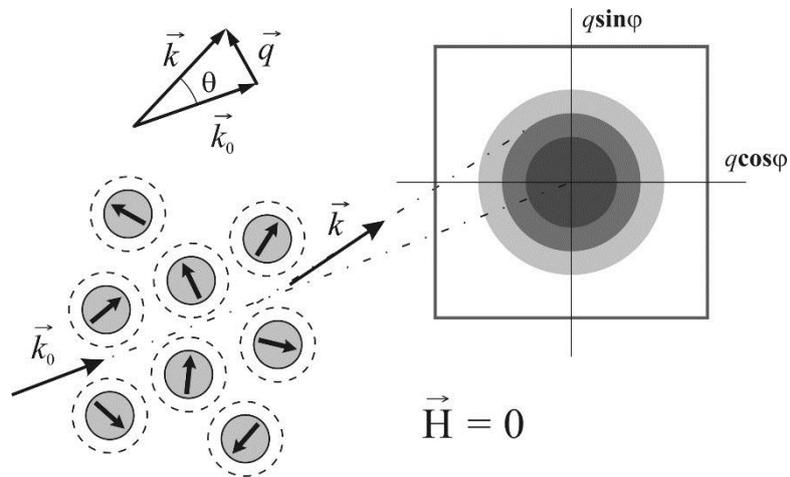


Рис. 15.6. Принципиальная схема эксперимента по МУРН на МЖ в отсутствие внешнего магнитного поля на образце. Магнитные моменты частиц полностью дезориентированы.

Другое принципиальное отличие нейтронов от рентгеновского (синхротронного) излучения – наличие собственного магнитного момента (спин нейтрона равен $1/2$). При рассеянии на магнитных атомах существенным становится дополнительное взаимодействие нейтронов с электронной оболочкой атома, которое в первом приближении описывают длиной магнитного рассеяния b_M .

ГЛАВА 16

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ [Ш.11]

В настоящем курсе лекций достаточно подробно рассмотрено кристаллическое состояние вещества и многие свойства, обусловленные дальним порядком в данных материалах. Для «мягкого» состояния вещества кристаллические состояния также играют важную роль, однако для большинства систем в этом случае степень упорядочения находится в интервале между полным упорядочением монокристалла и полностью разупорядоченным состоянием, присущим жидкостям и газам. Одно из таких состояний, присущее полимерным системам, рассматривается в следующей главе лекций. Другие системы, так называемые жидкие кристаллы, являются темой настоящей главы. Это самостоятельное термодинамическое состояние вещества, в котором молекулы выстраиваются в частично упорядоченные структуры. Жидкие кристаллы обладают структурными свойствами, промежуточными между свойствами твердого кристалла и свойствами жидкости.

§ 16.1. Типы жидких кристаллов

Уникальные свойства жидких кристаллов (ЖК) обусловлены тем фактом, что они представляют собой жидкости, в некоторых компонентах которых проявляется дальний порядок. Этот дальний порядок состоит либо в ориентационной, либо позиционной корреляции молекул на больших расстояниях. Наличие дальнего порядка является принципиальным фактором, отличающим жидкие кристаллы от, например, стекол, которые также являются промежуточным состоянием между жидкостью и кристаллом.

В первую очередь по общим свойствам жидкие кристаллы можно разделить на две большие группы: термотропные и лиотропные. Термотропные жидкие кристаллы образуются в результате нагревания твердого вещества, существуя в определенном интервале температуры (или давления). Лиотропные жидкие кристаллы – это как минимум двухкомпонентные системы, например растворы стержневидных молекул в воде.

По структуре же, можно различают несколько видов жидких кристаллов – их список приведен ниже в таблице в сравнении с жидкой и кристаллической фазами. На рисунке 16.1 схематически изображены те же фазы, слева направо упорядочение молекул возрастает. Опишем подробнее структурные особенности каждой жидкокристаллической фазы.

Самыми разупорядоченными являются так называемые нематические жидкие кристаллы, или нематики. В таких системах отсутствует позиционный порядок молекул – их распределение в нематиках и в жидкой фазе аналогично. Однако присутствует ориентационный порядок – при усреднении по ориентациям

наблюдается преимущественное направление, которое определяется единичным вектором – «директором».

Название фазы	Позиционный порядок	Ориентационный порядок
Жидкость	Нет	Нет
Нематические ЖК	Нет	Есть
Смектические ЖК	В одном измерении (1D)	Есть
Колончатые ЖК	В двух измерениях (2D)	Есть
Кристалл	В трех измерениях (3D)	Есть

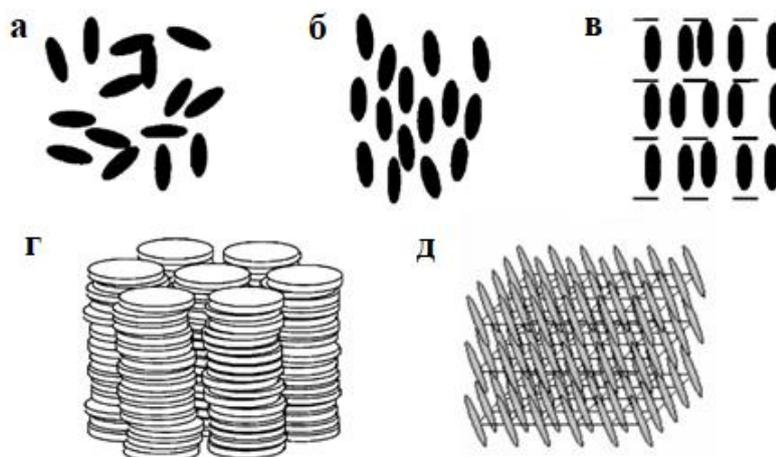


Рис. 16.1. Схематическое изображение различных фаз: жидкость (а), нематик (б), смектик А (в), колончатый ЖК (г), кристалл (д).

Отдельным вариантом нематиков являются холестерические жидкие кристаллы. Они образуются только из молекул, которые не обладают зеркальной симметрией. В этом случае для соседних молекул энергетически более выгодно располагаться под небольшим углом друг относительно друга, что в итоге приводит к образованию спиральной структуры – директор поворачивается вдоль некоторого направления.

Смектические жидкие кристаллы, или смектики, характеризуются тем, что молекулы в пространстве образуют слоистую структуру. Внутри каждого слоя молекулы расположены хаотично, однако имеет место ориентационное упорядочение. Таким образом, по сравнению с нематиками, появилось пространственное упорядочение в одном измерении. Возможны различные виды упаковок молекул в слое, поэтому различают несколько видов смектиков. В смектиках вида А директор параллелен нормали к плоскости слоев (изображены на рис. Рис. 16.1); смектик С – это наклонная фаза смектика А (директор и нормаль образуют угол наклона). Смектики В отличаются от смектиков А тем, что молекулы в каждом слое, оставаясь параллельными друг другу и перпендикулярными плоскости слоя, образуют упаковку гексагонального типа. Выделено еще несколько смектических модификаций жидких кристаллов, к тому

же, к смектикам обычно относят любую модификацию, которую нельзя отнести к нематикам или холестерикам.

Еще более упорядоченной является так называемая колончатая фаза жидкий кристаллов. В этих системах, молекулы собраны в цилиндрические структуры. Эти структуры упорядочены определенным образом (в зависимости от типа молекул), образуя двумерную решетку. В то же время, в самом «цилиндре» нет дальнего порядка в положениях молекул. Раньше данные виды жидких кристаллов назывались дискотическими, так как известные в то время колончатые структуры образовывались из плоских дискообразных молекул. Однако в настоящее время известно, что ряд колончатых ЖК состоят из молекул, не имеющих форму диска.

§ 16.2. Переход нематик – изотропная жидкость

Рассмотрим переход из жидкого разупорядоченного состояние в простейшее и наименее упорядоченное жидкокристаллическое состояние – нематическое. В этом случае, очевидно, вследствие появления ориентационного упорядочения, энтропия системы понижается. При этом, поскольку нематическое состояние оказывается устойчивым, при определённой температуре свободная энергия системы в этом состоянии ниже, чем в жидком. Это возможно только если существует некоторое дополнительное слагаемое в F , которое делает ориентационно упорядоченное состояние предпочтительным при понижении температуры.

Прежде всего, необходимо выбрать способ описания ориентационного упорядочения молекул в системе. Для молекулы вытянутой формы можно ввести предпочтительное направление, директор, и функцию ориентации $f(\theta)$ так, что $f(\theta)d\Omega$ есть доля молекул, обладающих ориентацией в телесном угле $d\Omega$ под углом θ к директору. Очевидно для случайно сориентированной молекулы $f(\theta)$ есть константа. Для упорядоченных систем, в функции $f(\theta)$ появляются пики при значениях θ равных 0 и π (Рис. 16.2). Для всех известных нематиков, направления 0 и $+\pi$ полностью идентичны, то есть $f(\theta) = f(\pi - \theta)$.

Введем, основываясь на функции распределения $f(\theta)$ параметр порядка обычным образом – чтобы значение 0 соответствовало полностью разупорядоченной, а 1 – полностью упорядоченной системе. Простые моменты функции $f(\theta)$, учитывая ее симметрию, будут равны нулю, поэтому для определения параметра порядка выбирают функцию вида:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\Omega \quad (16.2.1)$$

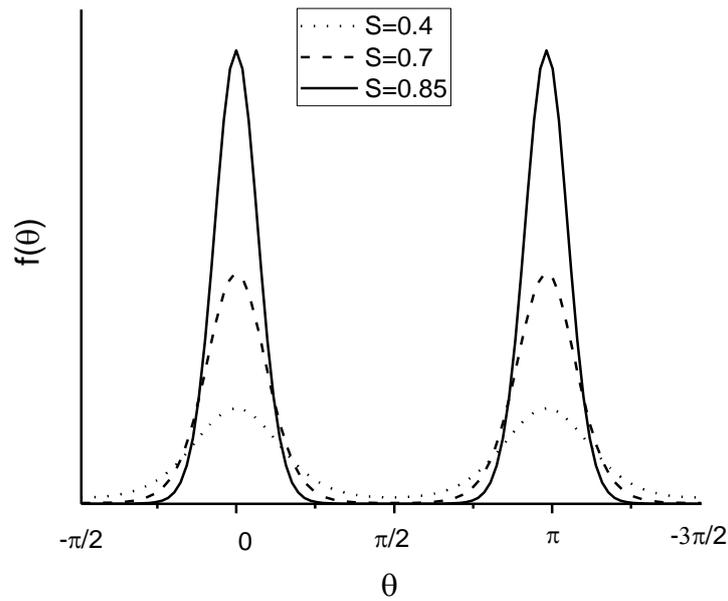


Рис. 16.2. Функция распределения $f(\theta)$ для нематика с разной степенью упорядоченности (для разных значений параметра порядка $S=0.82, 0.71$ и 0.44).

Чтобы оценить понижение энтропии при ориентации одной молекулы нематика, воспользуемся формулой Больцмана в виде:

$$S_{\text{ориент}} = -k_B \int f(\theta) \ln f(\theta) d\Omega \quad (16.2.2)$$

В жидкости, когда ориентации всех молекул произвольны, $f(\theta)=1/4\pi$, поэтому изменение энтропии при переходе в состояние нематика есть:

$$\Delta S_{\text{ориент}} = -k_B \int f(\theta) \ln [4\pi f(\theta)] d\Omega \quad (16.2.3)$$

Понижение энтропии системы в нематической фазе жидкого кристалла должно компенсироваться каким-либо положительным вкладом в свободную энергию, иначе это состояние будет не устойчиво. Для достаточно малых молекул, составляющих нематик, этот вклад часто обусловлен наличием сил Ван дер Ваалса, вклад от которых возрастает, когда молекулы выстраиваются вдоль заданного направления. С помощью статистической физики в рамках теорий среднего поля можно описать общие черты модельного перехода жидкость-нематик. Рассмотрим теорию Майера-Заупе (Maier-Saure), в которой делается феноменологическое предположение, что взаимодействие между молекулами можно представить в виде квадратичного члена с параметром порядка в выражении для свободной энергии системы. Изменение F , приходящейся на одну молекулу системы, при переходе жидкость нематик тогда выражается как:

$$\Delta F = -\frac{uS^2}{2} + k_B T \int f(\theta) \ln [4\pi f(\theta)] d\Omega, \quad (16.2.4)$$

где мы ввели параметр u , выражающий степень притяжения между двумя соседними молекулами при их ориентации. Далее необходимо найти выражение для функции распределения $f(\theta)$, которое минимизирует свободную энергию системы.

Сначала, найдем наиболее вероятное выражение для $f(\theta)$, которое максимизирует энтропию (16.2.2) при условии фиксированного параметра S . Это позволит нам вычислить зависимость энтропии от S . Воспользуемся методами вариационного исчисления и запишем уравнение Эйлера:

$$\ln f + \frac{3\lambda}{2} \cos^2 \theta + 1 - \frac{\lambda}{2} = 0. \quad (16.2.5)$$

Решением этого уравнения является функция

$$f(\theta) = \exp(3\lambda \cos^2 \theta), \quad (16.2.6)$$

где λ – это множитель Лагранжа, определяющий значение параметра S . Зависимость $\Delta S_{\text{ориент}}$ от параметра порядка, полученная с помощью формулы (16.2.6), представлена на Рис. 16.3.

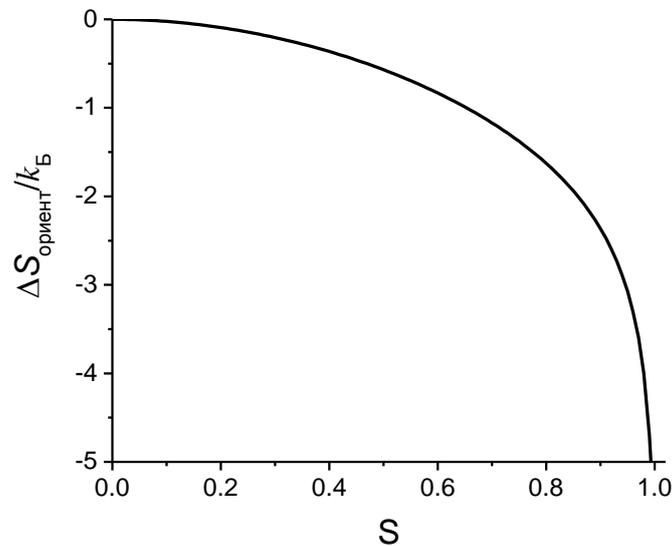


Рис. 16.3. Изменение ориентационной энтропии одной молекулы при переходе из жидкой фазы к состоянию нематического жидкого кристалла в модели Майера-Заупе.

Теперь воспользуемся выражением (16.2.4), чтобы построить зависимость свободной энергии от значения параметра порядка S для разных значений $u/k_B T$. Как видно из Рис. 16.4, для малых значений $u/k_B T$, минимальное значение F соответствует нулевому значению параметра порядка, то есть доминирующим в выражении для свободной энергии является энтропийное слагаемое, а равновесным состоянием системы – жидкость с разупорядоченными ориентациями молекул.

Однако при повышенных значениях параметра u , минимум свободной энергии уже соответствует ненулевому значению $S_{\text{мин}}$ – термодинамически устойчивым состоянием системы является нематическое. Критическое значение параметра $u/k_B T$ равно 4.55.

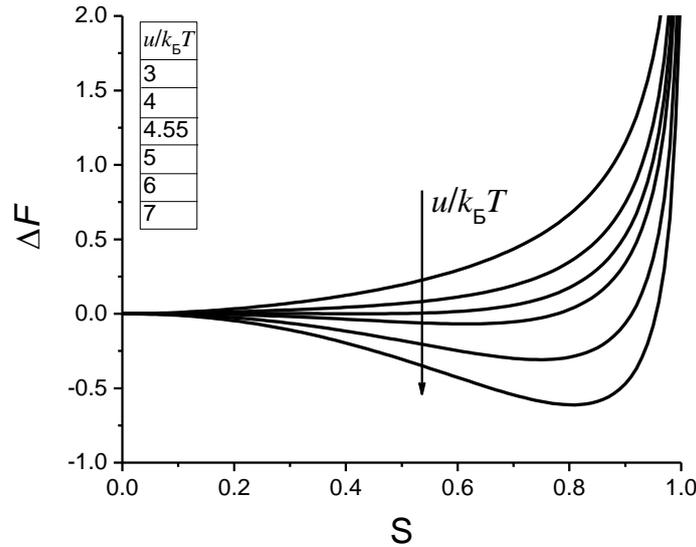


Рис. 16.4. Свободная энергия системы в зависимости от параметра порядка для различных значений параметра взаимодействия теории Майера-Заупе $u/k_B T$.

Чтобы определить характер перехода исследуем зависимость значения параметра порядка $S_{\text{мин}}$ от параметра ориентационного взаимодействия молекул $u/k_B T$ (Рис. 16.5). Как видно, при $u/k_B T = 4.55$ имеет место скачкообразное изменение значения S от нуля до 0.44. Из этого можно сделать вывод, что переход жидкость-нематик – это фазовый переход первого рода. Поскольку минимум свободной энергии достаточно слабый, большую роль играют флуктуации при переходе, и такой переход принято называть слабым.

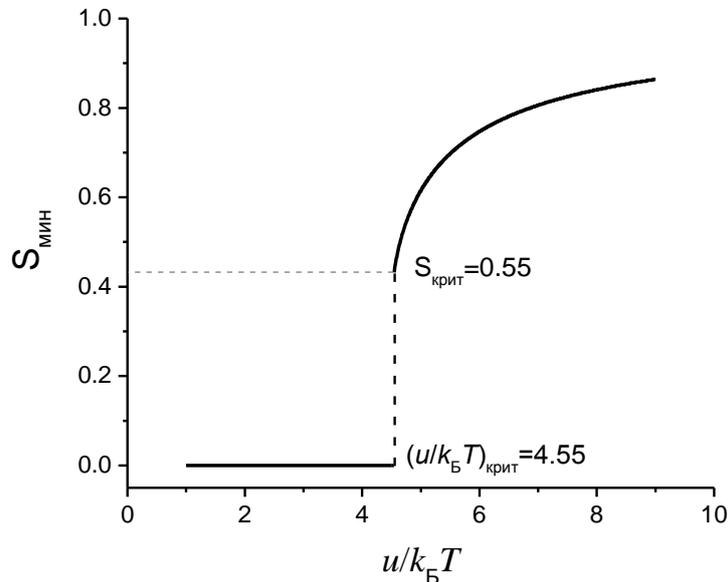


Рис. 16.5. Зависимость значения параметра порядка S от $u/k_B T$ в рамках теории Майера-Заупе.

