

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

кафедра радиофизики и электроники

М.Р. РАСОВСКИЙ, А.П. РУСИНОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

КУРС ЛЕКЦИЙ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
государственного образовательного учреждения высшего профессионального
образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2006

УДК 531.3 (07)

ББК 22.36я7

Р 24

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор М.Г. Кучеренко

Р 24 Расовский, М.Р.

Физическая кинетика : курс лекций / М.Р. Расовский,

А.П. Русинов, – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2006.–114 с.

Данное учебное пособие предназначено для студентов физических и радиофизических специальностей университетов, которые уже изучили термодинамику и статистическую физику. В пособии рассматриваются некоторые общие закономерности изменения состояний макроскопических систем, не находящихся в состоянии равновесия, а также элементы теории флуктуаций и макроскопические квантовые явления – сверхпроводимость и сверхтекучесть.

Р 1609030000

© Расовский М.Р., Русинов А.П., 2006

© ГОУ ОГУ, 2006

Содержание

Введение	5
1 Элементы теории неравновесных процессов	6
1.1 Основные понятия физической кинетики	6
1.2 Неравновесные процессы в плотном газе. Уравнение Смолуховского	8
1.3 Медленные неравновесные процессы в плотном газе. Уравнение Фоккера–Планка	10
1.4 Кинетическое уравнение Больцмана	16
2. Кинетическое уравнение Больцмана	20
2.1 Интеграл столкновений	20
2.2 H - теорема Больцмана	25
2.3 Решение уравнения Больцмана для равновесного идеального газа	28
2.4 Интеграл столкновений в приближении времени релаксации	30
2.5 Функция распределения при малом времени релаксации	33
2.6 Функция распределения в диффузионном приближении	35
2.7 Плазменное состояние вещества. Уравнения Власова	39
3. Макроскопические квантовые явления	42
3.1 Сверхпроводимость, основные опытные факты	42
3.2 Полуэмпирические теории сверхпроводимости	43
3.3 Сверхтекучесть	53
4. Микроскопическая теория сверхпроводимости	66
4.1 Понятие о микроскопической теории сверхпроводимости	66

4.2 Квантование магнитного потока в сверхпроводниках	71
4.3 Квантовомеханическое описание поведения куперовских пар	73
4.4 Динамика сверхпроводящей жидкости	75
4.5 Туннелирование электронных пар через контакт двух сверхпроводников. Эффекты Джозефсона.	79
5. Элементы теории флуктуаций	89
5.1 Вероятность флуктуаций для системы в термостате	89
5.2 Флуктуации основных термодинамических величин	95
5.3 Флуктуационный предел чувствительности измерительных приборов	102
5.4 Броуновское движение	108
Список использованных источников	112

Введение

Статистическая физика, равно как и феноменологическая термодинамика, изучает системы, содержащие огромное число частиц и находящиеся в состоянии теплового равновесия. Однако не меньшее значение для физики имеет изучение поведения макросистем, не находящихся в состоянии полного термодинамического равновесия. Процессы, которые происходят в неравновесных системах, являются необратимыми. Изучение необратимых процессов и составляет цель и содержание *физической кинетики*.

Очевидно, что свойства неравновесных макросистем, подвергающихся внешним воздействиям и эволюционирующих во времени, являются неизмеримо более сложными, чем свойства равновесных систем. Это ясно хотя бы из бесконечного разнообразия внешних воздействий, которые могут нарушать равновесие системы. Неудивительно поэтому, что уравнения физической кинетики, будучи в формально-математическом отношении гораздо более громоздкими, чем законы статистической физики, тем не менее не обладают той степенью полноты и универсальности, которая характерна для статистической физики.

Данное учебное пособие предназначено для тех студентов физических и радиофизических специальностей университетов, которые уже изучили термодинамику и статистическую физику. В нём рассматриваются некоторые общие закономерности изменения состояний макроскопических систем, не находящихся в состоянии равновесия, а также элементы теории флуктуаций и макроскопические квантовые явления – сверхпроводимость и сверхтекучесть.

1 Элементы теории неравновесных процессов

1.1 Основные понятия физической кинетики

В макроскопической системе, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия, протекают неравновесные процессы. Примерами таких процессов служат: диффузия, теплопередача, химические процессы, поляризация диэлектрика, намагничивание магнетика и т.п. Неравновесные процессы изучает *физическая кинетика*.

Неравновесные процессы, протекающие в изолированных системах, - это релаксационные процессы. Если же система не изолирована, то протекание в ней неравновесных процессов связано с внешними воздействиями, которые выводят систему из состояния равновесия. Большое разнообразие таких внешних воздействий и соответствующих неравновесных процессов затрудняет их анализ с единых позиций. Этим объясняется отсутствие единых универсальных кинетических методов изучения неравновесных макроскопических систем.

Напомним, что, в отличие от методов физической кинетики, методы равновесной статистической физики являются универсальными, так как на их основе возможно описание любых равновесных макроскопических систем. При описании неравновесных макроскопических систем большое значение имеет понятие *локального равновесия*. Это понятие является тем «мостом», по которому представления равновесной статистической физики и термодинамики проникают в анализ неравновесных макроскопических систем.

Пусть макроскопическая система A характеризуется следующими временами релаксации: τ_1 – время концентрационной релаксации; τ_2 – время температурной релаксации; τ_3 – время химической релаксации. Предположим, что за макросистемой A ведётся наблюдение в течение времени T , причём выполняется условие

$$\tau_1, \tau_2 \ll T < \tau_3.$$

В этом случае к моменту времени T в макросистеме установится т.н. неполное или локальное равновесие, когда имеет место равновесие по отношению к быстрым процессам и отсутствует – для медленных процессов. Другой случай локального равновесия можно представить, если разбить макросистему A на отдельные малые подсистемы, но содержащие всё ещё большое число частиц. Примем во внимание, что время релаксации быстро уменьшается с уменьшением размера макроскопической системы. Поэтому отдельные малые части могут находиться к моменту T в состоянии термодинамического равновесия, тогда как вся система в целом будет неравновесной. В этом случае говорят, что макроскопическая система A находится в состоянии локального равновесия.

Если макроскопическая система A находится в состоянии локального равновесия, то её макроскопические части можно описывать уравнениями термодинамики. Однако в этом случае термодинамические величины (температура, концентрация, давление и т.п.) могут изменяться от точки к точке, а также и со временем. Равновесные системы, как это было показано в курсе статистической физики, описываются распределением Гиббса. Однако для неравновесных систем, в силу разнообразия условий протекания неравновесных процессов, нельзя построить такую же универсальную функцию распределения. Даже вывести кинетическое уравнение, которое описывало бы изменение функции распределения в пространстве и времени, удаётся лишь в некоторых простых случаях. Ниже мы получим такие уравнения для плотных и разреженных газов на основе молекулярно-кинетических представлений и с помощью этих уравнений решим некоторые задачи, связанные с процессом диффузии в простейших системах.

Отметим вначале молекулярно-кинетические особенности, характерные для разреженного и плотного газов. Поскольку, как известно, межмолекулярное взаимодействие быстро уменьшается с ростом расстояния между частицами, то можно предположить, что, начиная с некоторого расстояния $r_0 \sim (10^{-9} - 10^{-10})$ м, энергия их взаимодействия пренебрежимо мала. Это расстояние r_0 называется

радиусом действия межмолекулярных сил. На расстояниях $r > r_0$ частицы движутся либо по инерции, либо под действием внешних полей. Если же $r < r_0$, то существенную роль начинает играть взаимодействие между частицами. Газ считается разреженным, когда длина свободного пробега частицы λ превосходит r_0 . Из курса молекулярной физики известно, что средняя длина свободного пробега молекулы $\lambda \sim 1/(n \cdot \sigma)$, где n – концентрация частиц, σ – эффективное поперечное сечение столкновения ($\sigma \sim r_0^2$). Поэтому для разреженного газа

$$\frac{1}{n \cdot r_0^2} > r_0, \text{ или } n < \frac{1}{r_0^3}, \text{ т. е. } n < (10^{27} - 10^{30}) \text{ м}^{-3}.$$

В этом случае можно ввести понятие о парных столкновениях, когда частицы находятся внутри сферы радиуса r_0 .

Если $\lambda \leq r_0$, то газ считается плотным и понятие столкновения теряет смысл, т.к. частицы всё время находятся внутри сферы воздействия соседей.

1.2 Неравновесные процессы в плотном газе. Уравнение Смолуховского

Рассмотрим макроскопическую систему в состоянии локального равновесия. Предположим, что в начальный момент времени t_0 микросостояние этой макроскопической системы задается некоторой совокупностью параметров q_0 . Статистическое описание такой системы, как и в случае равновесных систем, будет осуществляться с помощью функции распределения вероятностей, которая, однако, будет зависеть не только от q_0 , но и от t_0 :

$$\rho_0 = \rho(q_0, t_0) \tag{1.2.1}$$

Величина $\rho(q_0, t_0) \cdot dq_0$ определяет вероятность того, что макросистема в момент t_0 находится в состоянии $(q_0, q_0 + dq_0)$. За время Δt состояние системы изменится, и в момент $t = t_0 + \Delta t$ эта система с вероятностью $\rho(q, t) \cdot dq$ будет находиться в состоянии $(q, q + dq)$. Функция распределения вероятностей

$$\rho = \rho(q, t) \tag{1.2.2}$$

нормирована на 1:

$$\int \rho(q,t) \cdot dq = 1. \quad (1.2.3)$$

Мы не будем интересоваться причинами перехода системы из одного состояния в другое. Очевидно, что этот переход в силу сложного характера взаимодействия частиц как внутри самой системы, так и с её окружением, является вероятностным (стохастическим). Для таких стохастических процессов определим вероятность перехода системы из состояния q_0 в состояние q за время Δt . Будем предполагать, что эта вероятность перехода определяется только начальным и конечным состояниями и совершенно не зависит от того, каким образом система попала в состояние q_0 и q .

Назовём процесс *марковским*, если вероятность перехода системы из начального состояния q_0 в конечное q за время Δt не зависит от всех других состояний:

$$W = W(q_0, q, \Delta t). \quad (1.2.4)$$

Другими словами, в случае марковского процесса вероятностные характеристики процесса для будущего зависят лишь от его характеристик в настоящий момент времени и не зависят от того, как протекал этот процесс в прошлом (образно говоря, будущее зависит от прошлого только через настоящее).

Таким образом, в случае марковского процесса вероятность перехода из одного произвольного состояния q_0 в другое $(q, q+dq)$ есть $W(q_0, q, \Delta t) dq$ и зависит только от этой пары состояний. Совокупность таких состояний в теории вероятностей называется *цепью Маркова*. Подчеркнём ещё раз, что если бы переход $q_0 \rightarrow q$ не имел характера марковского процесса, то W зависела бы от состояний, которые предшествовали состояниям q_0 и q .

Марковские процессы лежат в основе модели, с помощью которой удаётся достаточно хорошо описывать кинетические процессы в плотных газах и жидкостях.

Будем считать, что вероятность (1.2.4) является нормированной на 1 функцией:

$$\int W(q_0, q, \Delta t) \cdot dq = 1. \quad (1.2.5)$$

Установим связь между вероятностями (1.2.1) и (1.2.2), предполагая, что нахождение системы в состоянии $(q_0, q_0 + dq_0)$ в момент t_0 не зависит от её последующего перехода в состояние $(q, q + dq)$. Определим произведение

$$\rho(q_0, t_0) \cdot dq_0 \times W(q_0, q, \Delta t) \cdot dq \quad (1.2.6)$$

как вероятность сложного события: система находилась в момент t_0 в состоянии $(q_0, q_0 + dq_0)$ и за время Δt перешла из него в состояние $(q, q + dq)$.

Интегрируя (1.2.6) по всем возможным состояниям q_0 , получим, очевидно, вероятность (1.2.2):

$$\rho(q, t_0 + \Delta t) dq = \int_{(q_0)} \rho(q_0, t_0) \cdot W(q_0, q, \Delta t) dq_0 dq. \quad (1.2.7)$$

Интегральное уравнение (1.2.7) называется *уравнением Смолуховского*. При его выводе мы использовали теоремы умножения (1.2.6) и сложения вероятностей и предположение о том, что состояния системы образуют цепь Маркова.

1.3 Медленные неравновесные процессы в плотном газе. Уравнение Фоккера–Планка

Рассмотрим важный частный случай неравновесных процессов в плотном газе – медленные процессы. Для них уравнение Смолуховского удаётся значительно упростить и свести к дифференциальному уравнению, называемому уравнением Фоккера-Планка.

Предположим, что в макросистеме происходят медленные процессы. Это означает, что существенные изменения состояния системы маловероятны. Следовательно, вероятность перехода $q_0 \rightarrow q$ быстро убывает с ростом разности $|q - q_0|$. Поэтому значительную вероятность имеют лишь такие переходы, когда состояние системы меняется сравнительно мало.

Найдём уравнение Фоккера-Планка. Для этого введём в рассмотрение произвольную функцию $\Phi(q)$, которая должна быть интегрируемой и удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\lim_{|q| \rightarrow \infty} \Phi(q) = \lim_{|q| \rightarrow \infty} \Phi'(q) = \lim_{|q| \rightarrow \infty} \Phi''(q) = 0. \quad (1.3.1)$$

Умножим уравнение Смолуховского (1.2.7) на величину $\Phi(q)/\Delta t$ и проинтегрируем по всем q :

$$\frac{1}{\Delta t} \int \rho(q, t_0 + \Delta t) \cdot \Phi(q) dq = \frac{1}{\Delta t} \int \rho(q_0, t_0) dq_0 \cdot \int W(q_0, q, \Delta t) \cdot \Phi(q) dq. \quad (1.3.2)$$

Разложим функцию $\Phi(q)$ в ряд Тейлора по степеням $(q - q_0)$:

$$\Phi(q) = \Phi(q_0) + \Phi'(q_0)(q - q_0) + \frac{1}{2} \Phi''(q_0)(q - q_0)^2 + \dots$$

и подставим это разложение в правую часть (1.3.2):

$$\begin{aligned} & \int \rho(q_0, t_0) dq_0 \cdot \int \left[\Phi(q_0) + \Phi'(q_0)(q - q_0) + \frac{1}{2} \Phi''(q_0)(q - q_0)^2 + \dots \right] \times \\ & \times W(q_0, q, \Delta t) dq = \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi(q_0) dq_0 \cdot \int W(q_0, q, \Delta t) dq + \\ & + \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi'(q_0) dq_0 \cdot \int (q - q_0) \cdot W(q_0, q, \Delta t) dq + \\ & + \frac{1}{2} \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi''(q_0) dq_0 \cdot \int (q - q_0)^2 \cdot W(q_0, q, \Delta t) dq + \dots \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

Упростим слагаемые в правой части (1.3.3). Для этого рассмотрим внутренние интегралы по q . Первый из них, согласно (1.2.5), равен 1. Для медленных процессов, когда $(q - q_0)$ – малая величина, интегралы типа $I_n = \int (q - q_0)^n \cdot W \cdot dq$ сходятся, так как функция W быстро уменьшается с ростом $(q - q_0)$. Поэтому мы учтём только I_1 и I_2 , т.е. ограничимся членами второго порядка малости. Получим из (1.3.3):

$$\begin{aligned} & \int \rho(q_0, t_0) dq_0 \cdot \int \Phi(q) \cdot W(q_0, q, \Delta t) dq \approx \int \rho(q_0, t_0) \Phi(q_0) dq_0 + \\ & + \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi'(q_0) \cdot I_1(q_0, \Delta t) dq_0 + \frac{1}{2} \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi''(q_0) \cdot I_2(q_0, \Delta t) dq_0 \end{aligned}$$

и после подстановки в (1.3.2):

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\Delta t} \int \rho(q, t_0 + \Delta t) \cdot \Phi(q) dq = \frac{1}{\Delta t} \int \rho(q_0, t_0) \Phi(q_0) dq_0 + \\
& + \frac{1}{\Delta t} \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi'(q_0) \cdot I_1(q_0, \Delta t) dq_0 + \\
& + \frac{1}{2\Delta t} \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi''(q_0) \cdot I_2(q_0, \Delta t) dq_0
\end{aligned} \tag{1.3.4}$$

Переобозначая в первом слагаемом правой части (1.3.4) $q_0 \rightarrow q$ (значение интеграла не зависит от переменной интегрирования), перенесем это слагаемое в левую часть и найдём предел при $\Delta t \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
& \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \frac{\rho(q, t_0 + \Delta t) - \rho(q, t_0)}{\Delta t} \cdot \Phi(q) dq = \\
& = \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi'(q_0) \cdot \left(\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{I_1(q_0, \Delta t)}{\Delta t} \right) dq_0 + \\
& + \frac{1}{2} \int \rho(q_0, t_0) \cdot \Phi''(q_0) \cdot \left(\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{I_2(q_0, \Delta t)}{\Delta t} \right) dq_0
\end{aligned} \tag{1.3.5}$$

Введём обозначения:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{I_1(q_0, \Delta t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \frac{q - q_0}{\Delta t} \cdot W(q_0, q, \Delta t) dq = a(q_0); \tag{1.3.6}$$

$$\frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{I_2(q_0, \Delta t)}{\Delta t} = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \frac{(q - q_0)^2}{\Delta t} \cdot W(q_0, q, \Delta t) dq = D(q_0). \tag{1.3.7}$$

Заменяя в правой части (1.3.5) $q_0 \rightarrow q$ и учитывая введённые обозначения, получим (опуская индекс «0» при t)

$$\int \frac{\partial \rho(q, t)}{\partial t} \cdot \Phi(q) dq = \int a(q) \cdot \Phi'(q_0) \cdot \rho(q, t) dq + \int D(q) \cdot \Phi''(q_0) \cdot \rho(q, t) dq. \tag{1.3.8}$$

Величины $a(q)$ и $D(q)$, согласно (6) и (7), интерпретируются следующим образом: $a(q)$ – средняя скорость изобразительной точки, $D(q)$ – средний квадрат смещения изобразительной точки за время Δt , отнесённый к единице времени.

Проинтегрируем теперь по частям каждое из слагаемых в правой части (1.3.8). Учитывая (1.3.1), получим:

$$\int a(q) \cdot \Phi'(q_0) \cdot \rho(q, t) dq = \int a \cdot \rho \cdot d\Phi = a \cdot \rho \cdot \Phi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \Phi \cdot \frac{\partial}{\partial q} (a \cdot \rho) dq = - \int \Phi \cdot \frac{\partial}{\partial q} (a \cdot \rho) dq \quad ; \quad (1.3.9)$$

$$\int D(q) \cdot \Phi''(q_0) \cdot \rho(q, t) dq = \int D \cdot \rho \cdot d\Phi' = D \cdot \rho \cdot \Phi' \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \Phi' \cdot \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) dq = - \int \Phi' \cdot \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) dq \quad ; \quad (1.3.10)$$

$$\int \Phi' \cdot \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) dq = \int \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) d\Phi = \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) \cdot \Phi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \Phi \cdot \frac{\partial^2}{\partial q^2} (D \cdot \rho) dq = - \int \Phi \cdot \frac{\partial^2}{\partial q^2} (D \cdot \rho) dq \quad . \quad (1.3.11)$$

Полученные результаты (1.3.9)-(1.3.11) позволяют представить уравнение (1.3.8) в виде

$$\int \Phi(q) \cdot \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q} (a \cdot \rho) - \frac{\partial^2}{\partial q^2} (D \cdot \rho) \right] dq = 0. \quad (1.3.12)$$

А поскольку $\Phi(q)$ – произвольная функция, то из (1.3.12) следует уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial q} \left[a \cdot \rho - \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) \right] \equiv - \frac{\partial j}{\partial q} \quad (1.3.13)$$

Уравнение (1.3.13) называется **уравнением Фоккера-Планка** и определяет зависимость плотности вероятности ρ от времени t и совокупности параметров q для любого медленного процесса.

Величину

$$j = a \cdot \rho - \frac{\partial}{\partial q} (D \cdot \rho) \quad (1.3.14)$$

можно истолковать как поток изобразительных точек в фазовом пространстве. Величина a , определяющая среднюю скорость изобразительных точек в фазовом пространстве, называется **подвижностью**. Второе слагаемое в (1.3.14) не даёт вклада в среднюю скорость. Это слагаемое характеризует диффузионный

поток, а величина D определяет *коэффициент диффузии*. Если a и D не зависят от переменных q , то выражение для потока (1.3.14) представляет собой обобщение эмпирического *закона Фика* для диффузии (в этом случае j – плотность потока вещества) и *закона Фурье* для теплопроводности (j – плотность потока тепла), где D – соответственно коэффициент диффузии или теплопроводности.

Если ввести прямоугольную декартову систему координат, то уравнение (1.3.13) можно записать в векторной форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}, \text{ где } j \equiv \rho \cdot \langle \vec{v} \rangle - D \cdot \operatorname{grad} \rho.$$

Таким образом, уравнение Фоккера-Планка приобрело вид *уравнения непрерывности* для плотности вероятности $\rho(\vec{r}, t)$ фазовых точек. Оно показывает, что изменение числа изобразительных точек в некотором фазовом объёме равно превышению числа входящих внутрь объёма точек над числом выходящих из него наружу.

Рассмотрим в заключение броуновскую диффузию частицы во внешнем поле и примем $a = \bar{v}$ и $q=x$. Представим уравнение Фоккера-Планка в виде:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (\bar{v} \cdot \rho) + D \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \equiv -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (1.3.15)$$

Поток j складывается из потока, обусловленного внешним полем, в результате чего на частицу действует сила F , и диффузионного потока.

Обычно средняя скорость, приобретаемая частицей в вязкой среде во внешнем поле под действием силы F , может быть записана в виде $\bar{v} = b \cdot F$ (формула Стокса), где коэффициент b называется *подвижностью частицы*. Подставляя формулу Стокса в уравнение (1.3.15), получим обобщённое уравнение диффузии:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} - b \cdot F \cdot \rho \right).$$

В трёхмерной векторной форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(b \cdot \vec{F} \cdot \rho - D \cdot \operatorname{grad} \rho).$$

Если, например, рассматривается газ заряженных частиц, на которые действует электрическое поле \vec{E} , то $\vec{F} = e \cdot \vec{E}$, где e – заряд частицы, и тогда данное уравнение удобно записать для концентрации частиц n :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}(b' \cdot n \cdot \vec{E} - D \cdot \operatorname{grad} n),$$

где $b' = b \cdot e$ называется подвижностью заряженных частиц.

Если макро система находится в равновесии, то $j=0$ и

$$b \cdot F \cdot \rho - D \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0.$$

В поле потенциальных сил

$$F = -\frac{\partial U}{\partial x} \text{ и } b \cdot \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \rho + D \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0.$$

Решение этого уравнения:

$$\rho(x) = C \cdot \exp\left(-\frac{b \cdot U(x)}{D}\right) \quad (1.3.16)$$

В самом деле,

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{b}{D} \frac{dU}{dx} \rho = 0 \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} y = \rho(x) \\ f(x) = \frac{b}{D} \frac{dU}{dx} \end{array} \right\} \Leftrightarrow y' + f(x) \cdot y = 0 \Leftrightarrow \frac{dy}{dx} = -f(x) \cdot y;$$

разделим переменные:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{y} &= -f(x) \cdot dx \Rightarrow \ln y = -\int f(x) \cdot dx + \ln C \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \rho(x) &= -\frac{b}{D} \int \frac{dU}{dx} \cdot dx + \ln C = -\frac{b}{D} U(x) + \ln C \Rightarrow . \\ \Rightarrow \rho(x) &= C \cdot \exp\left(-\frac{b}{D} U(x)\right) \end{aligned}$$

Для того чтобы (1.3.16) совпало с распределением Больцмана, необходимо положить

$$\frac{b}{D} = \frac{1}{kT} \quad (1.3.17)$$

Соотношение Эйнштейна (1.3.17) устанавливает универсальную связь между коэффициентом подвижности частиц b и их коэффициентом диффузии D .

Можно показать, что для частиц, подчиняющихся квантовой статистике, полученные в этом параграфе уравнения несправедливы и само понятие о коэффициентах диффузии и подвижности теряет смысл. Дело в том, что для квантовых частиц коэффициенты b и D зависят от концентрации частиц, а в этом случае лучше вообще не вводить таких понятий, а просто рассматривать нелинейное уравнение переноса, так же как в задачах электротехники, когда сопротивление цепи зависит от тока, лучше говорить не о сопротивлении, а о нелинейной вольт-амперной характеристике (или в ФТТ – не о массе, а о законе дисперсии $E(\rho)$).

