Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. А. Кашлев, Неравновесная статистическая термодинамика атомов позитрония, движущихся в твердых телах, *ТМФ*, 2005, том 142, номер 1, 112–126

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf1763>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.92.164.108

26 апреля 2023 г., 12:40:39

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АТОМОВ ПОЗИТРОНИЯ, ДВИЖУЩИХСЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

В рамках методов неравновесной статистической термодинамики вычислена квазitemпература атомов позитрония, движущихся в твердом теле. Квазitemпература представлена в виде перенормированной температуры термостата. Перенормировка обусловлена учетом скорости образования позитрония, кинетическими эффектами взаимодействия и динамическими эффектами столкновений. Получено выражение для времени термализации атомов позитрония.

Ключевые слова: неравновесная статистическая термодинамика, атом позитрония, твердое тело, термодинамические параметры, квазitemпература, коэффициент переноса, матрица релаксации, термализация.

1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Статья посвящена исследованию термодинамики атомов позитрония (АП), движущихся в кристаллах. АП образуются в твердых телах при электрон-позитронных столкновениях. Вероятность рождения АП в элементарном акте рассеяния достаточно высока; например, в диэлектрике она оценивается как $2/3$ [1]. При рассмотрении процесса образования АП в большинстве случаев используется энергетическая диаграмма, согласно которой АП рождаются в так называемой зоне образования шириной ~ 7 эВ [1]. Верхняя граница зоны находится вблизи края внутренней ионизации кристалла. Что же касается нижней границы, то она соответствует энергиям, при которых скорости АП достигают $v(\bar{\epsilon}) \sim 10^8$ см/с. Причем энергия образования АП в диэлектриках всегда положительна, тогда как в металлах ситуация сложнее.

Запишем энергию образования в виде [2] $\phi_{ps} = \phi_p + \phi_e - E_b$. Здесь $E_b = Ry/2$ — энергия связи АП в основном состоянии. Энергия E_b отдается системе в момент образования АП, поэтому она входит в ϕ_{ps} с отрицательным знаком. Функция ϕ_p (work function [2]) связана с химическим потенциалом позитронов простым соотношением $\phi_p = -\mu_p$. В свою очередь химический потенциал определяется как $\mu_p = -E_{\text{corr}} - E_0$; в соответствии

* Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия. E-mail: pm@ultra.imet.ac.ru

с принятыми в работе [2] обозначениями E_{corr} – корреляционная энергия позитрона в электронном газе, E_0 – добавка к энергии позитрона, обусловленная позитрон-ионным взаимодействием. В качестве функции ϕ_e для электрона, как правило, принимается химический потенциал (с отрицательным знаком) электронов при нулевой температуре: $\phi_e = -\mu_e$. Расчет величин E_{corr} , E_0 и μ_e показал, что определенная на их основе энергия ϕ_{ps} положительна только в случае щелочных металлов с низкой плотностью электронов ($4 < r_s < 5.6$) [2], [3]. Поэтому в дальнейшем речь пойдет только об АП в диэлектриках и щелочных металлах.

В настоящей работе на основе методов неравновесной статистической термодинамики [4] исследовано стационарное квазиравновесное состояние АП на дне зоны образования. Вычислены коэффициенты переноса и квазitemпература подсистемы АП в состоянии квазиравновесия, построено уравнение баланса энергии. Вместе с тем рассмотрена стадия термализации, в период которой скорости АП снижаются до тепловых.

2. ЭНТРОПИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОДСИСТЕМЫ АП, УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНЕРГИИ АП

Считая АП самостоятельной термодинамической подсистемой, разделим полную систему на две слабо взаимодействующие подсистемы: индекс $i = 1$ соответствует термостату (решетка плюс электронный газ), индекс $i = 2$ – газу “горячих” атомов (АП). В рамках сокращенного описания состояние системы характеризуется совокупностью средних значений двух переменных P_{mi} , где $m = 1, 2$, а именно, $P_{1i} = H_i$ – гамильтониан и $P_{2i} = N_i$ – число частиц i -й подсистемы. Полный гамильтониан АП представим в виде $H_2 = H_0^{(2)} + H_{\text{int}}^{(2)}$, где $H_0^{(2)}$ – гамильтониан идеального газа АП, $H_{\text{int}}^{(2)}$ – гамильтониан взаимодействия АП с термостатом. Взаимодействие между АП не рассматривается, поскольку плотность числа частиц в подсистеме $\{2\}$ считается достаточно малой.