В первом приближении, можно считать, что параметр u теории не зависит от температуры. Такой случай соответствует чисто Ван-дер-Ваальсовскому притяжению молекул. Сравнение результатов теории Майера-Заупе с

экспериментом в рамках этого предположения дает сравнительно хорошее совпадение, однако имеют место и некоторые расхождения, которые усиливаются по мере приближения к области перехода. Причины этих расхождений это: наличие не учитываемых в теории сильных флуктуаций параметра порядка, а также зависимости u от температуры.

§ 16.3. Электрические и магнитные свойства жидких кристаллов

Анизотропная природа жидкокристаллической фазы ярко проявляется в характере их взаимодействия с электромагнитными полями. Это взаимодействие является как основой уникальных оптических эффектов жидких кристаллов, а также является базовым свойством, обуславливающим их использование в современных мониторах. В этом разделе описаны основные свойства нематиков как самых простых и при этом же наиболее важных для практических применений систем.

Большинство молекул – структурных единиц жидких кристаллов обладают дипольным моментом, однако в отсутствии внешнего поля ориентация диполей в одном из двух направлений (вдоль директора) равновероятна – нематики никогда не являются ферроэлектриками. Внешнее поле \mathbf{E} приводит к поляризации жидкого кристалла, однако в отличие от изотропной жидкости, где $\mathbf{P}=(\epsilon-1)\epsilon_0\mathbf{E}$, степень поляризации зависит от направления приложенного поля (Рис. 16.6). Существует две диэлектрических проницаемости для нематика – ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} , соответствующие поляризации в направлении вдоль директора, и в перпендикулярном направлении, соответственно.

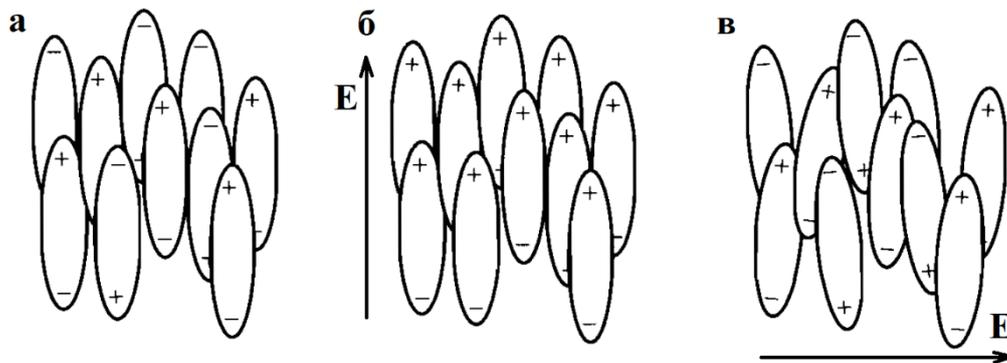


Рис. 16.6. Анизотропия диэлектрических свойств нематического жидкого кристалла. В отсутствии поля отсутствует преимущественная ориентация диполей (а). При приложенном поле \mathbf{E} более высокая поляризация достигается, если поле ориентированно вдоль директора кристалла (б, в).

Если дипольный момент молекул ориентирован вдоль направления, по которому она растянута, то $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$, если наоборот, то $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$.

Электрическая индукция при наложении поля в произвольном направлении выражается формулой:

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})\mathbf{n}. \quad (16.3.1)$$

Свободную энергию единицы объема жидкого кристалла, связанную с приложенным полем можно посчитать с помощью интеграла:

$$F_{el} = -\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{D} d\mathbf{E} = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{\varepsilon_a}{8\pi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2, \quad \varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}. \quad (16.3.2)$$

То есть для диполей параллельных оси молекул $\varepsilon_a > 0$ и энергия понижается при ориентации кристалла вдоль направления электрического поля.

Взаимодействие нематика с магнитным полем, аналогичным образом, анизотропно. Большинство молекул, структурных единиц жидких кристаллов, диамагнитны. Приложение магнитного поля H приводит к движению молекул, создающему в системе компенсирующее магнитное поле. Магнитная восприимчивость системы, соответственно, также обладает двумя компонентами: χ_{\parallel} и χ_{\perp} . Как правило, разность этих двух компонент, $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, положительна – директор стремится выстроиться вдоль направления магнитного поля. Полностью в аналогии с электрическим полем, можно записать свободную энергию нематика в виде:

$$F_{mag} = -\int \mathbf{M} d\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \chi_{\parallel} H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2. \quad (16.3.3)$$

§ 16.4. Жидкие полимерные кристаллы

Полимеры составляют важный класс молекул, из которых образуются жидкие кристаллы. Эти материалы используются при разработке высокопрочных материалов, таких как широко известный Кевлар. Также стоит отметить, что жидкокристаллическое состояние образуется в некоторых растворах биополимеров.

Полимер имеет склонность к образованию жидкокристаллической фазы, если его главная цепь обладает достаточной жесткостью, что достигается одним из двух способов:

1. Полимер состоит из мономерных звеньев, которые ограничивают вращение в цепочке, в результате чего макромолекула принимает конформацию в виде жестких стержней.
2. Главная цепь полимера достаточно гибкая, однако сильные взаимодействия между близкорасположенными звеньями приводят к переходу из состояния клубка к жесткой спирали.

Примером полимеров первого типа являются ароматические полиамиды, например поли-*n*-фенилтерефталамид (ППФТФА, Рис. 16.7), который образует жидкокристаллическую фазу в растворах. При формовании из раствора, получаемые нити обладают высокой степенью ориентационного упорядочения макромолекул, что является причиной отличных механических свойств.

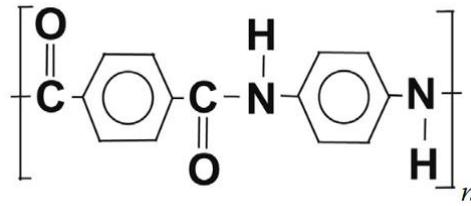


Рис. 16.7. Структура полимера ППФТФА.

Отдельно рассмотрим второй случай и опишем физику перехода клубок-спираль в полимерах. Классическим примером полимера, который принимает конформацию жесткого стержня, стабилизированную сильным взаимодействием между мономерами, является α -спираль полипептидов. На Рис. 16.8 показано образование водородных связей между $C=O$ группой i -го мономера и группой $N-H$ ($i+4$)-го мономера.

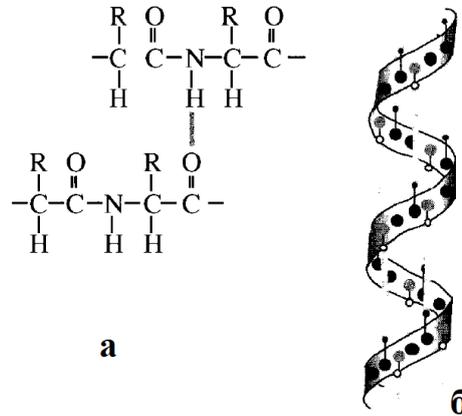


Рис. 16.8. Формирование α -спирали полипептида: *a* – химическая структура полипептида, также отмечена возможность образования водородной связи между соседними звеньями; *б* – α -спираль, которая образуется при формировании водородных связей между i -ыми и $(i+4)$ -ми мономерами цепочки.

Поскольку образованию спирали способствует понижение свободной энергии за счет образования свободных связей, а противостоит этому переходу понижение энтропии, обусловленное потерей гибкости цепи, то можно ожидать, что переход спираль-клубок имеет место при повышении температуры. Исследуем данный переход в рамках простой, но эффективной физической модели (

Рис. 16.9).

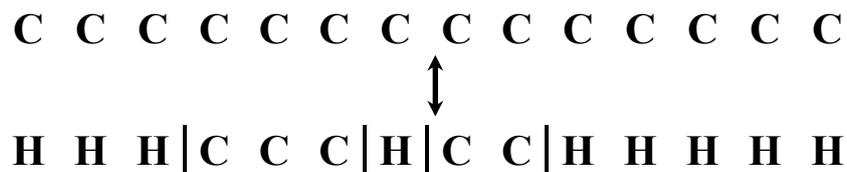


Рис. 16.9. Схематическая модель перехода спираль-клубок.

Представим, что цепь состоит из мономеров, каждый из которых может быть либо в состоянии «спирали» (на рисунке обозначены буквой “Н” – *helix*), либо в состоянии клубка (на рисунке обозначены буквой “С” – *coil*). Для каждого мономера переход из состояния клубка в спираль изменяет свободную энергию на ΔF_{hc} , связанную с образованием водородной связи. Также, существует энергия ΔF_g , связанная с соединением сегментов спирали и клубка. Этот вклад выражает кооперативность перехода – после образования одной водородной связи уже проще возникать новым связям. Оценим изменение свободной энергии цепочки при переходе из состояния клубка (все мономеры в состоянии С) в состояние, когда в цепочке присутствует некоторое число h спиральных сегментов, а также $2g$ связей между сегментами «клубок» и «спираль».

Кроме свободной энергии, связанной с полным числом спиральных мономеров и связей, существует энтропийный вклад, связанный с количеством перестановок цепочки из N мономеров, при условии сохранения числа спиральных сегментов h , и числа связей $2g$. Чтобы оценить этот вклад, запишем число перестановок «спиральных» и «клубковых» мономеров, учитывая, что количество связей ограничивает эти перестановки так, как будто у нас есть g сегментов-спиралей и g сегментов-клубков, внутри которых мономеры одного типа расположены произвольно. Тогда для спиральных сегментов имеем:

$$\Omega_h = \frac{h!}{g!(h-g)!}, \quad (16.4.1)$$

а число перестановок мономеров в состоянии клубка:

$$\Omega_c = \frac{(N-h)!}{g!(N-h-g)!}. \quad (16.4.2)$$

Общее число перестановок есть произведение Ω_h и Ω_c , следовательно связанная с ними энтропия равна:

$$\Delta S_c(h, g, N) = k_B \ln(\Omega_c \Omega_h). \quad (16.4.3)$$

Воспользуемся формулой Стирлинга ($\ln x! \approx x \ln x - x$), и получим:

$$\begin{aligned} \Delta S_c(h, g, N)/k_B = & h \ln h + (N-h) \ln(N-h) - 2g \ln g \\ & - (h-g) \ln(h-g) - (N-h-g) \ln(N-h-g). \end{aligned} \quad (16.4.4)$$

Теперь можно записать изменение свободной энергии относительно состояния клубка:

$$F(h, g) = h\Delta F_{hc} + 2g\Delta F_g - T\Delta S_c(h, g, N). \quad (16.4.5)$$

Далее необходимо найти минимум $F(h, g)$ относительно параметров h и g . Для этого возьмем частные производные от F по h и по g . Приравнявая их к нулю, получим систему двух уравнений:

$$\frac{c(h-g)}{h(c-g)} = \exp\left(-\frac{\Delta F_{hc}}{k_B T}\right) = s, \quad (16.4.6)$$

$$\frac{g^2}{(c-g)(h-g)} = \exp\left(-\frac{2\Delta F_g}{k_B T}\right) = \sigma.$$

Здесь $N-h=c$ – число мономеров-клубков в цепочке, и также введены два новых параметра s и σ . Первый параметр, s , выражает склонность мономеров к переходу из состояния спирали в состояние клубка. При повышении температуры этот параметр изменяется от значения $s < 1$, когда клубок предпочтительнее, к значениям $s > 1$, когда предпочтительнее спираль. Параметр σ выражает степень кооперативности перехода: при $\sigma = 1$ кооперативность отсутствует, конформационное состояние мономера не зависит от состояний соседей. По мере роста энергии связи между разными сегментами цепочки, σ принимает значения от 0 до 1. При $\sigma = 0$ соединения между разными сегментами цепочки полностью запрещены.

Пусть $f_h = h/N$ есть доля сегментов в состоянии клубка, в системе (16.4.6) можно исключить параметр g и получить:

$$f_h = \frac{1}{2} + \frac{(s-1)}{2\sqrt{(s-1)^2 + 4s\sigma}}. \quad (16.4.7)$$

Характер перехода для разных значений параметра σ представлен на Рис. 16.10. Во всех случаях для $s < 1$ энергетически выгодно состояние клубка, а для $s > 1$ – доминирует состояние спирали. Характер перехода сильно отличается для разных значений σ : для больших значений σ переход очень широкий, по мере роста кооперативности переход становится более резким.

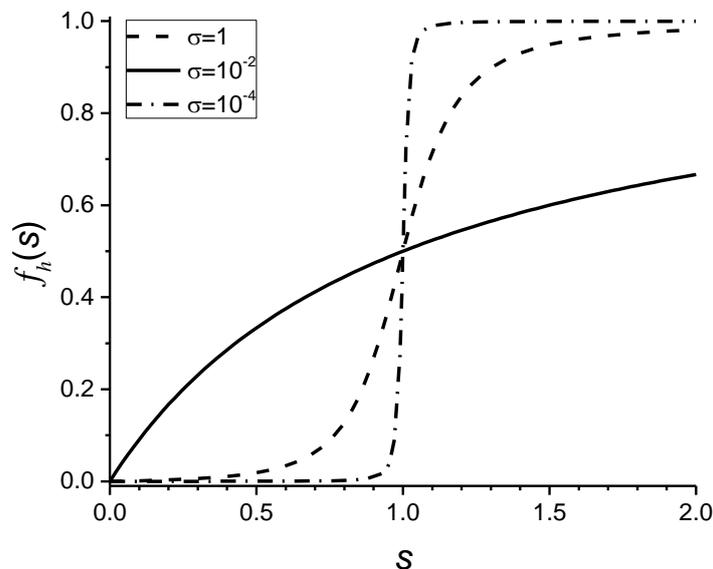


Рис. 16.10. Переход спираль-клубок, описываемый модельным уравнением (16.4.7).

Резкость перехода (реальные значения σ находятся в интервале 10^{-3} - 10^{-4}) может навести на мысль, что переход клубок-спираль аналогичен фазовым

переходам первого рода, например плавлению. Однако это не так, поскольку ширина области перехода не стремится к нулю при бесконечном размере системы. Этот факт сам по себе не удивителен и является следствием общей теоремы статистической физики о невозможности сосуществования фаз в одномерных системах (и, следовательно, невозможности в них фазовых переходов).

§ 16.5. Переход в системе идеальных жестких стержней

Важным модельным примером перехода из изотропной жидкости к нематике – это раствор жестких стержней. Теория данного перехода была развита Онзагером в 1949 году. В этой теории используется понятие исключенного объема, приводящее к эффективному отталкиванию частиц энтропийной природы. Энергия взаимодействия жестких стержней равна нулю за исключением случаев, когда они пересекаются (в этом случае она бесконечна). Следовательно, имеет место понижение энтропии, обусловленное недоступностью некоторому стержню части объема системы, занятой другими стержнями. В системе жестких стержней, как будет показано далее, исключенный объем уменьшается, если стержни взаимно ориентируются, что и приводит к переходу раствора в состояние нематического жидкого кристалла.

Запишем, прежде всего, энтропию газа N частиц в объеме V с учетом исключенного объема в виде (пусть каждая частица занимает объем b):

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \left(a \frac{(V - Nb)}{N} \right) = S_{ид.} + k_B \ln \left(1 - \frac{bN}{V} \right) \approx \\ &\approx S_{ид.} - k_B \left(\frac{N}{V} \right) b, \end{aligned} \quad (16.5.1)$$

где $S_{ид.} = k_B \ln(aV/N)$ – энтропия идеального газа (a – параметр системы), и в последнем равенстве в (16.5.1) мы воспользовались тем, что доля частиц в растворе мала. Запишем свободную энергию системы в виде:

$$F = F_{ид.} + k_B T \left(\frac{N}{V} \right) b = F_0 + k_B T \log c + k_B T c b, \quad (16.5.2)$$

где $c = N/V$ – объемная концентрация частиц.

В рассматриваемой системе жестких стержней появляется дополнительный фактор – степень ориентационной упорядоченности стержней. Как и ранее, введем функцию ориентации $f(\theta)$. В выражении для свободной энергии F необходимо учесть два дополнительных момента:

1. Потеря энтропии системы, связанная со взаимной ориентацией стержней, описываемая формулой (16.2.3).
2. Исключенный объем b становится функцией степени ориентационного упорядочения – по мере увеличения упорядоченности системы, b уменьшается.

Для того, чтобы оценить изменение b , рассмотрим два стержня длины L , диаметра D , расположенных под углом γ друг к другу. Можно показать, что исключенный объем в этом случае равен $2L^2D|\sin\gamma|$. Если все стержни ориентированы случайным образом, то $|\sin\gamma|=\pi/4$. По мере роста упорядоченности ориентаций величина $|\sin\gamma|$ уменьшается. Введем среднее значение величины $|\sin\gamma|$ в системе в виде:

$$p[f(\theta)] = \langle |\sin\gamma| \rangle = \iint f(\theta) f(\theta') \sin\gamma d\Omega d\Omega'. \quad (16.5.3)$$

Собирая вместе все вклады в свободную энергию, получим:

$$F = F_0 + k_B T \left(\log c + \int f(\theta) \ln [4\pi f(\theta)] d\Omega + L^2 D c p[f(\theta)] \right). \quad (16.5.4)$$

Удобно переписать формулу (16.5.4), введя объемную долю стержней в системе $\phi = c\pi L D^2/4$, и убрав часть постоянных членов в F_0 :

$$F = F'_0 + k_B T \left[\log \left(\frac{L}{D} \phi \right) + \int f(\theta) \ln [4\pi f(\theta)] d\Omega + \frac{4}{\pi} \frac{L}{D} \phi p[f(\theta)] \right] \quad (16.5.5)$$

Из формулы (16.5.5) видно, что фазовая диаграмма системы есть функция одного сочетания $\phi L/D$ – произведения объемной доли на соотношение длины и диаметра стержней.

Полученное выражение (16.5.5) для свободной энергии представляет собой функционал ориентационной функции $f(\theta)$. Нахождение минимизирующей свободную энергию функции $f(\theta)$ выполним в упрощенном виде с помощью функции:

$$f(\theta) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\cosh(\alpha \cos\theta)}{\sinh\alpha}, \quad (16.5.6)$$

где α – параметр, определяющий степень ориентации. При $\alpha=0$ распределение равномерно; по мере роста α в функции $f(\theta)$ появляются резкие пики в направлениях $\theta=0$ и $\theta=\pi$ (аналогично Рис. 16.2). Как и ранее, с помощью формулы (16.2.1), введем параметр порядка S .

Зависимость среднего значения синуса углов между стержнями в растворе $|\sin\gamma|$ от параметра порядка представлена на Рис. 16.11. По мере роста S значение $\langle |\sin\gamma| \rangle$ уменьшается от $\pi/4$ до 0.