1.4 Кинетическое уравнение Больцмана

Рассмотрим второй случай кинетической теории – разреженный газ. В простейшем случае такой системой является классический идеальный газ, то есть совокупность частиц, взаимодействие которых между собой настолько слабо, что им можно пренебречь. Для удобства будем говорить о классическом одноатомном идеальном газе (x, y, z – координаты, v_x, v_y, v_z – скорости каждой молекулы). В случае идеального газа, как уже отмечалось в курсе статистической физики, функцию распределения можно представить в виде произведения функций распределения отдельных частиц. ***Таким образом, наша задача состоит в отыскании неравновесной функции распределения для одной частицы.***

Поскольку рассматривается неравновесное состояние, то эта функция будет отличаться от распределения Максвелла – Больцмана. Решение задачи было получено Л. Больцманом и сводится к решению некоторого ***кинетического уравнения.***

Функция распределения для одной частицы неравновесного классического идеального газа из одноатомных молекул, в отличие от равновесного случая, должна зависеть не только от координат $\vec{r}=(x, y, z)$ и импульса $\vec{p}=(p_x, p_y, p_z)$, но и от времени t :

$$f = f(\vec{r}, \vec{p}, t). \quad (1.4.1)$$

Её смысл состоит в том, что в момент t произведение $f(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{p}$ определяет число частиц dn с координатами $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ и импульсами $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$:

$$dn = f(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{p}. \quad (1.4.2)$$

Иначе говоря, для изобразительных точек этих частиц концы векторов \vec{r} и \vec{p} лежат в элементе фазового объёма

$$dV_{\Phi} = d\vec{r} \cdot d\vec{p} = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z \quad (1.4.3)$$

шестимерного фазового пространства. Из определения (1.4.2) следует условие нормировки

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

где n – полное число частиц.

Для описания неравновесного идеального газа, как и в случае равновесного, необходимо знать функцию (1.4.1). Эта функция как показал Больцман, может быть найдена путём решения специального уравнения относительно $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Получим это уравнение.

Обратимся вначале к величине (1.4.2). Очевидно, что изменение числа частиц с течением времени

$$\frac{d}{dt} dn \quad (1.4.4)$$

обусловлено столкновениями между частицами. Механизм этого можно схематически представить так. Предположим, что до столкновения две частицы имели импульсы p_2 и p_3 , в результате столкновения одна из частиц приобрела импульс p . Тогда изобразительная точка этой частицы **попадёт в фазовый объём** dV_{Φ} . Наоборот, столкновение двух частиц с импульсами p и p_1 может привести

к тому, что после удара частицы приобретут импульсы p_2 и p_3 . В этом случае изобразительная точка частицы с импульсом p *выйдет из фазового объёма* dV_Φ . Число молекул изобразительные точки которых входят в dV_Φ и выходят из него за 1 секунду, при прочих равных условиях будет пропорционально dV_Φ . Далее, пусть величина $a \cdot dV_\Phi$ обозначает число молекул, изобразительные точки которых покидают объём dV_Φ за 1 секунду в результате столкновений вида $(p, p_1) \rightarrow (p_2, p_3)$. Аналогично $b \cdot dV_\Phi$ – число молекул изобразительные точки которых входят в объём dV_Φ за 1 секунду из-за столкновений $(p_2, p_3) \rightarrow (p, p_1)$.

Таким образом, изменение числа частиц (1.4.4) в элементе фазового объёма за 1 секунду можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} dn = b \cdot dV_\Phi - a \cdot dV_\Phi,$$

или, с учётом (1.4.2),

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) dV_\Phi = (b - a) dV_\Phi,$$

откуда

$$\frac{df}{dt} = b - a. \quad (1.4.5)$$

Распишем полную производную

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (1.4.6).$$

Учтём, что

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} \quad (1.4.7)$$

скорость молекулы, и

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad (1.4.8)$$

– сила действующая на молекулу, изобразительная точка которой лежит в dV_{Φ} в момент t . Объединяя (1.4.5) и (1.4.6) и принимая во внимание (1.4.7) и (1.4.8), получим

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\vec{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = I. \quad (1.4.9)$$

Это и есть *кинетическое уравнение Больцмана*.

Величина

$$I \equiv b - a \quad (1.4.10)$$

называется *интегралом столкновений*.

2. Кинетическое уравнение Больцмана

2.1 Интеграл столкновений

Полученное в главе 1 кинетическое уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\vec{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = I \equiv b - a$$

можно рассматривать как уравнение относительно функции $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ только в том случае, если найдена явная зависимость интеграла столкновений I от функции распределения.

Чтобы найти искомую зависимость $I(f)$, учтем, что идеальный газ разрежен, и потому примем во внимание только двойные столкновения.

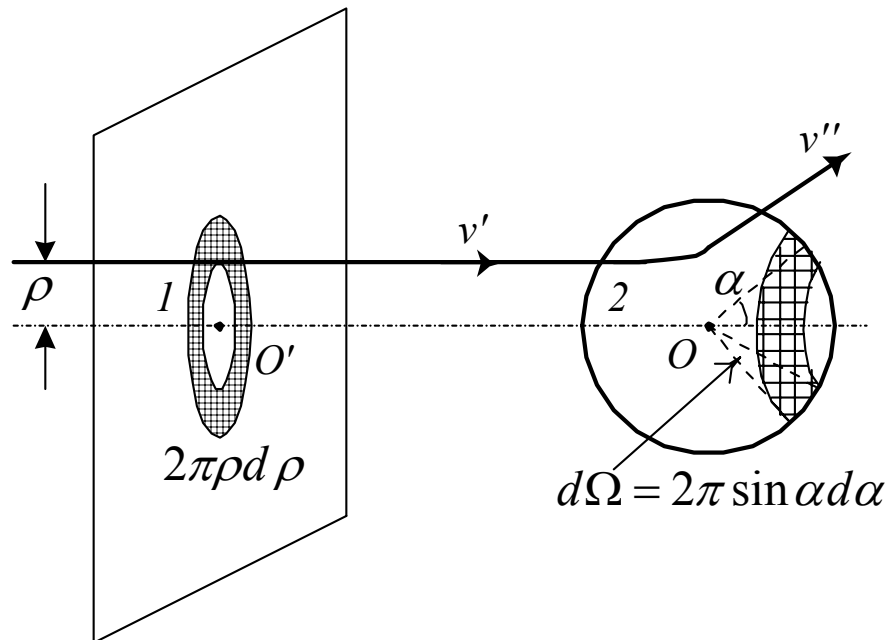


Рисунок 2.1 – Схема взаимодействия двух заряженных частиц

Рассмотрим подробнее механизм двойных столкновений. Будем понимать под двойными столкновениями частиц такой процесс их взаимодействия, в результате которого происходит изменение их физических (в частности, механических) свойств. Легко понять, что для изменения траекторий движения (направлений импульсов) двум взаимодействующим частицам не обязательно приходиться в непосредственный контакт. Пусть, например, речь идет о сближе-

нии двух одноименно заряженных частиц. Ясно, что, чем ближе пролетает одна заряженная частица от другой, тем на больший угол отклонится её траектория от первоначальной (см. рис.2.1).

Найдем в названном примере число частиц, которые отклонятся (рассеются) на угол $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ при пролёте на некотором расстоянии ρ от какой-то выделенной и зафиксированной в пространстве частицы – **силового центра**. Пусть частица 1 (см. рис. 1) налетает со скоростью v' на сферически симметричный силовой центр 2 – другую частицу, которая считается неподвижной и находится в точке O . По сути дела, величину v' можно считать равной относительной скорости v_{rel} частиц 1 и 2, когда они обе движутся. Прицельное расстояние ρ есть длина перпендикуляра, опущенного из точки O на направление скорости v' , когда силовой центр отсутствует. Угол рассеяния α равен углу между скоростями v' и v'' падающей и рассеянной частиц. Ясно, что угол α должен зависеть от ρ и v' .

На большом удалении от рассеивающего центра 2 после рассеяния частицы движутся по прямым траекториям, исходящим из т. O . Выделим пространство между двумя конусами с общей вершиной O и общей осью $O-O'$, параллельной траектории налетающей частицы. Будем рассматривать только те частицы $dn(\alpha)$, которые после рассеивания попадут в это пространство между двумя конусами за 1 с. Элемент телесного угла между конусами $d\Omega = 2\pi \sin\alpha d\alpha$.

Предположим теперь, что на силовой центр 2 падает пучок одинаковых частиц, летящих вдали от центра в одном и том же направлении и с одинаковой скоростью v' . Этот пучок характеризуется плотностью потока частиц J , т.е. числом частиц, пролетающих за 1 с через перпендикулярную к пучку площадку в 1 м^2 . Частицы пучка, приближаясь к силовому центру, будут отклоняться на разные углы α в зависимости от того, с каким прицельным расстоянием ρ приближается к центру 2 та или иная частица. Частицы с прицельными расстояниями $(\rho, \rho + d\rho)$ будут рассеяны в пределах углов $(\alpha, \alpha + d\alpha)$. Если число частиц, рассеиваемых под углами $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ в 1 с, равно $dn(\alpha)$, то величина

$$d\sigma \equiv \sigma d\Omega = \frac{dn(\alpha)}{J} \quad (2.1.1)$$

называется *дифференциальным эффективным сечением рассеяния*. Видно, что $d\sigma$ имеет размерность площади. Эта величина определяет долю частиц, рассеиваемых в данном интервале углов.

Если учесть, что в угол $d\Omega$ отклоняются частицы, которые в падающем пучке прошли через площадь кольца $2\pi\rho d\rho$, то $J \cdot 2\pi\rho d\rho = dn(\alpha)$, поэтому

$$\sigma = \frac{\rho}{\sin\alpha} \cdot \left| \frac{d\rho}{d\alpha} \right|,$$

где взято абсолютное значение производной $d\rho/d\alpha$, т. к. $d\rho$ и $d\alpha$ обычно имеют разные знаки (с ростом ρ угол рассеивания α уменьшается).

В общем случае эффективное сечение рассеяния σ зависит не только от угла α , но и от скорости падающей частицы v' или относительной скорости сталкивающихся частиц $v_{\text{отн}} = |\vec{v} - \vec{v}_1|$:

$$\sigma = \sigma(\alpha, v_{\text{отн}}). \quad (2.1.2)$$

Будем описывать такие столкновения как упругие столкновения твердых шаров. Для простоты считаем, что все частицы имеют одинаковые массы, тогда законы сохранения импульса и энергии запишутся в виде

$$\vec{p}_1 + \vec{p} = \vec{p}_2 + \vec{p}_3, \quad (2.1.3)$$

$$p_1^2 + p^2 = p_2^2 + p_3^2. \quad (2.1.4)$$

Рассчитаем величину a в интеграле столкновений. Для этого рассмотрим какую-либо частицу с импульсом \vec{p} из числа

$$dn = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}. \quad (2.1.5)$$

Каждая такая частица за 1 с столкнётся со всеми частицами, обладающими импульсом \vec{p}_1 и находящимися в цилиндре высотой $v_{\text{rel}} = |\vec{v} - \vec{v}_1|$ и площадью основания $d\sigma$. Число таких столкновений просто совпадает с числом частиц в цилиндре. Последнее же равно произведению объема цилиндра $v_{\text{rel}} d\sigma$ на число частиц с импульсом \vec{p}_1 в 1 м^3 , т.е. на $f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1$:

$$v_{rel} d\sigma \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1.$$

Умножая эту величину на dn , мы найдём полное число двойных столкновений за 1 с между этими частицами и частицами с импульсом \vec{p}_1 :

$$dn \cdot v_{rel} d\sigma \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1.$$

Учитывая соотношения (3.1.1) и (3.1.2), т.е.

$$d\sigma = \sigma(\alpha, v_{rel}) d\Omega,$$

получим

$$v_{rel} \sigma(\alpha, v_{rel}) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1 d\Omega d\vec{p} d\vec{r}, \quad (2.1.6)$$

где учтено (3.1.5).

Чтобы найти величину $a \cdot dV_\Phi$, будем рассуждать следующим образом. Любое столкновение, которое испытывает частица с импульсом \vec{p}_1 , приводит к изменению величины \vec{p} , и соответствующая изобразительная точка покинет фазовый объем dV_Φ . Поскольку речь идёт о любом столкновении, то необходимо проинтегрировать (3.1.6) по всем возможным \vec{p}_1 и Ω . Получим:

$$a \cdot dV_\Phi = d\vec{p} d\vec{r} \int v_{rel} \sigma(\alpha, v_{rel}) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1 d\Omega, \quad (2.1.7)$$

$$a = \int v_{rel} \sigma(\alpha, v_{rel}) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d\vec{p}_1 d\Omega. \quad (2.1.8)$$

Чтобы рассчитать величину $b \cdot dV_\Phi$, рассмотрим столкновения типа $(\vec{p}_2, \vec{p}_3) \rightarrow (\vec{p}, \vec{p}_1)$. Эти столкновения приводят к росту числа изобразительных точек в фазовом объёме dV_Φ . Число таких соударений между частицами с импульсами \vec{p}_2 и \vec{p}_3 в 1 с определяется аналогично выражению (2.1.6) и равно

$$v'_{rel} \sigma(\alpha', v'_{rel}) \cdot d\Omega_{\alpha'} \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_2, t) f(\vec{r}, \vec{p}_3, t) d\vec{r} d\vec{p}_2 d\vec{p}_3. \quad (2.1.9)$$

Законы механики упругого удара позволяют упростить выражение (2.1.9). Для обратных столкновений $(\vec{p}_2, \vec{p}_3) \rightarrow (\vec{p}, \vec{p}_1)$, удовлетворяющих условиям (2.1.1) и (2.1.2), можно принять: $v'_{rel} = v_{rel}$, $d\vec{p}_2 d\vec{p}_3 = d\vec{p}_1 d\vec{p}$ (или, иначе, $d\vec{v}_2 d\vec{v}_3 = d\vec{v}_1 d\vec{v}$) и $\alpha' = \alpha$. Поэтому формулу (2.1.9) можно переписать в виде

$$v'_{rel} \sigma(\alpha, v_{rel}) \cdot f(\vec{r}, \vec{p}_2, t) f(\vec{r}, \vec{p}_3, t) d\vec{p}_1 d\Omega d\vec{p} d\vec{r}. \quad (2.1.10)$$

Интегрируя (2.1.10) по \vec{p}_1 и Ω , найдём величину $b \cdot dV_\Phi$:

$$b \cdot dV_\Phi = d\vec{r} d\vec{p} \int v_{rel} \sigma(v_{rel}, \alpha) f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_3, t) d\vec{p}_1 d\Omega \quad (2.1.11)$$

Найденные значения a и b определяют интеграл столкновений:

$$I = a - b = \int v_{rel} \sigma(v_{rel}, \alpha) [f(\vec{r}, \vec{p}_2, t) f(\vec{r}, \vec{p}_3, t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t)] d\vec{p}_1 d\Omega \quad (2.1.12)$$

Подставим (2.1.12) в кинетическое уравнение Больцмана и получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \int v_{rel} \sigma(v_{rel}, \alpha) \times \\ \times [f(\vec{r}, \vec{p}_2, t) f(\vec{r}, \vec{p}_3, t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t)] d\vec{p}_1 d\Omega \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Обозначим для краткости

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \vec{p}, t) &= f; \\ f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) &= f_1; \\ f(\vec{r}, \vec{p}_2, t) &= f_2; \\ f(\vec{r}, \vec{p}_3, t) &= f_3; \end{aligned}$$

тогда кинетическое уравнение Больцмана (3.1.13) примет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \int v_{rel} \sigma(v_{rel}, \alpha) (f_2 f_3 - f_1 f) d\vec{p}_1 d\Omega \quad (2.1.14)$$

Это интегро-дифференциальное уравнение относительно функции распределения. Оно было получено Больцманом для идеального газа, однако значение этого уравнения гораздо шире. На основе уравнения (3.1.14) описывается целый ряд физических и физико-химических систем, которые по существу далеки от идеального газа, но по формальным признакам удовлетворяют требованиям, используемым при выводе кинетического уравнения Больцмана.

В переменных \vec{v}, \vec{r}, t уравнение Больцмана приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int v_{rel} \sigma(v_{rel}, \alpha) (f_2 f_3 - f_1 f) d\vec{v}_1 d\Omega \quad (2.1.15)$$

2.2 H - теорема Больцмана

Из статистической физики известно, что при изменении состояния изолированной системы энтропия конечного состояния не меньше энтропии начального состояния. Кинетическое уравнение Больцмана позволяет доказать, что энтропия идеального одноатомного газа – неубывающая функция времени, а также вскрыть молекулярно-кинетические причины такого поведения энтропии.

Согласно определению энтропии S , она есть среднее значение от логарифма плотности вероятности $\rho(\vec{r}, \vec{v})$:

$$S = -k \int \rho(\vec{r}, \vec{v}) \cdot \ln \rho(\vec{r}, \vec{v}) \cdot d\vec{r}d\vec{v}. \quad (2.2.1)$$

В случае неравновесной системы следует учесть явную зависимость от времени:

$$S(t) = -k \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \cdot \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) \cdot d\vec{r}d\vec{v}.$$

Однако для неравновесной системы более важна локальная энтропия, чем полная; поэтому вместо $S(t)$ будем исследовать временную зависимость *удельной энтропии* $s(\vec{r}, t)$:

$$s(\vec{r}, t) = -k \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (2.2.2)$$

Удельная энтропия (2.2.2) есть энтропия единицы объема газа, находящегося в окрестности точки \vec{r} в момент t .

Продифференцируем (2.2.2) по времени:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -k \frac{\partial}{\partial t} \int f \ln f d\vec{v} = -k \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{v}.$$

Подставив в последнее выражение $\partial f / \partial t$ из кинетического уравнения Больцмана, получим:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k \int (1 + \ln f) \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} d\vec{v} - k \int (1 + \ln f) I d\vec{v} + k \int (1 + \ln f) \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} d\vec{v}.$$

Преобразуем последнее слагаемое:

$$k \frac{\vec{F}}{m} \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} d\vec{v} = k \frac{\vec{F}}{m} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{v}} \int f d\vec{v} + \int \ln f \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} d\vec{v} \right)$$

Легко видеть, что первое слагаемое в силу условия нормировки равно нулю. Интегрируя по частям второе слагаемое, можно убедиться, что и оно также равно нулю. Поэтому

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k \int (1 + \ln f) \cdot \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} d\vec{v} - k \int (1 + \ln f) \cdot I \cdot d\vec{v}. \quad (2.2.3)$$

Первое слагаемое в правой части (3.2.3) преобразуем к виду:

$$\begin{aligned} \int (1 + \ln f) \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} d\vec{v} &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int (1 + \ln f) \vec{v} f d\vec{v} - \\ - \int f \frac{\partial}{\partial \vec{r}} [(1 + \ln f) \vec{v}] d\vec{v} &= \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \int f \ln f \vec{v} d\vec{v} = -\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial \vec{r}} = -\text{div} \vec{j}_s \end{aligned}, \quad (2.2.4)$$

где обозначено

$$\vec{j}_s \equiv -k \int \vec{v} f \ln f d\vec{v} \quad (2.2.5)$$

– вектор потока энтропии.

Подставляя (2.2.4) в (2.2.3), получим изменение энтропии в данном элементе объема газа:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = -k \int I (1 + \ln f) d\vec{v}. \quad (2.2.6)$$

Из уравнения (2.2.6) следует, что изменение энтропии объясняется потоком энтропии, переносимым частицами газа, и процессами межмолекулярных столкновений (правая часть уравнения).

Симметрия интеграла в правой части (2.2.6) позволяет упростить это выражение. Для этого рассмотрим интеграл

$$M \equiv \int (1 + \ln f) \cdot I \cdot d\vec{v} = \int \Psi \cdot I \cdot d\vec{v},$$

где обозначено $\Psi = 1 + \ln f$. Тогда

$$M = \int \Psi |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma (f_2 f_3 - f_1 f) d\vec{v} d\vec{v}_1 d\Omega. \quad (2.2.7)$$

Переобозначим переменные интегрирования:

$$1) \vec{v} \Leftrightarrow \vec{v}_1; \vec{v}_2 \Leftrightarrow \vec{v}_3;$$

$$2) \vec{v} \Leftrightarrow \vec{v}_2; \vec{v}_1 \Leftrightarrow \vec{v}_3;$$

$$3) \vec{v} \Leftrightarrow \vec{v}_3; \vec{v}_1 \Leftrightarrow \vec{v}_2;$$

В этих трёх случаях получим:

$$M_1 = \int \Psi_1 |\vec{v}_1 - \vec{v}| \sigma (f_3 f_2 - f_1 f) d\vec{v}_1 d\vec{v} d\Omega, \quad (2.2.8)$$

$$M_2 = \int \Psi_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_3| \sigma (f f_1 - f_3 f_2) d\vec{v}_2 d\vec{v}_3 d\Omega, \quad (2.2.9)$$

$$M_3 = \int \Psi_3 |\vec{v}_3 - \vec{v}_2| \sigma (f_1 f - f_2 f_3) d\vec{v}_3 d\vec{v}_2 d\Omega. \quad (2.2.10)$$

Законы упругого удара (формулы (2.1.3) и (2.1.4)) дают: $|\vec{v} - \vec{v}_1| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_3|$. Кроме того, из тех же законов следует, что $d\vec{v}_1 d\vec{v} = d\vec{v}_2 d\vec{v}_3$ (при столкновениях фазовый объем в пространстве скоростей не меняется). Поэтому из выражений (2.2.7)-(2.2.10) следует:

$$M = \frac{1}{4} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma (\Psi + \Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_3) (f_2 f_3 - f_1 f) d\vec{v} d\vec{v}_1 d\Omega. \quad (2.2.11)$$

Теперь с помощью (2.2.11) упростим соотношение (2.2.6):

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{k}{4} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma (\ln f_2 + \ln f_3 - \ln f - \ln f_1) (f_2 f_3 - f_1 f) d\vec{v} d\vec{v}_1 d\Omega \quad (2.2.12)$$

или

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{k}{4} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma (f_2 f_3 - f_1 f) \ln \frac{f_2 f_3}{f f_1} d\vec{v} d\vec{v}_1 d\Omega. \quad (2.2.13)$$

Проинтегрируем (2.2.13) по всему объему V замкнутой макроскопической системы:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{k}{4} \int \ln \frac{f_2 f_3}{f f_1} (f_2 f_3 - f_1 f) |\vec{v} - \vec{v}_1| \sigma d\vec{v} d\vec{v}_1 d\Omega d\vec{r}, \quad (2.2.14)$$

где

$$S = \int_V s(\vec{r}, t) d\vec{r}. \quad (2.2.15)$$

Здесь использована теорема Гаусса из векторного анализа, позволяющая перейти от объемного интеграла к поверхностному:

$$\int_V \frac{\partial \vec{j}_S}{\partial \vec{r}} d\vec{r} = \int_V \operatorname{div} \vec{j}_S d\vec{r} = \int_{\Pi} \vec{j}_S \vec{d}\vec{\Pi} = 0 \quad (2.2.16)$$

(интеграл (2.2.16) равен нулю, т.к. поток энтропии через поверхность замкнутой системы равен нулю).

Покажем теперь, что интеграл в правой части (2.2.14) – неотрицателен, т.е. что

$$\frac{\partial S}{\partial t} \geq 0 \quad (2.2.17)$$

– ***H-теорема Больцмана.***

Величина $(f_2 f_3 - f_1 f) \ln(f_2 f_3 / f f_1) \geq 0$ как при $f_2 f_3 \geq f_1 f$, так и при $f_2 f_3 \leq f_1 f$. А так как интеграл от неотрицательной функции также неотрицателен, то теорема (2.2.17) доказана.

Мы приходим к выводу, что ***энтропия замкнутой системы идеального одноатомного газа монотонно возрастает со временем или постоянна.*** Таким образом, физическая кинетика вскрывает механизм принципа возрастания энтропии, который в случае одноатомного идеального газа связан с межмолекулярными столкновениями.

2.3 Решение уравнения Больцмана для равновесного идеального газа

Энтропия замкнутой системы, согласно H-теореме, со временем не убывает и стремится к некоторому максимальному значению, которое может быть найдено из условия

$$\frac{\partial S}{\partial t} = 0. \quad (2.3.1)$$

По прошествии времени релаксации τ замкнутая система переходит в состояние равновесия. Поэтому при $t \geq \tau$ из (2.3.1) следует, что энтропия достигает максимального значения. В этом случае из выражения (2.2.14) следует, что

$$f f_1 = f_2 f_3. \quad (2.3.2)$$

Используя это свойство, можно получить распределение Максвелла как реше-

ние уравнения Больцмана для частного случая равновесного идеального газа.

Рассмотрим зависимость функции распределения от скорости и отметим, что f должна зависеть только от абсолютных величин скорости (любые направления движения молекулы равновероятны). Запишем закон сохранения кинетической энергии при столкновении $(\vec{v}_2, \vec{v}_3) \rightarrow (\vec{v}, \vec{v}_1)$:

$$v_1^2 + v^2 = v_2^2 + v_3^2$$

и положим в этом выражении $v_2=0$, тогда

$$v_3^2 = v_1^2 + v^2.$$

В этом случае условие (3.3.2) примет вид:

$$f(0)f(v^2 + v_1^2) = f(v^2)f(v_1^2). \quad (2.3.3).$$

Продифференцируем обе части (2.3.3) по v_1^2 и положим $v_1=0$:

$$f(0) \frac{\partial f(v^2)}{\partial v_1^2} = f(v^2) \left(\frac{\partial f(v_1^2)}{\partial v_1^2} \right)_{v_1=0}$$

или

$$\frac{\partial f(v^2)}{\partial v^2} = -\alpha \cdot f(v^2), \quad (2.3.4)$$

где обозначено

$$\alpha \equiv -\frac{1}{f(0)} \left(\frac{\partial f(v_1^2)}{\partial v_1^2} \right)_{v_1=0}. \quad (2.3.5)$$

Решая дифференциальное уравнение (2.3.4), находим

$$f(v^2) = A \cdot \exp(-\alpha v^2), \quad (2.3.6)$$

а это – распределение Максвелла.