В соответствии с монографией [4] функционал энтропии можно записать в виде

$$S(t, 0) = \phi(t) + \sum_{mi} P_{mi} F_{im}(t),$$

где

$$\phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \left\{ - \sum_{mi} P_{mi} F_{im}(t) \right\}, \quad F_{im}(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_{mi} \rangle^t}.$$

Представим неравновесный статистический функционал в виде разложения по степеням потенциала взаимодействия. В системе единиц, в которой $\hbar = k_B = 1$, с точностью до членов первого порядка имеем

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_l(t) + \int_{-\infty}^0 dt' e^{\epsilon t'} \int_0^1 d\tau e^{-\tau S_0(t, 0)} \Delta \{ [F_{21}(t + t') - \beta_1] \dot{H}_2(t') \} \times \\ & \times e^{(\tau-1) S_0(t, 0)} - \int_0^1 d\tau e^{-\tau S_0(t, 0)} \{ \beta_1 H_{\text{int}}^{(2)} \} e^{(\tau-1) S_0(t, 0)}. \end{aligned} \quad (1a)$$

Здесь $\rho_l(t) = e^{-S(t,0)}$ – квазиравновесное распределение, соответствующее экстремуму информационной энтропии [4],

$$\begin{aligned} S_0(t, 0) &= \phi_0(t) + F_{21}(t)\{H_2 - \tilde{\mu}_2 N_2\} + \tilde{B}, \\ \phi_0(t) &= \ln \text{Sp} \exp\{-F_{21}(t)(H_2 - \tilde{\mu}_2 N_2) - \tilde{B}\}, \\ \tilde{B} &= \beta_1(H_1 - \mu_1 N_1), \quad \tilde{\mu}_2 = \mu_2 - \varepsilon, \quad \Delta A = A - \langle A \rangle^t, \quad \varepsilon \rightarrow +0. \end{aligned} \quad (16)$$

Параметры $F_{im}(t)$, вошедшие в формулы (1), подбираются таким образом, чтобы истинные средние набора величин $\langle P_{mi} \rangle^t = \text{Sp}\{\rho(t)P_{mi}\}$ были равны их квазиравновесным средним $\langle P_{mi} \rangle_l^t = \text{Sp}\{\rho_l(t)P_{mi}\}$. Тогда квазиравновесное распределение становится максимально близким к истинному неравновесному распределению. При таком выборе $F_{im}(t)$ являются термодинамическими параметрами: $1/F_{11} = 1/\beta_1 = T_1$ – температура термостата, $1/F_{21}(t)$ – квазitemпература подсистемы $\{2\}$, $F_{12} = -\beta_1\mu_1$, μ_1 – химический потенциал термостата, $F_{22}(t) = -F_{21}(t)\mu_2$, $\mu_2 = \mu_p + \mu_e$ – химический потенциал подсистемы $\{2\}$, $\lambda = e^{-F_{22}(t)}$ – абсолютная активность АП; $\varepsilon = (1/\overline{N}_2)\langle H_2^0 \rangle_0$, где усреднение выполняется с помощью статистического оператора $\rho_0 = e^{-S_0(0,0)}$, $\overline{N}_2$ – число АП. Используя выражение для функционала Массье–Планка ϕ_p , нетрудно вывести соотношения, определяющие флуктуации величин P_{mi} :

$$\frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_{im}(t) \delta F_{jn}(t)} = -\frac{\delta \langle P_{nj} \rangle^t}{\delta F_{im}(t)} = -\frac{\delta \langle P_{mi} \rangle^t}{\delta F_{jn}(t)} = (P_{nj}, P_{mi})^t, \quad (2a)$$