Зависимость конкурирующих вкладов в свободную энергию системы представлена на Рис. 16.12, отражающем физику раствора жестких стержней. По мере увеличения степени упорядочения ориентаций, повышается вклад в свободную энергию, связанный с потерей ориентационной энтропии, но также имеет место понижение вклада в свободную энергию, обусловленного исключенным объемом системы. Отношение этих вкладов определяется величиной $\phi L/D$, то есть объемной долей стержней в растворе и степенью их вытянутости. Увеличение концентрации стержней, или их вытянутости, в определенный момент приводит к фазовому переходу в состояние нематического жидкого кристалла.

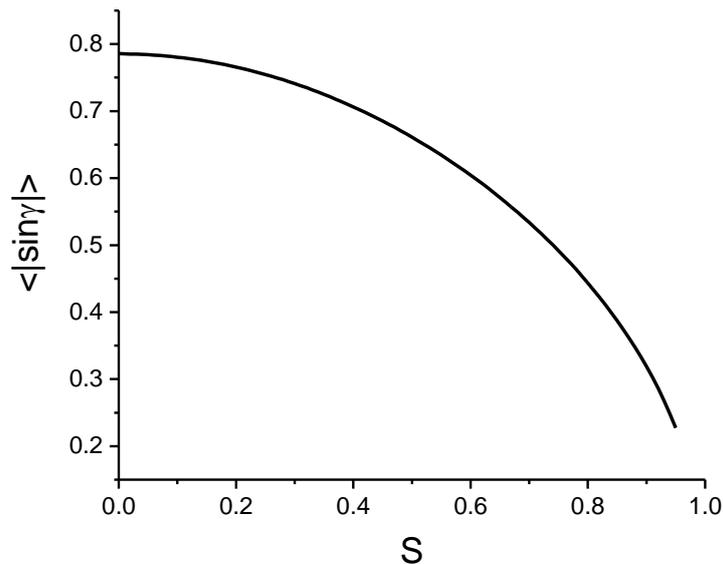


Рис. 16.11. Средний угол между стержнями в растворе в зависимости от степени ориентационной упорядоченности системы.

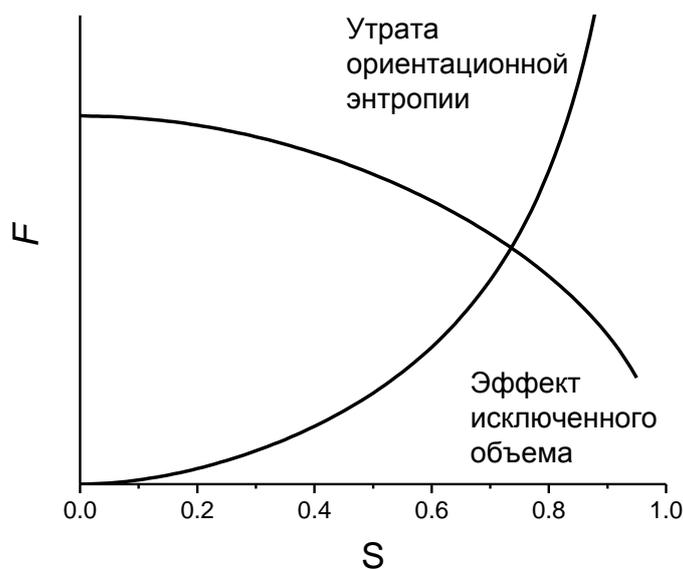


Рис. 16.12. Вклады в свободную энергию раствора жестких стержней как функция степени упорядоченности их ориентаций.

Зависимость суммарной свободной энергии системы от параметра порядка S построена на Рис. 16.13. Видно, что для меньшего значения $\phi L/D$ минимум свободной энергии достигается при $S=0$ – равновесное состояние раствора изотропно. По мере повышения $\phi L/D$ проявляется минимум свободной энергии при ненулевом значении S , что свидетельствует об образовании нематика в ходе фазового перехода первого рода.

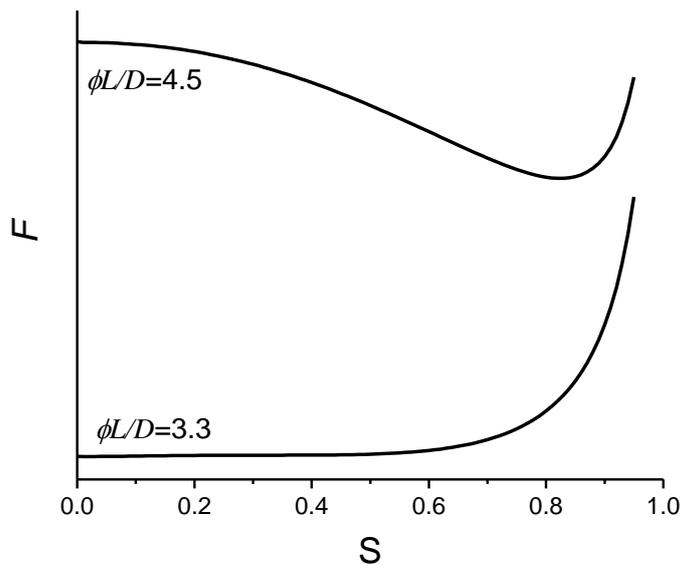


Рис. 16.13. Свободная энергия раствора жестких стержней как функция степени упорядоченности их ориентаций для двух разных значений $\phi L/D$.

Для значений $\phi L/D < 3.34$, раствор изотропен; для $\phi L/D > 4.49$ образуется нематическое состояние. При промежуточных значениях $\phi L/D$ происходит разделение фаз в растворе. Фазовая диаграмма системы представлена на Рис. 16.14. Как видно, жидкокристаллическое состояние в слабо концентрированной системе жестких стержней будет иметь место только в случае больших значений L/D , то есть стержни должны быть сильно вытянутыми.

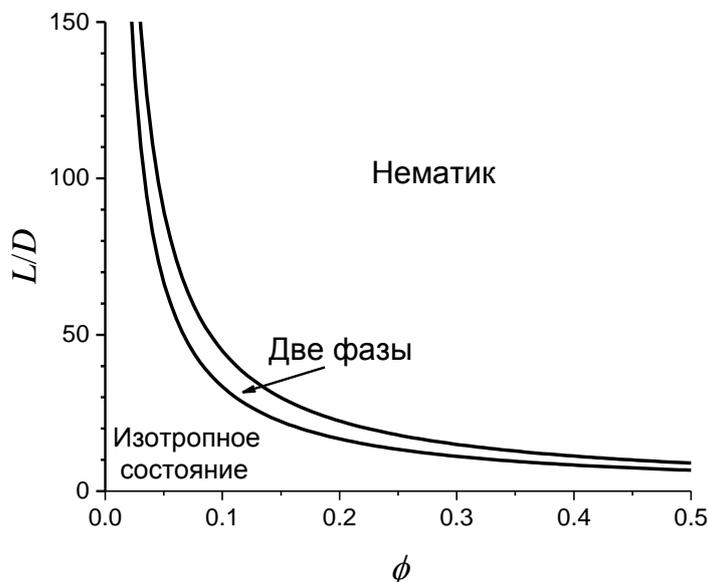


Рис. 16.14. Фазовая диаграмма раствора идеальных жестких стержней как функция их объемной доли и степени вытянутости.

Реальные полимерные системы отличаются от рассмотренной выше модели жестких стержней по двум причинам. Во-первых, между стержнями

присутствуют дополнительные силы притяжения или отталкивания и во-вторых, стержни не являются абсолютно жесткими. Эти два фактора приводят к тому, что реальные фазовые диаграммы могут качественно отличаться от выполненных выше модельных расчетов.

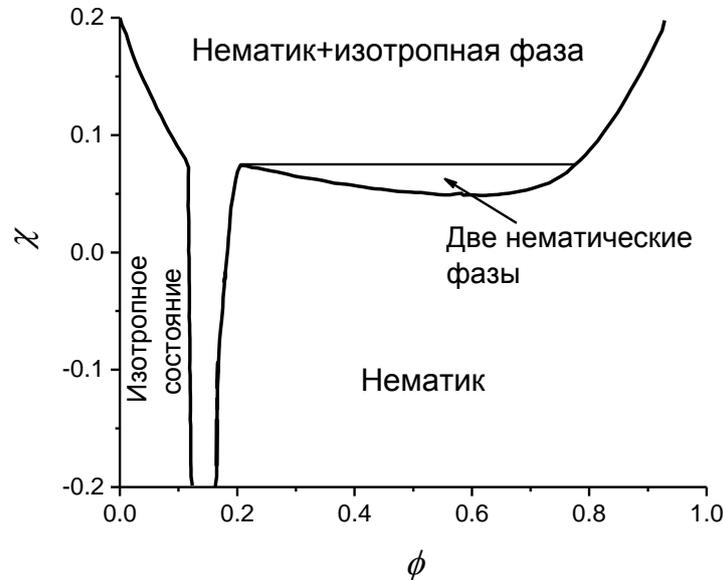


Рис. 16.15. Модельная фазовая диаграмма раствора взаимодействующих жестких стержнеподобных полимеров.

На Рис. 16.15 представлен пример рассчитанной в рамках теории Флори фазовой диаграммы сильно вытянутых ($L/D=100$) жестких стержней, взаимодействие между которыми характеризуется параметром χ . Отрицательные значения χ соответствуют отталкиванию, а положительные – притяжению между стержнями. В сравнении с поведением идеальных жестких стержней, взаимодействие приводит к появлению новых областей на фазовой диаграмме, а также новой нематической фазе.

Упражнения к § 16.5

16.5.1. В рамках простой модели фазового перехода нематик-изотропная система, для которой изменение свободной энергии записывается в виде:

$$\Delta F = \frac{1}{2} a (T - T^*) S^2 - w S^3 + u S^4$$

покажите, что переход имеет место при температуре $T_c = T^* + \frac{w^2}{2au}$ и получите выражение для структурного параметра S_c в точке перехода.

ГЛАВА 17

ПОЛИМЕРЫ [Ш.3, Ш.4, Ш.11]

Полимеры и их растворы составляют большую группу материалов, с особой физикой, а также широким спектром применений. Полимеры могут быть искусственными (например, полистирол, полиэтилен и так далее), однако важно отметить, что и многие биологические материалы представляют собой или состоят из полимеров. Это, в первую очередь, сама молекула ДНК, а также многочисленные белки, или, например, полисахариды (крахмал). Также, полимеры часто становятся основным материалом для композитных материалов.

Несмотря на большое разнообразие материалов данной группы, а также их важных для практики свойств, многие физические свойства имеют общие черты. Эти черты, по сути, являются следствием свойств, общих для длинных похожих на цепочки макромолекул. Многие свойства данных материалов в общем виде можно описать, основываясь лишь на простых и общих представлениях о геометрии и физических свойствах полимеров. В настоящей главе мы рассмотрим общую структуру полимеров и основанных на них материалов, общие черты их свойств, описываемые базовыми моделями их структуры. Также, будут рассмотрены некоторые вопросы кинетики стеклования полимеров.

В данном курсе не будут обсуждаться различные (и многочисленные) способы получения, синтеза, полимеров. Однако следует отметить, что в настоящее время химия синтеза полимеров – это развитая область, благодаря которой стали возможны все современные приложения и открытия в этой области науки. Огромные усилия, приложенные учеными-химиками, позволяют контролировать с большой точностью состав, структуру и строение полимеров во время их синтеза.

§ 17.1. Строение и классификация полимеров**17.1.1. Общие сведения**

Большинство полимеров являются органическими макромолекулами, их структура основана на молекулах углерода. Но даже при этом существует большое разнообразие возможных структур полимеров, соответственно обладающих разнообразными свойствами. Структурной единицей полимера является **мономерное звено** (или мономер), который в результате реакции полимеризации многократно повторяется в цепочке. В результате, название полимера часто представляет собой название мономера с приставкой *поли-*. В строении полимера можно выделить главную цепь и боковые группы. По химическому строению повторяющихся звеньев можно выделить три класса

полимеров: *органические, неорганические и элементоорганические*. Рассмотрим некоторые примеры.

Органические полимеры содержат в главной цепи атомы углерода, а также кислорода, азота и серы. В боковых группах могут находиться всевозможные органические и неорганические группы или атомы. Простейший пример структуры полимера – это полиэтилен $(\text{CH}_2)_n$. Он представляет собой углеродную цепочку, каждая молекула которой ковалентно связана с двумя атомами углерода (см. рис. 17.1). На том же рисунке приведена структура полипропилена. Вместе с полиэтиленом, эти два полимера покрывают большую часть производимых в настоящее время пластиков (порядка 50% рынка). На рис. 17.1 приведены еще два известных примера – это полиметилметакрилат (ПММА), знакомый обывателю как «оргстекло», «плексиглас» и так далее, а также поливинилхлорид (ПВХ).

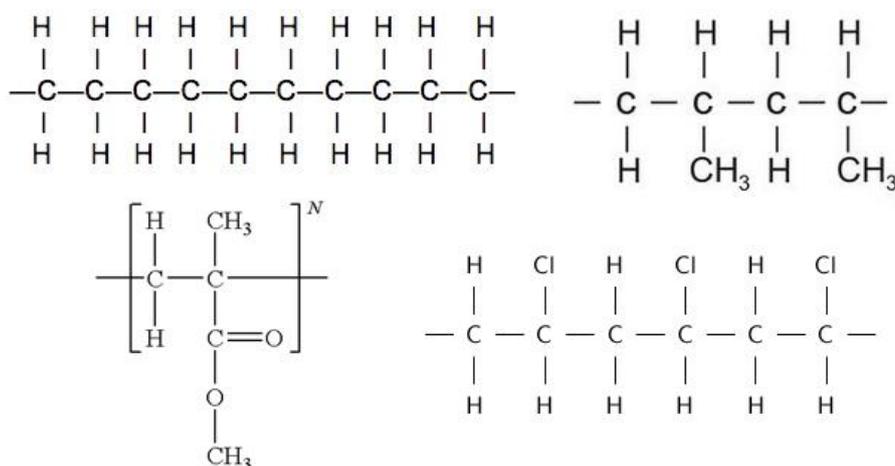


Рис. 17.1. Типичные структуры органических полимерных молекул.

Неорганические полимеры состоят из неорганических атомов, как в цепях, так и в боковых группах.

Элементоорганические полимеры — это соединения, макромолекулы которых наряду с атомами углерода содержат неорганические фрагменты. Их число непрерывно растет. В настоящее время наибольшее применение получили кремнейорганические соединения. Одним из широко применяемых примеров является полидиметилсилоксан (ПДМС) – синтетическое масло, применяемое в различных областях, включая фармакологию, бытовую химию.

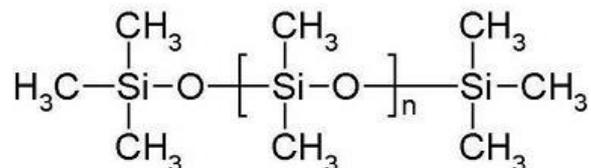


Рис. 17.2. Полидиметилсилоксан – пример элементоорганического полимера. Молекулярная структура.

Говоря об органических полимерах необходимо сказать о большом и важном классе **природных полимеров**. Важнейшими примерами являются нуклеиновые кислоты, полисахариды и белки.

17.1.2. Стереохимическая структура полимеров

Если в состав мономерного звена полимера входит несколько различных боковых групп, тогда даже при одной химической структуре материал может проявлять сильно различные свойства, зависящие от пространственного расположения боковых групп цепочки. Стереои́зомерия обусловлена различием в конфигурации тетраэдрического атома углерода. Расположение боковых групп может отличаться, и в общем виде его нужно изображать в трехмерном пространстве. Существует наглядный способ демонстрации и определения стереои́зомерии, предложенный Фишером (так называемая проекция Фишера). Для этого полимерную цепь, изображенную в вытянутой плоскости проецируют на перпендикулярную ей плоскость. На Рис. 17.3. представлены три вида стереои́зомеров некоторого полимера. Если все группы представлены по одну сторону от плоскости основного звена полимера, или строго очередно по одну и другую стороны от плоскости, то такой полимер относится к стереорегулярным. В первом случае полимер называется изотактическим, а во втором – синдиотактическим. Одно из главных свойств стереорегулярных полимеров – это их способность кристаллизоваться. Также, такие полимеры обладают больше прочностью и теплостойкостью.

Если же боковые группы макромолекулы расположены в беспорядке относительно плоскости основной цепи, то мы имеем стереонерегулярный полимер, или атактический полимер. Образованный порядок (а точнее, беспорядок) расположения боковых групп устанавливается при синтезе полимера и не может изменяться впоследствии (потенциальный барьер слишком велик). Такие полимеры не способны кристаллизоваться, и при охлаждении переходят в стеклоподобное аморфное состояние.

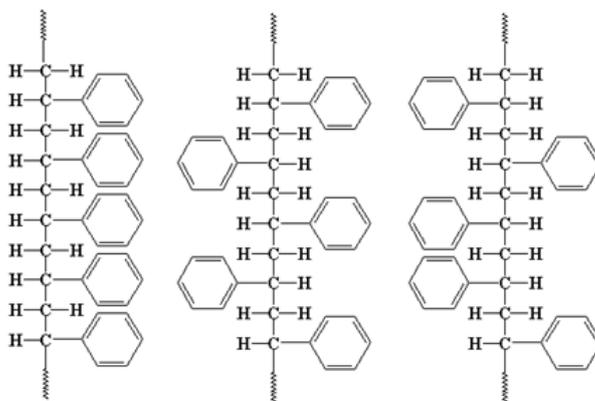


Рис. 17.3. Три типа стереои́зомерии (слева направо – изотактический, синдиотактический, атактический полимер).

17.1.3. Структура цепочки полимеров

В зависимости от метода синтеза полимеров, они могут быть **линейными** или **разветвленными**.

Линейные полимеры состоят из повторяющихся соединенных друг с другом мономерных звеньев. Одну молекулу линейного полимера можно полностью охарактеризовать числом входящих в нее мономерных звеньев – т.н. степенью полимеризации, N . Обычно N имеет порядок 10^2 - 10^6 (для некоторых биологических макромолекул, например ДНК, $N \sim 10^9$). Степень полимеризации пропорциональна молекулярной массе цепочки, M . При синтезе полимерного материала, получается некоторое распределение цепочек по длине. Ширина распределения характеризуется коэффициентом полидисперсности (polydispersity index – PDI), равный отношению среднemasсовой и среднечисловой молекулярных масс полимера:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (17.1.1)$$

Разветвленные полимеры состоят из макромолекул, основная цепь которых, в отличие от линейных, содержит произвольно расположенные боковые ответвления длиной от нескольких мономеров до размеров основной цепи. Предельными случаями являются звездообразные полимеры (набор цепей, выходящих из одного центра).