Постоянную A можно найти из условия нормировки, а постоянная α может быть получена из сравнения с опытными данными для одноатомного газа:

$$A = n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}; \quad \alpha = \frac{m}{2kT}.$$

Предположим, что интеграл (2.2.14) не обращается в ноль при подстанов-

ке функций f , отличных от максвелловской функции распределения (2.3.6). В этом случае неравновесное распределение молекул по скоростям благодаря столкновениям будет переходить в равновесное. Таким образом, Больцман обосновывал необходимость возрастания энтропии и связанного с этим установления равновесия с молекулярно-кинетических позиций. Если же внешние силы, действующие на газ, – потенциальны, то из кинетического уравнения Больцмана следует равновесное распределение Максвелла-Больцмана.

2.4 Интеграл столкновений в приближении времени релаксации

В общем случае интеграл столкновений имеет различный вид в зависимости от того, какие столкновения учитываются, однако в ряде случаев его можно представить следующим образом:

$$I = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2.4.1)$$

где f_0 – равновесная, f – неравновесная функция распределения, τ – параметр, играющий роль *времени релаксации*. Рассмотрим те соображения, на которых основывается соотношение (2.4.1).

Во-первых, столкновения не должны нарушать равновесного распределения, т.к. именно благодаря им оно устанавливается. Легко видеть, что если $f=f_0$, то $I \equiv 0$. При этом равенство нулю имеет место для частиц любых импульсов, так что соотношение (2.4.1) удовлетворяет принципу детального равновесия.

Во-вторых, если отступления от равновесия невелики, то следует ожидать, что скорость возвращения к равновесию должна быть пропорциональна отклонению от равновесного состояния:

$$\frac{df}{dt} = I \sim (f - f_0).$$

Параметр τ считается известной, например из опыта, величиной. Его смысл легко выяснить для следующего частного случая. Пусть распределение частиц в пространстве однородно, а по импульсам неравновесно, и внешние силы отсутствуют. Например, если под действием однородного внешнего элек-

трического поля через газ протекает электрический ток, то функция распределения неравновесна, но однородна в пространстве, т.е. не зависит от координат. Предположим, что в момент $t = 0$ поле выключается и, следовательно, после этого внешние силы равны нулю. Поскольку до выключения поля функция распределения была неравновесна, то и в дальнейшем в течение некоторого времени она будет отлична от f_0 . Для моментов времени $t > 0$ уравнение Больцмана (1.4.9) имеет вид:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2.4.2)$$

поскольку слагаемое $(\vec{p}/m) \cdot \partial f / \partial \vec{r} = 0$, так как дифференцирование по координатам даёт нуль (функция распределения однородна), а слагаемое $\vec{F} \cdot \partial f / \partial \vec{p} = 0$, поскольку внешняя сила равна нулю. Решение уравнения (2.4.2) имеет вид:

$$f(t) = f_0 + [f(0) - f_0] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.4.3)$$

где $f(0)$ – значение неравновесной функции распределения в момент $t = 0$.

Видно, что величина

$$\Delta f(t) = [f(0) - f_0] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.4.4)$$

определяющая отклонение функции распределения от равновесной, экспоненциально уменьшается с постоянной времени τ , которую поэтому и называют **временем релаксации**. Итак, **система, отключенная от внешних воздействий, нарушающих равновесие, из-за взаимодействия с термостатом (из-за столкновений частиц с другими частицами) приходит в равновесие за время, характеризуемое временем релаксации τ .**

Однако надо помнить, что включение в уравнение члена вида (2.4.1) было проведено непоследовательно. Строго говоря, в методе Больцмана должно быть детально исследовано взаимодействие идеального газа с частицами, составляющими термостат, на основе конкретной модели строения частиц. Выражение (2.4.1), как показывает такой анализ, в ряде случаев справедливо, но во многих случаях им пользоваться нельзя.

Таким образом, приближенное уравнение Больцмана, учитывающее взаимодействие с термостатом в приближении времени релаксации, имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\vec{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.4.5)$$

Поставим теперь вопрос: применимо ли кинетическое уравнение Больцмана к идеальному газу, состоящему из квантовых частиц? Ответ на этот вопрос в общем случае отрицательный, поскольку в квантовой механике неприменимо само представление о функции распределения как о функции координат и импульсов отдельных частиц. Как известно, принцип неопределенности гласит, что частица не может одновременно иметь точное положение (координату) и точное значение импульса. Поэтому квантово-механическое задание состояния не подразумевает одновременного указания импульса и координаты.

Однако квантовые эффекты можно всё же учесть в так называемом квазиклассическом приближении, когда состояние частицы описывается и координатой, и импульсом, но каждому микросостоянию отвечает фазовая ячейка объёмом h^3 ; число микросостояний, приходящихся на элемент фазового объёма dV_Φ , в таком приближении равно

$$d\Gamma = \frac{dV_\Phi}{h^3}.$$

Если \bar{n} – среднее число частиц в любом из $d\Gamma$ состояний, принадлежащих фазовому объёму dV_Φ , то среднее число частиц dn во всем объёме dV_Φ равно

$$dn = \bar{n} \cdot d\Gamma = \frac{\bar{n} \cdot dV_\Phi}{h^3}.$$

Т.о., равновесная функция распределения

$$f_0 \equiv \frac{dn}{dV_\Phi} = \frac{\bar{n}}{h^3}.$$

Для бозонов (нижний знак) и фермионов (верхний знак) эта функция имеет вид:

$$f_0 = \frac{1}{h^3} \cdot \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right] \pm 1}. \quad (2.4.6)$$

Следовательно, в приближении времени релаксации квазиклассическая функция распределения удовлетворяет уравнению Больцмана (2.4.5.), однако в правой части, описывающей столкновения, при учете квантовых эффектов следует использовать равновесную функцию распределения Ферми-Дирака или Бозе-Эйнштейна (2.4.6). Функция распределения (2.4.6) относится к частицам с определенным значением проекции спина. Если в задаче спин частиц несуществен, то функцию (2.4.6) следует умножить на число возможных значений проекций спина (2 для электронов и 2 для фотонов).

2.5 Функция распределения при малом времени релаксации

Кинетическое уравнение Больцмана при условии, что оно может быть решено, дает полную информацию о поведении неравновесного идеального газа. Однако даже когда правая часть уравнения записана в «столкновительной» форме, т.е. через время релаксации, получить решение в аналитическом виде очень трудно. Правда, есть один частный случай, в котором решение получается сравнительно просто. Рассмотрим этот случай подробнее.

Время релаксации τ определяет время возвращения системы в равновесное состояние и характеризует интенсивность взаимодействия идеального газа с термостатом. Чем сильнее взаимодействие с термостатом, тем меньше время релаксации и тем быстрее система приходит в равновесие. Если внешние силы малы, то при малом τ они не в состоянии значительно нарушить равновесие, и функция распределения в этом случае должна быть близка к равновесной.

Перепишем уравнение Больцмана в виде

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f}{\partial t} - \tau \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \tau \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}}. \quad (2.5.1)$$

Когда время релаксации мало, слагаемые, содержащие множитель τ , тоже малы, и видно, что f близко к f_0 . Подставим в правую часть значение f из того же уравнения (2.5.1):

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial t} - \tau \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} - \tau \vec{F} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} + O(\tau^2),$$

где через $O(\tau^2)$ обозначены члены 2-го порядка малости, пропорциональные τ^2 , поэтому их можно опустить. Равновесная функция распределения не зависит от времени, поэтому $\partial f_0 / \partial t = 0$. Таким образом, неравновесная функция распределения в этом приближении просто выражается через равновесную:

$$f = f_0 - \tau \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} - \tau \vec{F} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{p}} \quad (2.5.2)$$

Однако условия, при которых справедливо решение (2.5.2), нарушаются, если неоднородная в пространстве концентрация идеального газа отлична от равновесной концентрации. Действительно, в данной небольшой области пространства равновесное распределение, соответствующее местной концентрации, устанавливается очень быстро. В то же время установление равновесной концентрации во всем объеме, занимаемом газом, происходит диффузионным путем, то есть путем постепенного перемешивания. Этот процесс оказывается довольно медленным. И поэтому представление (2.5.2), где под f_0 понимается равновесная функция распределения для всего газа в целом, неправомерно.

Здесь может помочь введенное выше понятие *локального равновесия*. Это значит, что формулу (2.5.2) следует считать справедливой локально, т.е. для относительно небольших областей пространства, причем равновесная функция распределения, входящая в правую часть (2.5.2), неодинакова в различных областях, так как зависит от концентрации (или, что то же самое, от химического потенциала), меняющейся от точки к точке. Поскольку закон изменения концентрации неизвестен, то формула (2.5.2) не может рассматриваться как решение, во всяком случае, до тех пор, пока не будет найдена зависимость $n = n(\vec{r}, t)$ или $\mu = \mu(\vec{r}, t)$.

Мы будем считать, что из-за эффективного взаимодействия с термостатом температура идеального газа постоянна по всему объему и равна температуре термостата. Поскольку теперь концентрация не предполагается постоянной, то равновесная функция распределения неявно (через концентрацию) может зависеть от времени, так что:

$$\tau \frac{df_0}{dt} = \tau \frac{df_0}{dn} \cdot \frac{dn}{dt} .$$

Можно показать, что для большинства диффузионных процессов скорость изменения концентрации $\frac{dn}{dt}$ – малая величина, пропорциональная τ , так что член $\tau \frac{df_0}{dt}$ будет иметь второй порядок малости по τ , и, хотя он отличен от 0, но в рассматриваемом приближении может быть опущен.

Иногда приходится сталкиваться с задачами, в которых внешняя сила \vec{F} быстро меняется со временем. Если скорость её изменения характеризуется временем, сопоставимым с τ , то необходимо учитывать член $\tau \frac{df}{dt}$, который в этом случае нельзя заменить на $\tau \frac{df_0}{dt}$. Примером такой ситуации может служить воздействие инфракрасного излучения на электронный газ в плазме и ряд других.

2.6 Функция распределения в диффузионном приближении

Предположим, что нам известна (например, из решения уравнения диффузии) концентрация как функция координат. Тогда можно получить окончательное выражение для неравновесной функции распределения.

Рассмотрим более подробно случай классического идеального газа, когда f_0 – максвелловская функция распределения:

$$f_0 = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \quad (2.6.1)$$

(напомним, что функция f_0 определяется соотношением

$$dN = f_0 \cdot dV_\phi ,$$

где dN – среднее число частиц в элементе фазового объема dV_ϕ ; ее можно связать с плотностью вероятности $\rho(p)$:

$$f_0 = n \cdot \rho .)$$

В приближении малого времени релаксации (см. параграф 2.5)

$$f = f_0 - \tau \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{df_0}{d\vec{r}} - \tau \vec{F} \cdot \frac{df_0}{d\vec{p}} . \quad (2.6.2)$$

Поскольку

$$\frac{df_0}{dp_x} = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \cdot \left(-\frac{p_x}{mkT}\right) = -\frac{p_x f_0}{mkT} , \text{ то}$$

$$\frac{df_0}{d\vec{p}} = -\frac{\vec{p} f_0}{mkT}$$

и, следовательно

$$\tau \vec{F} \cdot \frac{df_0}{d\vec{p}} = -\tau \frac{\vec{p} \cdot \vec{F}}{mkT} \cdot f_0 . \quad (2.6.3)$$

Далее,

$$\frac{df_0}{d\vec{r}} \equiv \text{grad } f_0 = \frac{df_0}{dn} \cdot \text{grad } n .$$

Поскольку из (2.6.1.) следует:

$$\frac{df_0}{dn} = -\frac{f_0}{n} , \quad (2.6.4), \text{ то}$$

$$\tau \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{df_0}{d\vec{r}} = \frac{f_0}{n} \cdot \frac{\tau}{m} \cdot (\vec{p} \cdot \text{grad } n) . \quad (2.6.5)$$

Таким образом, для классической неравновесной функции распределения в диффузионном приближении справедливо соотношение

$$f = f_0 - \frac{\tau f_0}{nm} \cdot \vec{p} \cdot \text{grad } n + \frac{\tau \vec{p} \vec{F}}{mkT} \cdot f_0 , \quad (2.6.6)$$

где f_0 - функция распределения Максвелла.

Применим формулу (3.6.6) для расчета плотности потока частиц:

$$\vec{j} = \int n \cdot \rho(p) \cdot \frac{\vec{p}}{m} \cdot dV_p ,$$

где $dV_p = dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$ - элемент пространства импульсов;

$$\rho(p) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right).$$

Поскольку по определению функции распределения $f = n \cdot \rho(p)$, то

$$\vec{j} = \int \frac{\vec{p}}{m} f \cdot dV_p. \quad (2.6.7)$$

Заметим, что в равновесном случае $f \equiv f_0$ плотность потока обращается в 0, так как подынтегральное выражение есть нечетная функция составляющих импульса (f_0 - четная функция p_x, p_y, p_z). В неравновесном случае плотность потока уже не равна 0.

Подставим (2.6.6) в (2.6.7):

$$\vec{j} = \int \frac{\vec{p}}{m} \cdot f_0 \cdot dV_p - \int \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\tau f_0}{nm} \cdot (\vec{p} \cdot \text{grad } n) \cdot dV_p + \int \frac{\tau \vec{p}}{mKT} \cdot f_0 \cdot \left(\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{F} \right) \cdot dV_p.$$

Первый интеграл равен нулю из-за нечетности подынтегральной функции. В оставшихся двух проведем преобразования: запишем произведение векторов в координатной форме, отбросим в подынтегральной функции слагаемые, нечетные по составляющим импульса, и вынесем за знак интеграла функции координат.

$$\begin{aligned} \vec{j}_x &= - \int \frac{\tau f_0}{nm^2} \cdot p_x \cdot \left(p_x \frac{dn}{dx} + p_y \frac{dn}{dy} + p_z \frac{dn}{dz} \right) dp_x + \\ &+ \int \frac{\tau f_0}{m^2 kT} \cdot p_x \cdot (p_x F_x + p_y F_y + p_z F_z) dp_x = \quad ; \\ &= - \int \frac{\tau f_0}{nm^2} \cdot p_x^2 \cdot \frac{dn}{dx} dp_x + \int \frac{\tau f_0}{m^2 kT} \cdot p_x^2 F_x dp_x \end{aligned}$$

с учетом того, что $\overline{\tau p_x^2} = \frac{1}{3} \overline{\tau p^2}$, и возвращаясь к векторной записи, получим:

$$\vec{j} = - \int \frac{p^2 \tau}{3nm^2} \cdot f_0 \cdot \text{grad } n \cdot dV_p + \int \frac{p^2 \tau f_0}{3nm^2 kT} \cdot \vec{F} \cdot \vec{n} \cdot dV_p$$

Последнее выражение можно записать более компактно, если воспользоваться введенными ранее обозначениями для коэффициента диффузии и подвижности:

$$\vec{j} = -D \cdot \text{grad } n + b \cdot \vec{F} \cdot n \quad (2.6.8)$$

(заметим, что в рассмотренном выше уравнении диффузии, как и в более общем уравнении Фоккера-Планка, буква \vec{j} обозначала **плотность потока вероятности**; чтобы от нее перейти к **плотности потока частиц** \vec{j} из формулы (2.6.8), надо в прежнем уравнении диффузии величину ρ заменить на число частиц n : вместо $\frac{d\rho}{dt} = -\text{div}(b\vec{F}\rho - D \text{grad } \rho)$ писать $\frac{dn}{dt} = -\text{div}(b\vec{F}n - D \text{grad } n)$ (*).

Из соотношения (2.6.8) видно, что поток частиц в диффузионном приближении определяется двумя кинетическими явлениями (температура постоянна): **диффузией**, которой соответствует диффузный поток $\vec{j}_D = -D \text{grad } n$, зависящий от градиента концентрации, и дрейфом с потоком $\vec{j}_b = b\vec{F} \cdot n$, пропорциональным приложенной силе.

Сравнение уравнения диффузии (*) с уравнением непрерывности приводит к следующей физической интерпретации уравнения (*): **изменение числа частиц в единице объема за 1 секунду равно превышению втекающего потока над вытекающим**, причем поток имеет две составляющие: дрейфовую, вызванную внешним воздействием на частицы системы, и диффузионную, обусловленную перепадом концентраций.

Рассмотрим частный случай: газ заряженных частиц, заряд каждой частицы равен e . Если к такому газу приложено электрическое поле \vec{E} , то возникает дрейфовый поток $\vec{j}_b = bne\vec{E} = b'n\vec{E}$. Для плотности тока, связанного с движением заряженных частиц, можно записать:

$$\vec{i} = e\vec{j} = -eD \cdot \text{grad } n + ebn\vec{E} \quad (2.6.9)$$

(для простоты вместо b' пишем b). В общем случае имеется плотность диффузионного тока:

$$\vec{i}_D = -eD \cdot \text{grad } n$$

и плотность дрейфового тока:

$$\vec{i}_b = ebn\vec{E}.$$

Когда среда однородна, то есть концентрация постоянна, то диффузионный ток равен нулю. Плотность тока определяется только дрейфом и пропорциональна напряженности электрического поля:

$$\vec{i} = ebn\vec{E}.$$

Последняя запись представляет собой **закон Ома** в дифференциальной форме, который обычно записывают так:

$$\vec{i} = \gamma\vec{E},$$

где γ - проводимость. Видно, что проводимость определяется через подвижность соотношением:

$$\gamma = enb.$$

2.7 Плазменное состояние вещества. Уравнения Власова

Важной областью применения кинетической теории является *плазма*. Под плазмой мы будем понимать частично или полностью ионизованный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы. Для простоты будем считать плазму двухкомпонентной - содержащей лишь электроны с зарядом $-e$ и положительные ионы с зарядом Ze .

Как и для обычных газов, условие применимости кинетического уравнения к плазме требует ее достаточной разреженности; газ должен лишь слабо отклоняться от идеальности. Однако ввиду медленности убывания кулоновских сил это условие для плазмы является более сильным, чем для газа из нейтральных частиц.

Ниже мы будем считать плазму классической. Этим подразумевается, что выполнено достаточно слабое условие – температура плазмы должна быть высока по сравнению с температурой вырождения ее электронной компоненты: $T \gg T_e$.

Запишем для плазмы кинетическое уравнение Больцмана:

$$\frac{df}{dt} + \vec{v} \cdot \frac{df}{d\vec{r}} + \vec{F} \frac{df}{d\vec{p}} = I, \quad (2.7.1)$$

где $\vec{F} = e(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}])$ - внешняя сила, действующая на заряженную частицу плазмы, I – интеграл столкновений. Сила \vec{F} выражается через электрическое и магнитное поля, создаваемые всеми остальными частицами в точке нахождения данной частицы.

Для многих явлений столкновения между частицами плазмы несущественны; в таких случаях говорят о *бесстолкновительной* плазме. Такое приближение применимо, когда эффективная часть столкновений ν (величина, обратная среднему времени свободного пробега частицы) мала по сравнению с частотой ω изменения полей \vec{E} и \vec{B} в этом процессе:

$$\nu \ll \omega \quad (2.7.2).$$

В силу этого условия интеграл столкновений в кинетическом уравнении (2.7.1) оказывается малым по сравнению с производной $\frac{df}{dt}$. Столкновениями можно пренебречь также и в случае, если средняя длина пробега частиц $l \sim \frac{\bar{v}}{\nu}$ велика по сравнению с расстоянием L , на котором меняется поле («длина волны» поля):

$$\nu \ll \frac{\bar{v}}{L}. \quad (2.7.3)$$

При этом интеграл столкновений окажется малым по сравнению членом $\bar{v}\vec{\nabla}f$ в левой части уравнения (2.7.1).

После пренебрежения интегралом столкновений кинетические уравнения для функций распределения электронов (f_e) и ионов (f_i) принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{df_e}{dt} + \vec{v} \frac{df_e}{d\vec{r}} - e(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]) \frac{df_e}{d\vec{p}} &= 0 ; \\ \frac{df_i}{dt} + \vec{v} \frac{df_i}{d\vec{r}} - Ze(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]) \frac{df_i}{d\vec{p}} &= 0 . \end{aligned} \quad (2.7.4)$$

К этим уравнениям надо присоединить систему усредненных уравнений

Максвелла (см. курс электродинамики сплошных сред):

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{d\vec{B}}{dt}; & \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{j} + \frac{d\vec{D}}{dt}; & \operatorname{div} \vec{D} &= \rho \end{aligned} \quad (2.7.5)$$

где ρ и \vec{j} – средние плотность зарядов и плотность тока, выражающиеся через функции распределения:

$$\begin{aligned} \rho &= e \int (Zf_i - f_e) d_{p_x} d_{p_y} d_{p_z}, \\ \vec{j} &= e \int (Zf_i - f_e) \cdot \vec{v} \cdot d_{p_x} d_{p_y} d_{p_z} \end{aligned} \quad (2.7.6)$$

Уравнения (2.7.4)-(2.7.6) составляют связанную систему уравнений, определяющих одновременно как функции распределения f_e, f_i , так и поля \vec{E} и \vec{B} . Определяемые таким образом поля называются *самосогласованными*. Систему уравнений (2.7.4)-(2.7.6) называют *уравнениями Власова*. Кинетическое описание позволяет рассчитать для плазмы различные коэффициенты переноса для таких явлений, как электропроводность, вязкость, теплопроводность и диффузия, что очень важно, например, в токамаках и других установках, использующих плазму для осуществления управляемого термоядерного синтеза.

3. Макроскопические квантовые явления

3.1 Сверхпроводимость, основные опытные факты

Открыта Г. Камерлинг - Онесом в 1911 г. на ртути: при $T_{\text{кр}} = 4,2 \text{ К}$ ртуть скачком теряла электрическое сопротивление. Впоследствии этот эффект был обнаружен у других чистых металлов и сплавов.

Исчезновение сопротивления – полное: опыт показал, что ток в сверхпроводящем кольце циркулирует без какого либо уменьшения несколько лет.

У чистых веществ наибольшая $T_{\text{кр}}$ – из ниобия (около 9К), наименьшая – у вольфрама (0,01К).

Среди сверхпроводников встречаются самые разные типы кристаллических структур. Ни один из щелочных или благородных металлов не является сверхпроводником. До 1986 года рекордное значение $T_{\text{кр}}$ наблюдалось у сплава Nb_3Ge (23,3 К).

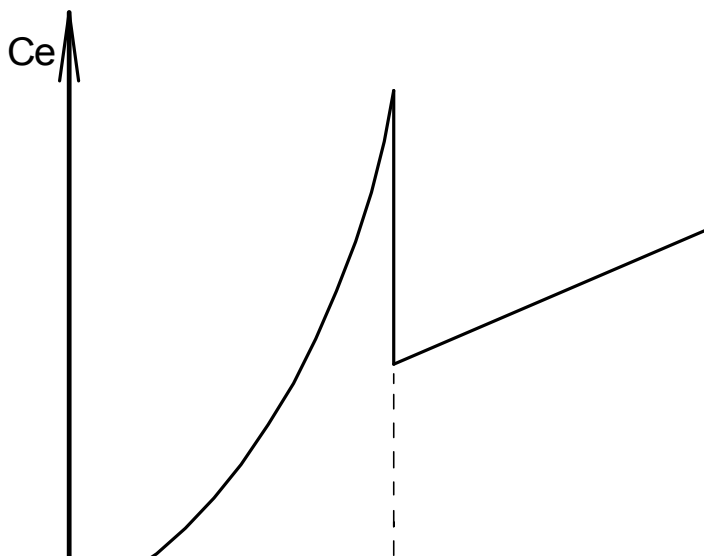


Рисунок 3.1 – Зависимость электронной теплоемкости сверхпроводников от температуры

В 1986 году Беднорц и Мюллер открыли новый класс металлоксидных высокотемпературных сверхпроводников, у которых $T_{\text{кр}}$ достигает 100÷120 К.

При $T = T_{\text{кр}}$ у сверхпроводников наблюдается также скачок электронной теплоёмкости (рис. 3.1). То есть при $T = T_{\text{кр}}$ в сверхпроводнике происходит **фазовый переход II рода**.

В 1933 году был открыт эффект Майсснера, заключающийся в следующем. Если поместить сверхпроводник в магнитное поле, то при достижении полем B некоторого значения $B_{\text{кр}}$ сверхпроводящие свойства исчезают, и сверхпроводник становится обычным проводником. Значения поля $B_{\text{кр}}$ уменьшаются с ростом T и при $T = T_{\text{кр}}$ становятся равны нулю. При B меньше $B_{\text{кр}}$ магнитное поле «выталкивается» из сверхпроводника (идеальный диамагнетизм) (рис. 3.2).