где

$$(P_{nj}, P_{mi})^t = \int_0^1 d\tau \text{Sp}\{P_{nj} e^{-\tau S_0(t,0)} \Delta P_{mi} e^{(\tau-1)S_0(t,0)}\}. \quad (2b)$$

Используя термодинамические соотношения (2), установим связь квазitemпературы подсистемы $\{2\}$ с флуктуацией энергии при условии конечности температуры термостата. Получаем

$$\frac{1}{F_{21}(t)} = \left\{ \frac{1}{C_V} (H_2, H_2)^t \right\}^{1/2}, \quad (3a)$$

где C_V – удельная теплоемкость газа АП. В стационарном квазиравновесном состоянии соотношение (3a) существенно упрощается. В этом случае (steady state) с использованием (2b), (3a) находим

$$\left(\frac{1}{F_{21}} \right)_{ss} \equiv \frac{1}{\beta_2} = \left\{ \frac{1}{C_V} (H_2, H_2) \right\}^{1/2}, \quad (3b)$$

где

$$(H_2, H_2) = \int_0^1 d\tau \text{Sp}\{H_2 e^{-\tau S_0(0,0)} \Delta H_2 e^{(\tau-1)S_0(0,0)}\}.$$

Для построения уравнения баланса энергии АП в квазиравновесном состоянии (или вблизи него) необходимо вычислить, с одной стороны, мощность энергии, вводимой в подсистему $\{2\}$ за счет внешнего излучения, с другой – мощность энергии, переданной

термостату. Средняя скорость увеличения плотности внутренней энергии АП $E_2(t) = \langle H_2 \rangle^t$ в случае облучения диэлектрика равна

$$\frac{1}{\bar{N}_2} \langle H_2 \rangle^t (\tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_f).$$

Здесь $\tilde{\phi}$ – плотность потока бомбардирующих позитронов, σ_f – сечение столкновений позитронов с электронами (из числа электронов атомных остовов), $\tilde{N}$ – плотность атомов решетки, $\tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_f$ – скорость образования АП в единице объема. Объем системы для простоты принят равным единице. Отметим, что при переходе от выражения, записанного для АП в диэлектрике, к выражению для АП в металле $\tilde{N}$ следует заменить на плотность электронов проводимости.

В стационарном квазиравновесном состоянии скорость увеличения внутренней энергии можно представить в развернутом виде, если воспользоваться выражением [5]

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{N}_2} \langle H_2 \rangle &= \bar{\varepsilon} f_1(F_{21}), \\ f_1(F_{21}) &= 2 [\varphi(F_{21})]^{-2} \{1 - [1 + \varphi(F_{21})] e^{-\varphi(F_{21})}\}, \end{aligned} \quad (4)$$

которое применимо для подсистемы частиц, движущихся хаотически, а значит, и для АП на дне зоны. В формуле (4) $\varphi(F_{21}) = \pi F_{21} \bar{\varepsilon} / 2$, а средняя энергия $\bar{\varepsilon}$, как и в статистической теории [6], [7], записывается в пределе $1/F_{21} \rightarrow \infty$. Теперь для подсистемы {2} уравнение баланса энергии можно записать, используя выражение (4). Получаем

$$\left\langle \frac{dE_2}{dt} \right\rangle = \bar{\varepsilon} f_1(F_{21}) \tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_f - L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2} X. \quad (5)$$

Здесь $L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}$ – коэффициент переноса, вошедший в линейное соотношение [4] между потоком энергии и термодинамической силой $X = \beta_1 - F_{21}$. Второй член в правой части (5) – энергия, которую в единицу времени теряет подсистема {2} в результате двух диссипативных процессов: фононного рассеяния АП и возбуждения атомами позитрония электрон-дырочных пар.