Другой случай принципиально различных полимеров – это сополимеры. В вышеописанных случаях, макромолекула образована из одного типа мономерных звеньев. Это так называемые гомополимеры. Соплимеры же образуются из двух или более различных звеньев. Очевидно, свойства сополимера будут сильно различаться в зависимости от порядка расположения разных мономеров в цепочке. Для начала, можно выделить регулярные и нерегулярные сополимеры. В регулярных сополимерах мономерные звенья расположены упорядоченно. По сути, такие полимеры можно рассматривать как обычные полимеры с большими структурными звеньями.

Нерегулярные сополимеры более многочисленны, чем регулярные. Отдельным классом здесь можно выделить блок-сополимеры, в которых мономерные звенья в цепочке разделены по типу в довольно большие блоки. Если эти блоки сильно отличаются по своим химическим свойствам, то данные сополимеры проявляют разделение фаз на микроуровне. Переход на макроскопическое расслоение невозможен из-за ковалентных связей в цепочке.

Конечно же, самыми сложными и важными представителями сополимеров являются природные полимеры – ДНК и белки. В этих биологических макромолекулах мономерные звенья расположены в жестко определенном непериодическом порядке. Отличие от нерегулярных сополимеров в том, что в

ансамбле синтезированных сополимеров порядок звеньев будет отличаться от цепочки к цепочке, а у биологических систем он будет повсюду одинаков. Этот порядок был установлен в ходе эволюции биологических организмов и предназначен для выполнения конкретной функции – способности биомолекулы к самоорганизации в сложную, но определенную трехмерную структуру.

§ 17.2. Фазовые состояния полимерных материалов

Как и низкомолекулярные вещества, полимеры могут находиться в различных фазовых состояниях, однако специфика этих макромолекул приводит к некоторым существенным особенностям. В этом разделе перечислим макроскопические состояния, которые можно выделить у полимерных систем (растворов или чистых полимеров). Газообразное состояние не характерно для полимерных веществ, однако сильно разбавленный полимерный раствор при определенных условиях можно рассматривать как своего рода газ. Свойства такой системы напрямую связаны со свойствами отдельных макромолекул.

По мере повышения концентрации раствора полимеры начинают взаимодействовать друг с другом, перепутываться. Перепутывание происходит на достаточно малых концентрациях раствора, такие системы называются полуразбавленными и являются уникальным состоянием, свойственным полимерным системам. Переходная концентрация между разбавленной и полуразбавленной системой зависит от длины цепочки и растворителя, в котором находится полимер.

При дальнейшем увеличении концентрации полимерного раствора все более существенным становится взаимодействие между мономерными звеньями. Например, для полимеров с достаточно жесткой цепочкой переходят в жидкокристаллическое состояние. Предельным состоянием концентрированных полимерных растворов является чистый полимерный материал. Как концентрированные системы, так и чистые полимеры могут находиться в одном из четырех фазовых состояний: кристаллическое, стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее (полимерный расплав).

Некоторые полимеры могут кристаллизоваться, однако, как правило кристаллизация затруднена кинетически. Образуется частично-кристаллическая фаза, в которой области кристаллов разделены аморфными областями, которые могут находиться в виде раствора или стекла.

Стеклообразное состояние полимеров во многом подобно стеклообразному состоянию низкомолекулярных веществ. Многие используемые на практике пластмассы являются стеклообразными полимерами. Кинетика перехода полимеров в состояние стекла будет рассмотрена в конце данной главы.

При температуре выше температуры стеклования полимера, T_g , подвижность отдельных звеньев увеличивается, однако взаимное движение

макромолекул остается заторможенным и полимер находится в высокоэластичном состоянии.

По мере дальнейшего повышения температуры становится доступным не только движение отдельных мономеров, но и движение макромолекул как целого друг относительно друга – происходит переход в вязкоупругое состояние, вещество начинает течь.

§ 17.3. Статистические модели полимерных цепочек

В настоящем разделе рассмотрим некоторые модели строения полимерных цепочек, которые, несмотря на их простоту, позволяют достаточно точно описывать многие их физические свойства и общие закономерности. Будем рассматривать только модели применительно к линейным гомополимерам, развитие теории для более сложных макромолекул выходит за рамки курса. Понятно, что полученные результаты относительно макроскопического состояния будут относиться к разбавленным растворам полимеров.

17.3.1. Идеальная полимерная цепь

Конечно, полная модель строения полимера должна описывать каждое его мономерное звено и все его степени свободы, с учетом связей с соседями. Ясно, что для $N \sim 10^6$ мы будем иметь дело с невероятно сложными, фактически нерешаемыми уравнениями статистической и квантовой физики. Поэтому, необходимо рассматривать упрощенные модели, которые при этом, будут описывать физические свойства данных макромолекул. Отметим, что в этом случае N уже играет положительную роль большого параметра – условие $N \gg 1$ будет возможность применения некоторых приближений. Другим малым параметром, обеспечивающим модель полимерной цепи, является удобная иерархия взаимодействий – энергия ковалентных связей между звеньями цепи значительно больше любых других взаимодействий (звенья-растворитель и несоседние звенья).

Одной из первых моделей строения полимеров стала модель идеальной полимерной цепи, которую мы сейчас рассмотрим. Будем рассматривать полимер как набор из N соединенных между собой одинаковых трехмерных сегментов, не имеющих объема, причем их соединения позволяют вращения на любой пространственный угол.

Получается, что положения сегментов цепочки в пространстве можно описывать в рамках теории случайных блужданий. Введем вектор, соединяющий начало и конец цепочки:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (17.3.1)$$

Тогда для среднеквадратичного радиуса, учитывая полную изотропию в выборе направлений векторов \mathbf{r}_i , получим:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle = Na^2 + \left\langle \sum_{i \neq j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle = Na^2, \quad (17.3.2)$$

где a – длина сегмента цепочки. Таким образом мы получили, что средний размер полимерной макромолекулы значительно меньше, чем сумма длин всех ее сегментов. То есть среди множества конформаций, которые полимерная цепь принимает в процессе теплового движения, вытянутые формы занимают ничтожно малую часть. Большинство конформаций цепи представляет собой сильно запутанные между собой связи. Другими словами, термодинамическому равновесию идеальной свободно-сочлененной цепи, то есть максимуму ее конфигурационной энтропии, соответствует состояние беспорядочно запутанного в пространстве клубка.

Каково распределение расстояний R ? Можно показать, что в рамках данной простейшей модели оно равно распределению Гаусса:

$$P(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{2\pi Na^2}{3} \right)^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{3R^2}{2Na^2} \right\}. \quad (17.3.3)$$

Данный результат не является удивительным – согласно центральной предельной теореме теории вероятностей распределение любой случайной величины, являющейся суммой независимых случайных величин, асимптотически стремится к распределению Гаусса.

Отметим также, что распределению Гаусса подчиняется не только радиус-вектор, соединяющий начало и конец цепочки, но и любой радиус-вектор, соединяющий достаточно отстоящие друг от друга сегменты полимера. Этот факт позволяет использовать модель «бусинки на нити» как универсальную стандартную модель для описания крупномасштабных свойств макромолекул. В этой модели полимер рассматривается как цепочка бусинок, соединенных «гауссовыми» нитями.

Пользуясь выражением (17.3.3) мы можем теперь записать выражение для конфигурационной энтропии и свободной энергии полимерной цепочки:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{R}) &= -k_B T \ln Z = \frac{3k_B T R^2}{2Na^2} + C, \\ S(\mathbf{R}) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{3k_B R^2}{2Na^2} + C \end{aligned} \quad (17.3.4)$$

Получаем логичный результат, что при растяжении цепочки ее энтропия понижается. При растяжении полимера за пределы его равновесного значения (определяемого формулой (17.3.2)), появляется сила, которая стремится сжать цепочку. Природа этой силы энтропийная – при растяжении, число доступных конфигураций полимера понижается.

Казалось бы, полученные результаты не близки к реальной физике полимеров – хорошо известно, что связи между мономерными звеньями полимера ограничены определённым углом, что не было учтено при выводе. Однако оказывается, что полученный результат достаточно универсален в смысле зависимости от N . Изменяется лишь эффективный размер в формуле (17.3.2). Действительно, пусть все связи между звеньями полимера могут свободно вращаться, однако угол между ними жестко фиксирован и равен θ . Тогда для среднего значения векторов соседних связей имеем $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i-1} \rangle = r^2 \cos \theta$, а для не соседних звеньев $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i-m} \rangle = r^2 \cos^m \theta$. По мере роста m корреляция между положениями цепочек падает, то есть мы возвращаемся к исходным условиям, при которых было получено уравнение (17.3.2). Можно «скрыть» корреляцию между звеньями «внутри» нового звена, размер которого превышает область корреляций. Пусть такое новое звено содержит g связей, тогда имеем:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \frac{N}{g} \langle \mathbf{y}^2 \rangle = Nb^2 \quad (17.3.5)$$

где b – эффективный размер нового звена. Можно ввести параметр, характеризующий корреляции в цепочке:

$$C_\infty = \frac{b^2}{r^2}. \quad (17.3.6)$$

Возвращаясь к выражению (17.3.2), в более общем виде (для любой модели, отличной от свободно-сочлененной), очевидно, $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \neq 0$, направления разных участков цепи скоррелированы. Если ввести величину $\langle \cos \theta(s) \rangle$ равную среднему значению косинуса угла между участками, разделенными длиной цепи s , то можно показать, что эта функция обладает свойством мультипликативности, то есть является экспонентой:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp \left(-\frac{s}{r_p} \right), \quad (17.3.7)$$

где r_p – константа для каждого данного полимера, которая является основной количественной характеристикой его гибкости. Эта величина называется **персистентной длиной** полимера. То есть персистентную длину можно рассматривать как тот размер, за пределами которого теряется память о направлении цепи (или, грубо – как максимальный участок цепи, остающийся прямым). Таким образом, любой полимер можно представить как свободно-сочлененную цепь из жестких сегментов длины порядка r_p . Грубо, размер полимерного клубка можно ценить с помощью персистентной длины:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle \sim Lr_p, \quad (17.3.8)$$

где L – контурная длина цепочки. Однако, это соотношение не является точным и числовой коэффициент в нем остается неопределенным. Получается, что

определить персистентную длину по формуле (17.3.8), нельзя. Поэтому в физике полимеров в 1934 г. была введена еще одна количественная характеристика гибкости макромолекул, непосредственно связанная с величиной $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ (В. Кун, Е. Гут, Г. Марк). Эта характеристика называется **куновским сегментом**, длина которого определяется соотношением:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Lr_c \quad (17.3.9)$$

Из сравнения (17.3.8) и (17.3.9) видно, что параметры r_p и r_c имеют один и тот же порядок величины, однако могут различаться. Длину куновского сегмента можно измерить экспериментально, но с другой стороны – персистентная длина имеет непосредственный микроскопический смысл. Например, в случае персистентной цепи с изотропной гибкостью сегмент Куна вдвое превышает персистентную длину. Опишем эту модель.



Рис. 17.4. Персистентная цепь.

Пусть мы имеем дело с предельным случаем – абсолютному минимуму энергии соответствует прямолинейная конформация цепи, также допустим, что все звенья и связи очень жесткие, так что тепловая энергия возбуждения $k_B T$ приводит лишь к малой деформации их структуры. В этом случае каркас макромолекулы можно рассматривать как упругую однородную тонкую нить, подчиняющуюся при деформации закону Гука. Такая модель полимерной цепи называется персистентной или червеобразной моделью (рис. 17.4). В рамках этой модели можно показать, что даже малые флуктуационные изгибы ее участков приводят к полному запутыванию длинной цепи как целого. Поэтому гибкость – фундаментальное свойство любых длинных цепных структур, которое обусловлено их линейным строением. При этом персистентный механизм гибкости в определенном смысле наиболее фундаментальный – он имеет место всегда, когда тепловые колебания гармонические. Другие механизмы гибкости представляют собой проявления индивидуальной химической структуры полимера, приводящие к ангармонизмам. Например, для макромолекул с углеродным оставом часто присущ поворотно-изомерный механизм гибкости.

17.3.2. Полимерные цепи с объемным взаимодействием

В предыдущем разделе мы рассматривали модель идеальной цепочки, учитывая лишь взаимодействия соседних звеньев. Реальные цепи, а также их свойства, гораздо разнообразнее. Как правило, прямому теоретическому исследованию из первых принципов объемное взаимодействие (взаимодействие между несоседними звеньями полимера) не поддается. Как всегда в таком случае решающую роль приобретает выбор удачных моделей. Для любой из предложенных моделей идеальной цепи, как следующий шаг, можно ввести учет объемных взаимодействий.

Исключенный объем

Простым методом описания данных систем является подход, основанный на учете исключенного объема. В модели реальной цепочки необходимо учесть то, что цепочка не может пересекать сама себя в пространстве. С точки зрения математики, мы получаем задачу самоизбегающих случайных блужданий, которая значительно сложнее классической. В результате вместо (17.3.2) мы получаем:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} = rN^\nu, \nu > \frac{1}{2}. \quad (17.3.10)$$

Таким образом, эффект объемных взаимодействие – «набухание» полимерного клубка. Каково значение степени ν ? Простые и наглядные теоретические соображения были представлены П. Флори. Представим себе макромолекулу как газ из N сегментов в объеме R^3 , при этом R – искомый радиус полимерного клубка. Следовательно, концентрация сегментов есть $c \sim N/R^3$. В неидеальном газе атомов в объеме V , энтропия, приходящаяся на одну частицу из-за введения исключенного объема уменьшается на $k_B \nu N/V$, где ν – занимаемый одним атомом объем. Следовательно, для клубка мы можем записать вклад в свободную энергию, обеспеченный исключенным объемом в виде:

$$F_{rep} = k_B T \nu \frac{N^2}{2R^3} \quad (17.3.11)$$

Учтем теперь обусловленный энтропией упругий вклад в свободную энергию, описанный в (17.3.4) получим:

$$F = k_B T \nu \left(\frac{N^2}{2R^3} + \frac{R^2}{Nr^2} \right), \quad (17.3.12)$$

и найдем положение минимума данной функции от R (пусть $\nu \sim r^3$):

$$R \sim rN^{3/5} \quad (17.3.13)$$

Следовательно, мы получили, что $\nu=3/5$. Точный расчет методом ренормализационных групп дает значение $\nu \sim 0.588$, при этом экспериментальной точности измерений размеров клубков в сильно разбавленных растворах

полимеров не достаточно, чтобы отличить уточненное значение ν от $3/5$, полученных методом Флори.

Взаимодействие с растворителем

Когда реализуется такой режим? Для ответа на этот вопрос необходимо учесть взаимодействие между молекулами в растворе. Пусть ε_{pp} – энергия взаимодействия между двумя соседними элементами полимерной цепочки, ε_{ss} – взаимодействие между молекулами растворителя, а ε_{ps} – энергия взаимодействия полимер-растворитель. Тогда для числа взаимодействий (контактов) между соответствующими молекулами в растворе можно получить:

$$\begin{aligned} N_{pp} &= \frac{1}{2} zN\nu c, \\ N_{ps} &= zN\nu(1-c), \\ N_{ss} &= N_{ss}^0 - \frac{1}{2} zN\nu c - zN\nu(1-c), \end{aligned} \quad (17.3.14)$$

где c – введенная выше концентрация сегментов полимера, N_{ss}^0 – число контактов между молекулами растворителя в отсутствии полимера и z – число соседей у рассматриваемых молекул. Энергия взаимодействия, следовательно, равна:

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} zN\nu c (\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss} - 2\varepsilon_{ps}) + N_{ss}^0 \varepsilon_{ss} = -k_B T 2\nu \chi \frac{N^2}{2R^3} + \text{Const}, \quad (17.3.15)$$

где мы ввели параметр взаимодействия χ по формуле:

$$\chi = \frac{1}{2k_B T} z (2\varepsilon_{ps} - \varepsilon_{pp} - \varepsilon_{ss}) \quad (17.3.16)$$

Добавив в (17.3.15) вклад, обеспеченный исключенным объемом, по формуле (17.3.11) получим:

$$F_{\text{rep}} + U_{\text{int}} = k_B T \nu (1 - 2\chi) \frac{N^2}{2R^3} + \text{Const} \quad (17.3.17)$$

Таким образом, значение параметра χ определяет качественно разное состояние полимера в растворе:

1. $\chi < 1/2$: режим *хорошего* растворителя – звенья в основном отталкивают друг друга, цепь набухает по закону (17.3.13).
2. $\chi = 1/2$, эффект исключенного объема компенсируется притяжением между молекулами в системе. Полимер представляет собой идеальный гаусов клубок, $R \sim N^{1/2}$. Данное состояние относится к так называемой θ -точке растворителя.
3. $\chi > 1/2$: режим *плохого* растворителя – притяжение сегментов преобладает над отталкиванием за счет исключенного объема и полимерная цепь образует глобулу.

Обратим внимание, что описанное поведение (притяжение или отталкивание) характерно не только для сегментов одной цепи, но и для сегментов разных цепей между собой, поэтому в хорошем растворителе клубки полимеров не слипаются – полимер растворяется, в то время как в плохом растворителе цепи склонны слипаться друг с другом, так что полимер при довольно низких концентрациях выпадает в осадок.

При изменении значения χ , например за счет изменения температуры, полимер испытывает так называемый переход клубок-глобула. Данный переход является фазовым переходом в пределе бесконечно длинных цепочек.

Упражнения к § 17.3.

17.3.1. Дана цепочка полистирола (допустим, размер мономера равен шагу $a=0.67$ нм) со степенью полимеризации 10^4 . Рассчитайте среднеквадратичное расстояние от начала до конца молекулы в расплаве, а также в растворе с параметром взаимодействия $\chi=0$.

§ 17.4. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей

Уникальные свойства демонстрируют расплавы полимеров, а также концентрированные или полуразбавленные растворы полимеров. В этих системах полимерные макромолекулы сильно запутаны между собой, что приводит к следующим свойствам:

1. Такие системы обладают большой вязкостью. Типичные значения для полимеров – $\eta \sim 10^3$ - 10^7 Па*сек (напомним, для воды $\eta \approx 10$ Па*сек).
2. Эти системы сохраняют «память» о предыстории течения
3. Эти системы являются **вязкоупругими**: при быстром (высокочастотном) внешнем воздействии они ведут себя как упругие системы, а при медленном (низкочастотном) воздействии они являются вязкими (то есть ведут себя как жидкость).

Указанные системы в данном разделе будут обобщенно называться полимерными жидкостями. Рассмотрим последовательно основные их свойства.

17.4.1. Высокоэластичность

Высокоэластичность – одно из наиболее известных и часто используемых на практике свойств полимерных материалов, поэтому построение молекулярной теории полимерных сеток являлось одной из основных задач статистической физики макромолекул.