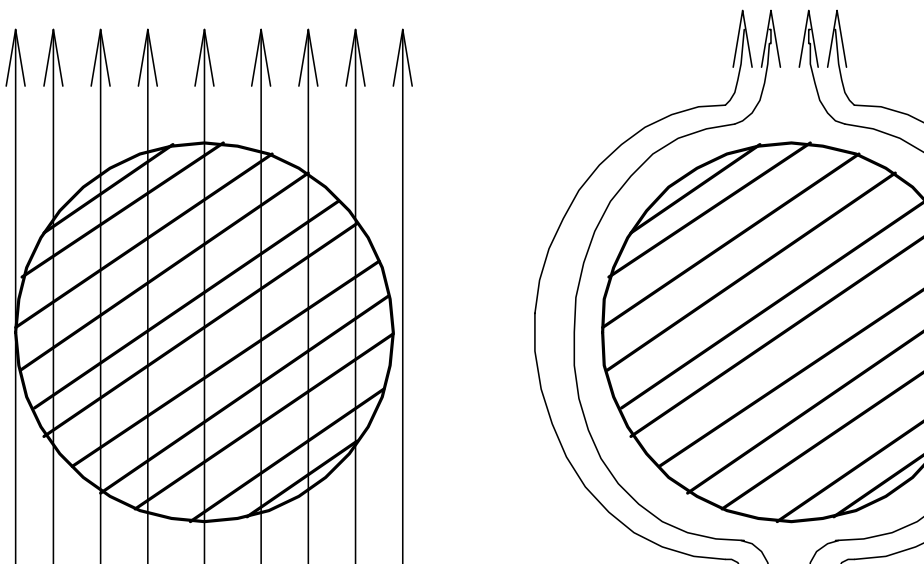


Рисунок 3.2 – Эффект Майсснера

3.2 Полуэмпирические теории сверхпроводимости

Поскольку внутри сверхпроводника нет магнитного поля, в его объёме не могут протекать токи. Это непосредственно следует из уравнения Максвелла:

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{j}; \quad \vec{H} = 0 \Rightarrow \vec{j} = 0$$

Ток может течь лишь в тонком поверхностном слое сверхпроводника (измерения показывают, что толщина этого слоя $\sim 1000 \text{ \AA}$ и меньше). Поверхностный ток возбуждает магнитное поле, полностью компенсирующее внутри

сверхпроводника внешнее поле. Таким образом, сверхпроводник является не только *идеальным проводником*, но и *идеальным диамагнетиком*, что очень наглядно проявляется в опыте «гроб Магомета». На самом деле ток течёт не по бесконечно тонкой поверхности сверхпроводника, а в приграничном слое конечной толщины. В тот же слой, как это явствует из уравнения Максвелла $\text{rot } \vec{H} = \vec{j}$, должно проникать и магнитное поле.

В 1935 году была построена первая феноменологическая теория сверхпроводимости (братья Ф. и Г. Лондоны). Рассмотрим, как в этой теории оценивалась *глубина проникновения* магнитного поля в сверхпроводник.

Пусть поле медленно меняется со временем; для сверхпроводника $\mu = 1$ (они не ферромагнитны). Запишем уравнения Максвелла:

$$\begin{cases} \text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j} & ; \\ \text{rot } \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \end{cases}$$

и будем для простоты пренебрегать различием между частной и полной производными по времени.

Предполагая, что токи создаются только движением сверхпроводящих электронов, запишем:

$$\vec{j} = -en_s \vec{V}_s \quad , \quad (3.2.3)$$

где n_s – концентрация сверхпроводящих электронов.

Продифференцируем (4.2.3) по времени:

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = -en_s \dot{\vec{V}}_s \quad . \quad (3.2.4)$$

Ускорение электрона найдется из уравнения движения:

$$m \dot{\vec{V}}_s = -e\vec{E} \quad (3.2.5)$$

(действием магнитного поля, в силу его малости, пренебрегаем).

Объединяя (3.2.4.) и (3.2.5.), получим:

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{1}{\mu_0 \Lambda^2} \vec{E}, \quad (3.2.6)$$

где введено обозначение

$$\Lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 e^2 n_s}. \quad (3.2.7)$$

Продифференцируем теперь (4.2.1) по t :

$$\text{rot } \dot{\vec{B}} = \mu_0 \frac{d\vec{j}}{dt}. \quad (3.2.8)$$

Исключим из уравнений (3.2.1), (3.2.2), (3.2.6) и (3.2.8) величины \vec{E} и $\frac{d\vec{j}}{dt}$:

$$\text{rot } \dot{\vec{B}} = \frac{1}{\Lambda^2} \vec{E};$$

$$\text{rot rot } \dot{\vec{B}} = \frac{1}{\Lambda^2} \text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{\Lambda^2} \dot{\vec{B}}, \text{ откуда}$$

$$\dot{\vec{B}} = -\Lambda^2 \text{rot rot } \dot{\vec{B}}. \quad (4.2.9)$$

Уравнению (3.2.9) удовлетворяет решение $\vec{B} = \text{const}$. Однако это решение не согласуется с эффектом Майсснера, требующим, чтобы внутри сверхпроводника было $\vec{B} = 0$. Лишнее решение получилось из-за того, что при выводе (3.2.9) дважды применялась операция дифференцирования по времени.

Чтобы исключить это решение, Ф. и Г. Лондоны ввели гипотезу о том, что в уравнении (3.2.9) *производную $\dot{\vec{B}}$ надо заменить самим вектором \vec{B}* . Это приводит к уравнению:

$$\vec{B} = -\Lambda^2 \text{rot rot } \vec{B}. \quad (3.2.10)$$

Для нахождения глубины проникновения магнитного поля внутрь сверхпроводника предположим, что сверхпроводник ограничен плоскостью XU и занимает всё полупространство по одну сторону от неё; пусть магнитное поле параллельно оси X , то есть $B_y = B_z = 0$ (рис. 3.3).

В этом случае $\text{rot } \vec{B} = \frac{dB_x}{dz} \cdot \vec{e}_y$;

$$\text{rot rot } \vec{B} = -\frac{d^2 B_x}{dz^2} \cdot \vec{e}_x, \text{ и из уравнения (3.2.10):}$$

$$\frac{d^2 \vec{B}}{dz^2} - \frac{\vec{B}}{\Lambda^2} = 0 .$$

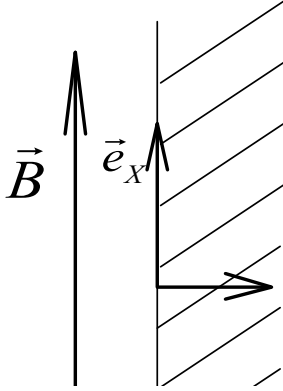


Рисунок 3.3 – К нахождению глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводник

Решение этого уравнения, обращающееся в 0 при $z \rightarrow \infty$, есть

$$\vec{B}(z) = \vec{B}(0) \exp\left(-\frac{z}{\Lambda}\right),$$

где $\vec{B}(0)$ – поле на поверхности сверхпроводника. Из (3.2.12) видно, что на длине Λ магнитное поле убывает в e раз. Эту величину Λ и принимают за меру глубины проникновения магнитного поля в толщу сверхпроводника.

Для численной оценки Λ возьмём $n_s \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$ (если считать, что на каждый атом металла приходится по одному сверхпроводящему электрону). Тогда по формуле (3.2.7) найдём

$$\Lambda \approx \frac{9,1 \cdot 10^{-31}}{4\pi \cdot 10^{-7} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})} \cdot \frac{1}{10^{28}} = 5 \cdot 10^{-8} (\text{м}), \text{ что по порядку величины совпадает с}$$

данными непосредственных измерений. Концентрация сверхпроводящих электронов убывает по мере приближения к критической температуре T_K ; глубина проникновения Λ монотонно возрастает и обращается в бесконечность при $T = T_K$ (рис. 3.4).

При увеличении внешнего магнитного поля \vec{B} выше определённого значения $\vec{B}_{кр}$, называемого критическим полем, сверхпроводимость разрушается, то есть сверхпроводник переходит в нормальное состояние, а магнитное поле

проникает внутрь сверхпроводника. Критическое поле $\vec{B}_{кр}$ зависит от температуры (рис. 3.5) как, $\vec{B}_{кр} = \vec{B}_{к0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_{к0}} \right)^2 \right]$ – кривая равновесия.

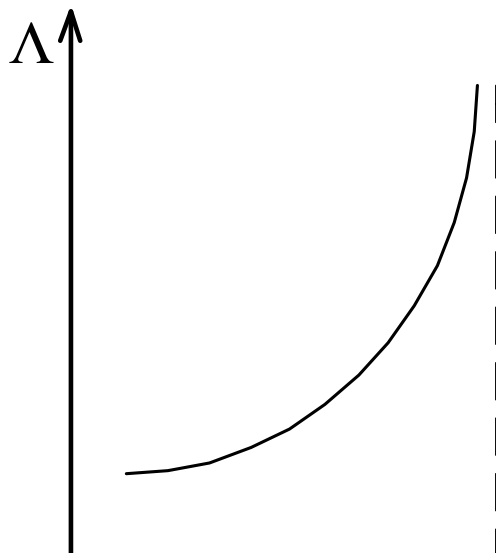


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость глубины проникновения

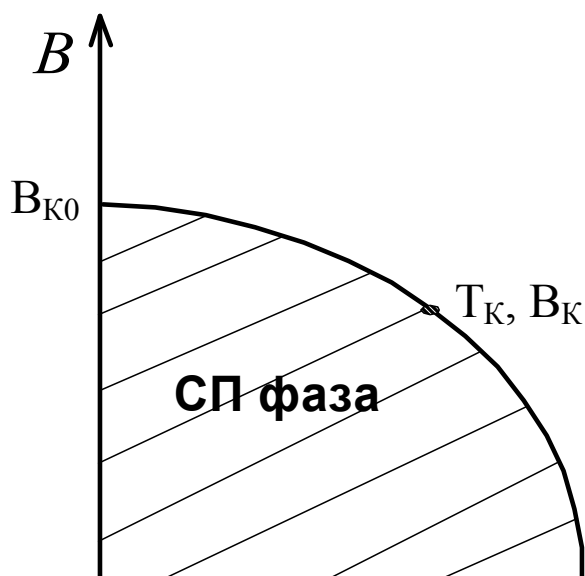


Рисунок 3.5 – Зависимость критического поля то температуры

Таким образом, феноменологическая теория братьев Лондон удовлетворительно описывала магнитостатистику сверхпроводников, однако природа явления сверхпроводимости оставалась неясной.

В 1938 году было открыто явление сверхтекучести, а через 3 года Л. Д. Ландау построил теорию этого явления. В основе теории сверхтекучести лежало понятие *бозе – конденсации* атомов гелия при $T < 2,19 \text{ K}$. Поэтому возникло предположение, что сверхпроводник можно трактовать как сверхтекучесть электронной жидкости.

Однако такому истолкованию мешало серьёзное препятствие: то, что электроны являются ферми-частицами, а также наличие кулоновского отталкивания между ними.

В 1950 году В.Л. Гинзбург и Л. Д. Ландау построили полуфеноменологическую теорию сверхпроводимости на основе фазовых переходов II рода. Теория Гинзбурга – Ландау вывела уравнения, описывающие тепловые и электромагнитные свойства сверхпроводника вблизи критической температуры T_K . Более поздняя микроскопическая теория сверхпроводимости (теория БКШ) обосновала теорию Гинзбурга – Ландау и уточнила входящие в феноменологические уравнения параметры.

В теории Гинзбурга – Ландау получаются два дифференциальных уравнения относительно некоторого комплексного параметра ψ (после построения микроскопической теории выяснилось, что ψ пропорционально волновой функции бозе – конденсата куперовских пар электронов в сверхпроводнике, или, иными словами, щели в энергетическом спектре сверхпроводника). В отличие от теории Лондонов, теория Гинзбурга – Ландау не требует постоянства n_s по всему объёму образца (а значит, и функция ψ согласно теории Гинзбурга – Ландау может меняться в пространстве).

Поведение решений уравнений Гинзбурга – Ландау определяется двумя характерными масштабами длины:

$$\Lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \frac{T}{T_K}} \cdot \Lambda_0,$$

где Λ_0 - лондоновская глубина проникновения при $T = 0$, и $\xi(T) \approx \sqrt{T_K - T}$, называемой *длиной когерентности* при температуре T , - характерный масштаб изменения ψ в отсутствие поля. (В микроскопической теории БКШ величина ξ оказывается *размером куперовской пары*)

Как показала теория Гинзбурга – Ландау, существенной характеристикой сверхпроводника является безразмерный параметр $\chi = \Lambda/\xi$. При $\chi < 1/\sqrt{2}$ сверхпроводники называются сверхпроводниками первого рода, а при $\chi > 1/\sqrt{2}$ - сверхпроводниками второго рода. (Обычно для чистых металлов, кроме ниобия, χ весьма мало: $\chi(Al) = 0,01$; $\chi(Sn) = 0,13$; $\chi(Pb) = 0,23$; для сплавов χ заметно больше.) Дело в том, что при $\chi = 1/\sqrt{2}$ меняет знак поверхностное натяжение, которое при $\chi > 1/\sqrt{2}$ является отрицательным. Однако для более детального понимания подразделения на сверхпроводники 1 и 2 рода нам следует подробнее остановиться на «взаимоотношениях» сверхпроводника с магнитным полем.

Протекание сверхпроводящих токов не сопровождается выделением тепловой энергии (джоулева тепла). Поэтому весьма заманчивым было бы использовать сверхпроводник для получения сильных магнитных полей. Однако с помощью сверхпроводящего соленоида не удаётся получить поля, большие B_K , поскольку, как уже говорилось, они разрушают сверхпроводящее состояние образца. Критические же поля обычно невелики: $B_K \approx (0,01 \div 0,1)$ Тл.

Произведём простую оценку величины критического поля B_K .

Магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводящего образца, поскольку возникающие на поверхности проводника сверхпроводящие токи создают магнитное поле, противоположное приложенному внешнему полю. Всякая система стремится перейти в состояние, отвечающее минимуму энергии. Энергия поля, созданного сверхпроводящими токами, отнесённая к единице

объёма, равна $\frac{\mu_0 H^2}{2} = \frac{B^2}{2\mu_0}$. Создание такого поля, конечно, энергетически невыгодно, но связанное с ним возрастание энергии компенсируется тем, что образец находится в сверхпроводящем состоянии. Электронная система при этом перестроена, имеются связанные пары электронов, образование которых приводит к выигрышу в энергии.

Ясно, что эффект Майсснера, то есть выталкивание магнитного поля, будет иметь место до тех пор, пока связанное с этим увеличение энергии компенсируется более эффективным её уменьшением, связанным с переходом металла в сверхпроводящее состояние. В достаточно сильных полях энергетически более выгодным оказывается не сверхпроводящее, а нормальное состояние, в котором поле свободно проникает в образец. Критическим и называется то минимальное значение внешнего магнитного поля, при котором сверхпроводимость разрушается. Его можно найти из равенства $\frac{B^2}{2\mu_0} = W_{CB}$, где W_{CB} — энергия, затрачиваемая на разрушение куперовских пар.

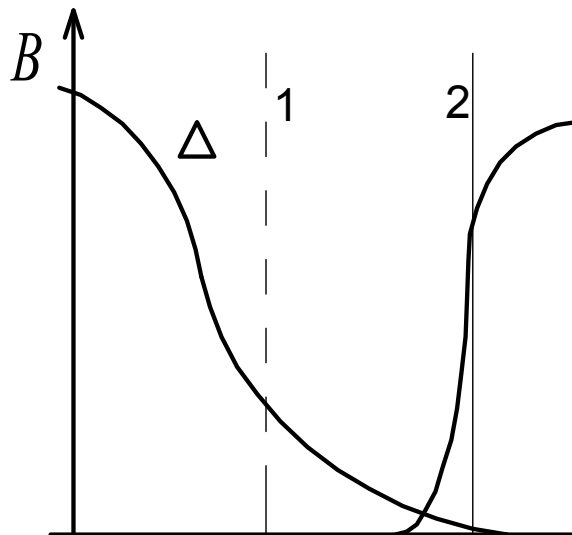


Рисунок 3.6 – Кривые равновесия сверхпроводящей и нормальной фаз

В 1957 году А. А. Абрикосов на основе теории Гинзбурга – Ландау разработал *теорию смешанного состояния*. Это состояние характеризуется тем, что

магнитное поле не выталкивается полностью из образца, а частично проникает в его толщу. Сверхпроводимость при этом сохраняется.

Сверхпроводник характеризуется определённым значением поверхностной энергии. Её существование можно пояснить следующим рассуждением.

На рисунке 3.6 показаны находящиеся в равновесии сверхпроводящая и нормальная фаза. Для поддержания такого равновесия в нормальной фазе ($x > 0$) должно существовать магнитное поле, равное B_K , поскольку именно на величину $\frac{B_K^2}{2\mu_0}$ различаются энергии фаз. Магнитное поле проникает в поверхностный

слой сверхпроводника на расстояние Λ . Предположим, что $\Lambda < \xi_0$. Величина энергетической щели Δ убывает по мере приближения к нормальному образцу, причём изменяется она на расстоянии $\sim \xi_0$. Резкий характер убывания магнитного поля приведет в рассматриваемом случае к тому, что в некоторой области вблизи границы практически будут равны 0 и щель Δ , и поле B (область 1-2 на рисунке 3.6). В этой области энергия связи пар обращается в 0, однако поле сюда не проникает.

Экранирование его при этом не компенсируется выигрышем в энергии, происходящим от спаривания. Поверхностный слой оказывается обладающим некоторой *положительной поверхностной энергией*. В противоположном случае, когда $\Lambda > \xi_0$, эта энергия будет *отрицательной*. При этом оказывается возможным сосуществование магнитного поля и куперовского спаривания.

Согласно А. А. Абрикосову, все сверхпроводники делятся на две группы. К первой относятся *сверхпроводники первого рода*, обладающие положительной поверхностной энергией ($\Lambda < \xi_0$). Все чистые сверхпроводники металлы, кроме ниобия, относятся к этой группе.

Отрицательная поверхностная энергия ($\Lambda > \xi_0$) характеризует *сверхпроводники второго рода*. Чистый металл можно превратить в сверхпроводник второго рода путём введения в него примесей. Соударения электронов с примесями нарушают корреляцию, приводящую к образованию пар. Роль характер-

ной длины при этом перейдёт от ξ_0 к длине свободного пробега ℓ . (Напомним, что размер электронной пары ξ_0 - очень большая величина, порядка 10^{-6} м, то есть десятки тысяч межатомных расстояний.) Следовательно, весьма малые концентрации примесей могут очень сильно изменить картину сверхпроводящего состояния в веществе. Для того чтобы поверхностная энергия стала отрицательной, достаточно теперь, чтобы $\Lambda > \ell$, а это условие вполне реализуемо в сверхпроводниковых сплавах.

Сверхпроводники второго рода характеризуются весьма своеобразными электромагнитными свойствами. Рассмотрим картину проникновения магнитного поля в толщу такого сверхпроводника (рис. 3.7).

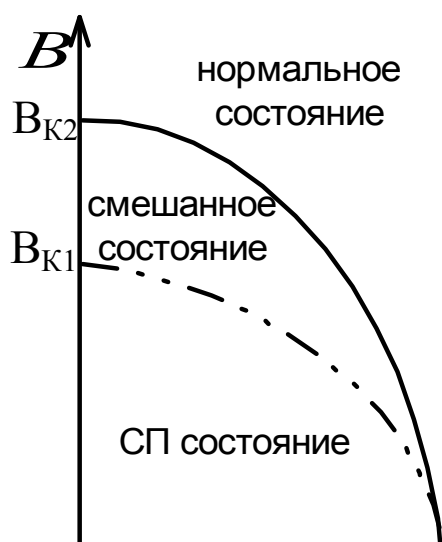


Рисунок 3.7 – Диаграмма состояния сверхпроводника второго рода

Если сверхпроводник второго рода, по которому течёт ток, находится во внешнем магнитном поле, то при некотором значении B_{K1} («нижнее критическое поле») поле начинает частично проникать в толщу сверхпроводника. Электроны в сверхпроводнике под действием силы Лоренца начинают двигаться по окружностям (если их скорость перпендикулярна силовым линиям поля). В сверхпроводнике появляются вихри («вихри Абрикосова»). Сверхпроводящие электроны вращаются вокруг оси вихря; скорость вращения возрастает по

мере приближения к оси, и на некотором расстоянии от неё происходит «срыв» сверхпроводимости. «Ствол» вихря находится в нормальном состоянии.

В результате сверхпроводящий образец оказывается пронизанным нитями, представляющими собой обычные, несверхпроводящие области. Вихри в сверхпроводнике образуют треугольную решётку. Стволы вихрей ориентированы в направлении силовых линий магнитного поля. В пространстве между вихрями свойство сверхпроводимости сохраняется. Магнитный поток, пронизывающий сечение ствола вихря, оказывается одним и тем же для всех вихрей и равным по величине кванту магнитного потока Φ_0 . Таким образом, каждый вихрь несёт один квант потока, и в виде таких отдельных порций магнитное поле проникает внутрь сверхпроводника.

При увеличении поля ($B > B_{K1}$) число нормальных областей растёт, вихревые нити сближаются, и при некотором значении поля B_{K2} («верхнее критическое поле»), когда расстояние между вихревыми нитями становится $\approx 10^{-6}$ м, сверхпроводимость полностью разрушается и образец переходит в нормальное состояние.

3.3 Сверхтекучесть

Другим важным примером макроскопического квантового явления служит сверхтекучесть жидкого гелия, открытая в 1938 году П.Л. Капицей.

Опыты, проделанные Капицей, показали, что жидкий гелий может существовать в двух модификациях: гелия I и гелия II, причем физические свойства этих модификаций весьма различны. В отсутствии внешнего давления гелий I переходит в гелий II при $T \approx 2.2$ К. При этом гелий II остается жидким вплоть до $T = 0$ и затвердевает (при $T \approx 0$) лишь при давлении $P = 30$ атм. Это означает, что при $T = 2$ К имеет место фазовый переход He I \rightarrow He II. Наблюдается скачок теплоемкости, излом на кривой плотности и так далее. Поскольку скрытая теплота фазового перехода He I \rightarrow He II равна нулю, то перед нами – типичный фазовый переход II рода.

Л.Д. Ландау в 1941 году разработал статистическую теорию жидкого гелия II, основанную на ряде предположений о характере энергетического спектра этой системы. Рассмотрим элементы теории Ландау.

Пусть имеется некоторое количество жидкого гелия II в сосуде. Вся жидкость как целое представляет собой квантовую систему; её возможные значения энергии образуют некоторый энергетический спектр. При очень низких температурах этот спектр будет дискретным, хотя жидкость и является макросистемой. Попытаемся определить вид энергетического спектра макроскопической квантовой системы при малых энергиях возбуждения, когда система может находиться лишь на энергетических уровнях, близких к основному.

Точное вычисление энергетических уровней системы, состоящей из большого числа сильно взаимодействующих частиц, невозможно. Однако из общефизических соображений можно установить некоторые общие свойства энергетического спектра таких систем при малых энергиях возбуждения. В частности, это можно сделать для жидкого гелия II, в котором малость энергии возбуждения обеспечивается крайне низкой температурой.

Основным свойством энергетического спектра всякой макросистемы при малых энергиях возбуждения является то, что энергию возбуждения можно представить в виде совокупности независимых “элементарных возбуждений”.

Рассмотрим энергетический спектр упругих колебаний кристалла или жидкости при малых энергиях возбуждения. Как известно, движения атомов кристалла можно разложить (в гармоническом приближении) на независимые, не взаимодействующие друг с другом упругие волны (“нормальные моды”), распространяющиеся по всему объему тела. Единственное различие между кристаллом и квантовой жидкостью состоит в том, что в кристалле могут распространяться как продольные, так и поперечные волны, тогда как в жидкости – только продольные (волны сжатия и разряжения). Каждая из таких волн несёт определенную неизменную энергию, которая и считается элементарным возбуждением. Энергия всего тела можно рассматривать как совокупность элемен-

тарных возбуждений, то есть как сумму энергий всех независимых упругих волн, распространяющихся в теле. Отсюда ясно, что элементарное возбуждение – энергия возбуждения всего тела как целого и не может быть отнесено к отдельному атому тела, получившему избыточную по сравнению с другими атомами энергию. Каждое из элементарных возбуждений, представляющих звуковую волну, движется вдоль тела, испытывает отражение от его границ, движется в новом направлении и так далее. Элементарное возбуждение обладает энергией и импульсом.

Движение всех элементарных возбуждений в теле можно уподобить движению невзаимодействующих квазичастиц – квантов возбуждения, – образующих внутри тела идеальный газ. Можно провести аналогию между световыми волнами и световыми квантами, с одной стороны, и упругими (звуковыми) волнами и квантами возбуждения кристалла – с другой. Подобно тому, как электромагнитное поле можно трактовать как набор световых квантов – фотонов, поле упругих волн в кристалле можно заменить газом **фотонов**. Поэтому будем считать, что энергия возбуждения тела представляет собой энергию квантов возбуждения, заполняющий весь его объем подобно идеальному газу. Энергия квантов возбуждения \mathcal{E} связана некоторой, в общем случае неизвестной, функциональной зависимостью с их импульсом p .

Рассмотрим подробнее энергетический спектр гелия II. Основные свойства жидкого гелия можно вывести из некоторых простых предположений о виде спектра. В частности, как показал Ландау, следует считать, что в гелии II имеются кванты возбуждения двух видов: длинноволновые и коротковолновые. Кванты с большой длиной волны λ несут малый импульс $p = \frac{h}{\lambda}$ и малую энергию $\mathcal{E}(p)$. Поэтому при малых p можно разложить эту функцию в ряд по степеням p :

$$E = \text{const } p \tag{3.3.1}$$

Длинноволновые возбуждения в жидком гелии II представляют собой упругие волны сжатия и разряжения, поэтому постоянная в (3.3.1) есть просто скорость c распространения звуковых волн. Таким образом, для длинноволновых квантов

$$\varepsilon = c \cdot p \quad (3.3.2)$$

В гидродинамике показывается, что при возникновении в жидкости звуковых волн малой амплитуды она приходит в состояние безвихревого (потенциального) движения. Однако в общем случае течение неидеальной (вязкой) жидкости является вихревым. Поэтому помимо продольных звуковых волн в жидком гелии II должны существовать и другие элементарные возбуждения. Мы будем предполагать, что, помимо длинноволновых звуковых квантов возбуждения, в гелии II существуют еще и коротковолновые кванты возбуждения, длина волны которых близка к некоторому значению λ_0 . Соответствующий импульс коротковолновых квантов (которые Ландау назвал **ротонами**) близок к $p_0 = \frac{h}{\lambda_0}$. При этом мы примем, что энергия квантов с импульсом p_0 имеет минимальное значение по сравнению со всеми квантами близких импульсов. Другими словами, будем считать, что зависимость $\varepsilon(p)$ для квантов возбуждения в жидком гелии II имеет вид, показанный на рисунке 3.8.