3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА

3.1. Фононное рассеяние АП в диэлектрике. Будем рассматривать внутризонное рассеяние АП $(1S, K) \rightarrow (1S, K + q)$ на тепловых колебаниях атомов решетки. В этом случае оптическая модель колебаний дает малый вклад в кинетические коэффициенты [8], поэтому ограничимся учетом взаимодействия АП с акустическими фононами. В области малых передач импульса q коэффициент переноса, вошедший в уравнение баланса (5), может быть записан в форме [5]

$$L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}^{(\text{ph})} = \frac{1}{2} \int d\omega \omega^2 \frac{1}{2\pi^2} \int d\mathbf{q} |V_1(q)|^2 \beta_1 \omega S^{(\text{ph})}(\mathbf{q}, \omega) \delta((\mathbf{q}\mathbf{v}(\bar{\varepsilon})) - \omega). \quad (6)$$

Здесь использованы обозначения: $V_1(q)$ – фурье-компонента деформационного потенциала взаимодействия АП с решеткой [8], [9]:

$$|V_1(q)|^2 = g^2 \frac{q}{2M\tilde{N}v_s},$$

g – константа связи, которая в теории миграции [9] по порядку величины считается равной энергии связи комплекса позитрон–вакансия; M и v_s – масса атома решетки и скорость звука, соответственно;

$$S^{(\text{ph})}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \rho_{-\mathbf{q}}^{(i)} \rho_{\mathbf{q}}^{(i)}(t) \rangle_0$$

– динамический формфактор,

$$\langle \rho_{-\mathbf{q}}^{(i)} \rho_{\mathbf{q}}^{(i)}(t) \rangle_0 = e^{-2\tilde{W}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \exp \langle (\mathbf{qu}(0, t)) (\mathbf{qu}(\mathbf{R}, t)) \rangle_0,$$

$\rho_{\mathbf{q}}^{(i)}$ – фурье-компонента плотности атомов решетки, $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$ – смещение атома из положения равновесия $\mathbf{R}$, $e^{-2\tilde{W}}$ – фактор Дебая–Валлера. Проинтегрировав (6) по угловым переменным вектора $\mathbf{q}$, имеем

$$L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(\text{ph})} = \frac{1}{2\pi^2} v(\tilde{\varepsilon}) \beta_1 \int d\omega \omega^2 \int dq q^3 |V_1(q)|^2 S^{(\text{ph})}(q, \omega) \left| \int_0^\infty dt' e^{-i\omega t'} j_1(qv(\tilde{\varepsilon})t') \right|, \quad (7)$$

где $j_1(x)$ – цилиндрическая функция Бесселя.

Теперь выполним в выражении (7) интегрирование по dt' и $d\omega$, предварительно разложив динамический формфактор в ряд по степеням смещения. Если ограничиться рассмотрением однофононных и двухфононных процессов рассеяния АП, то в формуле (7) достаточно сохранить члены порядка u и u^2 . Тогда коэффициент переноса (7) запишется в виде

$$\begin{aligned} L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(\text{ph})} &= L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(1)} + L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(2)}, \\ L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(1)} &= \tilde{\varepsilon} T_1 \frac{1}{\tau_1}, \quad L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(2)} = \tilde{\varepsilon} T_1 \frac{1}{\tau_2}, \end{aligned} \quad (8a)$$

причем в модели Дебая времена релаксации τ_1 и τ_2 , соответствующие однофононному и двухфононному рассеянию, равны

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{M\tilde{N}} \int_0^{q_D} dq q^6 \frac{1}{2M\omega_q} |V_1(q)|^2 \beta_1^2 \nu(\omega_q), \quad (8б)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{4}{3\pi^2} \frac{1}{M\tilde{N}} \int_0^{q_D} dq q^6 \left[\frac{1}{\omega_q^3} |V_1(q)|^2 \right]^2 \frac{1}{M} \int_0^{\Delta_q} d\tilde{\omega} \tilde{\omega} (\Delta_q - \tilde{\omega}) \beta_1^2 \nu(\tilde{\omega}) \nu(\Delta_q - \tilde{\omega}), \quad (8в)$$

$$\nu(\omega) = [e^{\beta_1 \omega} - 1]^{-1}.$$

Здесь q_D – дебаевский импульс, Δ_q – энергия, переданная АП при поглощении (испускании) двух фононов.