Суть высокоэластичности удобно продемонстрировать на сравнении упругих свойств каучука и обычного неполимерного твердого тела, стали (рис. 17.5). Как видно, в обоих случаях при малых деформациях (до точки A)

напряжение σ растет линейно в ростом относительной деформации $\Delta l/l$, то есть выполняется закон Гука:

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l} \quad (17.4.1)$$

В этой области деформации являются обратимыми. В интервале $A-B$ на рис. 17.5 деформации становятся существенно нелинейными, но при этом остаются обратимыми. Точка B – это точка потери обратимости деформаций, при превышении соответствующего значения напряжений в образце появляются необратимые остаточные деформации. Наконец, точка C соответствует разрыву образца.

Итак, хотя три типичные точки A , B и C можно выделить для обоих образцов, их взаимное положение и характерные масштабы напряжений и деформаций для полимерной сетки и неполимерного материала существенно отличаются. Для стали до точки разрыва деформации не превышают нескольких процентов, а соответствующие обратимые удлинения не превышают 1%. В то же время каучук может растягиваться в восемь раз по отношению к первоначальной длине образца, при этом такие деформации вполне обратимы. Также сильно различны напряжения, соответствующие точкам разрыва стали и каучука: $2 \cdot 10^9$ Па и $3 \cdot 10^7$ Па соответственно; сильно различаются значения модуля Юнга E (для стали $E \approx 2 \cdot 10^{11}$ Па, а для каучука $E \leq 10^6$ Па). Также важно отметить, что область нелинейных обратимых деформаций ($A-B$) значительно шире у каучука, в то время, как у стали есть относительно широкая область пластических деформаций ($B-C$). Каучук же при появлении пластических деформаций сразу разрывается.

По сути, описанные отличия и имеют в виду, говоря о высокоэластичности полимерных сеток. Высокоэластичность – есть свойство тела претерпевать большие нелинейные, но обратимые деформации при умеренных нагрузках.

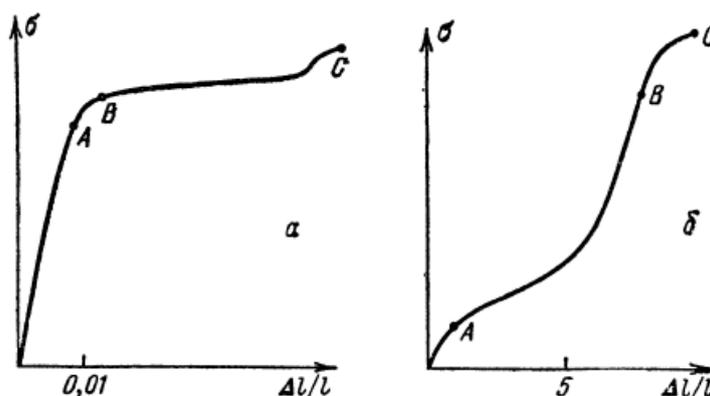


Рис. 17.5. Зависимость напряжения стали (а) и каучука (б) от относительной деформации.

Ключевой в этой области стало построение теории упругости полимерных сеток. Исторически, высокоэластичные свойства были впервые открыты и

использованы у натурального каучука. При этом, долгое время не удавалось получить аналогичные свойства для искусственных материалов – типичной резины. Прорывом стал открытый в 1839 г. Ч. Гудьиром метод **вулканизации** резины, суть которого состоит в образовании ковалентных мостиков (квасисшивок), связывающих разные молекулы в полимерной сетки (в случае открытия это делалось с помощью серы).

Каковы физические основы высокоэластичности полимерных сеток? Из структуры сетки (рис. 17.6) видно, что элементом структуры является не вся полимерная цепь, а ее кусок между двумя соседними сшивками или соединениями молекул, так называемая субцепь полимерной сетки. При растяжении стеки растягиваются и составляющие ее субцепи. Очевидно, что упругость полимерной сетки складывается из упругостей отдельных субцепей. Поэтому для описания высокоэластичных свойств полимерной сетки необходимо рассмотреть растяжение отдельной субцепи внешней растягивающей силой f .

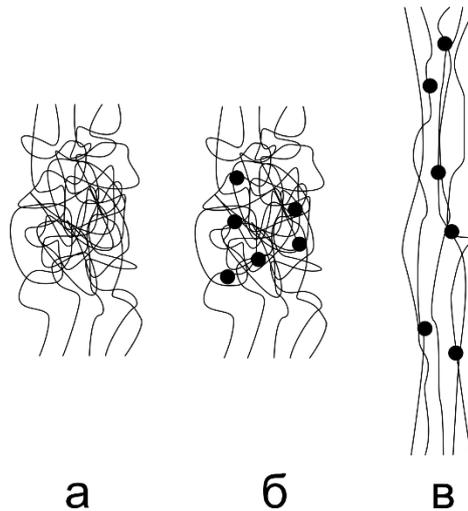


Рис 17.6. Полимерные сетки: *a* – до вулканизации; *б* – после вулканизации; *в* – растяжение вулканизированной сетки.

Теория упругости одной полимерной цепочки

Рассмотрим субцепь в приближении идеальной свободно-сочлененной цепи, состоящей из $N \gg 1$ мономерных звеньев. Один конец цепи закрепим в начале координат, положение второго будем определять радиус-вектором \mathbf{R} (рис. 17.7). Рассмотрим задачу – определить какую силу f нужно приложить ко второму концу цепи, чтобы поддерживать конкретное значение \mathbf{R} . Очевидно, что при $f=0$ имеем $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$. Следовательно для фиксации некоторого значения \mathbf{R} необходимо приложить некоторую силу f , которая, очевидно, должна быть направлена вдоль вектора \mathbf{R} . Согласно третьему закону Ньютона со стороны цепи будет действовать упругая возвращающая сила, то есть цепь противодействует

растяжению. Физическую природу этой силы мы уже обсуждали выше для модели идеальной цепочки.

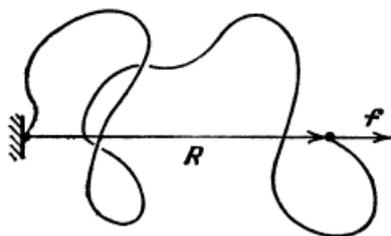


Рис 17.7. Упругость закрепленной полимерной цепочки.

Растягивая цепь, мы переводим ее из более вероятного состояния (реализуемого большим числом способов) в менее вероятное (меньшее число реализаций), то есть уменьшаем энтропию системы. Для полностью вытянутой цепи возможно вообще лишь одно состояние. Воспользуемся формулой (17.3.4) для оценки силы упругости:

$$f = -T \frac{\partial S}{\partial R} = \frac{3k_B T}{Na^2} R, \quad \mathbf{f} = -T \frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}} = \frac{3k_B T}{Na^2} \mathbf{R} \quad (17.4.2)$$

где во втором выражении мы учли, что векторы \mathbf{R} и \mathbf{f} параллельны. Можно сказать, мы получили, что идеальная полимерная цепочка подчиняется закону Гука. Однако ясно, что здесь уместны оговорки – мы не можем ввести ничего, что играло бы роль относительной деформации $\Delta l/l$, так как среднее значение вектора \mathbf{R} в недеформированной цепи равно нулю.

Полученный «модуль упругости» идеальной цепочки пропорционален N^{-1} , то есть для длинных цепей он очень мало, следовательно, полимерные цепи очень податливы к внешним воздействиям. Это обстоятельство, по сути, и определяет свойство высокоэластичности каучука и аналогичных материалов.

Упругость полимерной сетки

Упругость полимерной сетки складывается из упругостей отдельных субцепей (рис. 17.6в). Обоснованием корректности применения полученных в предыдущем разделе выводов об упругих свойствах субцепи для описания упругости полимерной сетки является так называемая теорема Флори. Суть ее состоит в том, что в аморфном веществе все конформации выделенной цепи равновероятны, поскольку окружение каждого звена в любом месте в среднем одинаково.

Пренебрегая полидисперсностью положим, что каждая субцепь состоит из N свободно-сочлененных сегментов длины a . Пусть, далее, полимерная сетка представляет собой прямоугольный параллелепипед, и мы растягиваем ее вдоль осей x, y, z в $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ раз, соответственно. Мы полагаем, что положения швов

деформируются афинно вместе с сеткой, тогда для изменения энтропии каждой субцепи имеем:

$$\begin{aligned}\Delta S(\mathbf{R}) &= \Delta S(\mathbf{R}) - \Delta S(\mathbf{R}_0) = -\frac{3k_B}{2Na^2} \left[(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2) \right] = \\ &= -\frac{3k_B}{2Na^2} \left[(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2 \right]\end{aligned}\quad (17.4.3)$$

Чтобы оценить изменение энтропии все полимерной сетки, необходимо просуммировать по всем субцепям, то есть усреднить по всем возможным значениям \mathbf{R}_0 и умножить на полное число субцепей в сетке, равное νV , где V – объем образца, а ν – число субцепей в единице объема:

$$\Delta \tilde{S} = -\frac{3k_B \nu V}{2Na^2} \left[(\lambda_x^2 - 1) \langle R_{0x}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1) \langle R_{0y}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1) \langle R_{0z}^2 \rangle \right] \quad (17.4.4)$$

Учтем теперь, что

$$\langle R_0^2 \rangle = \langle R_{0x}^2 \rangle + \langle R_{0y}^2 \rangle + \langle R_{0z}^2 \rangle = Na^2, \quad (17.4.5)$$

а также тот факт, что в недеформированной сетке все три направления равноправны, то есть $\langle R_{0x}^2 \rangle = \langle R_{0y}^2 \rangle = \langle R_{0z}^2 \rangle = Na^2/3$. В итоге мы получаем:

$$\Delta \tilde{S} = -k_B \nu V \frac{\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3}{2}. \quad (17.4.6)$$

Важно отметить, что полученное выражение для энтропии не зависит от параметров субцепи, то есть формула (17.4.6) есть универсальное выражение.

Рассмотрим в заключении растяжение полимерного вещества в высокоэластичном состоянии в λ раз вдоль одной из осей. Поскольку, в этом состоянии полимер находится в жидком состоянии, а прикладываемое напряжение не велико (см. выше), его объем не должен значительно изменяться, и следовательно, по двум другим направлениям размеры образца должны уменьшиться в $\lambda^{-1/2}$ раз. Подставляя эти значения в (17.4.6), получим:

$$\Delta \tilde{S} = -k_B \nu V \frac{\lambda^2 + 2/\lambda - 3}{2}, \quad (17.4.7)$$

а для растяжения:

$$\sigma = k_B T \nu (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (17.4.8)$$

Полученная формула является одним из основных результатов классической теории высокоэластичности полимерных сеток. Для $\lambda > 1$ она качественно отличается от закона Гука, однако при $\lambda \approx 1$ можно получить типичную линейную зависимость. Модуль Юнга в этой области:

$$E = 3nk_B T, \quad (17.4.9)$$

где n – число сшивок сетки.

При умеренных λ (до ~ 5) для большинства полимерных сеток характерны небольшие систематические отклонения от экспериментальных данных,

связанные с топологическими ограничениями конформации субцепей. Однако в целом, описанный подход успешен, что является свидетельством того, что характерные свойства полимерных материалов определяются самим фактом их цепного строения, то есть крупномасштабными свойствами целых цепочек (а не мелкомасштабными свойствами химического строения или взаимодействий звеньев).

В заключении обозначим особенности температурной зависимости упругости полимеров. Как видно из формулы (17.4.8) с повышением T значение λ будет уменьшаться – материал будет сокращаться при нагревании. Этот эффект был открыт в 1805 г. Гухом в экспериментах с натуральным каучуком. Более детальные и точные эксперименты были выполнены Джоулем через полвека после открытия данного явления, которое теперь называется эффектом Гуха-Джоуля. Итак, он состоит в том, что упругая возвращающая сила полимерной сетки возрастает при нагревании. Данный эффект в очередной раз демонстрирует энтропийную природу упругости полимерных высокоэластичных материалов.

17.4.2. Вязкоупругость полимерных жидкостей

Полимерные жидкости обладают высокой вязкостью. Однако одним из их отличительных свойств является так называемая вязкоупругость. В данном разделе рассмотрим феноменологию данного свойства, а также удобную наглядную модель, способную объяснить и описать вязкоупругость полимеров на молекулярном уровне – теорию рептаций.

Вязкоупругость характеризуется тем, что в зависимости от частоты внешнего воздействия полимерная жидкость ведет себя то как обычная низкомолекулярная жидкость, то как упругое твердое тело. При длительном воздействии силы полимер ведет себя как вязкая жидкость, а при кратковременном воздействии – как упругое тело.

Характеристики вязкоупругого состояния полимеров

Сначала опишем типичные характеристики вязкоупругого состояния и начнем с простого мысленного эксперимента. Пусть в момент времени $t=0$ на полимерную жидкость действует небольшое растягивающее напряжение σ , тогда деформация будет пропорциональна напряжению:

$$\frac{\Delta l}{l}(t) = \sigma J(t). \quad (17.4.10)$$

Функция $J(t)$ называется функцией податливости полимерной системы и имеет характерный вид (рис. 17.8).

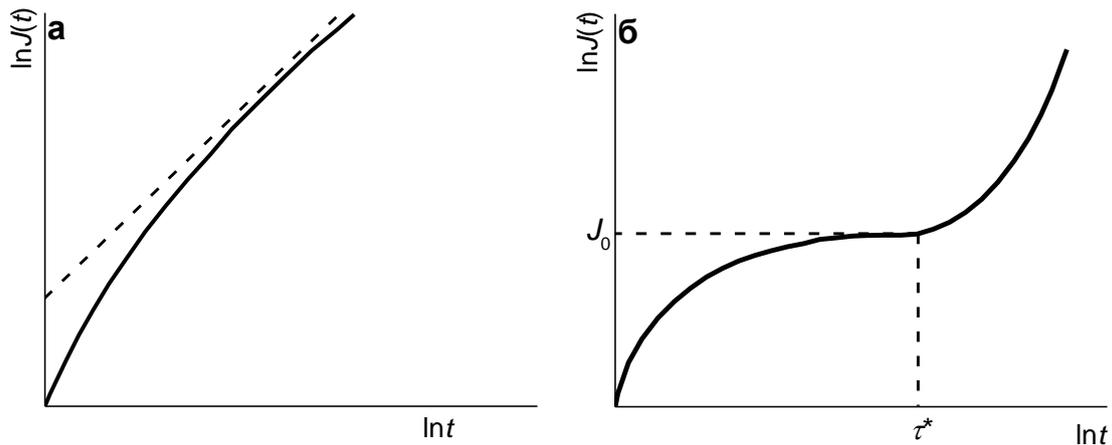


Рис. 17.8. Характерная временная зависимость функции податливости для: вязкотекучей низкомолекулярной жидкости (а) и вязкоупругой полимерной жидкости (б).

Резкий подъем в начальные моменты времени не зависит от степени полимеризации. Далее наблюдается плато $J(t)=J_0=1/E=\text{const}$, то есть в этой области выполняется закон Гука – образец ведет себя как упругий. По прошествии достаточного промежутка времени $t > \tau^*$ напряжение вызывает необратимую деформацию и образец начинает течь. Функция податливости, при этом, линейно увеличивается со временем: $J=J_1 t + J_2$. Иначе говоря, в этой области напряжение оказывается пропорциональным скорости изменения деформации, то есть выполняется закон Стокса, где $\eta = J_1^{-1}$:

$$\sigma = \eta \frac{d(\Delta l/l)}{dt} \quad (17.4.11)$$

Итак, при $t < \tau^*$ полимерная жидкость ведет себя как упругое тело, а при $t > \tau^*$ – как вязкая жидкость. Время τ^* называется максимальным временем релаксации полимерного раствора. Это время, как известно из экспериментов, сильно зависит от степени полимеризации макромолекулы. Для полимерных жидкостей, состоящих из линейных цепочек с низкой степенью полидисперсности выполняется закон $\tau^* \sim N^m$, где $m \approx 3.4$.

Возвращаясь ко временной зависимости вязкоупругой системы отметим, что при $t \sim \tau^*$ имеет место плавный переход от поведения вида $J(t)=1/E$ к стоксовскому $J(t) \sim J_1 t \sim t/\eta$. Отсюда следует соотношение, связывающее основные характеристики системы – его вязкость, максимальное время релаксации и модуль Юнга:

$$\eta \sim E \tau^* \quad (17.4.12)$$

Отсюда, например, сразу следует, что вязкость полимерного расплава также подчиняется закону $\eta \sim N^{3.4}$.

Теория рептаций

Естественным будет искать объяснение вязкоупругих свойств полимерных систем в их фундаментальном отличительном свойстве – цепном строении этих макромолекул. Полимерный расплав представляет собой сильно перепутанную систему длинных молекулярных нитей. Двигаться относительно друг друга эти нити могут лишь за счет распутывания (что, очевидно, маловероятно) или проползания одной нити относительно других. Такая постановка задачи в 70-е годы привела к формулировке и развитию **модели рептаций** (лат. *reptatio* – ползание). Основы данной теории заложены П. де Женем, М. Доя и С. Эдвардсом.

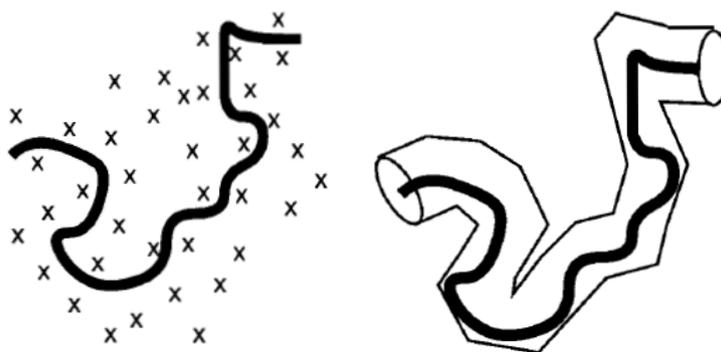


Рис. 17.9. Основы модели рептаций: ограничение движения полимера в расплаве и виртуальная «трубка», вдоль которой возможна диффузия.

Как движение одной цепи ограничено присутствием в расплаве большого числа других макромолекул? Базовое ограничение связано с тем, что цепи не могут проходить сквозь друг друга. В результате, движение каждой цепочки ограничено пределами виртуальной «трубки» (рис. 17.9). Движение в перпендикулярном оси трубки направлении заблокировано окружением, разрешено лишь движение вдоль оси трубки. Движение по трубке (рептация) носит диффузионный характер. Этот механизм является основным при релаксации системы.

Пока трубки двух макромолекул соседствуют в некоторой области расплава – они препятствуют движению друг друга. По аналогии с полимерными сетками исторически принято представлять, что между трубками в расплаве существуют «квазисшивки», которые ограничивают их движение. Как только макромолекула «выползает» по трубке, квазисшивка распадается. Ясно, что τ^* есть характерное время, за которое полимер полностью выползает из исходной трубки, оказываясь уже в новой трубке, созданной новым окружением.