Это значит, что в жидком гелии II, помимо длинноволновых квантов возбуждения, импульс которых близок к нулю, будут существовать еще кванты с импульсом $p \approx p_0$. Энергию последующих можно записать в виде

$$\varepsilon \approx \varepsilon(p_0) + \frac{(p - p_0)^2}{2\mu}, \quad (3.3.3)$$

где $\varepsilon(p_0)$ и μ – постоянные, значения которых должны определяться из опыта. Введение подобного вида спектра оправдывается тем, что с его помощью удастся количественно объяснить все основные свойства жидкого гелия II.

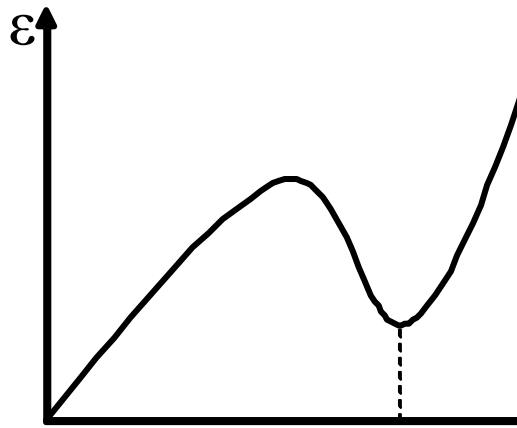


Рисунок 3.8 – Зависимость энергии квантов от импульса в жидком гелии II

Вместе с тем нужно иметь в виду, что кроме двух названных типов квантов возбуждения в жидком гелии II имеются и кванты промежуточных длин волн, но число таких квантов сравнительно невелико. Кванты возбуждения, как уже говорилось, движутся по всему объему тела, не взаимодействуя (при малых возбуждениях) друг с другом, подобно частицам идеального газа, заполняющего объем тела. Если длинноволновые кванты возбуждения можно уподобить фотонам, то коротковолновые кванты ведут себя, как обычные частицы идеального газа, обладающие массой μ .

Подчеркнем, однако, еще раз, что эта аналогия носит лишь формально-математический характер. В действительности каждый квант возбуждения представляет особый вид движения всех атомов жидкости. Нельзя поэтому представлять коротковолновый квант возбуждения – ротон – как реальную частицу, двигающуюся в жидкости. Однако формальная аналогия между совокупностью квантов возбуждения и идеальным газом позволяет легко найти термодинамические функции жидкого гелия.

Наличие в жидком гелии II квантов теплового возбуждения означает, с макроскопической точки зрения, существование у него свободной энергии F , которую можно считать состоящей из двух слагаемых, относящихся к длинно- и коротковолновым квантам возбуждения:

$$F = F_L + F_S \quad (3.3.4)$$

Получим выражения для каждого из этих слагаемых.

Свободную энергию длинноволновых квантов F_L можем записать по аналогии со свободной энергией кристалла для низких температур с учетом того, что в жидкости отсутствуют поперечные волны. Имеем:

$$3N = \frac{4\pi V \nu_{\max}^3}{3c^3}, \quad (3.3.5)$$

где N – число атомов жидкости в объеме V , ν_{\max} – максимальная частота звуковых волн (в кристалле – предельная дебаевская частота), c – скорость звука. В физике твердого тела показывается, что при низких температурах свободная энергия кристалла дается формулой

$$F = -N \frac{\pi^4 kT}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3, \quad (3.3.6)$$

где $\Theta \equiv \frac{h\nu_{\max}}{k}$ – характеристическая дебаевская температура кристалла. С

учетом (3.3.5) находим из (3.3.6) F_L :

$$F_L = -\frac{4}{45} \cdot \frac{\pi^5 (kT)^4 V}{h^3 c^3} \quad (3.3.7)$$

Коротковолновые кванты (ротонны) ведут себя подобно частицам идеального газа. Их энергию, даваемую формулой (3.3.3), при достаточно низких температурах, когда еще можно говорить о независимых элементарных возбуждениях, можно считать большой по сравнению с kT :

$$\varepsilon(p_0) \gg kT.$$

Поэтому можно утверждать, что коротковолновые кванты в жидком гелии II описываются классическим больцмановским распределением. Свободная энергия классического идеального газа, как показывается в курсе статистической физики, имеет вид

$$F_S = -N_S kT \ln \left\{ \frac{eV}{N_k} \cdot \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \frac{dV_p}{h^3} \right\}, \quad (3.3.8)$$

где N_S – число коротковолновых квантов возбуждения; $dV_p = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$ – элемент объема в пространстве импульсов. Однако значение N_S не является определенной величиной, а зависит от температуры жидкости. (Зависимость N_S от температуры лишней раз напоминает о том, что трактовка элементарных возбуждений как квазичастиц имеет условный характер.) Оно возрастает с увеличением возбуждения, то есть с ростом температуры жидкости. При данной температуре число коротковолновых квантов возбуждения определяется из условия минимума свободной энергии:

$$\frac{\partial F_S}{\partial N_S} = 0. \quad (3.3.9)$$

Подставляя (3.3.8) в (3.3.9), находим для числа коротковолновых квантов выражение

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_S}{\partial N_S} &= kT \cdot \ln \left(\frac{eV}{N_S} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} \right) - N_S \cdot kT \cdot \frac{eV \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} \cdot \left(-\frac{1}{N_S^2} \right)}{\frac{eV}{N_S} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3}} = 0; \\ \ln \left(\frac{eV}{N_S} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} \right) &= 1; \\ \frac{eV}{N_S} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} &= e; \\ \frac{V}{N_S} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} &= 1; \\ N_S &= V \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3}. \end{aligned} \quad (3.3.10)$$

Подставим значение N_S из (3.3.10) в (3.3.8) и найдем для свободной энергии:

$$F_S = -kTV \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \frac{dV_p}{h^3}. \quad (3.3.11)$$

Вычислим интеграл в правой части (3.3.11):

$$\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot \frac{dV_p}{h^3} = 4\pi \int e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}} \cdot e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\mu kT}} \frac{p^2 dp}{h^3} = 4\pi e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}} \int e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\mu kT}} \frac{p^2 dp}{h^3}.$$

Пределы интегрирования по импульсу кванта возбуждения точно не определены. Поскольку, однако, подынтегральное выражение быстро убывает с ростом разности $p - p_0$ и при $\frac{(p - p_0)^2}{2\mu} \gg kT$ практически обращается в ноль, то можно считать пределы интегрирования бесконечными:

$$\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} = 4\pi \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\mu kT}} \cdot \frac{p^2 dp}{h^3}.$$

Поскольку подынтегральная функция обращается в ноль при $\frac{(p - p_0)^2}{2\mu} \gg kT$, медленно меняющуюся функцию p^2 можно вынести из-под интеграла, взяв ее в точке $p = p_0$:

$$\begin{aligned} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dV_p}{h^3} &= 4\pi \cdot p^2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}} \int e^{-\frac{(p-p_0)^2}{2\mu kT}} \cdot \frac{dp}{h^3} = \\ &= \frac{4\pi p_0^2 \sqrt{2\pi\mu kT}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}}. \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Таким образом, окончательно получаем:

$$F_S = -\frac{4\pi \sqrt{2\pi\mu} \cdot (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot p_0^2}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}}, \quad (3.3.13)$$

$$N_S = \frac{4\pi p_0^2 V \cdot \sqrt{2\pi\mu kT}}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}}. \quad (3.3.14)$$

Подставляя (3.3.7) и (3.3.13) в (3.3.4), находим выражение для свободной энергии жидкого гелия II:

$$F = -\frac{4}{45} \cdot \frac{\pi^2 (kT)^4 \cdot V}{h^3 c^3} - \frac{4\pi \sqrt{2\pi\mu} (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot p_0^2}{h^3} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}}. \quad (3.3.15)$$

Соответственно энтропия и теплоемкость гелия II равны

$$S \equiv -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{45} \cdot \frac{\pi^5 k^4 T^3 V}{h^3 c^3} + \frac{4\pi \sqrt{2\pi\mu} p_0^2 k^{\frac{3}{2}} T^{\frac{1}{2}} \cdot V}{h^3} \cdot \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\varepsilon(p_0)}{kT} \right\} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}}, \quad (3.3.16)$$

$$C_V \equiv T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{16}{15} \cdot \frac{\pi^5 k^4 T^3 \cdot V}{h^3 c^3} + \frac{4\pi \sqrt{2\pi\mu} \cdot p_0^2 \cdot k^{\frac{3}{2}} T^{\frac{1}{2}} \cdot V}{h^3} \cdot \left\{ \frac{3}{4} - \frac{\varepsilon}{2kT} + \frac{\varepsilon^2}{k^2 T^2} \right\} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(p_0)}{kT}} \quad (3.3.17)$$

Мы видим, что все термодинамические величины складываются из двух частей, отвечающих длинноволновым и коротковолновым квантам возбуждения. Первая часть изменяется с температурой по такому же закону, как и у кристаллов (“закон Дебая”); вторая зависит от температуры экспоненциально. Значения постоянных были определены из измерений энтропии и теплоемкости гелия II и оказались равными

$$\frac{\varepsilon(p_0)}{k} = 9.6 \text{ K}; \quad \frac{p_0}{h} = 12.25 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}; \quad \mu = 0.75m(\text{He}).$$

При таких значениях постоянных степенная часть теплоемкости и энтропии превышает экспоненциальную при температурах ≤ 1 К. наоборот, при больших температурах преобладает экспоненциальная (коротковолновая) часть. Температурная зависимость термодинамических величин полностью подтверждается опытом.

Самой замечательной особенностью жидкого гелия II, которая была открыта П. Л.Капицей, является присущее ему свойство “сверхтекучести”. Именно, измерения вязкости гелия II, протекающего через тонкие щели и капилляры, показали, что она исчезающе мала. Благодаря этому гелий II практически беспрепятственно ”проваливается” через тончайшие капилляры. Следствием сверхтекучести гелия II является его необычайно высокая теплопроводность (“сверхтеплопроводность”), обнаруженная экспериментально ранее, чем сама сверхтекучесть. Благодаря исчезающей вязкости в гелии II возникают характерные конвекционные потоки, которые позволяют переносить значительные количества тепла в таких условиях, в которых обычная вязкая жидкость, лишенная конвекционного перемешивания, имеет ничтожно малую теплопроводность. Явление сверхтекучести находит полное разъяснение в изложенной выше теории. Оно оказывается тесно связанным с характером энергетического спектра гелия II.

Рассмотрим течение гелия II вдоль некоторой твердой стенки. Для удобства рассуждений перейдем к системе отсчета, в которой гелий покоится, а движется твердая стенка. С точки зрения квантов возбуждений всякий процесс рассеяния энергии, обусловленный вязкостью, можно рассматривать следующим образом. В выбранной нами системе отсчета энергия гелия первоначально задана и определяется количеством элементарных тепловых возбуждений. Взаимодействие между стенкой, увлекающей гелий, и жидкостью приводит к появлению в пристеночном слое жидкости дополнительного внутреннего движения. Это внутреннее движение представляет тепловое движение частиц жидкости. Таким образом, рассеяние энергии состоит в появлении в жидкости квантов возбуждения (теплого движения). Будем считать вначале, что в гелии II не было первоначально квантов возбуждения, то есть его температура T равна нулю. Пусть в гелии возник квант возбуждения с импульсом p и энергией $\epsilon(p)$. В системе отсчета, в которой гелий течет, а стенка неподвижна, его энергия по правилам преобразования энергии при относительном движении равна

$$E = \frac{mv^2}{2} + \varepsilon(p) + pv, \quad (3.3.18)$$

где v – скорость течения, $\frac{mv^2}{2}$ – кинетическая энергия жидкости,

а $\varepsilon(p) + pv$ – изменение ее энергии.

При рассеянии энергии кинетическая энергия текущей жидкости может только уменьшаться, то есть $\varepsilon + pv < 0$. Наименьшее значение величины $(\varepsilon + pv)$ достигается при возникновении кванта с импульсом p , направленного антипараллельно к v . Она равна при этом $\varepsilon - pv$. Следовательно, должно выполняться неравенство

$$\varepsilon - pv < 0$$

или

$$v > \frac{\varepsilon}{p}. \quad (3.3.19)$$

Последнее означает, что если $\frac{\varepsilon}{p} \neq 0$, в текущем гелии могут возникать кванты возбуждения и рассеяния энергии может иметь место только при достаточно большой скорости течения. При скорости течения, не удовлетворяющей неравенству (3.3.19), взаимодействие между стенкой и гелием, сопровождающееся появлением квантов теплового возбуждения, возникать не может.

Из вида энергетического спектра гелия II, представленного на рисунке 9, ясно, что величина $\frac{\varepsilon}{p}$ для гелия II всегда отлична от нуля. Таким образом, при температуре абсолютного нуля жидкий гелий II движется мимо твердой стенки без взаимодействия и рассеяния энергии, если только скорость движения не превышает $v_0 = \left(\frac{\varepsilon}{p}\right)_{\min}$, где $\left(\frac{\varepsilon}{p}\right)_{\min}$ – минимальное значение отношения $\frac{\varepsilon}{p}$. В этом и состоит явление сверхтекучести.

При $T \neq 0$ все прежние рассуждения остаются в силе и в гелии II не могут возникать новые кванты возбуждения при $v \neq v_0$. Однако уже имеющиеся кванты теплового возбуждения могут взаимодействовать с твердой стенкой.

Оказывается, что гелии II при $T \neq 0$ возможны два вида движения, которые могут происходить в одной порции жидкости одновременно и независимо друг от друга, - сверхтекучее и нормальное. Сверхтекучее происходит без вязкости и не сопровождается переносом энергии теплового возбуждения. Нормальное течение происходит так же, как обычное течение жидкости с вязкостью, отличной от нуля. С каждым из видов движения связан перенос части массы гелия. Благодаря этому гелий II можно наглядно, хотя и не строго, рассматривать как смесь двух жидкостей – сверхтекучей и нормальной. Движение сверхтекучей жидкости, несущей часть гелия II при $T \neq 0$, происходит так же, как движение всего гелия II при $T = 0$. Однако при $T \neq 0$ часть массы гелия находится в нормальном состоянии, течет с трением и несет с собой тепло. В опытах с течением гелия через тонкий капилляр проявляются свойства сверхтекучей части. Она вытекает через тончайший капилляр, не испытывая никакого сопротивления. В опытах с движением тел, например, в опытах с колебаниями диска, погруженного в сосуд с гелием, наблюдается взаимодействие с нормальной частью гелия. При этом движение диска происходит как в нормальной жидкости, обладающей вязкостью. Однако масса нормальной жидкости оказывается зависящей от температуры. При $T \rightarrow 0$ масса нормальной части гелия II также обращается в ноль.

Одним из замечательных тепловых свойств гелия II является так называемый термомеханический эффект. Термомеханический эффект состоит в том, что при вытекании гелии из сосуда через весьма тонкий капилляр температура гелия, остающегося в сосуде, повышается. Наоборот, при втекании гелия температура в сосуде понижается.

Происхождение термомеханического эффекта понятно из предыдущего. Через тонкий капилляр движется сверхтекучая часть гелия, которая не несет

тепловой энергии. При вытекании некоторой сверхтекучей массы гелия из сосуда имевшийся ранее запас энергии тепловой энергии распределяется в оставшейся массе, и ее температура повышается. При втекании имеет место обратное явление: запас тепловой энергии, имевшейся первоначально у гелия в сосуде, распределяется между всем гелием. Величина эффекта возрастает с понижением температуры. Это позволяет использовать термомеханический эффект в гелии для получения сверхнизких температур.

4. Микроскопическая теория сверхпроводимости

4.1 Понятие о микроскопической теории сверхпроводимости

Для понимания микроскопического механизма сверхпроводимости важную роль сыграл *изотопический эффект*, открытый в 1950 году для *Hg* и *Sn*. Для разных изотопов одного и того же химического элемента выполняется соотношение $T_{\text{кр}} \cdot \sqrt{M} = \text{const}$, где M – массовое число данного изотопа. Этот эффект наводит на мысль о взаимодействии электронов проводимости в металле с колебаниями решётки, то есть с фононами.

Микроскопическая теория сверхпроводимости была построена в 1957 году (БКШ - теория). Основная идея: электроны взаимодействуют друг с другом путём обмена виртуальным фононом (рис. 4.1).

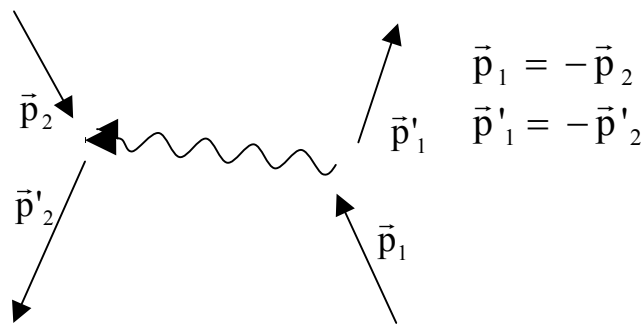


Рисунок 4.1 – Схема электрон-фононного взаимодействия

В обычной квантовой теории металлов состояние электронов характеризуется *одночастичными* волновыми функциями. Это означает, что электроны рассматриваются независимыми. Явление сверхпроводимости не укладывается в эту схему. Благодаря электрон-фононному взаимодействию между электронами существуют корреляции, которые должны быть учтены. В теории БКШ учитываются только *парные корреляции*.

Возникает *спаривание* электронов, в результате чего электронная пара (“куперовская пара”) начинает вести себя как бозон, то есть такие пары скапливаются в основном энергетическом состоянии (“бозе - конденсация”).

Как возникает спаривание? Электростатическое взаимодействие электрона с ионами решётки изменяет характер колебаний решётки, что приводит к появлению *силы притяжения*, действующей на другой электрон (механическая модель – два шарика на натянутой резиновой мембране; колебание мембраны приводит к “притяжению” шариков). Это притяжение можно рассматривать как обмен виртуальным фононом между электронами.

Решающая роль колебаний решётки в возникновении сверхпроводимости подтверждается и тем фактом, что у очень хороших обычных проводников (золото, серебро и т. п.) эффект сверхпроводимости не наблюдается.

Для выяснения свойств куперовских пар предположим, что металл находится сначала при $T=0$. При этом будут заполнены все состояния ниже энергии Ферми ε_F , а состояния с большими энергиями – свободны. Если считать металл изотропным, то поверхность Ферми $\varepsilon_F = \varepsilon(\vec{p})$ будет сферой

$$\varepsilon_F = \frac{p^2}{2m} \text{ радиуса } p_F.$$

Когда температура металла повышается, но остается ниже T_K , электроны начинают выходить за пределы сферы Ферми, заполняя частично энергетически более высокие квантовые состояния.

В результате по обе стороны сферы Ферми образуется тонкий слой, ограниченный сферами с радиусами $\left(p_F - \frac{\Delta p}{2}\right)$ и $\left(p_F + \frac{\Delta p}{2}\right)$, заполненный электронами лишь частично. Энергии электронов на границах этого слоя вблизи T_K отличаются друг от друга на величину $\sim kT_K$. Легко подсчитать, что эта величина ($T_K \sim 10K$) примерно в $10^4 \div 10^5$ раз меньше средней кинетической энергии, приходящейся на один валентный электрон $\left(\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F\right)$.

Допустим теперь, что два электрона, образующие куперовскую пару, с импульсами \vec{p}_1 и \vec{p}_2 сталкиваются между собой и переходят в состояние с импульсами \vec{p}'_1 и \vec{p}'_2 . Ясно, что перед столкновением состояния с импульсами

\vec{p}'_1 и \vec{p}'_2 должны быть вакантными, то есть находиться в пределах указанного выше тонкого сферического слоя. То же самое относится к исходным векторам \vec{p}_1 и \vec{p}_2 (в противном случае после столкновения состояние с импульсами \vec{p}_1 и \vec{p}_2 оказалось бы незаполненным.) В силу закона сохранения импульса

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 = \vec{P} = const ,$$

где \vec{P} - результирующий импульс обоих электронов, не меняющийся при столкновении (рис. 4.2).

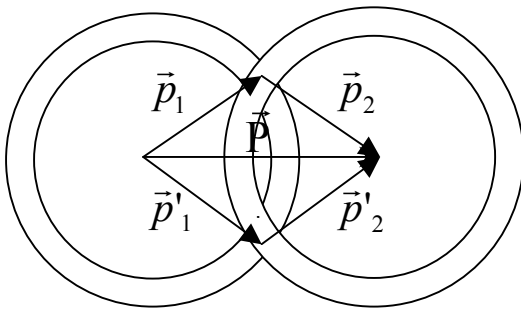


Рисунок 4.2 – Изменение импульсов электронов при столкновении

Конец вектора \vec{p}_1 и начало вектора \vec{p}_2 должны лежать в верхнем заштрихованном четырёхугольнике, аналогично и для \vec{p}'_1 и \vec{p}'_2 .

Ясно, что столкновения будут происходить тем чаще, чем короче вектор \vec{P} . Практически будут происходить только такие столкновения, когда оба сферических слоя совпадают, то есть когда $\vec{P}=0$. Это значит, что должно быть: $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$; $\vec{p}'_1 = -\vec{p}'_2$. Таким образом, в отсутствие тока импульсы электронов, образующих куперовскую пару, равны по величине и противоположны по направлению.

Поскольку при $T \approx T_K$ энергия электронов в сферическом слое отличается от энергии Ферми на величину $\sim kT_K$, то

$$kT_k \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \approx \frac{p + p_F}{2m} \cdot \Delta p, \quad \text{где } \Delta p = p - p_F. \quad \text{Следовательно,}$$

неопределенность в положении электронов

$$\Delta x \approx \frac{\hbar}{\Delta p} \approx \frac{\hbar p_F}{mkT_K} ; \text{ при } T_K \sim 10K \quad \Delta x \sim 10^{-6} \text{ м. Эта величина харак-}$$

теризует размеры области, в которой локализируются электроны, образующие куперовскую пару, то есть “пространственные размеры” этой пары. Мы видим, что величина $\Delta x \sim$ в 10^4 раз превосходит среднее расстояние между электронами в металле ($\sim 10^{-10}$ м). Значит, между электронами, связанными в пару, находится очень много других электронов. На этом основании говорят, что состояния электронов в куперовской паре **слабо коррелированы по координатам** обычного пространства. Сама эта корреляция на расстояниях такого порядка не может быть понята с классической точки зрения и является сугубо квантовым свойством. Напротив, **по импульсам корреляция сильная**, поскольку $\vec{p}_1 = -\vec{p}_2$.

Тот факт, что электроны пары отстоят друг от друга на столь большое расстояние, как раз и подтверждает, что спаривание электронов есть результат взаимодействия не с одним ионом в узле решётки, а коллективного взаимодействия со многими ионами. В пределах размеров одной пары движения электронов строго коррелированы и взаимно когерентны. Это – корреляция дальнего порядка; она простирается на расстояние, называемое **длиной когерентности** ξ (этот параметр фигурировал и в теории Гинзбурга - Ландау).

В нормальном металле электрон проводимости представляется волновой функцией вида $\psi = Ae^{i\vec{k}\vec{r}}$. Всякий раз, когда электрон испытывает рассеяние, волновой вектор \vec{k} меняется, и фаза $\vec{k}\vec{r}$ волны испытывает скачок. Поэтому в процессе движения свободного электрона в металле его фаза испытывает последовательность случайных изменений. Зная фазу электронной волны в одной точке, нельзя предсказать её значение в другой.

Куперовская пара в сверхпроводящем состоянии также описывается волновой функцией вида $\psi = Ae^{i\vec{k}\vec{r}}$ с волновым вектором \vec{k} , представляющим движение двух электронов пары.

Однако куперовская пара движется без рассеяния (сверхпроводимость!), и потому фаза $\vec{k}\vec{r}$ не испытывает случайных скачков. Зная фазу в одной точке, можно предсказать её значение в другой.

Явление регулярного изменения фаз волны куперовской пары называется **фазовой когерентностью**; оно играет чрезвычайно большую роль в явлении сверхпроводимости.

При $T=0$ все куперовские пары в сверхпроводнике находятся в основном энергетическом состоянии с нулевыми импульсами. При $0 < T < T_{KP}$ в основном состоянии будет находиться большинство пар; они образуют связанный коллектив – бозе-конденсат. Если каким-то образом разорвать пару и удалить из этого коллектива электрон, то на место ушедшего тотчас “придёт” другой электрон, скоррелированный по импульсу.