3.2. Электронное рассеяние АП в металлах. Рассмотрим рассеяние АП с энергией, соответствующей дну зоны образования ($\sim 3 \div 5$ эВ), на электронах проводимости. Учтем, что в щелочных металлах энергия плазмонов значительно больше указанных энергий АП [10]. В этих условиях передача энергии из подсистемы $\{2\}$ в термостат путем рождения плазмонов невозможна (то же утверждается в работе [11]). Рассматриваемая нами физическая ситуация совершенно иная, чем при прохождении высокоэнергетических позитронов (~ 1 кэВ), когда диссипация энергии обусловлена плазмонами. Будем считать, что отвод энергии полностью определяется процессами возбуждения электрон-дырочных пар вблизи поверхности Ферми (в дальнейшем ε_F – энергия Ферми).

АП можно рассматривать как водородоподобный атом [1], [8]. Эта упрощенная модель принимается в нашей работе. Так что будем использовать в качестве потенциала взаимодействия АП с электронами потенциал, усредненный по основному состоянию собственного электрона ψ_0 :

$$V_2(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \left\{ 1 - \int dr \frac{4\pi}{q} r \sin(qr) |\psi_0(r)|^2 \right\}, \quad (9)$$

где $|\psi_0(r)|^2 = \pi^{-1} a_B^{-3} e^{-2r/a_B}$, a_B – боровский радиус.

Общий вид коэффициента переноса в условиях упругого внутризонного рассеяния с малыми передачами импульса известен [12]:

$$L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}^{(e)} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 \int d\mathbf{q} \mathcal{P}(\mathbf{q}, \omega), \quad (10a)$$

где

$$\mathcal{P}(\mathbf{q}, \omega) d\mathbf{q} d\omega = -\frac{1}{(2\pi)^2} |V_2(q)|^2 S^{(e)}(\mathbf{q}, \omega) \delta((\mathbf{q}\mathbf{v}(\bar{\varepsilon})) - \omega) d\mathbf{q} d\omega \quad (10b)$$

– вероятность перехода, а динамический формфактор выражается через фурье-компоненту (по временной переменной) функции Грина [4]

$$G(\mathbf{q}, t) \equiv \langle \rho_{\mathbf{q}}(t), \rho_{\mathbf{q}}^\dagger \rangle = -i\theta(t) \langle [\rho_{\mathbf{q}}(t), \rho_{\mathbf{q}}^\dagger(0)] \rangle_0, \\ S^{(e)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \rho_{\mathbf{q}} | \rho_{\mathbf{q}}^\dagger \rangle_\omega,$$

$\rho_{\mathbf{q}}$ – фурье-компонента флуктуации электронной плотности.

Преобразуем выражение (10a). Во-первых, ограничиваясь рассмотрением электронного газа при нулевой температуре, вынесем из-под знака интеграла по $d\omega$ множитель ω в точке $\omega = (3/5)\varepsilon_F$, соответствующий средней энергии электрона в основном состоянии (указанная аппроксимация обеспечивает удовлетворительную точность [12]). Во-вторых, выполним в (10a) интегрирование по угловым переменным $\mathbf{q}$ и воспользуемся аппроксимацией $j_1(qvt) \simeq qvt/3$, которая применима в области малых скоростей. В

заклучение в полученном таким образом выражении выполним интегрирование по $d\omega$, используя теорему вычетов. В результате получаем

$$L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}^{(e)} = -\frac{1}{4\pi^4} \varepsilon_F v^2(\bar{\varepsilon}) \int dq q^4 |V_2(q)|^2 \left\{ \frac{d}{d\omega} \operatorname{Im} G(q, \omega) \right\} \Big|_{\omega=0}. \quad (11)$$