Пользуясь описанной аналогией, можно оценить модуль Юнга системы. Поскольку в этом случае мы имеем дело со временами $t \ll \tau^*$, то квазисшивки сохраняются и полимерную жидкость можно рассматривать как полимерную сетку, для которой модуль Юнга определяется выражением (17.4.9). Оценка числа

квазисшивок в расплаве приводит к возникновению единственного феноменологического параметра модели рептаций – среднему числу звеньев цепи между двумя ближайшими квазисшивками N_e . Тогда, если модуль Юнга можно оценить с помощью данного параметра и длине звена цепочки a по формуле:

$$E \sim \frac{k_B T}{N_e a^3} \quad (17.4.13)$$

Величина N_e может быть экспериментально определена по значению модуля Юнга. Типичные значения $N_e \sim 50-500$.

Рассмотрим, что представляют собой воображаемые в модели рептаций трубки. Существует характерный масштаб $d \sim a N_e^{1/2}$ – расстояние между квазисшивками вдоль цепи. На масштабах $r < d$ цепь как бы не чувствует квазисшивки, реализуя полный доступный набор конформаций (образуя «субклубки»). Также, d – это толщина образующейся трубки. Цепь же представляет собой последовательность субклубков размеров d , заполняющих трубку (рис. 17.10).



Рис. 17.10. Конформация полимерной цепочки в трубке.

Можно легко оценить полную длину осевой линии трубки:

$$L \sim \frac{N}{N_e} d = a \frac{N}{\sqrt{N_e}}. \quad (17.4.14)$$

Действительно, размер d характеризует линейные участки трубки, а отношение N/N_e – их число. Из (17.4.14) видно, что поскольку $N_e \gg 1$, длина трубки значительно меньше полной длины макромолекулы aN .

Зная длину трубки L , вычислим время релаксации τ^* – это время, за которое макромолекула продиффундирует вдоль оси трубки на расстояние порядка L . Будем считать, что сила трения, действующая на движущуюся полимерную цепь, есть сумма сил трения, возникающих при движении каждого из ее звеньев. Пусть μ – коэффициент трения звена, тогда коэффициент трения, соответствующий движению вдоль трубки есть $\mu_t = \mu N$. Коэффициент диффузии тогда равен:

$$D_t = \frac{k_B T}{\mu_t} = \frac{k_B T}{N \mu} \quad (17.4.15)$$

Поскольку за время τ^* цепь проползает всю трубку, то пользуясь выражением для среднеквадратичного смещения при диффузии, можно записать:

$$\tau^* \sim \frac{L^2}{D_t} \sim \frac{N^3 a^2 \mu}{N_e k_B T} = \frac{N^3}{N_e} \tau_m, \quad (17.4.16)$$

где $\tau_m = a^2 \mu / k_B T \sim 10^{-12}$ с – микроскопическое время релаксации. Для достаточно длинных полимерных цепей $N^3/N_e \sim 10^{10}$ и выше, что и приводит к макроскопически значимым временам $\tau^* \sim 10^{-2}$ с и более, то есть к вязкоупругости.

С помощью формул (17.4.12) и (17.4.13) можно получить оценку вязкости полимерной жидкости:

$$\eta \sim E \tau^* \sim \frac{\mu N^3}{l N_e^2} \quad (17.4.17)$$

Также, можно получить оценку коэффициента самодиффузии макромолекулы D_s . Для этого заметим, что за время τ^* , когда цепь полностью выползает из исходной трубки, ее центр масс смещается на расстояние порядка размера макромолекулы $R \sim a N^{1/2}$. Далее, перемещение цепи в различные интервалы времени продолжительности τ^* статистически независимы, следовательно на больших временах имеет место диффузионное движение центра масс цепи. По аналогии с броуновским движением можно записать:

$$D_s \sim \frac{R^2}{\tau^*} \sim \frac{N_e T}{N^2 \mu} \quad (17.4.18)$$

То есть $D_s \sim N^{-2}$, и при достаточно больших значениях N коэффициент самодиффузии очень мал, что например, объясняет крайне медленное перемешивание при контакте двух даже хорошо совместимых полимеров.

Обсудим согласие теории репаций с экспериментом. Согласно формулам (17.4.16)-(17.4.18), мы получили, что $\tau^* \sim N^3$, $\eta \sim N^3$ и $D_s \sim N^{-2}$. Как уже было отмечено выше, эксперименты показывают, что на самом деле $\tau^* \sim N^{3.4}$, $\eta \sim N^{3.4}$ и $D_s \sim N^{-2.3}$. Еще около 30 лет назад считалось, что эти различия обусловлены не недостаточным выполнением условия $N_e \gg 1$, однако в настоящее время показано, что это не так. В настоящее время принято считать, что модификации теории репаций, учитывающие в первую очередь исчезновение квазисшивок за счет проползания других цепей, а также влияние на трубку флуктуаций цепочки, приведут к согласию с экспериментом.

§ 17.5. Стеклование полимеров

При понижении температуры многие полимеры переходят из высокоэластичного состояния в твердое стеклообразное. Применение

полимерных стекол занимает важное место в современном мире нанотехнологий и жизни человека. В этом разделе некоторые данные по стеклоподобному состоянию полимерных материалов. Напомним, что феноменология и теория стеклования в общем виде рассматриваются в отдельной главе курса.

Чтобы получить стекло из любого материала, необходимо избежать его кристаллизации при понижении температуры. Часто, это становится достаточно сложной задачей, своеобразным вызовом для экспериментатора или технолога. С другой стороны, для целого класса полимеров такой задачи не стоит вообще. Дело в том, что в определенном физическом состоянии полимер не способен кристаллизоваться вообще. Такое состояние называется стереонерегулярным, или атактическим. В этом состоянии заместители R расположены в беспорядке относительно плоскости основной цепи молекул. Следовательно, стеклование данных материалов – не сложный, легко повторяемый процесс, что дает возможность его детально исследовать и применять в различных технологиях. На Рис. 17.11 представлена схематическая структура атактических полистирола и полипропилена. Данные два полимера, можно сказать, являются стандартными системами для исследований процесса стеклования полимеров.

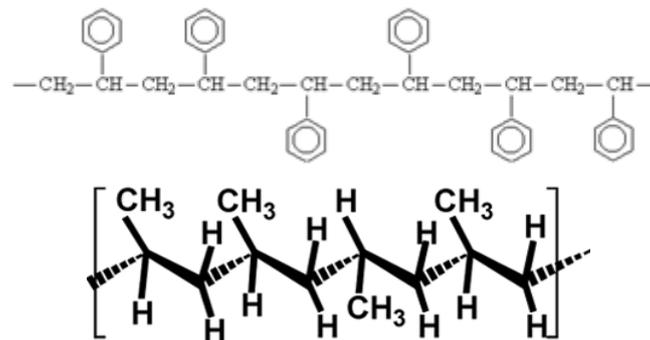


Рис. 17.11. Структура атактического полистирола и полипропилена – полимеров, легко переходящих в аморфное состояние.

Согласно представленной в главе 13 классификации характера релаксации по индексу жесткости, полимеры – одни из наиболее «мягких» стеклообразующих материалов. Температурная зависимость их времени релаксации описывается выражением Фогеля-Фульчера-Таммана. В американской научной среде часто принято вместо этого выражения использовать так называемое уравнение Вильямса-Ландела-Ферри (Williams-Landel-Ferry, WLF):

$$\ln \tau(T) = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad (17.5.1)$$

где T_g – температура стеклования, а C_1 и C_2 – эмпирические параметры.

В то время, как стеклование полимеров сохраняет общие черты, описанные в главе 13, существует ряд особенностей и свойств, характерных для данных систем.

Температура стеклования различна для разных полимеров, при этом для многих из них значения T_g превышают комнатную температуру. Для многих других, T_g ниже комнатной температуры, но при этом температура плавления, T_m , значительно превышает 300 К. То есть полимер при комнатной температуре находится в аморфном состоянии. На рис. 17.12 представлены температуры T_g и T_m для некоторых систем. Интересно отметить, что отношение этих двух температур лежит в интервале $0.5 < T_g/T_m < 0.8$. При этом наиболее вероятным является соотношение $T_g/T_m = 2/3$.

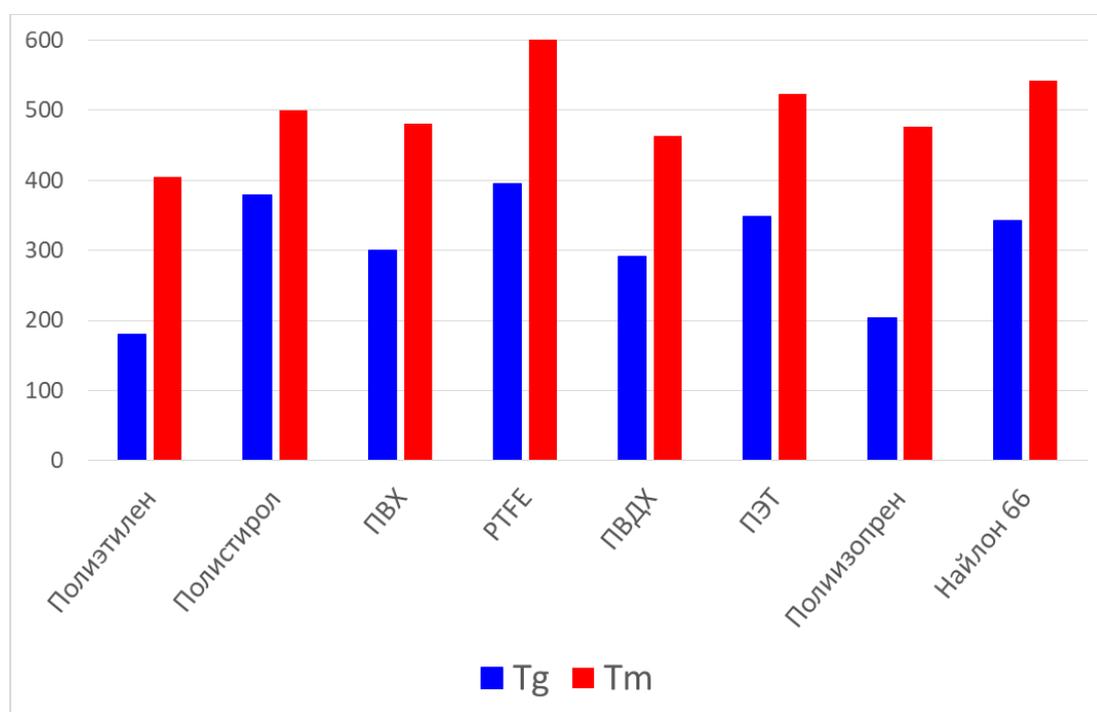


Рис. 17.12. Температуры стеклования и плавления некоторых полимеров.

Очевидно, температура стеклования полимера напрямую зависит от архитектуры, физико-химических свойств цепочки. Хотя не существует метода расчета T_g для конкретного полимера, можно выделить зависимости температуры стеклования от отдельных характеристик цепочки.

Длина цепочки полимера напрямую влияет на температуру стеклования. Общую зависимость можно описать с помощью эмпирической формулы:

$$T_g(\infty) - T_g(N) \propto \frac{1}{N}, \quad (17.5.2)$$

то есть температура стеклования полимеров с более длинной цепочкой выше, чем у полимеров с короткой цепочкой.

Более гибкие цепочки легче меняют конформацию, что также сказывается на температуре стеклования. Более гибкие полимеры легче переходят в стеклоподобное состояние, то есть T_g у них ниже, чем у более жесткой структурой. Также, температуру T_g полимера можно понижать, добавляя так называемые *пластификаторы* – небольшие молекулы, например, сероуглерод или нитробензол.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

В земных условиях известно три основных агрегатных состояния вещества: газ, жидкость и твердое тело. Два последние объединяют под общим названием – конденсированное состояние. Иногда выделяют разновидности этих основных состояний, которые обладают отличительными физическими свойствами, например, сверхтекучая жидкость. Большой класс веществ занимает промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами, их называют частично упорядоченными и мягкими (soft) телами. Одно время выделяли плазму, как четвертое состояние. Однако плазма – это сильно ионизированный газ, между ней и газом нет фазового перехода.

То, что из трех агрегатных состояний вещества два отнесены к одному классу, обусловлено тем, что в них, в отличие от газов среднее расстояние между центрами тяжести составляющих элементов (атомов или молекул) порядка размера этих элементов. Так, в случае твердого тела, когда кинетическая энергия теплового движения мала по сравнению с энергией взаимодействия между атомами, атомы совершают малые колебания относительно узлов кристаллической решетки:

$$\eta = u/d \ll 1, \quad (\text{П1.1})$$

где u – амплитуда тепловых колебаний, d – межатомное расстояние. Согласно эмпирическому закону Линдемана, плавление классического кристалла наступает при

$$u/d \approx 0.1. \quad (\text{П1.2})$$

В случае простых классических жидкостей согласно кинетической теории Я.И. Френкеля вблизи температуры плавления дальний порядок кристалла разрушается, но сохраняется ближний порядок в рамках которого сохраняются свойства кристалла. В основном атомы совершают колебания внутри блока, испытывая редкие перемещения между блоками с характерным временем τ

$$\tau \sim \exp U/T, \quad (\text{П1.3})$$

где U – энергия связи в блоке, T – температура. При временах $T \ll U$ жидкость подобна твердому телу, при $T \gg U$ – газу. Поскольку времена перескоков обычно очень велики из-за соотношения $U \gg T$, то есть основания полагать, что, по крайней мере, вблизи точки плавления тип ближнего порядка в жидкости меняется мало.

Общим свойством твердого и жидкого состояний является наличие постоянно действующих сил, притяжения и отталкивания, в результате чего они сохраняют свои формы. Этим они отличаются от газов. По-видимому, наиболее характерным свойством жидкостей является высокая текучесть, из-за чего они, в отличие от твердых тел, принимают форму сосуда, в которую налиты. На

молекулярном уровне высокая текучесть означает относительно большую свободу частиц по сравнению с кристаллическими твердыми телами. В то же время имеется много общего с аморфными твердыми телами.

Наиболее ярко сходство между жидкостями и твердыми телами проявляется у стеклообразных материалов. Их переход от твердого состояния к жидкому при повышении температуры происходит постепенно, они просто становятся все более мягкими, так что нельзя указать, в каком температурном интервале их следует назвать твердыми телами, а в каком жидкостями. Можно лишь сказать, что вязкость стеклообразного вещества в жидком состоянии меньше, чем в твердом. Твердое стекло поэтому часто называют переохлажденной жидкостью.

К сказанному можно подойти и иначе – с точки зрения представления о дальнем и ближнем порядке. Дальний порядок существует в кристаллических твердых телах, атомы которых расположены строго упорядоченно, образуя трехмерные структуры, которые можно получить многократным повторением элементарной ячейки. В жидкости и стекле дальний порядок отсутствует. Это, однако, не означает, что они вообще не упорядочены. Число ближайших соседей у всех атомов практически одинаково, но расположение атомов по мере их удаления от какой-либо выделенной позиции становится все более и более хаотичным. Таким образом, упорядоченность существует лишь на малых расстояниях, отсюда и название: ближний порядок. Адекватное математическое описание структуры жидкости может быть дано лишь с помощью статистической физики. Например, если жидкость состоит из одинаковых сферических молекул, то ее структуру можно описать радиальной функцией распределения $g(r)$, которая дает вероятность обнаружения какой-либо молекулы на расстоянии r от данной, выбранной в качестве точки отсчета. Экспериментально эту функцию можно найти, исследуя дифракцию рентгеновских лучей или нейтронов, а с появлением быстродействующих компьютеров ее стали вычислять методом компьютерного моделирования, основываясь на имеющихся данных о природе сил, действующих между молекулами, или на предположениях об этих силах, а также на законах механики Ньютона. Сравнивая радиальные функции распределения, полученные теоретически и экспериментально, можно проверить правильность предположений о природе межмолекулярных сил.

На рис. П1.1. показана фазовая диаграмма классического однокомпонентного вещества, состояние которого определяется давлением P и температурой T . В центре диаграммы находится изолированная тройная точка θ , определяемая из условий равновесия трех фаз:

$$T_1 = T_2 = T_3, \quad P_1 = P_2 = P_3$$

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$$

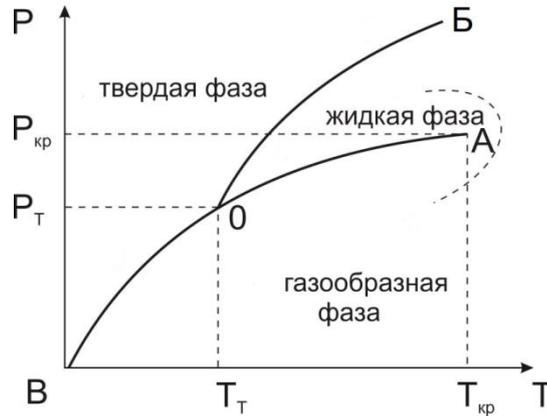


Рис. П1.1. Фазовая диаграмма однокомпонентного классического (не квантового) вещества.

В тройной точке пересекаются три кривые равновесия: OA – конденсации или кипения, OB – плавления или кристаллизации (затвердевания) и OV – возгонки или сублимации. Кривая конденсации заканчивается в критической точке (Д.И. Менделеев). Наличие критической точки показывает, что перейти из газообразного состояния в жидкое и обратно можно непрерывным путем, минуя кривую конденсации (пунктирная кривая). Кривая плавления не имеет конца. Предполагается, что она не имеет критической точки окончания, поскольку твердая и жидкая фазы имеют разную пространственную симметрию и переход между ними должен происходить скачком. Это принципиальное различие не исключает похожести пространственной структуры вблизи (не очень близко) кривой плавления по обе ее стороны.

Приведенное рассмотрение упрощено во многих отношениях, оно относится к однокомпонентным классическим системам. Тем не менее, основные качественные характеристики равновесного термодинамического поведения оно отражает. Отметим некоторые принципиально важные неучтенные обстоятельства.

Во-первых, для квантовых систем условие (П1.1) не выполняется из-за больших нулевых (квантовых) колебаний. В результате твердое состояние может не наступать при $P=0$ даже при $T=0$ и для его достижения необходимо приложить давление. Так для изотопа ^4He кристаллическая фаза наступает при $P \approx 26$ атм. Такие кристаллы называют квантовыми кристаллами. На рис. П1.2. показана фазовая диаграмма состояний изотопа гелия ^4He .

Из рис. П1.2. видно, что нет равновесия между твердой и газовой фазами и нет тройной точки равновесия между тремя фазами. Однако имеется тройная точка $0''$ между твердой и двумя жидкими фазами $^4\text{He I}$ и $^4\text{He II}$. При этом, если фаза $^4\text{He I}$ является нормальной (обычной) жидкостью, то фаза $^4\text{He II}$ представляет собой новое состояние конденсированного вещества – сверхтекучую жидкость. Таким образом, квантовые свойства могут сильно изменить поведение конденсированного вещества.