Как показывает теория БКШ, ближайшее возбужденное состояние отделено от основного энергетической щелью $2\Delta \approx 3,5kT_{KP} \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$ эВ. Хотя эта ширина столь мала, образовавшиеся при разрывах пар одиночные электроны при $T < T_{KP}$ не могут преодолеть её. Таким образом, куперовские пары непрерывно обмениваются “партнёрами”, но это не приводит к новому состоянию, то есть к разрушению коллектива. Только при $T > T_{KP}$ электроны, образовавшиеся при разрыве пар, преодолевают энергетическую щель и выбывают из коллектива, то есть сверхпроводимость разрушается.

Наличие в энергетическом спектре щели 2Δ объясняет отсутствие сопротивления при $T < T_{KP}$: возникает **токовое состояние** коллектива куперовских пар, а электрон-фононное взаимодействие поддерживает это состояние, обеспечивая движение тока через сверхпроводник без всякого электрического сопротивления.

При $T \approx T_{KP}$ увеличивается вероятность отрыва электрона от пары, а, кроме того, ухудшается образование пар из – за уменьшения актов обмена фононами, то есть сама щель $2\Delta \rightarrow 0$.

Следовательно, при $T = T_{KP}$ происходит скачкообразный переход во всём объёме вещества от сверхпроводящего состояния к нормальному, то есть фазовый переход II-го рода.

4.2 Квантование магнитного потока в сверхпроводниках

Это явление важно, во-первых, как пример *макроскопического квантования*, и, во вторых, как опытное подтверждение существования куперовских пар.

Рассмотрим кольцо из сверхпроводника, по которому циркулирует ток I : электроны движутся по окружности радиуса r со скоростью V . Энергия тока в кольце

$$W = \frac{1}{2} I \Phi \quad , \quad (4.2.1)$$

где Φ – магнитный поток через контур кольца, создаваемый полем тока I . Пусть N – полное число электронов в кольце, а T – период обращения; тогда:

$$I = \frac{Ne}{T} = \frac{Nev}{2\pi r} \quad . \quad (4.2.2)$$

Поэтому энергия тока

$$W = \frac{Nev\Phi}{4\pi r} \quad . \quad (4.2.3)$$

С другой стороны,

$$W = \frac{Nmv^2}{2} \quad . \quad (4.2.4)$$

Из формул (4.2.3) и (4.2.4) находим:

$$\Phi = \frac{2\pi r m v}{e} \quad . \quad (4.2.5)$$

Электроны в сверхпроводнике объединены в пары, и импульс каждой пары

$$p = 2mv \quad , \quad (4.2.6)$$

поэтому

$$\Phi = \frac{\pi r \cdot p}{e} \quad (4.2.7)$$

Однако для электронной пары, совершающей круговое движение, имеет место квантование момента импульса в соответствии с **правилом квантования Бора**:

$$pr = n\hbar; \quad n=1,2,3,\dots \quad (4.2.8)$$

Из (4.2.7) и (4.2.8) :

$$\Phi = \frac{\pi}{e} n\hbar = \frac{h}{2e} n \quad (4.2.9)$$

Из (4.2.9) видно, что квант **магнитного потока** $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Вб

Заметим, что ещё в 1950 году, то есть до создания теории сверхпроводимости, Ф. Лондон получил формулу квантования магнитного потока $\Phi = n\Phi_0$;

однако величина Φ_0 у него была вдвое больше и равнялась $\frac{h}{e}$. Дело в том, что

Ф. Лондон не знал о спаривании электронов и считал $p = mv$, а не $p = 2mv$.

Эксперимент показал, что $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$, то есть спаривание электронов получило прямое опытное подтверждение.

Квантование магнитного потока является **макроскопическим**; так, в одном из опытов ток возбуждался в оловянной трубочке длиной 1см, и при этом уже для одного кванта потока Φ_0 получилось поле H всего в 5 раз слабее магнитного поля Земли.

Заметим, что электроны в сверхпроводящем кольце движутся ускоренно и, по классической электродинамике, должны излучать электромагнитную энергию. Этого, однако, не наблюдается – по той же причине, что и в атоме. Но здесь уже, в отличие от атома, квантование проявляется в макроскопическом масштабе.

4.3 Квантовомеханическое описание поведения куперовских пар

Пусть $\Psi(\vec{r}, t)$ - волновая функция куперовской пары в основном энергетическом состоянии. Тогда плотность вероятности

$$P(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) \quad , \quad (4.3.1)$$

а плотность тока вероятности

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m}(\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi), \quad (4.3.2)$$

и справедливо уравнение непрерывности

$$\text{div } \vec{J} + \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \quad . \quad (4.3.3)$$

Предположим, что вблизи сверхпроводника существует магнитное поле $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$. Как известно из электродинамики, в этом случае необходимо учитывать, наряду с механическим импульсом пары, электромагнитный импульс поля. В нашем случае это означает, что надо к оператору механического импульса $(-i\hbar\vec{\nabla})$ добавить слагаемое $(-q\vec{A})$, обусловленное импульсом магнитного поля (здесь q – заряд куперовской пары). Поэтому вектор \vec{J} в присутствии магнитного поля примет вид :

$$\vec{J} = \frac{1}{2m} \left\{ \psi(i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A})\psi^* - \psi^*(i\hbar\vec{\nabla} + q\vec{A})\psi \right\} \quad (4.3.4)$$

Поскольку величина $|\psi|^2 = \psi^*\psi$ пропорциональна плотности заряда ρ , то функцию ψ можно записать как:

$$\psi(\vec{r}) = \sqrt{\rho(\vec{r})} \cdot \exp(i\theta(\vec{r})) \quad , \quad (4.3.5)$$

где ρ и θ – действительные функции \vec{r} (в этом случае $|\psi|^2$ имеет размерность плотности заряда).

Выясним физический смысл фазы θ волновой функции. Для этого подставим (4.3.5) в (4.3.4) :

$$\psi = \sqrt{\rho} \cdot \exp(i\theta) \quad ; \quad \psi^* = \sqrt{\rho} \cdot \exp(-i\theta);$$

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \psi &= \vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) \exp(i\theta) + i\sqrt{\rho} \cdot \exp(i\theta) \cdot \vec{\nabla} \theta; \\ \vec{\nabla} \psi^* &= \vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) \exp(-i\theta) - i\sqrt{\rho} \cdot \exp(-i\theta) \cdot \vec{\nabla} \theta;\end{aligned}$$

получаем :

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \frac{1}{2m} (i\hbar \psi \vec{\nabla} \psi^* - i\hbar \psi^* \vec{\nabla} \psi - 2q\vec{A} \psi^* \psi) = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \sqrt{\rho} \cdot \exp(i\theta) \cdot \left[\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) \cdot \exp(-i\theta) - i\sqrt{\rho} \cdot \vec{\nabla} \theta \cdot \exp(-i\theta) \right] \right\} - \\ &- \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \sqrt{\rho} \cdot \exp(-i\theta) \cdot \left[\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) \exp(i\theta) + i\sqrt{\rho} \cdot \vec{\nabla} \theta \cdot \exp(i\theta) \right] \right\} - \frac{2}{m} \vec{A} \cdot \rho = \\ &= \frac{\hbar}{2m} (i\sqrt{\rho} + \rho \vec{\nabla} \theta - i\sqrt{\rho} + \rho \vec{\nabla} \theta) - \frac{2}{m} \vec{A} \cdot \rho = \frac{\hbar}{m} \cdot \rho \cdot \left(\vec{\nabla} \theta - \frac{2}{\hbar} \vec{A} \right)\end{aligned}$$

Таким образом, вектор плотности тока для куперовской пары в присутствии магнитного поля $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ равен :

$$\vec{J} = \frac{\hbar \rho}{m} \left(\vec{\nabla} \theta - \frac{q}{\hbar} \vec{A} \right) \quad (4.3.6)$$

Поскольку и плотность тока, и плотность заряда имеют для сверхпроводящего электронного газа прямой физический смысл, то как ρ , так и θ – реально наблюдаемые величины. (Абсолютное значение фазы θ – не наблюдаемо, но если градиент фазы задан во всех точках, то фаза известна с точностью до постоянной добавки.)

Заметим, что поскольку плотности тока и заряда связаны соотношением $\vec{J} = \rho \vec{v}$, где \vec{v} – скорость пары, то (4.3.6) равнозначно уравнению

$$m\vec{v} = \hbar \vec{\nabla} \theta - q\vec{A} \quad (4.3.7)$$

В этой формуле слева стоит механический импульс; он равен полному импульсу $\hbar \vec{\nabla} \theta$ минус импульс электромагнитного поля $q\vec{A}$.

4.4 Динамика сверхпроводящей жидкости

Получим уравнения “жидкости” из куперовских пар с помощью уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad , \quad (4.4.1)$$

где гамильтониан \hat{H} для сверхпроводника в электромагнитном поле имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})^2 + q\varphi \quad , \quad (4.4.2)$$

Здесь φ и \vec{A} - потенциалы электромагнитного поля; спины и релятивистские эффекты не учитываются.

Волновую функцию пары, как и в предыдущем параграфе, запишем в виде

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\rho(x, y, z)} \exp(i\theta(x, y, z)) \quad (4.4.3)$$

где ρ и θ – действительные функции координат.

Подставим (4.4.3) в (4.4.1) с учётом (4.4.2) и отделим действительную часть от мнимой

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} (\sqrt{\rho} \cdot \exp(i\theta)) = \exp(i\theta) \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho}} \frac{\partial \rho}{\partial t} + i\sqrt{\rho} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \right); \\ (-i\hbar \vec{\nabla} - q\vec{A})\psi &= -i\hbar \vec{\nabla} (\sqrt{\rho} \cdot \exp(i\theta)) - q\vec{A} \sqrt{\rho} \cdot \exp(i\theta) = \\ &= \exp(i\theta) \left[-i\hbar \vec{\nabla} (\sqrt{\rho}) - i\hbar \sqrt{\rho} \cdot \vec{\nabla} \theta - q\vec{A} \sqrt{\rho} \right] = \\ &= \exp(i\theta) \left[-i\hbar \vec{\nabla} (\sqrt{\rho}) + \hbar \sqrt{\rho} \cdot \vec{\nabla} \theta - q\vec{A} \cdot \sqrt{\rho} \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A})^2 \psi = (-i\hbar\vec{\nabla} - q\vec{A}) \times \\
& \times \left\{ \exp(i\theta) \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] \right\} = \\
& = -i\hbar\vec{\nabla} \left\{ \exp(i\theta) \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] \right\} - \\
& - q\vec{A} \left\{ \exp(i\theta) \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] \right\} = \\
& = -i\hbar \exp(i\theta) \vec{\nabla} \theta \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] - \\
& - i\hbar \exp(i\theta) \vec{\nabla} \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] - \\
& - q\vec{A} \exp(i\theta) \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] = \\
& = \exp(i\theta) \left\{ \hbar\vec{\nabla}\theta \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] - \right. \\
& - i\hbar \left(-i\hbar\nabla^2(\sqrt{\rho}) + \hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho})\vec{\nabla}\theta + \hbar\sqrt{\rho}\nabla^2\theta - q\vec{A}\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) \right) - \\
& \left. - q\vec{A} \left[-i\hbar\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta - q\vec{A}\sqrt{\rho} \right] \right\} = \exp(i\theta) \times \\
& \times \left\{ -i\hbar^2\vec{\nabla}\theta\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + \hbar^2\sqrt{\rho}(\vec{\nabla}\theta)^2 - \hbar q\vec{A}\vec{\nabla}\theta\sqrt{\rho} - \hbar^2\nabla^2(\sqrt{\rho}) - \right. \\
& - i\hbar^2\vec{\nabla}(\sqrt{\rho})\vec{\nabla}\theta - i\hbar^2\sqrt{\rho}\nabla^2\theta + i\hbar q\vec{A}\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) + i\hbar q\vec{A}\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) - \\
& - \hbar q\vec{A}\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta + q^2 A^2 \sqrt{\rho} \left. \right\} = \exp(i\theta) \left\{ -2i\hbar^2\vec{\nabla}(\sqrt{\rho})\vec{\nabla}\theta + \right. \\
& + \hbar^2\sqrt{\rho}(\vec{\nabla}\theta)^2 - \hbar^2\nabla^2(\sqrt{\rho}) - i\hbar^2\sqrt{\rho}\nabla^2\theta + 2i\hbar q\vec{A}\vec{\nabla}(\sqrt{\rho}) - \\
& \left. - 2\hbar q\vec{A}\sqrt{\rho}\vec{\nabla}\theta + q^2 A^2 \sqrt{\rho} \right\}.
\end{aligned}$$

Действительная часть :

$$\begin{aligned}
& -\hbar\sqrt{\rho} \frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \sqrt{\rho}(\vec{\nabla}\theta)^2 - \nabla^2(\sqrt{\rho}) \right\} - \\
& - \frac{\hbar}{m} q\vec{A}\sqrt{\rho} \cdot \vec{\nabla}\theta + q\phi\sqrt{\rho} + \frac{q^2 A^2}{2m} \sqrt{\rho} \quad ,
\end{aligned}$$

или

$$-\hbar \frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{m^2}{2} + q\phi - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2(\sqrt{\rho}) \right\} \quad , \quad (4.4.4)$$

где учтено соотношение (4.3.7).

Мнимая часть приводит к уравнению непрерывности:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \vec{\nabla}(\rho \cdot \vec{v}) ; \quad \rho\vec{v} = \vec{J} \quad (4.4.5)$$

Чтобы выявить физический смысл уравнения (4.4.4), сделаем с ним следующие преобразования. Возьмём градиент от всего уравнения (4.4.4) и учтём соотношение:

$$\frac{\hbar}{m} \vec{\nabla} \theta - \frac{q}{m} \vec{A} = \vec{v} \quad (4.4.6)$$

(см. формулу (4.3.7)).

Из векторного анализа известно соотношение:

$$\frac{1}{2} \vec{\nabla}(\vec{v}^2) = (\vec{v} \vec{\nabla}) \vec{v} + \left[\vec{v} \left[\vec{\nabla} \vec{v} \right] \right] \quad (4.4.7)$$

Из (4.4.6): $\vec{\nabla} \theta = \frac{m}{\hbar} \vec{v} + \frac{q}{\hbar} \vec{A}$; продифференцируем частным образом по t :

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \theta = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + q \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \text{ откуда}$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \theta - \frac{q}{m} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (4.4.8)$$

Возьмём градиент от соотношения (4.4.4) и учтём (4.4.7):

$$-\hbar \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \theta = m(\vec{v} \vec{\nabla}) \vec{v} + m \left[\vec{v} \left[\vec{\nabla} \vec{v} \right] \right] + q \vec{\nabla} \varphi - \vec{\nabla} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} \right); \quad (4.4.9)$$

подставим (4.4.9) в (4.4.8)

$$\frac{\partial}{\partial t} = -(\vec{v} \vec{\nabla}) \vec{v} - \left[\vec{v} \left[\vec{\nabla} \vec{v} \right] \right] + \frac{q}{m} \vec{\nabla} \varphi - \frac{2}{m} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{\nabla} \frac{\hbar^2}{2m^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} \right) \quad (4.4.10)$$

Из электродинамики известно, что:

$$-\vec{\nabla} \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \vec{E} \quad (4.4.11)$$

Возьмём ротор от (4.4.6):

$$\left[\vec{\nabla} \vec{v} \right] = -\frac{q}{m} \left[\vec{\nabla} \vec{A} \right] = -\frac{q}{m} \vec{B} \quad (4.4.12)$$

так как ротор от градиента θ равен нулю. С учётом (4.4.11) и (4.4.12) уравнение (4.4.10) примет вид:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \vec{\nabla}) \vec{v} = \frac{q}{m} \left(\vec{E} + \left[\vec{v} \vec{B} \right] \right) + \vec{\nabla} \frac{\hbar^2}{2m^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho} \right) \quad (4.4.13)$$

Заметим, что в гидродинамике $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$ означает скорость изменения скорости жидкости в *данной точке*. Если же нас интересует отдельная *частица* жидкости, то её ускорение (в гидродинамике его называют “сопутствующим ускорением”) выражается формулой:

$$\left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)_{\text{accomp}} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}\vec{\nabla})\vec{v}, \quad (4.4.14)$$

то есть как раз совпадает с левой частью (4.4.13). Таким образом, мы получили два уравнения движения сверхпроводящей электронной жидкости:

$$m\left(\frac{d\vec{v}}{dt}\right)_{\text{accomp}} = q\left(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]\right) + \vec{\nabla} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\sqrt{\rho}} \nabla^2 \sqrt{\rho}\right) ; \quad (4.4.15)$$

$$[\vec{\nabla}\vec{v}] = -\frac{q}{m} \vec{B} . \quad (4.4.16)$$

Уравнение (4.4.15) – это закон Ньютона для заряженной жидкости в электромагнитном поле. Оно утверждает, что ускорение частицы жидкости с зарядом q вызывается действием обычной силы Лоренца плюс добавочная сила, являющаяся градиентом некоторого квантовомеханического потенциала; последняя обычно мала и становится заметной только при контакте двух сверхпроводников.

Уравнение (4.4.16) утверждает, что жидкость “идеальна”: векторное поле её скоростей обладает во всех точках нулевой дивергенцией, то есть потенциально. Заметим, что обычно для идеальной жидкости выполняется условие $[\vec{\nabla}\vec{v}] = 0$, но *для идеальной заряженной жидкости в магнитном поле* выполняется соотношение (4.4.16).

Таким образом, уравнение Шредингера для куперовских пар в сверхпроводнике привело нас к уравнениям движения электрически заряженной жидкости. Теория сверхпроводимости совпала с задачей гидродинамики заряженной жидкости. Для решения какой-либо задачи о сверхпроводниках надо взять

уравнения (4.4.15) и (4.4.16) (или равносильную им пару уравнений $-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla}(\rho \vec{v})$ и (4.4.4)) и решить их совместно с уравнениями Максвелла для полей \vec{E} и \vec{B} . При этом заряды и токи в уравнениях Максвелла должны включать как заряды и токи от сверхпроводника, так и заряды и токи от внешних источников.

4.5 Туннелирование электронных пар через контакт двух сверхпроводников. Эффекты Джозефсона.

Рассмотрим трёхслойную структуру – два сверхпроводника, разделенных тонким слоем изолятора (рис. 4.3):

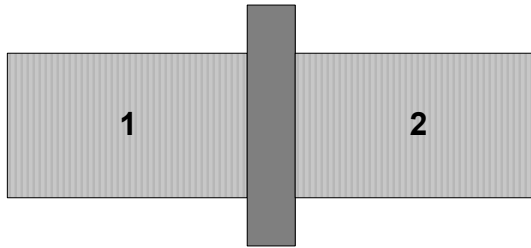


Рисунок 4.3 – Контакт Джозефсона

Если слой изолятора достаточно тонкий ($\sim 10 - 20 \text{ \AA}$), то вероятность туннельного перехода куперовских пар сквозь него становится заметной. Эту ситуацию проанализировал в 1962 году английский физик – теоретик Б. Джозефсон.

Пусть ψ_1 – общая волновая функция всех электронных пар с одной стороны контакта, а ψ_2 – с другой. Для простоты считаем сверхпроводники 1 и 2 одинаковыми; магнитного поля нет. Тогда для нашей системы можно записать уравнения Шредингера:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = E_1 \psi_1 + K \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = E_2 \psi_2 + K \psi_1 \end{cases}, \quad (4.5.1)$$

где постоянная K характеризует туннельный переход. В случае $K=0$ пара уравнений (4.5.1) просто описывала бы наименьшее энергетическое состояние (с энергией $E_1 = E_2 = E$) каждого сверхпроводника. Ненулевая константа K описывает возможность “утечки” электронной пары из одного сверхпроводника в другой.

Приложим теперь к нашему контакту 1 – 2 некоторую разность потенциалов V ; тогда $E_1 - E_2 = qV$. Для удобства выберем нуль отсчёта энергии по середине между E_1 и E_2 ; тогда уравнения (4.5.1) переписываем в виде:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \frac{qV}{2} \psi_1 + K \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{qV}{2} \psi_2 + K \psi_1 \end{cases} \quad (4.5.2)$$

Эта система уравнений описывает два связанных квантовомеханических состояния. Запишем волновые функции в виде:

$$\psi_1 = \sqrt{\rho_1} \cdot \exp(i\theta_1); \quad \psi_2 = \sqrt{\rho_2} \cdot \exp(i\theta_2) \quad (4.5.3)$$

где θ_1 и θ_2 – фазы по обе стороны контакта, а ρ_1 и ρ_2 – плотности (вероятности) электронов. На практике ρ_1 и ρ_2 почти точно совпадают друг с другом и равны ρ_0 – нормальной плотности электронов в сверхпроводящем материале.

Подставим (4.5.3) в (4.5.2) и приравняем по отдельности действительные и мнимые части.

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \exp(i\theta_1) \cdot \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho_1}} \dot{\rho}_1 + i\sqrt{\rho_1} \cdot \dot{\theta}_1 \right);$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \exp(i\theta_2) \cdot \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho_2}} \dot{\rho}_2 + i\sqrt{\rho_2} \cdot \dot{\theta}_2 \right);$$

$$\begin{cases} i\hbar \cdot \exp(i\theta_1) \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho_1}} \dot{\rho}_1 + i\sqrt{\rho_1} \dot{\theta}_1 \right) = \frac{qV}{2} \sqrt{\rho_1} \cdot \exp(i\theta_1) + K\sqrt{\rho_2} \cdot \exp(i\theta_2) \\ i\hbar \cdot \exp(i\theta_2) \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho_2}} \dot{\rho}_2 + i\sqrt{\rho_2} \dot{\theta}_2 \right) = \frac{qV}{2} \sqrt{\rho_2} \cdot \exp(i\theta_2) + K\sqrt{\rho_1} \cdot \exp(i\theta_1) \end{cases}$$

Умножим первое из уравнений на $\exp(-i\theta_1)$, а второе на $\exp(-i\theta_2)$:

$$\begin{cases} i\hbar \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho_1}} \cdot \dot{\rho}_1 + i\sqrt{\rho_1} \cdot \dot{\theta}_1 \right) = \frac{qV}{2} \cdot \sqrt{\rho_1} + K \cdot \sqrt{\rho_2} \cdot \exp(i\delta) \\ i\hbar \left(\frac{1}{2\sqrt{\rho_2}} \cdot \dot{\rho}_2 + i\sqrt{\rho_2} \cdot \dot{\theta}_2 \right) = -\frac{qV}{2} \cdot \sqrt{\rho_2} + K \cdot \sqrt{\rho_1} \cdot \exp(i\delta) \end{cases},$$

где обозначено $\delta \equiv \theta_2 - \theta_1$.

Действительные части:

$$-\hbar\sqrt{\rho_1} \cdot \dot{\theta}_1 = \frac{qV}{2} \sqrt{\rho_1} + K \cdot \sqrt{\rho_2} \cdot \cos \delta;$$

$$-\hbar\sqrt{\rho_2} \cdot \dot{\theta}_2 = \frac{qV}{2} \sqrt{\rho_2} + K \cdot \sqrt{\rho_1} \cdot \cos \delta;$$

мнимые части:

$$\frac{\hbar}{2\sqrt{\rho_1}} \dot{\rho}_1 = K\sqrt{\rho_2} \sin \delta;$$

$$\frac{\hbar}{2\sqrt{\rho_2}} \dot{\rho}_2 = -K\sqrt{\rho_1} \sin \delta.$$

Окончательно:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_1 &= \frac{2}{\hbar} K\sqrt{\rho_1\rho_2} \cdot \sin \delta \\ \dot{\rho}_2 &= -\frac{2}{\hbar} K\sqrt{\rho_1\rho_2} \cdot \sin \delta \end{aligned} \tag{4.5.4}$$

$$\begin{aligned} \dot{\theta}_1 &= -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \cos \delta - \frac{qV}{2\hbar} \\ \dot{\theta}_2 &= -\frac{K}{\hbar} \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \cos \delta + \frac{qV}{2\hbar} \end{aligned} \tag{4.5.5}$$

Из уравнений (4.5.4) следует, что при подключении к контакту двух сверхпроводников разности потенциалов V плотности зарядов ρ_1 и ρ_2 начнут меняться, причём в каждый момент, как это видно из (4.5.4), $\dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2$. Это значит, что через контакт потечёт ток с плотностью

$$J = \dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2 = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{\rho_1 \rho_2} \cdot \sin \delta . \quad (4.5.6)$$

Заметим, что в наши уравнения сторонние токи, обусловленные внешним источником и выравнивающие потенциалы сверхпроводников, не вошли. Если добавить эти токи, то ρ_1 и ρ_2 оставались бы практически постоянными, а ток через переход описывался бы соотношением

$$J = J_0 \sin \delta , \quad (4.5.7)$$

где обозначено $J_0 \equiv \frac{K\rho_0}{\hbar}$; $\rho_0 = \rho_1 = \rho_2$. Величина J_0 , как и K , есть число, характеризующее данный переход.

Из другой пары уравнений (4.5.5) находим:

$$\dot{\delta} \equiv \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 = \frac{qV}{\hbar} \quad (4.5.8)$$

или, если проинтегрировать по t ,

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int V(t) dt , \quad (4.5.9)$$

где $\delta_0 = \delta|_{t=0}$. (Заметим, что q - это заряд электронной пары, то есть $q=2e$.)

Уравнения (4.5.7) и (4.5.9) дают общую теорию переходов Джозефсона .

Рассмотрим следствия из этих уравнений.