Вычисление производной функции Грина, выполненное в приближении Хартри [13], приводит к результату

$$\frac{d}{d\omega} \operatorname{Im} G(q, \omega) \Big|_{\omega=0} = \begin{cases} -(2qv_F)^{-1} \mathcal{N}(\varepsilon_F) \left[1 + \frac{k_{\text{TF}}^2}{q^2} f_2(q) \right]^{-2} & \text{при } 0 < q < 2k_F, \\ 0 & \text{при } q > 2k_F. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь $k_F = m_e v_F$, v_F – скорость Ферми, m_e – масса электрона, k_{TF} – обратный радиус экранирования Томаса–Ферми, $\mathcal{N}(\varepsilon_F)$ – плотность электронных состояний на единицу энергии вблизи поверхности Ферми,

$$f_2(q) = 1 - q^2 [2(q^2 + k_F^2)]^{-1}.$$

Теперь введем в выражениях (11) и (12) новую переменную $\xi = (q/(2k_F))^2$. Имеем

$$L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}^{(e)} = \bar{\varepsilon} \varepsilon_F \frac{1}{\tau_3}, \quad (13a)$$

где

$$\frac{1}{\tau_3} = \frac{2}{\pi^4} \varepsilon_F \int_{\xi_{\min}}^1 d\xi \xi^3 \frac{1}{(\xi + \gamma)(\xi + \alpha f_2(\xi))^2}. \quad (13b)$$

Здесь использованы обозначения: $\alpha = e^2/(\pi v_F) = (k_{\text{TF}}/(2k_F))^2$, $\gamma = (2k_F a_B)^{-2}$. Интегрирование по $d\xi$ ограничено снизу значением $\xi_{\min} = (\omega_{\text{pl}}/2\varepsilon_F)^2$, ω_{pl} – энергия плазмона, поскольку не учитывается вклад коллективной моды. Сделаем два дополнительных замечания. Первое: оба коэффициента переноса (8a) и (13a) пропорциональны энергии АП $\bar{\varepsilon}$, что характерно для кинетических коэффициентов в области низких энергий. Второе: функция $f_2(\xi)$ в (13b) характеризует вклад корреляционных эффектов в кинетический коэффициент, вычисленный в приближении Хартри.

4. СОБСТВЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ МАТРИЦЫ РЕЛАКСАЦИИ. КВАЗИТЕМПЕРАТУРА АП

Используя уравнение (5), стохастическое уравнение для флуктуации внутренней энергии $\delta E_2(t)$ можно представить в виде [14]

$$-\frac{d}{dt} \delta E_2(t) + \bar{\varepsilon}(\tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_{\text{f}}) \delta f_1(F_{21}) = F_{21}^2 L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2} \delta \left(\frac{1}{F_{21}} \right) - \zeta(t). \quad (14)$$

Для простоты ограничимся учетом двухфоонных процессов, поскольку они наиболее эффективны в области высоких температур, представляющих основной интерес. Поэтому в случае АП, движущихся в диэлектрике, кинетический коэффициент в (14) можно заменить на $L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}^{(2)}$.

Поясним вывод уравнения (14). Во-первых, согласно гипотезе Онзагера флуктуация $\delta E_2(t)$ аналогична макроскопическому отклонению физической величины, но отличается от него тем, что флуктуация всегда возникает спонтанно. Поэтому флуктуация $\delta E_2(t)$ удовлетворяет уравнению такого же вида, что и уравнение для среднего, но с дополнительным членом $\zeta(t)$ – случайной гауссовской величиной. Во-вторых, состояние газа приближается к квазиравновесию через очень короткое время ($\sim 0,5$ пс). В более грубой временной шкале, в шкале переноса тепла, детали образования газа АП, достигшего квазиравновесия, не играют никакой роли. Поэтому из рассмотрения можно исключить эволюцию флуктуаций числа частиц и сохранить только (14). Та же аргументация и то же приближение используются во многих задачах теории неравновесных процессов (каскадных процессов [5], [12], химических реакций [15]).