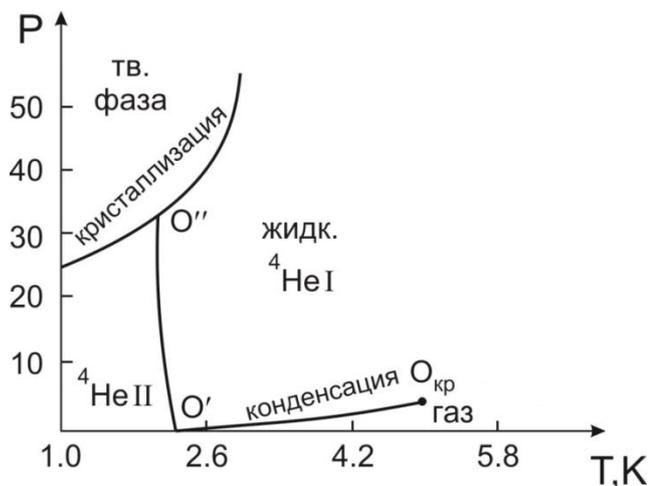


Рис. П1.2. Фазовая диаграмма изотопа гелия ${}^4\text{He}$.

Второе обстоятельство относится к пространственной симметрии фаз. Наличие и учет симметрии имеет важное, в ряде случаев, определяющее значение. Поэтому при отнесении определенного класса веществ к конкретному типу, а соответственно при изучении его физических свойств, приведенные в начале этого раздела интуитивные простейшие определения твердого и жидкого состояния требуют уточнения. Так, отсутствие трансляционной симметрии у аморфных тел с точки зрения классификации их состояния исключает их из состава твердых тел (при наличии собственного объема и формы). Их следует причислять к жидкостям в метастабильном (переохлажденном) состоянии. Но они не жидкости, поэтому такие вещества относят к классу мягких веществ. Другой пример, квазикристаллы, открытые под руководством Д. Шехтмана в 1984 г. (Нобелевская премия по химии за 2011 год «за открытие квазикристаллов»). В данном случае тоже нет трансляционной симметрии в смысле простого периодического расположения атомов. Однако существует дальний порядок, что заставляет отнести в методологическом смысле квазикристаллы к твердым телам.

Наконец, особого обсуждения заслуживает положение о термодинамическом равновесии, в которое должно перейти любое другое состояние при заданных внешних параметрах и которое не меняется со временем. Термодинамическое равновесие характеризуется наиболее низким значением термодинамического потенциала Гиббса $G(P,T)$ из других состояний при заданных P и T . Однако может оказаться, что помимо абсолютного минимума G существует один или несколько локальных минимумов. Система, находящаяся в таком минимуме, устойчива относительно малых возмущений, но при достаточно большом возмущении может перевести ее в более глубокий минимум $G(P,T)$ (см. рис. П1.3).

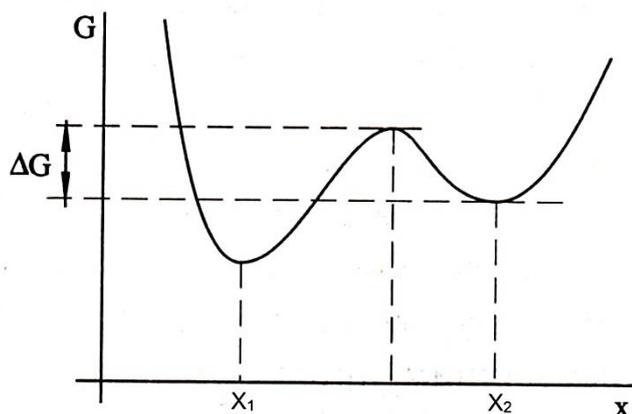


Рис. П1.3. Метастабильные термодинамические состояния.

Такая ситуация может наблюдаться в классическом твердом состоянии углерода, когда алмаз может (и должен) перейти в графит. Другое дело, что этот процесс может занимать весьма продолжительное время. Состояние, соответствующее локальному (не главному) минимуму термодинамического потенциала называется метастабильным.

Метастабильные состояния естественным образом возникают вблизи линий фазовых переходов первого рода. Например, переход жидкость-газ, кривая ОА на рис. П1.1, сопровождается появлением состояния перегретой жидкости. Метастабильное состояние существует и вблизи кривой кристаллизации – переохлажденная жидкость. Метастабильные состояния могут возникать и в твердых телах вблизи структурных фазовых переходов, когда изменяется симметрия решетки. При этом такие состояния возможны как при переходах первого, так и второго рода.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для того чтобы составить представление об атомной структуре кристалла, воспользуемся опытным фактом близости параметра решетки d к среднему размеру атома $2r_{\text{ат}}$. Атомы в твердом теле «вплотную» соприкасаются, подобно шарам. Вместе с тем, следует иметь в виду, что электронная оболочка атомов – весьма сложное образование. Приблизительно ее можно считать построенной из слоев, которые характеризуются двумя квантовыми числами: главным $n = 1, 2 \dots 7$ и орбитальным $l = 1, 2 \dots n - 1$. Число электронов в слое с данными n и l равно $m = 2 \cdot (2l + 1)$. Заполнение слоя, т.е. его электронная конфигурация, обозначается как nl^m (m – число электронов в слое). Символы слоя: $K(n=1)$, $L(n=2)$, $M(n=3)$, $N(n=4)$, $O(n=5)$, $P(n=6)$, $Q(n=7)$. Символы орбит: $s(l=0)$, $p(l=1)$, $d(l=2)$, $f(l=3)$, $g(l=4)$, $h(l=5)$, $k(l=6)$.

Элементы, у которых все слои, кроме, может быть, самого наружного, последовательно заполнены от начала до конца или у которых есть полностью пропущенные слои, называются нормальными. Те же элементы, у которых происходит застройка ранее пропущенных слоев, называются переходными. Из 92 элементов (до трансурановых) имеется 40 переходных: 1) $24d$ -элементы (по восьми: $3d$ -элементы – группа железа, $4d$ – группа палладия и $5d$ – группа платины), т.е. достраивается d -слой; 2) 12 f -элементов с достраиваемыми $4f$ слоями (группа P3 и лантанидов); 3) 4 смешанных $d-f$ элемента с достраиваемыми $6d$ и $5f$ слоями (группа актинидов). Все кристаллы переходных элементов являются металлами.

Важной характеристикой для электронов различных слоев является перекрытие волновых функций электронов соседних атомов. Можно ввести средний эффективный радиус r_α для каждого слоя α , соответствующий максимуму его радиальной плотности. Тогда, вводя параметр $\xi = 2r_\alpha/d$, можно ввести понятие ионного остова ($\xi \ll 1$) и коллективизированных электронов, для которых $\xi \geq 1$.

Различие масс ионного остова и электрона позволяет ввести еще один параметр $\eta = m_{\text{эл}}/M_{\text{ион}} \ll 1$, малость которого позволяет воспользоваться так называемым адиабатическим приближением.

Структура кристалла, в основном, определяется строением наружного слоя электронной оболочки атомов, из которых он построен, т.е. порядковым номером z соответствующего химического элемента. Так, например, совершенно различны по физико-химическим свойствам кристаллы, построенные из атомов, наружный слой электронной оболочки которых целиком заполнен, или если в этом слое только один электрон, или, наконец, когда там не хватает лишь одного электрона

до полной застройки. Примером кристаллов первого типа являются кристаллы инертных газов (Ne, Ar...), ко второму типу относятся кристаллы щелочных металлов (Li, Na), к третьему типу – кристаллы галоидов (MCl, MBr). Можно ожидать, что в кристаллах инертных газов электронные оболочки будут деформироваться в наименьшей степени. В кристаллах щелочных элементов атомы будут легко отдавать единственный наружный электрон в зону коллективизированных электронов. А в кристаллах галоидов последние будут с "удовольствием" принимать от атомов других компонент кристалла (например, атомов щелочных металлов как в соединении NaCl) один электрон, чтобы заполнить единственное пустое место в валентном слое. Эта, хотя и весьма приближенная, картина качественно правильно описывает характер электронной природы химических связей, воспользуемся этой картиной для классификации основных типов твердых тел. В настоящее время условно можно указать шесть основных типов твердых тел.

Ионные кристаллы. Наиболее понятным, с точки зрения классических электростатических представлений, является ионный тип связи. Простейшим примером ионных соединений являются бинарные соединения (ионных кристаллов чистых элементов не существует).

Типичным представителем можно назвать кристаллы, состоящие из положительных ионов щелочных металлов и отрицательных ионов галоидов. Ионы располагаются по узлам решетки так, что ион одного знака имеет ближайшими соседями лишь ионы противоположного знака. Электростатическое притяжение ближайших ионов разных знаков оказывается больше, чем отталкивание более удаленных ближайших ионов одного знака заряда. Ионная связь в основном оказывается чисто электростатической гетерополярной связью.

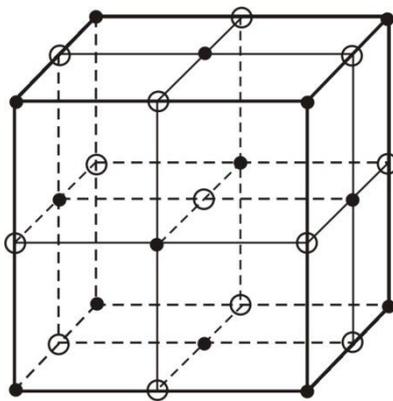


Рис. П2.1. Кристаллическая структура NaCl. Металл • (Na^+). Галоид ○ (Cl^-).

Класс ионных кристаллов очень многочислен. При низких температурах ионные кристаллы очень плохие проводники – изоляторы; при высоких температурах они становятся ионными проводниками. В некоторых ионных

кристаллах выше определенной температуры проводимость становится особенно высокой и достигает значений, наблюдаемых в расплавах солей или растворов электролитов. Такие кристаллы называют суперионными проводниками. В последнее время наблюдается возросший интерес к таким системам, что обусловлено общим развитием физики неупорядоченных твердых тел и стимулируется технологическими применениями этих материалов в качестве твердых электролитов и элементов систем обработки информации.

Валентные кристаллы и полупроводники. В отличие от ионной гетерополярной связи, ковалентная гомеополярная связь валентных и полупроводниковых кристаллов требует для своего объяснения с самого начала квантового описания. Типичным примером является элемент – полупроводник Ge. На рис. П2.2 показаны участки с максимальной плотностью электронов, участвующих в связях. В каждом «мостике» направленной спин-насыщенной ковалентной связи находится пара бывших *s*- и *p*-электронов ближайших соседних атомов с противоположными проекциями спинов. Эта связь имеет насыщенную валентность, что есть прямое следствие принципа Паули.

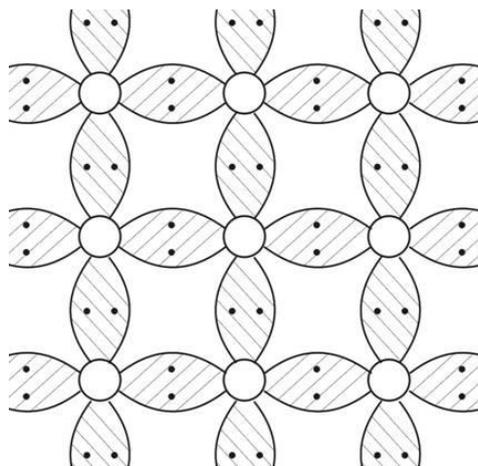


Рис. П2.2. Схема ковалентной связи на примере германия Ge.

Валентные кристаллы (не полупроводники) – хорошие изоляторы во всей области их существования. Полупроводниковые элементы и соединения этой группы тел обладают небольшой электронной проводимостью, которая растет с повышением температуры.

Кристаллы с ионной гетерополярной и ковалентной гомеополярной связью – это в какой-то мере антиподы по электронной структуре. Между этими предельными случаями имеются промежуточные с гибридной ионной и ковалентной связями. Например, соединения элементов третьего и пятого столбцов таблицы Менделеева $A^{III}B^V$. Конкретно, соединение GaAs с конфигурациями валентных слоев $4s^24p^1$ и $4s^24p^3$ соответственно имеет несимметричные мостики ковалентной связи: они утолщены вблизи ионов As с

зарядом остова $+5e$ и утоньшены вблизи ионов Ga, где заряд остова равен $+3e$. По своей природе арсенид галлия типичный полупроводник класса $A^{III}B^V$, а связь в нем гибридная с преобладанием ковалентной.

Металлы. Из 92 устойчивых элементов таблицы Менделеева в твердом состоянии 70 являются металлами. Наиболее ярким физическим свойством металлов является высокая электронная электро- и теплопроводность. С понижением температуры удельное сопротивление металлов падает и при $T \rightarrow 0$ при некоторой температуре обращается в ноль, т.е. наступает сверхпроводимость. В некоторых металлах сверхпроводимость наступает при нескольких градусах Кельвина. Максимальная температура сверхпроводящего перехода наблюдалась в соединении Tl-Ba-Cu-O, где она равна 125 К.

Температурное поведение электросопротивления наводит на мысль, что бывшие валентные электроны металла образуют весьма подвижную систему электронов проводимости или «электронную жидкость», легко ускоряемую в электрическом поле. В металлических кристаллах равновесная структура, в основном, определяется электронами проводимости.

Молекулярные кристаллы. В этих кристаллах силы связи внутри молекул, располагающихся по узлам решетки, оказываются заметно больше кристаллических сил связей между молекулами. Поскольку электронные оболочки молекул, как правило, замкнутые, то межмолекулярные силы в кристалле носят поляризационный характер (силы Ван-дер-Ваальса).

Типичными представителями молекулярных кристаллов являются нормальные элементы восьмого столбца таблицы Менделеева – инертные газы, молекулярные водород H_2 , кислород O_2 и азот, галоиды Cl_2 , I_2 и др., а также молекулярные NH_3 , CO_2 , CH_4 и огромное число органических соединений вплоть до сложнейших биологических систем. Как правило, кристаллы этих веществ имеют сложную структуру. Силы связи в них в сотни раз меньше, чем в ионных кристаллах.

К кристаллам молекулярного типа относятся также **кристаллы с водородной связью**. Однако связь в них осуществляется обобществленным протоном (ионом атома водорода). Эта связь носит, в основном, ионный характер: водород отдает электрон в «хозяйство» соседнего атома, делая его отрицательным ионом. Малые размеры протона снижают число его ближайших соседей до минимального, т.е. до двух. Водородные связи играют огромную роль в биологии, в формировании структуры белков и нуклеиновых кислот.

Низкоразмерные системы. Большой интерес за последнее время вызывают квазиодномерные системы – атомные цепочки, длинные молекулы с сопряженными связями. Эти системы имеют большой практический интерес как составные части в ряде биологически активных молекул, а также как некоторые полупроводники, катализаторы и т.д.

Интерес представляют также двумерные системы – так называемые слоистые кристаллы, когда связь внутри плоского слоя заметно больше, чем связь между соседними слоями, а также пленки одноатомной величины.

В низкоразмерных структурах наблюдается много новых интересных явлений. В них особенно существенно взаимодействие электронов друг с другом и с решеткой, часто происходят электронные фазовые переходы. Кроме этого, такие системы позволяют экспериментально исследовать предсказания существенно нелинейной теории.

Квантовые кристаллы. Это кристаллы двух изотопов гелия, в которых амплитуда квантовых колебаний не мала по сравнению с межатомным расстоянием в решетке. В результате он остается жидкостью вплоть до нулевой температуры. И только приложением давления его можно перевести в твердое состояние (рис. В.2). Изучение этих кристаллов также привело к открытию новых физических явлений. Например, квантовой диффузии.

К данному типу твердых тел можно, в известном смысле, отнести и кристаллы молекулярного водорода, а также инертных газов от неона до ксенона.

Попытаемся теперь сформулировать характерные черты твердых тел как физических объектов, состоящих из большого числа частиц.

1). Структурными единицами твердых тел являются атомы, молекулы, ионы. Это означает, что энергия взаимодействия между ними мала по сравнению с энергией, которую надо затратить на разрушение самой структурной частицы: молекулу разложить на атомы или ионы, от атома или иона оторвать электрон. В то же время энергия взаимодействия между частицами не мала по сравнению с энергией их теплового движения. Твердое тело – система сильно взаимодействующих частиц. Поэтому и представляет принципиальный интерес возможность введения квазичастиц, т.е. сведение задачи о системе сильно взаимодействующих частиц к задаче о системе слабо взаимодействующих квазичастиц.

2). Отличительной чертой твердых тел является то, что атомы или ионы в них образуют сравнительно просто упорядоченную систему, основу которой составляет кристаллический каркас – кристаллическая решетка. Достаточно знать расположение нескольких атомов, составляющих элементарную ячейку, чтобы простым повторением «построить» весь кристалл.

Периодическое расположение атомов в пространстве допускает строгую классификацию, основанную на перечислении типов симметрии кристалла. Симметрия кристалла – это набор операций, после проведения которых кристалл перейдет сам в себя. Это – повороты вокруг осей, отражения в плоскостях, винтовые оси, плоскости зеркального скольжения и трансляции. Все возможные типы симметрии структур кристаллических решеток были установлены русским кристаллографом Е.С. Федоровым, всего их 230.

Фактическое определение кристаллических структур – сложная экспериментальная задача, часто требующая разнообразных приемов и довольно

вычурных математических методов. Тем не менее, в настоящее время большинство кристаллических структур хорошо известны и описаны в справочниках.

3). В реальных кристаллах частицы располагаются не всегда так, как им «положено» из соображений минимальности энергии. Неправильное расположение атома или группы атомов: атом в междоузлии, вакансия, дислокация, граница между отдельными кристаллами – все, что называют обобщающим понятием «дефект кристаллической решетки», увеличивает энергию кристалла. В принципе атомы, составляющие данный дефектный кристалл, могли бы перестроиться и создать энергетически более выгодную конфигурацию. Но для этого атомам пришлось бы преодолеть большие, по сравнению с $k_B T$, потенциальные барьеры. Поэтому дефектные кристаллы существуют, и только специально принятые меры позволяют создать бездефектные кристаллы.

4). Движения разных атомных частиц в твердом теле столь различны, что часто можно «не замечать» одни, изучая другие. Например, скорость движения ионов в твердом теле столь мала по сравнению со скоростью электронов, что существует специальный метод расчета (его называют адиабатическим приближением), при котором, рассматривая движение электронов, ионы считаются неподвижными, а движение ионов определяют, используя характеристики электронов, усредненные по их быстрому движению. Мерой точности адиабатического приближения служит корень из отношения масс электрона и иона: $\sqrt{m/M}$. Это достаточно маленькая величина, чтобы нулевое приближение правильно передавало картину движения ионов и электронов.