1. Приложим к джозефсоновскому контакту *постоянное напряжение* V_0 . При этом аргумент синуса из формулы (4.5.8) примет согласно (4.5.9), вид:

$$\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t .$$

Поскольку величина $\frac{q}{\hbar}$ огромна (из-за малости \hbar), то синус будет осцилировать чрезвычайно быстро, и в среднем никакого тока через контакт не будет (точнее будет очень слабый ток из-за имеющихся в небольшом количестве “нормальных” электронов, так как $T > 0$).

В то же время, если напряжение на переходе равно нулю, ток через переход может пойти. В самом деле, при $V=0$ ток J может принять любое значение между J_0 и $(-J_0)$ в зависимости от того, чему равно δ_0 . Однако, как только прикладывается напряжение, ток сразу же обращается в ноль. Этот эффект, называемый *стационарным эффектом Джозефсона*, наблюдался впервые на опыте в 1963 году.

2. Пусть к контакту приложено напряжение, содержащее помимо постоянной составляющей, ещё и высокочастотную:

$$V(t) = V_0 + v \cos \omega \cdot t, \text{ где } v \ll V_0.$$

Тогда, согласно (5.5.9),

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t + \frac{q}{\hbar} \cdot \frac{v}{\omega} \cdot \sin \omega \cdot t,$$

и это выражение следует подставить в (4.5.8). Воспользуемся разложением синуса в ряд:

$$\sin(x + \Delta x) \approx \sin x + \Delta x \cdot \cos x ; \Delta x \ll x$$

$$x = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t ;$$

$$\Delta x = \frac{q}{\hbar} \cdot \frac{v}{\omega} \cdot \sin \omega t ;$$

получим:

$$J = J_0 \left[\sin \left(\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) + \frac{q}{\hbar} \cdot \frac{v}{\omega} \sin \omega t \cdot \cos \left(\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) \right] \quad (4.5.10)$$

Первое слагаемое в (4.5.10) в среднем равно нулю (см. выше). Второе же слагаемое проанализируем с помощью соотношения

$$\sin \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\sin(\alpha - \beta) + \sin(\alpha + \beta)] ;$$

$$\begin{aligned} \sin \omega t \cdot \cos \left(\delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) &= \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sin \left(\omega \cdot t - \delta_0 - \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) + \sin \left(\omega \cdot t + \delta_0 + \frac{q}{\hbar} V_0 t \right) \right\} = . \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sin \left[\left(\omega - \frac{q}{\hbar} V_0 \right) t - \delta_0 \right] + \sin \left[\left(\omega + \frac{q}{\hbar} V_0 \right) t + \delta_0 \right] \right\} \end{aligned}$$

Видно, что второе слагаемое в (4.5.10) не обратится при усреднении в ноль только при условии:

$$\omega = \frac{2}{\hbar} V_0 . \quad (4.5.11)$$

Таким образом, если частота переменной составляющей напряжения удовлетворяет резонансному условию (4.5.11), то ток через джозефсоновский контакт будет отличен от нуля. Это *нестационарный эффект Джозефсона*, и он также наблюдался на опыте в 1963 году.

Эффекты Джозефсона можно истолковать на основе *фазовой когерентности* электронных куперовских пар. Куперовские пары являются бозонами и, следовательно, в их движении должны наблюдаться явления, аналогичные явлениям интерференции взаимно когерентных волн в оптике.

При наличии сверхпроводящего тока по обе стороны контакта существуют взаимно когерентные волны куперовских пар с одинаковой частотой $\omega_0 = \frac{\varepsilon}{\hbar}$, где ε – энергия пары. При туннелировании через контакт энергия, а значит, и частота куперовской пары не изменяется, изменяется лишь фаза. Поэтому сила тока через контакт и зависит от разности фаз δ . При нулевой разности потенциалов через контакт, как мы видим, течёт постоянный сверхпроводящий ток, величина которого определяется свойствами контакта, и в первую очередь его толщиной. В этом состоит стационарный эффект Джозефсона.

Нестационарный эффект Джозефсона объясняется биениями, возникающими при интерференции взаимно когерентных волн с близкими частотами.

При прохождении контакта, на который наложена разность потенциалов V , энергия куперовской пары изменяется на $qV=2eV$, и, следовательно, на другой стороне контакта происходит интерференция двух взаимно когерентных волн, частоты которых отличаются на $\omega = \frac{qV}{\hbar} = \frac{2eV}{\hbar}$. При интерференции возникают биения амплитуды суммарной волны с частотой ω , которые и означают, что через контакт протекает переменный ток. В этом состоит нестационарный эффект Джозефсона. На опыте подавалось напряжение $V=1\text{мкВ}$ и наблюдалась частота:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{2eV}{h} = \frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-6}}{6,63 \cdot 10^{-34}} = 483,6 \text{ (МГц)}$$

Для осуществления эффектов Джозефсона не обязательно, чтобы разделительный слой на контакте был из диэлектрика. Тот же результат получается, когда сверхпроводники 1 и 2 соединены тонкой перемычкой (“мостиком”) или тонким слоем металла в нормальном состоянии или полупроводника. Такие связи между сверхпроводниками называются *слабыми*. Вся система при этом называется *слабосвязанными сверхпроводникам*.

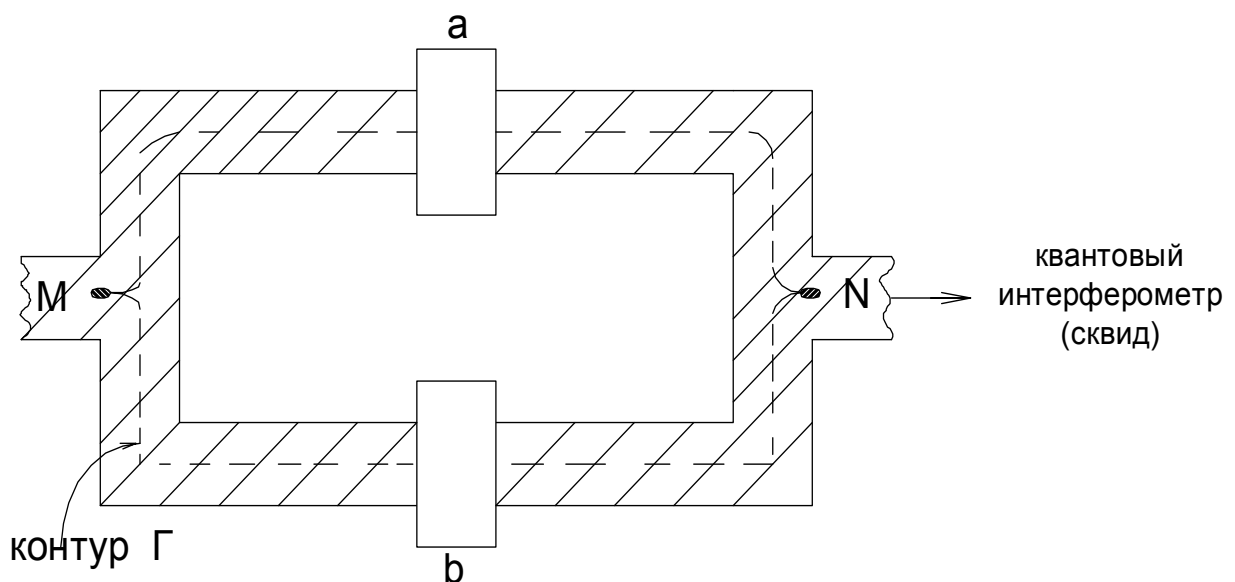


Рисунок 4.4 – Сверхпроводящий квантовый интерферометр

Рассмотрим сверхпроводящее кольцо из двух слабосвязанных сверхпроводников (рис. 4.4). Между токами, текущими через переходы a и b , возникает интерференция, вызванная различием фаз сверхпроводящих токов, текущих по

разным путям. К точкам M и N подключены приборы, измеряющие ток. Внешний ток J будет суммой токов через переходы a и b :

$$J = J_a + J_b.$$

Пусть фаза тока J_a равна δ_a , а тока J_b – δ_b . Разность фаз волновых функций не должна зависеть от пути перехода.

В квантовой механике показывается, что фаза волновой функции в магнитном поле $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ меняется по закону:

$$\theta|_{B \neq 0} = \theta|_{B=0} + \frac{q}{\hbar} \int \vec{A} d\vec{l}, \quad (4.5.12)$$

где интеграл берётся по любой кривой, соединяющей начальную и конечную точки. В нашем случае:

$$\Delta\theta_{M \rightarrow N} = \delta_a + \frac{2e}{\hbar} \int_{\text{верхний}} \vec{A} d\vec{l} \quad (4.5.13)$$

а также

$$\Delta\theta_{M \rightarrow N} = \delta_b + \frac{2e}{\hbar} \int_{\text{нижний}} \vec{A} d\vec{l} \quad (4.5.14)$$

Вычитая (4.5.13) из (4.5.14), найдём разность величин δ_a и δ_b по замкнутому контуру Γ :

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar} \int_{\Gamma} \vec{A} d\vec{l} \quad (4.5.15)$$

или

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar} \Phi, \quad (4.5.16)$$

где Φ – магнитный поток через контур Γ .

Таким образом, меняя внешнее поле, мы можем регулировать разность фаз. Выберем начальное значение δ_0 так, чтобы

$$\delta_a = \delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi; \quad \delta_b = \delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi.$$

Тогда полный ток

$$\begin{aligned}
 J = J_a = J_b = J_0 \left\{ \sin \left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi \right) + \sin \left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi \right) \right\} = \\
 = 2J_0 \sin \delta_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar} .
 \end{aligned}
 \tag{4.5.17}$$

Начальная фаза δ_0 может зависеть от разных факторов, в частности, от приложенного к системе внешнего напряжения. Однако поскольку $|\sin \delta_0| \leq 1$, то максимальное значение тока при заданном Φ даётся соотношением

$$J_{\max} = 2J_0 \left| \cos \frac{e\Phi}{\hbar} \right| .
 \tag{5.5.18}$$

Эта величина зависит от Φ по периодическому закону и сама достигает максимума при

$$\Phi = n \cdot \frac{\pi \cdot \hbar}{e} = n\Phi_0 ,
 \tag{5.5.19}$$

где $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar}{e}$ – *квант магнитного потока* (см. выше).

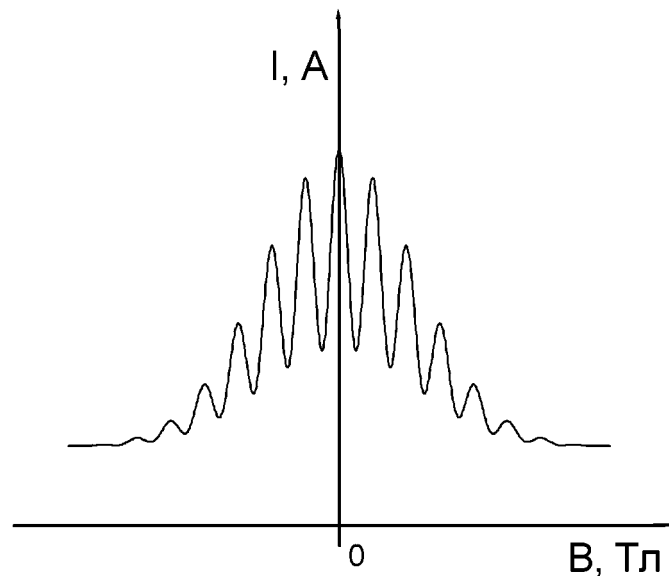


Рисунок 4.5 – Зависимость тока протекающего через СКВИД от внешнего магнитного поля

На опыте была получена зависимость тока через двойной переход от внешнего магнитного поля (рис. 4.5). При увеличении $|\Phi|$ ток, протекающий

через систему слабосвязанных сверхпроводников, испытывает колебания с периодом, равным кванту магнитного потока Φ_0 .

Это позволяет использовать такие устройства (сквиды) для сверхточного измерения слабых магнитных полей (до 10^{-18} Тл), малых токов (до 10^{-10} А), малых напряжений (до 10^{-15} В). Слабосвязанные сверхпроводники используются также в качестве быстродействующих элементов логических устройств ЭВМ, детекторов СВЧ, в усилителях и других электронных приборах.

5. Элементы теории флуктуаций

5.1 Вероятность флуктуаций для системы в термостате

В системе из большого числа частиц флуктуации неизбежны. Флуктуация означает самопроизвольный переход системы из более вероятного в одно из менее вероятных состояний. При этом ход процесса является обратным тому, который характеризуется возрастанием энтропии.

Из общих статистических соображений ясно, что вероятность сколь угодно заметных флуктуаций в системе с большим числом частиц чрезвычайно мала.

Флуктуации могут быть заметны в двух случаях:

- 1) когда размеры системы достаточно малы – в этом случае флуктуации будут происходить часто и масштаб их будет относительно велик;
- 2) когда размеры системы не малы, но эксперимент позволяет фиксировать достаточно малые флуктуации. Такие флуктуации будут происходить часто, но отклонения системы от равновесия будут незначительными.

Начнём рассмотрение со второго случая, когда размеры системы велики. Рассмотрим замкнутую систему, находящуюся в термодинамическом равновесии с энтропией S_0 . Пусть теперь состояние системы изменяется так, что система переходит в неравновесное состояние с энтропией $S < S_0$.

Считаем, что изменение состояния системы можно характеризовать изменением некоторого внутреннего параметра ξ , значения которого зависят от состояния всей системы. В состоянии равновесия $\xi = \xi_0$.

В качестве примера параметра ξ можно взять плотность ρ в замкнутом теплоизолированном сосуде. В состоянии равновесия плотность газа одинакова по всему объёму, то есть

$$\xi_0 = \rho_0 = \text{const}.$$

В результате флуктуации система может самопроизвольно перейти в неравновесное состояние с переменной плотностью $\xi = \rho(x)$. Другие примеры будут рассмотрены ниже.

Энтропия системы будет некоторой функцией параметра ξ : $S=S(\xi)$. При этом в состоянии равновесия:

$$S_0 = S(\xi_0).$$

Энтропия замкнутой системы связана с вероятностью её состояния формулой Больцмана

$$S = k \ln W + const$$

или

$$W = const \cdot \exp\left(\frac{S}{k}\right).$$

Вероятность $dW(\xi)$ величине ξ иметь значения из интервала $(\xi, \xi + d\xi)$ в соответствии с формулой Больцмана запишем тогда в виде

$$dW = const \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) d\xi. \quad (5.1.1)$$

Это формула Эйнштейна для вероятности флуктуации (здесь $\Delta S = S(\xi) - S(\xi_0) < 0$). Константа в (5.1.1) определяется из условия нормировки. Применение формулы Эйнштейна к конкретным случаям флуктуаций будут рассмотрены ниже. Напомним, что эта формула применима к флуктуациям в системе с постоянной энергией.

Очень часто, однако, приходится иметь дело не с замкнутой, а с квази-замкнутой системой, составляющей малую часть замкнутой системы. Такую квазизамкнутую систему можно считать некоторой подсистемой, погруженной в термостат с постоянной температурой T_0 . Будем считать, что флуктуации происходят только в подсистеме, термостат при этом может совершать квазистатический процесс, не нарушающий его равновесия.

Состояние подсистемы характеризуется значением некоторого внешнего параметра λ . При переходе из равновесного в неравновесное состояние параметр λ меняется от λ_0 до λ . При уменьшении λ меняются также значения

термодинамических величин, характеризующих подсистему. Считаем, что изменения макропараметра λ происходит достаточно медленно, так что в каждый момент в подсистеме будет существовать равновесное статистическое распределение. Тогда можно считать, что термодинамические величины в подсистеме связаны друг с другом обычными равновесными соотношениями. Процесс перехода из равновесного состояния в неравновесное у подсистемы, погруженной в термостат, можно рассматривать как переход, совершающийся под действием внешнего источника работы. При изменении λ на величину $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ этот источник совершает над подсистемой работу $\Delta A(\lambda)$.

Запишем выражение для вероятности того, что подсистема перейдет в состояние со значениями λ из интервала $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, в то время как термостат останется в равновесном состоянии. Поскольку термостат и подсистема вместе составляют замкнутую систему, к ним применима формула (5.1.1). Однако в этой формуле теперь

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S',$$

где $\Delta S'$ – изменение энтропии под системы, ΔS_0 – термостата.

Тогда вероятность того, что подсистема под влиянием внешнего источника работы перейдет состояние $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, даётся соотношением

$$dW = \text{const} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_0 + \Delta S'}{k}\right) d\lambda \quad (5.1.2)$$

А поскольку, как мы предполагаем, макропараметры изменяются медленно, то для $\Delta S'$ можно написать обычное равновесное выражение:

$$\Delta S' = \frac{\Delta E' + p_0 \Delta V' - \Delta A}{T_0}, \quad (5.1.3)$$

где T_0 и p_0 – равновесные температура и давление системы (равные соответствующим величинам термостата), E' и V' – энергия и объём подсистемы. (В соотношении (5.1.3) ясно видно, что ΔA – это работа, совершенная внешним ис-

точником, но не термостатом; работа, совершенная термостатом равна $-p_0\Delta V'$.)

Далее,

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0 + p_0\Delta V_0}{T_0},$$

но в силу замкнутости объединенной системы (термостат + подсистема) полный объём не меняется, то есть

$$\Delta V_0 = -\Delta V'.$$

Из закона сохранения энергии:

$$\Delta E' + \Delta E_0 = 0, \text{ поэтому}$$

$$\Delta S_0 = -\Delta S' - \frac{\Delta A(\lambda)}{T_0}. \quad (5.1.4)$$

Подставляя (5.1.4) в (5.1.2) найдём

$$dW = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta A(\lambda)}{kT_0}\right) d\lambda. \quad (5.1.5)$$

Таким образом, в самом общем случае мерой вероятности малых флуктуаций в макроскопической системе является та работа, которую нужно над ней совершить для изменения параметра λ , характеризующего состояния системы, на величину $\Delta\lambda$.

Однако это не значит, что система может испытывать флуктуацию только тогда, когда над ней производится реальная работа извне. Это особенно ясно видно на примере замкнутой системы, над которой вообще не совершается никакой работы. Работа ΔA является лишь количественной характеристикой флуктуации. Работу ΔA можно представить как уменьшение потенциальной энергии при перемещении системы в некотором воображаемом (а иногда и в реальном) поле сил. Обозначим потенциал этого поля сил через $U(\lambda)$, получим

$$\Delta A = U(\lambda) - U(\lambda_0) = U(\lambda),$$

если $U(\lambda_0)$ выбрать за начало отсчёта потенциальной энергии. При этом формулу (5.1.5) можно записать в виде:

$$dW = const \cdot \exp\left(-\frac{U(\lambda)}{kT_0}\right) d\lambda. \quad (5.1.6)$$

Мы пришли к формуле, аналогичной формуле Больцмана. Ниже мы увидим, что эта аналогия имеет вполне ясный смысл.

Для вычисления вероятности флуктуации по формуле (5.1.5) или (5.1.6) необходимо в каждом отдельном случае найти работу или изменение потенциальной энергии в процессе флуктуации. При этом, в силу малости флуктуации, выражение для $U(\lambda)$ можно разложить в ряд по степеням малого параметра $(\lambda - \lambda_0)$ и ограничиться первыми двумя членами разложения:

$$U(\lambda) = U'(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0) + U''(\lambda_0)\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2} + \dots$$

В состоянии равновесия потенциальная энергия должна иметь минимум, откуда: $U'(\lambda_0) = 0$ и $U''(\lambda_0) > 0$. Поэтому

$$dW = const \cdot \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda. \quad (5.1.7)$$

Это – *распределение Гаусса*. Значение постоянной $U''(\lambda_0)$ зависит от природы того реального или фиктивного поля сил, в котором происходит “перемещение” системы из положения λ в положение λ_0 . С помощью распределения вероятностей малых флуктуаций (5.1.7) можно найти среднее значение флуктуации параметра λ , или дисперсию:

$$D(\lambda) = \overline{(\lambda - \lambda_0)^2} = const \int (\lambda - \lambda_0)^2 \cdot \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda.$$

Константу найдём из условия нормировки:

$$const = \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda}.$$

Таким образом,

$$D(\lambda) = \frac{\int (\lambda - \lambda_0)^2 \cdot \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda}{\int \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda}. \quad (5.1.8)$$

Флуктуации параметра λ происходят в обе стороны от его значения в равновесном состоянии. Поскольку подынтегральная функция в обоих интегралах (5.1.8) быстро убывает с ростом абсолютной величины разности $(\lambda - \lambda_0)$, интегрировать можно в пределах $(-\infty, +\infty)$. Поэтому окончательно

$$D(\lambda) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\lambda - \lambda_0)^2 \cdot \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{U''(\lambda_0)(\lambda - \lambda_0)^2}{2kT_0}\right) d\lambda} = \frac{I_1}{I_0},$$

где I_1 и I_0 – интегралы Пуассона:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha \cdot x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot x^2) dx = -\frac{\partial I_0}{\partial \alpha} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}, \quad \alpha \equiv \frac{U''(\lambda_0)}{2kT_0}.$$

По этому дисперсия

$$D(\lambda) = \frac{1}{2\alpha} = \frac{kT_0}{U''(\lambda_0)}. \quad (5.1.9)$$

На основе формулы (2.1.9) распределение Гаусса (5.1.7) можно записать в виде

$$dW = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2D}\right) d\lambda. \quad (5.1.10)$$

Вероятность данной флуктуации резко уменьшается с ростом её величины, а также с уменьшением D . Последняя величина пропорциональна T , поэтому интенсивность флуктуаций падает с понижением температуры.

5.2 Флуктуации основных термодинамических величин

Рассмотрим флуктуации термодинамических величин для системы, погруженной в термостат. Количественной мерой вероятности флуктуации является работа, которую надо произвести над подсистемой, чтобы перевести её из начального (равновесного) в конечное (флуктуационное) состояние.

Работа обратимого перехода для системы погруженной в среду, даётся термодинамическим соотношением

$$\Delta A = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V, \quad (5.2.1)$$

где ΔE , ΔS , ΔV – изменение соответствующих величин при переходе из начального в конечное состояние.

Выведем соотношение (5.2.1). Пусть подсистема находится в среде (термостате) с постоянными значениями T_0 и p_0 . Между средой и системой имеет место взаимодействие – обмен теплом и работой. Пусть ещё имеется некоторое теплоизолированное тело, над которым подсистема может производить механическую работу. Это тело будем называть объектом работы, а совершённую над ним работу – полезной работой.

Пусть система переходит из начального состояния в некоторое конечное состояние, производя при этом полезную работу ($-\delta A$). Если бы система не взаимодействовала со средой, полезная работа δA была бы равна изменению её энергии dE . Непрерывное взаимодействие системы со средой в процессе выполнения полезной работы существенно изменяет это соотношение. В то время как система выполняет полезную работу, среда, в свою очередь, может обмениваться энергией с системой.

Поэтому баланс энергии в замкнутой системе (подсистема + среда + объект работы) должен иметь вид

$$dE + dE_0 = \delta A, \quad (a)$$

где dE – изменение энергии среды:

$$dE_0 = \delta Q_0 + \delta A_0 .$$

Здесь δQ_0 – тепло, переданное подсистеме средой, δA_0 – работа, произведенная средой над системой. Среда всё время находится в состоянии термодинамического равновесия с T_0 и p_0 , поэтому для неё можно записать

$$dE_0 = T_0 dS_0 + p_0 dV_0 \quad . \quad (b)$$

Поскольку объём объединённой системы постоянен, то

$$dV_0 + dV = 0 \quad . \quad (c)$$

Из (a), (b), (c) находим

$$\delta A = dE - T_0 dS_0 + p_0 dV \quad . \quad (d)$$

По закону возрастания энтропии в замкнутой системе (подсистема + среда)

$$dS + dS_0 \geq 0$$

Заменяя в (d) $T_0 dS_0$ на $(-\delta A)$, получим

$$\delta A \geq dE - T_0 dS + p_0 dV \quad . \quad (e)$$

Наибольшая полезная работа может быть произведена над объектом работы при **обратимом** процессе, в данном случае при обратимом процессе в системе, так как в среде процесс всегда обратим. При этом в (e) должен быть оставлен только знак равенства, то есть

$$|\delta A|_{\max} = -(dE - T_0 dS + p_0 dV),$$

а это совпадает с (5.2.1).

Конкретные выражения для работы ΔA можно получить, рассматривая различные частные случаи процесса. Мы ограничимся двумя случаями.

1. Флуктуация объёма при постоянной температуре ($T = T_0 = const$).

Работа изотермического изменения объёма равна

$$\Delta A = \Delta E - \Delta(TS) + p_0 \Delta V = \Delta F + p_0 \Delta V \quad (5.2.2)$$

В формуле (2.2.2) работа ΔA – это работа, совершаемая над системой внешним источником работы (но не средой).