Движения атомных частиц в твердых телах можно разбить на три типа:

а) **Диффузия** собственных или чужеродных атомов. Иногда в результате флуктуаций кинетическая энергия может оказаться столь большой, что превысит потенциальный барьер, отделяющий одну ячейку от другой, и частица «перевалится» в соседнее положение равновесия. Обычно вероятность такого процесса W при комнатных температурах крайне мала. Она возрастает с приближением к температуре плавления. Время «оседлой» жизни атома значительно больше, чем время его перемещения – атом совершает редкие случайные скачки. Коэффициент диффузии пропорционален W . Диффузия – редкий пример классического движения атомов в твердых телах.

б) **Квантовая диффузия**. Это еще более редкое явление, оно было обнаружено в твердых растворах изотопов гелия и при облучении некоторых металлов положительными мюонами. В исключительных случаях возможно туннельное «просачивание» частиц из одного положения равновесия в другое. Возможность туннелирования делокализует примесные частицы или вакансии, превращая их в своеобразные квазичастицы – примесоны, вакансионны. Это превращение дает о себе знать отличным от нуля коэффициентом диффузии при абсолютном нуле температуры.

в) **Квазичастицы.** Это коллективные движения частиц твердого тела атомного масштаба. Например, колебания атомов кристаллической решетки. Хотя в каждом колебании принимают участие все атомы, оно, несомненно, атомного масштаба, так как при высоких температурах средняя энергия каждого колебания (фонона) приблизительно равна $k_B T$, а при низких и того меньше.

Другой пример коллективного движения – электронное возбуждение атома или молекулы, например, за счет поглощения кванта света. Оно не локализуется в определенной ячейке кристалла, а распространяется из ячейки в ячейку в виде экситона Френкеля. Средняя энергия экситона того же порядка, что энергия возбужденного состояния отдельного атома.

Весь окружающий нас мир состоит из трех частиц: электронов, протонов и нейтронов. Всё многообразие мира связано с многообразием конструкций из них возникающих. Типов квазичастиц неизмеримо больше, так как неизмеримо разнообразны движения атомных частиц в твердых телах. Многообразие типов квазичастиц часто заслоняет тот факт, что квазичастицы, как и обычные частицы, могут быть элементом конструкции – строительным материалом для более сложных образований. Электроны проводимости могут колебаться: по электронной жидкости пробегают волны. В данном случае это плазмон. Существуют и другие конструкции из квазичастиц, такие как биэкситоны, бифононы, светоэкситоны, поляритоны и даже экситонные капли.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В конце прошлого столетия было провозглашено новое направление в науке: физика и химия наносистем, которое основано на том факте, что при переходе в микронный или нанометровый диапазон измерений многие свойства материалов – механические, электрические, магнитные, меняются. В виду ряда необычных свойств и характеристик наноразмерные материалы, в которых, по крайней мере, в одном пространственном измерении имеются структуры размерами от 1 до 100 нм, выделили в отдельный класс материалов. Область знаний, изучающая эти материалы, получила название наноаука, а технологии получения таких материалов – нанотехнологии. В наши дни ажиотаж вокруг нанотехнологий сошел на нет, но термины наносистема и нанотехнологии закрепились, поэтому мы сочли необходимым для дальнейшего изложения дать некоторые пояснения.

Структуры нанометровых размеров существуют на Земле столько же, сколько существует сама жизнь. Строительные блоки белков – аминокислоты имеют размеры около 1 нм. В природе встречается более 100 аминокислот, 20 из них используются организмами при синтезе белков. При формировании молекулы белка эти 20 аминокислот последовательно соединяются друг с другом прочными пептидными химическими связями и образуют длинные полипептидные цепи, содержащие сотни – тысячи аминокислот. Эти полипептидные наноцепи (нанопроволоки), изгибаясь и сворачиваясь, упаковываются в сравнительно небольшой объем – полипептидную наночастицу с диаметром в диапазоне 4 – 50 нм. Таким образом, белок – это наночастица, представляющая собой упакованную определенным образом полипептидную наноцепь.

Генетический материал – дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) тоже имеет структуру упакованной наноцепи. ДНК представляет собой двойные полипептидные наноцепи, структурными элементами которых являются блоки из четырех нуклеотидов (≤ 1 нм). В случае человека ДНК содержат последовательности около 140×10^6 нуклеотидов. Таким образом, молекула ДНК – это двойная наноцепь, в которой две нуклеотидные наноцепи закручены друг вокруг друга с периодом 3.4 нм и диаметром 2 нм. Многократно скручиваясь и складываясь, ДНК упаковывается в хромосому, длина которой около 6 мкм и ширина около 1.4 мкм. Размеры хромосомы лежат уже в мезоскопическом диапазоне. В нанометровом диапазоне находятся также вирусы (10 – 200 нм), мицеллы, везикулы, а также многослойные тонкие пленки, образующиеся в процессе биоминерализации.

Нанотехнологический бум несомненно способствовал развитию материаловедения особенно в изготовлении твердотельных наноструктурированных материалов. Особое значение имеет использование

принципа самоорганизации при получении новых материалов аналогично Природе при сборке блоков на молекулярном уровне. Можно выделить характерные типы наноструктурированных материалов.

Нанокластеры. Нанокластеры, или наночастицы – это агрегаты атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемые как часть объемного материала, но с размерами меньше характерных длин некоторых явлений. К таким системам относятся металлические нанокластеры, полупроводниковые наночастицы, кластеры атомов редких газов и молекулярные кластеры, коллоидные кластеры.

Объемные наноструктурированные материалы. Это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наночастицы или нанокластеры. Такие твердотельные структуры могут быть разупорядоченными, когда оси симметрии наночастиц ориентированы случайно, положение в пространстве не обладает никакой симметрией. Если же частицы создают решетку, обладающую симметрией, т.е. они упорядочены, то говорят о наноструктурированных кристаллах (нанокристаллах).

Разупорядоченные твердотельные материалы приготавливают различными способами, такими как порошковые технологии, компактирование, интенсивная пластическая деформация, контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. В отличие от слабосвязанного состояния, например, наночастиц с защитными полимерными оболочками, эти материалы находятся в консолидированном состоянии. Примерами объемных разупорядоченных наноструктурированных материалов являются уже отмеченные выше композитные металлизированные стекла и пористый кремний.

Нанокристаллы бывают природного происхождения, например, очень популярные в последнее десятилетие фуллереновые кристаллы. Но таких мало. Имеется несколько примеров получения наноструктурированных кристаллов. Например, введение наночастиц в цеолиты. Цеолиты – это минералы с кубической структурой, они характерны тем, что у них большие расположенные регулярно поры. Решетки наночастиц получаются введением в поры небольших кластеров, которые удерживаются в них силами Ван-дер-Ваальса. Другой пример – наночастицы в коллоидных суспензиях. Для формирования упорядоченных решеток наночастицы заряжаются или к ним прикрепляются молекулы растворимого полимера, которые образуют на ней подобие плотной щетки с гибкими волокнами. В последнее время получило развитие создание фотонных кристаллов, в которых диэлектрические частицы образуют решетку с расстояниями, сравнимыми с длиной волны видимого света.

Супрамолекулярные структуры. Это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза, с образованием слабых (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями. Такие структуры представляют собой наиболее распространенную в природе часть наносистем. К подобным объектам относятся как кластеры металлов в неметаллической, органической матрице и в полимерах, так и сама полимерная

матрица, а также различного рода супрамолекулярные организованные наноструктуры (мицеллы, блок-сополимеры, дендримеры). К высокоорганизованным наносистемам относятся биополимеры (белки, нуклеотиды).

Тонкие пленки и слоистые структуры. Пленки с толщиной меньше одного микрона относятся к особому состоянию наносистем, поскольку и процессы формирования, и свойства отличаются от случая наноструктур макроскопических размеров. В качестве параметров, меняющих свойства пленок, служат толщина пленки, число слоев (многослойность или однослойность) и однородность (наличие или отсутствие в ее составе островковой структуры).

Квантовые наноструктуры. В области ультрамалых (нанометровых) масштабов размеров образца возникает изменение свойств квантового характера. Особый интерес представляет изменение электронных свойств. Возможны изменения размеров во всех трех измерениях. Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то такая структура называется квантовой ямой. Если размеры образца малы в двух измерениях, то такой объект называется квантовой проволокой. Если размеры образца лежат в нижней части нанометрового диапазона во всех трех измерениях, то мы имеем дело с квантовой точкой. Малоразмерные квантовые наноструктуры находят ряд перспективных приложений. Так, квантовые точки GaAs/AlGaAs используют в инфракрасных детекторах. Квантовые точки InAs в квантовой яме из InGaAs используют в лазерах на квантовых точках.

С физической точки зрения главным свойством наносистемы является характеристическая (критическая) длина, при достижении которой в размерах материала кардинально меняются его физические и химические свойства. С этой точки зрения наносистема – это система с пониженной (или развитой) поверхностью. Строго говоря, не существует единого критерия пониженной размерности (двумерности, одномерности, нульмерности). Здесь речь идет о случаях понижения размерности за счет сильной снанизотропии взаимодействия, таких как квазидвумерные и квазиодномерные системы. В случае наносистем критерий пониженной размерности (критической длины) зависит от изучаемого эффекта и, вообще говоря, от температуры. Принято считать, что низкоразмерная система имеет дискретный спектр хотя бы для одного направления движения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНЫХ ВЕЛИЧИН

В физике магнетизма при обсуждении данных из литературы часто наблюдается путаница из-за использования единиц измерения из разных систем, которая возникла из-за отсутствия стандартизации на раннем этапе развития науки о магнетизме. Однако причины этой путаницы имеют физическое основание, поэтому представляется целесообразным разъяснить этот вопрос.

В настоящее время общепринятой является международная система СИ. Иногда встречается ее название по базовым единицам МКСА (метр, килограмм, секунда, ампер). Вместе с тем широко используется СГС (сантиметр, грамм, секунда) симметричная система единиц (в России она была принята государственным стандартом). Ее еще называют Гауссовой или смешанной. В ней магнитная проницаемость в вакууме $\mu_0 = 1$ и диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_0 = 1$, магнитные единицы равны единицам СГСМ, а электрические – единицам СГСЭ.

Причина выше обозначенной путаницы кроется в различии определений базовых величин магнетизма: плотности магнитного потока (магнитной индукции) \vec{B} , напряженности магнитного поля \vec{H} и намагниченности \vec{M} :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \text{ (СИ)}, \quad \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \text{ (СГС)}, \quad (\text{П4.1})$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м. B и H в СГС системе имеют одинаковую размерность, однако, разные единицы: B измеряется в гауссах (Гс), H – в эрстедах (Э). Разница в соотношении между H и M возникает из-за различия определения зависимости H . В СГС системе H определяется на расстоянии r ($H = q/r^2$) от магнитного монополя q . Этот несуществующий монополь и дает размерность эрстед на расстоянии один сантиметр. В СИ H определяется через электрический ток, что обосновано тем, что в экспериментах для получения магнитного поля используются источники тока, а не монополи. Соленоид с n витками на метр и током 1 ампер (А) производит поле $H = nI$. Отсюда размерность H определяется как Ам⁻¹.

Еще одна трудность. Магнитный момент часто измеряют (обозначают) в СГС системе, где используется для этого единица emu (electromagnetic unit), ее размерность – объем (см³). Магнитная восприимчивость $\chi = M/H$ безразмерна в обеих системах, но в СГС ее часто обозначают [emu·cm⁻³], что тоже безразмерная величина. Всегда надо помнить о множителе 4π в (П4.1) при переводе χ из одной системы в другую. Например, размагничивающий фактор N безразмерен, в СИ его интервал изменений $0 < N < 1$, а в СГС $0 < N < 4\pi$.

В таблице П4.1 приведены размерности основных магнитных параметров.

Величина	Символ	СИ	Коэффициент перевода в СГС	СГС
магнитная проницаемость вакуума	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м		безразмерная
магнитная проницаемость	μ	безразмерная	–	не определена
магнитный дипольный момент	j	Вб·м	$4\pi \cdot 10^{-10}$	= 1 эрг/Гс, ему
магнитное поле	H	А/м	$10^3/4\pi$	= 1 Э
магнитная индукция	B	Т, Вб м ⁻²	10^{-4}	= 1 Гс
магнитный момент	m	Дж/Т	10^{-3}	= 1 эрг/Гс
намагниченность (магнитный момент единицы объема)	M $4\pi M$	А/м А/м	10^3 $10^3/4\pi$	= 1 Э, ему/см ³ = 1 Гс
удельная намагниченность (магнитный момент единицы массы)	σ	А·м ² /кг		= 1 Гс·см ² /г, ему/г
магнитная восприимчивость	χ	безразмерная	4π	= 1 ему/см
восприимчивость на моль	χ_m	м ³ /моль	$4\pi \cdot 10^{-6}$	= 1 ему/моль
восприимчивость на массу	χ_g	м ³ /кг	$4\pi \cdot 10^{-3}$	= 1 ему/г
магнитный поток	Φ	Тл·м ² или Вб	10^{-8}	= 1 Гс/см или Максвелл
фактор размагничивания	N	$0 < N < 1$		$0 < N < 4\pi$

Таблица П4.1. Магнитные единицы в СИ и СГС системах. Обозначения: Дж – джоуль, Тл – тесла, Гс – гаусс, А – ампер, Э – эрстед, Вб – вебер, Гн – генри (Гн = Вб/А), ему – electromagnetic unit, χ безразмерна (см. текст).

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ I

1. Боголюбов Н.Н. Собрание научных трудов в двенадцати томах. Статистическая механика, т.т. V – VIII. М: Наука, 2006, 2007.
2. Боголюбов Н.Н. (мл.), Садовников Б.И. Некоторые вопросы статистической механики. М.: Высшая школа, 1975.
3. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
4. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т.4. Квантовая статистика. М: КомКнига, 2005.
5. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Том 3. Теория неравновесных систем, Москва: Едиториал УРСС, 2003.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том X. Физическая кинетика, М.: Наука, 1979.
7. Мандель Л., Вольф Э. Оптическая когерентность и квантовая оптика (Гл. 17), М.: Физматлит, 2000.
8. Плакида Н.М. Некоторые вопросы квантовой теории твердого тела. М.: МГУ, 1974.
9. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш., Термодинамика, статистическая физика и кинетика, М.: Наука, 1977.
10. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М: Атомиздат, 1980.
11. Mattis D.C. Statistical Mechanics made Simple, Singapore: World Scientific, 2003.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ II

1. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Наука, 1987.
2. Аксенов В.Л., Плакида Н.М., Стаменкович С. Рассеяние нейтронов сегнетоэлектриками. М.: Энергоатомиздат, 1984.
3. Боголюбов Н.Н. Собрание научных трудов в двенадцати томах. Статистическая механика, т.т. V – VIII. М: Наука, 2006, 2007.

4. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2007.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
6. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
7. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В десяти томах. Том IX Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2001.
9. Марч Н., Паринелло М. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. М.: Мир, 1986.
10. Мейлихов Е.З. Магнетизм. Основы теории. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2014.
11. Морозов А.И. Элементы современной физики твердого тела. Долгопрудный: ИД «интеллект», 2015.
12. Плакида Н.М. Некоторые вопросы квантовой теории твердого тела. Курс лекций. М.: МГУ, 1974.
13. Тилли Д.Р., Тилли Дж. Сверхтекучесть и сверхпроводимость. М.: Мир, 1977.
14. Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах. М.: Мир, 1982.
15. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М. – Ижевск: НИЦ «РХД», 2004 (оригинальное издание – М.: АН СССР, 1945).
16. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000.
17. Glyde H.R. Excitations in Liquid and Solid Helium. Oxford: Clarendon Press, 1994.

ЛИТЕРАТУРА К РАЗДЕЛУ III

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: «Химия» 1989.
2. Браун Г., Уолкен Дж. Жидкие кристаллы и биологические структуры, Москва: Мир, 1982.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики, ИД Интеллект, 2010.

4. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул, М.: Наука, 1989.
5. Де Жен П., Физика жидких кристаллов, Москва: Мир, 1977.
6. Клеман М., Лаврентович О.Д. Основы физики частично упорядоченных сред. М.: Физматлит, 2007. [Перевод с англ. Kleman M, Lavrentovich O.D. Soft Matter Physics. An Introduction. N.Y.: Springer, 2003].
7. Мазурин О.В. Стеклование, Л.: Наука, 1986.
8. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии, Ленинград «Химия», 1984.
9. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы, Москва: Мир, 1980.
10. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, 2011.
11. Jones R.A.L. Soft Condensed Matter, Oxford University Press, 2002.
12. Schmelzer J.W.P., Gutzow I.S. "Glasses and the Glass Transition", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Андерсона, локализация 251
Андерсона, модель 102, 249
- Бартенева-Ритланда уравнение 313
Боголюбова, принцип ослабления корреляций 68
Бриллюэна, зона 92, 106, 216
- Ван Хова формула 14
Восприимчивость, обобщенная 24, 41
Восприимчивость, изотермическая 273
Восприимчивость, кубовская 46,52
- Гамакера константа 334, 362
Гейзенберга модель 263, 268
Глубина проникновения 282, 284
- Дайсона уравнение 42, 97, 108, 153
Дебая, распределение 96, 154
Дебая, температура 92, 96, 116
Дебая-Хюккеля константа 335
Длина рассеяния 16, 378
- Изинга, модель 264, 269
- Квазиимпульс 84, 121
Кинетические коэффициенты 59
Коллективизированных электронов модель 265
Критическое пол 281, 290
Кубо, метод 21
Кубо, тождество 23
Куна сегмент 341, 405
Кюри-Вейса, закон
Кюри температура 370
- Ланжевена закон 369
Линейной реакции теория 23
Лиувилля, уравнение 10, 22, 26, 53, 59

Лондонов уравнения 284

Майера-Заупе теория 384

Матрица плотности 10

Мейсснера эффект 281

Мотта, переход 248

Нарайанасвами, метод 321

Неэргодичности, константа 35, 45, 168

Обменное взаимодействие 253, 263, 354

Персистентная длина 404

Приближение хаотических фаз 270

Рассеяние нейтронов 16

Рассеяние заряженных частиц 19

Рассеяние света 19

Рептаций теория 415

Смолуховского теория коагуляции 348

Структурный фактор

Туркевича метод 340

Уравнения движения КФ 12

Уравнения движения ФГ 31

Флуктуационно-диссипативная теорема 37

Фогеля-Фульчера-Таммана, уравнение 314

Френкеля-Зельводича уравнение 355

Эдвардса-Андерсона модель 264

tJ-модель 266

sd-модель 267