При малом изотермическом изменении объёма ΔV свободную энергию в (5.2.2) можно разложить в ряд по степеням ΔV :

$$\begin{aligned} \Delta A &= p_0 \Delta V + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} + \dots \approx \\ &\approx p_0 \Delta V - p \Delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} . \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

Здесь учтено, что $p = -(\partial F / \partial V)_T$. Так как процесс квазистатический, то в ходе флуктуации равновесное давление в подсистеме можно считать равным давлению в среде. Поэтому окончательно

$$\Delta A = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2} . \quad (5.2.4)$$

С учётом (5.2.4) находим вероятность того, что объём V системы лежит в интервале $(V, V+dV)$:

$$dW = \text{const} \cdot \exp \left(\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT} \right) dV . \quad (5.2.5)$$

Константа находится из условия нормировки:

$$\text{const} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT} \right) dV = 1 . \quad (5.2.6)$$

Из (5.2.5) и (5.2.6) следует, что производная $\left(\frac{dp}{dv} \right)_T$ должна быть отрицательной. Если бы это было не так, вероятность флуктуации не убывала бы, а возрастала с её масштабом. В таком веществе происходили бы флуктуации объёма, в результате которых объём системы неограниченно возрастал бы или уменьшался до нуля (“положительная обратная связь”). Вещество находилось бы в неустойчивом состоянии. Таким образом, условие устойчивости состояния однородного вещества имеет вид:

$$\left(\partial p / \partial V \right)_T < 0 . \quad (5.2.7)$$

Если это условие выполняется, то интеграл (2.2.6) без труда вычисляется; находим:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (V - V_0)^2 e^{-\alpha(V-V_0)^2} dV = I_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}, \quad \alpha = \frac{1}{2kT} \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|,$$

$$D(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} \sqrt{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi 8(kT)^2}}{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|^{3/2}} = \frac{kT}{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|},$$

$$const = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|}}}.$$

Нормированное распределение вероятностей изотермических флуктуаций объёма имеет вид

$$dW = \sqrt{\frac{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|}{2\pi kT}} \cdot \text{Exp} \left(- \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right| \frac{(V - V_0)^2}{2kT} \right) dV. \quad (5.2.8)$$

Найдём с его помощью квадрат среднеквадратичной флуктуации (дисперсию) объёма $D(V) = \overline{(V)^2} = \overline{(V - V_0)^2}$:

$$D(V) = \sqrt{\frac{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} (V - V_0)^2 \exp \left(- \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right| \frac{(V - V_0)^2}{2kT} \right) dV = \frac{kT}{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|}. \quad (5.2.9)$$

С учётом (5.2.9) можем переписать (5.2.8) в более компактном виде:

$$dW = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta V)^2}} \cdot \exp \left(- \frac{(V - V_0)^2}{2(\Delta V)^2} \right) dV \quad (5.2.10)$$

Из (5.2.9) и (5.2.10) следует, что масштаб и вероятность флуктуаций растут с повышением T вещества, а также с увеличением изотермической сжимаемости $\gamma_T = 1/V \cdot (\partial V / \partial p)_T$.

Применим формулу (5.2.9) к идеальному газу:

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{kT}{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|} = \frac{V^2 kT}{NkT} = \frac{V^2}{N}, \quad (5.2.11)$$

$pV=NkT$, N – полное число частиц,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{NkT}{V} \right) = -\frac{NkT}{V^2}.$$

Найдём также дисперсию плотности $\rho = m/V$ (здесь m – масса, заключенная в объёме V , в котором происходит флуктуация):

$$\overline{(\Delta \rho)^2} = m^2 \overline{\left(\Delta \frac{1}{V} \right)^2} = \frac{m^2}{V^4} \overline{(\Delta V)^2} = \frac{m^2}{V^2} \frac{kT}{V^2 \left| \left(\frac{\partial \rho}{\partial V} \right)_T \right|} = \frac{\rho^2}{V} kT \gamma_T,$$

где $\gamma_T = -1/V \cdot (\partial V / \partial \rho)_T$ – изотермическая сжимаемость (см. выше). Относительная флуктуация плотности в объёме V равна:

$$\overline{\left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} = \frac{kT \gamma_T}{V}. \quad (5.2.12)$$

Далее найдём флуктуацию числа частиц, находящимся в заданном объёме. Величина $\overline{(\Delta V)^2}$ представляет собой дисперсию объёма V системы, в котором содержится определенное число N частиц. Флуктуация (дисперсия) объёма, приходящаяся на одну частицу N/V , равна

$$\overline{\left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{N^2} = \frac{kT}{N^2 \left| \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T \right|} \quad (5.2.13)$$

Эта величина, очевидно, не может зависеть от того, рассматриваем ли мы флуктуацию в постоянном объёме или для постоянного числа частиц. Поэтому из (5.2.13) можно найти флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном выделенном объёме. Поскольку при этом V есть заданная величина, то

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N.$$

Подставляя это в (5.2.13), находим

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{N^4}{V^2} \overline{\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2} = \frac{N^4 kT}{V^2 N^2 \left| \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T \right|} = \frac{N^2 kT}{V^2} \cdot \frac{1}{\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|} \quad (5.2.14)$$

В частности, для идеального газа (см. выше)

$$\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right| = \frac{NkT}{V^2};$$

следовательно,

$$\overline{(\Delta N)^2} = N. \quad (5.2.15)$$

Независимость флуктуаций числа частиц в данном объёме от T в идеальном газе связана с тем, что в идеальном газе движение каждой частицы происходит независимо от движения остальных частиц. С ростом T в идеальном газе растёт лишь средний квадрат скорости, но сам характер движения не меняется.

2. Флуктуации температуры подсистемы при постоянном объёме.

Работа, которую нужно было бы произвести над подсистемой для того, чтобы перевести её из равновесного состояния с T_0 в неравновесное с T , равна

$$\Delta A = \Delta E - T_0 \Delta S.$$

Разложим изменение энергии ΔE в ряд по степеням ΔS и ограничимся первыми членами разложения:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2} = T_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2}.$$

Но $\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T$, поэтому окончательно

$$\begin{aligned} \Delta A &= T_0 \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \frac{(\Delta S)^2}{2} - T_0 \Delta S = \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V^2 \frac{(\Delta T)^2}{2} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \frac{(\Delta T)^2}{2} = \frac{C_V}{2T_0} (\Delta T)^2, \end{aligned}$$

где учтено соотношение

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Вероятность того, что температура подсистемы испытает флуктуацию и будет лежать между $(T, T+dT)$, равна

$$dW = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{C_V (T - T_0)^2}{2kT_0^2}\right) dT. \quad (5.2.16)$$

Нормируя это равенство, найдём:

$$dW = \sqrt{\frac{C_V}{2\pi kT_0^2}} \cdot \exp\left(-\frac{C_V (T - T_0)^2}{2kT_0^2}\right) dT. \quad (5.2.17)$$

Из распределения (5.2.17) следует, что теплоёмкость однородного вещества при постоянном объёме должна быть существенно положительной, в противном случае вещество находилось бы в неустойчивом состоянии. Таким образом, наряду с (5.2.7) мы получаем второе условие устойчивости состояний однородного вещества:

$$C_V > 0. \quad (5.2.18)$$

Если бы теплоёмкость тела была отрицательна, его можно было бы нагревать, отбирая при этом от него тепло. Иными словами, можно было бы построить вечный двигатель второго рода.

Можно показать, что флуктуация объёма и температуры независимы. В этом убеждают самые общие физические соображения. Состояние однородного тела полностью определяется тремя термодинамическими параметрами, которые связаны между собой одним соотношением – уравнением состояния. Поэтому изменение двух термодинамических параметров в однородном теле могут всегда происходить независимо друг от друга. В однородном веществе условия (5.2.7) и (5.2.18) достаточны для устойчивости состояний системы. Необходимыми же условиями устойчивости является постоянство T и p в однородной системе.

В заключение отметим, что полученные нами условия устойчивости не обязаны выполняться в неоднородной системе, например в системе, находящейся в поле сил или состоящей из нескольких фаз. В этом случае состояние системы, помимо параметров p , T , S и V , зависит и от других величин, например от напряжённости внешнего поля. Поэтому изменятся выражения для работы флуктуации и условия устойчивости.

5.3 Флуктуационный предел чувствительности измерительных приборов

Флуктуации играют важную роль в работе современных высокочувствительных измерительных приборов – весов, гальванометров и т. п. Чувствительность этих приборов столь высока, что они позволяют регистрировать явления того же масштаба, что и флуктуации, вызываемые движением молекул в самом приборе. Это влечёт за собой важное следствие: при непосредственном (однократном) измерении физической величины, значение которой меньше, чем флуктуации самого прибора, он регистрирует собственное тепловое движение (фон), а не измеряемую величину. В этом смысле говорят, что тепловое движение кладёт предел чувствительности данной конструкции прибора (при однократном измерении).

Дальнейшее повышение чувствительности и измерение величин, лежащих ниже фона теплового движения, требует выполнения многократных измерений (или изменения конструкции прибора).

Действительно, если прибор регистрирует только собственное хаотическое тепловое движение в механизме, то среднее значение его показаний будет равно 0. Если же на фон накладывается некоторое внешнее воздействие, то устройство начнёт флуктуировать около нового положения равновесия, поэтому среднее положение указателя (стрелки) уже не будет нулевым.

Однако и на этом пути скоро обнаруживается предел возрастания точности, так как оба положения равновесия должны чётко отделяться друг от друга. Во всех

случаях порядок наименьших значений физической величины, ещё доступных измерению, определяется флуктуацией.

Найдем чувствительность некоторых приборов при однократном измерении.

1. Пружинные весы

Стрелка чувствительных весов будет беспорядочно колебаться под действием тепловых движений молекул в пружине и флуктуаций давления окружающего воздуха. В итоге нагрузка на весы будет хаотически меняться. Это

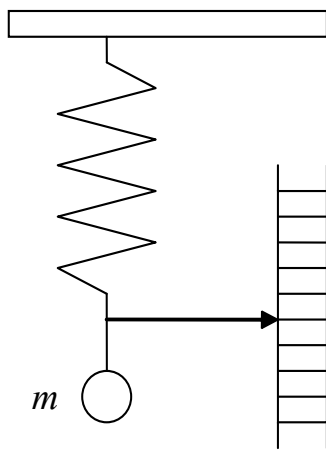


Рисунок 5.1 –
Пружинные весы

изменение нагрузки будет компенсироваться квазиупругой силой $\kappa \cdot \Delta x$, где κ – коэффициент упругости пружины. Смещение стрелки на Δx отвечает работе внешней силы

$$\Delta A = \frac{\kappa(\Delta x)^2}{2}.$$

Тогда вероятность флуктуации положения указателя, связанной с удлинением пружины, согласно изложенному выше, будет равна

$$dW(x) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\kappa(\Delta x)^2}{2kT}\right) dx.$$

Запишем её в виде нормального гауссова распределения:

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta x)^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta x)^2}{2(\Delta x)^2}\right) dx,$$

откуда среднеквадратичная флуктуация

$$\sigma(x) = \sqrt{D(x)} = \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{\frac{kT}{\kappa}}.$$

Измерение массы m на весах возможно, если вызываемое ею растяжение пружины больше, чем флуктуация $\sigma(x) = \sqrt{(\Delta x)^2}$. Растяжение пружины грузом m равно

$$\Delta x = \frac{mg}{\kappa}.$$

Поэтому предельно малая масса, которая может быть найдена при однократном измерении, равна

$$m_{\min} \approx \frac{\kappa}{g} \sqrt{(\Delta x)^2} = \frac{\sqrt{kT\kappa}}{g}.$$

Груз меньшей массы взвешивать нельзя. Однако точность может быть повышена путём понижения T .

2. Газовый термометр

Для измерения температуры газовым термометром, наполненным идеальным газом используют измерение объёма газа при постоянном давлении. Поэтому чувствительность газового термометра будет определяться флуктуациями объёма газа. Поскольку газ в термометре подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева, то изменение объёма на ΔV при $p = \text{const}$ приводит к изменению температуры на

$$\Delta T = \frac{p\Delta V}{Nk} = \frac{T}{V} \Delta V,$$

где ΔT и ΔV – малые изменения температуры и объёма соответственно. Если под этим под изменениями понимать изменения вследствие флуктуаций, тогда

$$\sigma(T) = \sqrt{(\Delta T)^2} = \frac{p}{Nk} \sqrt{(\Delta V)^2} = \frac{p}{Nk} \sqrt{\frac{V^2}{N}} = \frac{T}{\sqrt{N}}$$

(здесь используется выведенное раньше выражение (5.2.11) для $\overline{(\Delta V)^2}$).

Относительная флуктуация температуры:

$$\delta(T) = \frac{\sigma(T)}{T} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

С помощью газового термометра нельзя измерять изменения температуры, меньшие $\sqrt{(\Delta T)^2}$. Если термометр содержит всего 10^{-4} моля газа (то есть его объём около 0,02 л), то $N = 6 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{19}$ молекул, так что минимально измеримое изменение T :

$$\Delta T \approx 10^{-10} \cdot T.$$

Оно столь мало, что все реально измеримые изменения T чрезвычайно велики по сравнению с пределом чувствительности. Таким образом, чувствительность газового термометра практически не ограничивается изменениями температуры.

3. Подвешенное зеркальце

Одним из простейших и наиболее чувствительных приборов является легкое зеркальце, подвешенное на тонкой, обычно кварцевой, нити. Чувствительность прибора определяется возможностью регистрации весьма малых углов поворота зеркальца на нити. Предел чувствительности, то есть наименьшие углы поворота, которые могут быть зарегистрированы при однократных измерениях, определяется тем, что они должны быть больше, чем колебания зеркальца, вызванные тепловым движением молекул зеркальца и нити. Это тепловое движение приводит к случайным поворотам подвешенного зеркальца на углы, величина которых определяется значением среднеквадратичного угла поворота. Найдём эту величину.

Для того чтобы зеркальце «случайно», то есть под действием молекулярного теплового движения, отклонилось от равновесного положения $\varphi = 0$ на некоторый угол φ , необходимо, чтобы была произведена работа против упругих сил нити. Эта работа совершается за счёт энергии теплового движения. Роль параметра, определяющего отклонение системы от положения равновесия, играет угол φ . Вероятность отклонения системы от равновесного положения $\varphi = 0$ на угол φ определяется формулой (см. выше)

$$dW = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi,$$

в которой в качестве потенциальной энергии берётся потенциальная энергия кручения нити. При малых углах

$$U(\varphi) = \frac{a\varphi^2}{2},$$

где $a = \pi r^2 G / 2l$, r – радиус нити, l – её длина, G – модуль сдвига (формула взята из теории упругости). Таким образом,

$$dW = const \cdot \exp\left(-\frac{a\varphi^2}{2kT}\right) d\varphi = \exp\left(-\frac{a\varphi^2}{2kT}\right) d\varphi \bigg/ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a\varphi^2}{2kT}\right) d\varphi.$$

Среднеквадратичный угол отклонения

$$\overline{\varphi^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^2 \exp\left(-\frac{a\varphi^2}{2kT}\right) d\varphi \bigg/ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a\varphi^2}{2kT}\right) d\varphi = \frac{I_1}{I_2} = \frac{kT}{a}.$$

Этот результат имеет простой смысл: средняя потенциальная энергия нашей системы с одной степенью свободы равна

$$\overline{U} = \frac{a\overline{\varphi^2}}{2} = \frac{kT}{2}$$

в соответствии с теоремой о равнораспределении.

При $T=300$ К и $a = 10^{-13}$ Н·м (таким значением a обладают очень тонкие кварцевые нити) имеем:

$$\sigma(\phi) = \sqrt{\overline{\varphi^2}} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Эта величина определяет угол, на который в среднем поворачивается зеркальце «само по себе». Если измеряемая по отклонению зеркальца величина вызывает поворот на меньший угол, то при однократном измерении регистрируется собственное отклонение.

Ясно, однако, что при отсутствии систематической отклоняющей силы среднее отклонение зеркальца будет равно нулю, а при наличии такой силы зеркальце будет испытывать колебания около смещённого положения равновесия. Производя многократные измерения колебаний зеркальца, можно найти, около какого среднего положения происходят эти колебания. Тем самым можно определить величину, значения которой лежат ниже теплового фона или чувствительности при однократном измерении.

4. Флуктуационные токи в электрической цепи

В электрических цепях также возникают тепловые токи, связанные с флуктуациями в распределении зарядов. Однако любые изменения в плотности заряда благодаря электрическому полю передаются внутри проводника в виде волн. При этом наиболее устойчивыми флуктуациями оказываются такие, которые приводят к возникновению в проводнике стоячих волн.

Число стоячих волн на длине l проводника равно

$$n = \frac{l}{\lambda/2} = \frac{2l}{\lambda} = \frac{2l}{c} \nu.$$

В проводнике длины l возникает число стоячих электромагнитных волн с частотами в интервале $(\nu, \nu + d\nu)$, с учётом двукратной поперечной поляризации,

$$dn(\nu) = \frac{2l d\nu}{c} \cdot 2.$$

Будем считать, что на каждую стоячую волну приходится энергия kT , отвечающая средней энергии гармонического осциллятора. Тогда энергия всех стоячих волн с частотами $(\nu, \nu + d\nu)$ в цепи длиной l будет

$$dE(\nu) = \frac{4l}{c} kT d\nu,$$

мощность же таких флуктуационных волн $(\nu, \nu + d\nu)$

$$dP = \frac{dE(\nu)}{l} c = 4kT d\nu. \quad (5.3.1)$$

Поскольку флуктуационные токи возникают вследствие теплового движения зарядов внутри проводника, то вся их энергия снова переходит в тепло на сопротивлении. Потеря мощности в проводнике с сопротивлением R по закону Джоуля – Ленца равна:

$$\frac{dP(\nu)}{d\nu} = \frac{\overline{\varepsilon^2(\nu)}}{R}, \quad (5.3.2)$$

где $\overline{\varepsilon^2(\nu)}$ – средний квадрат флуктуационной ЭДС для волн с частотой ν .

Таким образом, мощность, выделяемая одним сопротивлением в виде флуктуационных токов, поглощается другими сопротивлениями. При тепловом равновесии поглощаемые мощности на участках с одинаковым сопротивлением

должны быть равны независимо от природы сопротивления, так как в противном случае одно сопротивление нагрелось бы за счёт другого, что противоречит второму началу термодинамики.

Сравнивая (5.3.1) и (5.3.2), для флуктуационной ЭДС получим формулу Найквиста:

$$\overline{\varepsilon^2(\nu)} = 4kT \cdot R(\nu). \quad (5.3.3)$$

Эта формула показывает, что квадрат флуктуационной ЭДС пропорционален T и сопротивлению проводника.

Флуктуационные токи, а также «дробовой эффект», связанный с флуктуациями числа вылетающих из катода электронов, ограничивают чувствительность современных электронных приборов

5.4 Броуновское движение

Открыто Р. Броуном в 1827 году; состоит в наблюдающемся под микроскопом непрерывном хаотическом движении малых частиц, взвешенных в жидкости или газе.

Броуновское движение позволяет непосредственно наблюдать флуктуацию различных величин, характеризующих среду.

Полная количественная теория броуновского движения, объясняющая его природу и позволяющая предсказать ряд его характерных особенностей, была построена независимо Эйнштейном и Смолуховским в 1905 – 1906 годах.

В основе теории лежит предположение, что броуновское движение есть следствие флуктуаций числа и силы ударов, испытываемых частицей со стороны молекул газа или жидкости. Броуновские частицы приходят в движение в результате того, что количество ударов молекул с разных сторон оказывается неодинаковым. Эти флуктуации будут для большой частицы очень малыми, поскольку с такой частицей сталкивается много молекул, и она не придёт в движение. Наоборот, для малой частицы картина будет иной: благодаря флуктуациям происходит необратимое перемещение частицы.

Хотя броуновская частица движется в результате хаотических столкновений с молекулами среды и точно определить её траекторию нельзя, статистические методы позволяют найти среднеквадратичное отклонение частицы от начального положения как функцию времени.

Найдём закон движения броуновской частицы в среде с коэффициентом вязкости η . Уравнение движения броуновской частицы:

$$M\ddot{\vec{r}} = \vec{F}(t) - 6\pi\eta a \cdot \dot{\vec{r}} \quad (5.4.1)$$

где M – масса частицы, \vec{r} – её радиус вектор, $6\pi\eta a\dot{\vec{r}}$ – вязкая сила, действующая на частицу, имеющую скорость $\dot{\vec{r}}$ и радиус a ; $\vec{F}(t)$ – мгновенная равнодействующая всех сил ударов молекул о частицу.

Умножим (5.4.1) скалярно на \vec{r} :

$$M\ddot{\vec{r}} \cdot \vec{r} = \vec{F}(t) \cdot \vec{r} - 6\pi\eta a\dot{\vec{r}} \cdot \vec{r} \quad (5.4.2)$$

воспользуемся вспомогательными соотношениями:

$$\dot{\vec{r}} \cdot \vec{r} = \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{r} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\vec{r}^2);$$

$$\ddot{\vec{r}} \cdot \vec{r} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} \cdot \vec{r} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\vec{r}^2) - \dot{\vec{r}}^2;$$

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\vec{r}^2) = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (2\vec{r}\dot{\vec{r}}) = \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \dot{\vec{r}} + \vec{r}\ddot{\vec{r}} = \dot{\vec{r}}^2 + \vec{r}\ddot{\vec{r}}$$

откуда

$$\vec{r}\ddot{\vec{r}} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\vec{r}^2) - \dot{\vec{r}}^2.$$

Подставим их в (5.4.2):

$$M \cdot \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) + 6\pi\eta a \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) = M\dot{\vec{r}}^2 + \vec{r}\vec{F}(t) \quad (5.4.3)$$

проинтегрируем (5.4.3) по t и разделим на t :

$$\frac{M}{t} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) + \frac{6\pi}{t} \cdot \eta a \left(\frac{\vec{r}^2}{2} \right) = \frac{1}{t} \int_0^t M\dot{\vec{r}}^2 \cdot dt' + \frac{1}{t} \int_0^t \vec{r}\vec{F}(t') dt' \quad (5.4.4)$$

Вычислим интегралы в правой части (5.4.4).

Первый член в правой части (5.4.4) представляет собой удвоенную среднюю кинетическую энергию частицы за промежуток времени $(0, t)$. Так как благодаря столкновениям молекулы среды и броуновская частица непрерывно обмениваются энергией, то на одну степень свободы частицы в среднем приходится энергия $\frac{1}{2}kT$.

Поскольку в поле зрения микроскопа мы видим движение частицы в плоскости, то есть с двумя степенями свободы, то удвоенная кинетическая энергия плоского движения:

$$\frac{1}{t} \int_0^t M \dot{r}^2 dt' = 2kT.$$

Второй член в правой части (5.4.4) есть среднее значение произведения $\vec{r}(t) \cdot \vec{F}(t)$ за тот же интервал времени. Вследствие хаотичности движения частицы и действующих на неё сил это среднее значение равно нулю:

$$\frac{1}{t} \int_0^t \vec{r}(t') \cdot \vec{F}(t') dt' = 0$$

Таким образом, получаем уравнение:

$$\frac{M}{t} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{r^2}{2} \right) + \frac{6\pi\eta a}{t} \left(\frac{r^2}{2} \right) = 2kT \quad (5.4.5)$$

Введём новую переменную $z = r^2$; получим линейное неоднородное дифференциальное уравнение:

$$M\dot{z} + 6\pi\eta a z = 4kTt \quad (5.4.6)$$

Его решением является сумма общего решения однородного уравнения и некоторого частного решения неоднородного уравнения :

$$z_{uni}(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{6\pi\eta a}{M} \cdot t\right) \quad (5.4.7)$$

и при $t \rightarrow \infty$ $z_{uni} \rightarrow 0$;

$$z_{nonuni}(t) = A \cdot t. \quad (5.4.8)$$

подставим (5.4.8) в (5.4.6):

$$M \cdot A + 6\pi\eta a \cdot A \cdot t = 4kT \cdot t,$$

откуда находим:

$$A = \frac{4kT \cdot t}{6\pi\eta a \cdot t + M}.$$

При $t \rightarrow \infty$, то есть для больших промежутков времени, можно пренебречь массой частицы M в знаменателе:

$$z_{nonuni}(t) = \frac{2kT}{3\pi\eta a} \cdot t \quad (5.4.9)$$

Итак, для больших промежутков времени средний квадрат смещения частицы в плоскости зрения микроскопа будет равен:

$$\overline{r^2} = \overline{r^2} = \frac{2kT}{3\pi\eta a} \cdot t \quad (5.4.10)$$

(формула Эйнштейна-Смолуховского).

Из неё видно, что среднеквадратичное смещение броуновской частицы $\sqrt{\overline{r^2}}$ зависит от температуры и вязкости среды, размеров частицы и пропорционально квадратному корню из времени наблюдения.

Вводя *коэффициент диффузии*

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta a}, \text{ получим: } \overline{r^2} = 2D \cdot t \quad (5.4.11)$$

Список использованных источников

1. Румер, Ю. Б. Термодинамика, статическая физика и кинетика : учеб. для вузов / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин.–М.: Наука, 1977.–347 с.
2. Компанеец, А. С. Курс теоретической физики. Т.2 : учеб. для вузов / А. С. Компанеец.–М.: Просвещение, 1975.–407 с.
3. Левич, В. Г. Курс теоретической физики. Т.1 и Т.2 : учеб. для вузов / В. Г. Левич. –М.: Наука, 1974.– 380 с.
4. Васильев, А. М. Введение в статическую физику : учебник / А. М. Васильев.–М.: Высшая школа, 1980.–320 с.
5. Степухович, А. Д. Лекции по статистической физике : учебное пособие / А. Д. Степухович, В.А. Улицкий.–М.: Высшая школа, 1978.–280 с.
6. Лифшиц, Е. М. Статическая физика. Т.9, Ч.2 : учеб. для вузов / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М.: Наука, 1978.–343 с.
7. Лифшиц, Е. М. Физическая кинетика : учеб. для вузов / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М.: Наука, 1979.–430 с.