Согласно неравновесной статистической термодинамике [12], [14] ковариация случайного члена включает величину $\eta = (\beta_2/\beta_1)^2$ и коэффициент переноса $L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}$. Если же, кроме того, учитывается эффективная масса частиц $\tilde{m}$ (определение $\tilde{m}$ дано ниже, см. п. 6.2), то это приводит к появлению множителя $(\tilde{m}/2m_e)^2$, как показано в монографии [14]. В результате выражение для ковариации принимает вид

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = 2 \left(\frac{\tilde{m}}{2m_e} \right)^2 \eta L_{\dot{H}_2\dot{H}_2} \delta(t - t'). \quad (15)$$

Согласно флуктуационно-диссипативной теории флуктуации и средние определяются одними и теми же видами взаимодействия. Это общее утверждение согласуется с формулами (14), (15), поскольку ковариация выражается через коэффициент переноса и те самые элементарные процессы рассеяния, которые определяют диссипативный процесс, приводят к флуктуациям энергии подсистемы $\{2\}$.

Воспользовавшись известным соотношением $\delta(1/\beta_2) = (1/C_V)\delta E_2$, уравнение (14) можно представить в форме релаксационного уравнения

$$\frac{d}{dt} \delta E_2(t) = h \delta E_2(t) + \zeta(t).$$

Величина h , вошедшая в релаксационное уравнение, в общем случае является матрицей. Однако в том случае, когда рассматриваются флуктуации только одной переменной (энергии), матрица h вырождается в скаляр, который является единственным собственным значением матрицы релаксации. Учитывая

$$\frac{\delta f_1(F_{21})}{\delta(1/F_{21})} = \frac{8}{\pi} [\bar{\varepsilon} \varphi(F_{21})]^{-1}$$

при $F_{21}\bar{\varepsilon} \gg 1$, сравним (14) с релаксационным уравнением. Из сравнения следует, что

$$h = \frac{1}{C_V} \left\{ \frac{8}{\pi} \frac{1}{\varphi(F_{21})} (\tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_{\dot{t}}) + F_{21}^2 L_{\dot{H}_2\dot{H}_2} \right\}. \quad (16)$$

В стационарном состоянии квазitemпература АП выражается через стационарную корреляционную функцию энергия-энергия (36). Последняя в свою очередь определяет дисперсию внутренней энергии в стационарном квазиравновесном состоянии

$$\sigma_2^{\text{ss}} = (H_2, H_2)_0.$$

С учетом вида ковариации (15) запишем флуктуационно-диссипативную теорему. Принимая во внимание, что h является скаляром, имеем [14]

$$2\sigma_2^{\text{ss}}h = -2\left(\frac{\dot{m}}{2m_e}\right)^2 \eta L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}.$$

Разрешим полученное уравнение относительно дисперсии σ_2^{ss} . С учетом вида собственного значения матрицы релаксации (16) находим

$$\sigma_2^{\text{ss}} = \frac{\left(\dot{m}/(2m_e)\right)^2 \eta L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}}{(1/C_V)\{F_{21}^2 L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2} - (8/\pi)(1/\varphi(F_{21}))(\tilde{N}\tilde{\phi}\sigma_f)\}}. \quad (17)$$

Теперь, имея (36) и (17), нетрудно получить уравнение для β_2 :

$$\left(\frac{1}{\beta_2}\right)^2 = \frac{(\beta_2/\beta_1)^2 \left(\dot{m}/(2m_e)\right)^2 L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}}{(\beta_2)^2 L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2} - (8/\pi)(1/\varphi(\beta_2))(\tilde{N}\tilde{\phi}\sigma_f)}. \quad (18)$$

Решение уравнения (18) в случае исчезающе малого потока позитронов $\tilde{\phi} \rightarrow 0$ (нулевое приближение) имеет вид $1/\beta_2 = T_1(\dot{m}/(2m_e))$. Подставляя нулевое приближение в (18), в первом приближении находим

$$\frac{1}{\beta_2} = T_1 \frac{\dot{m}/(2m_e)}{\sqrt{1 - T_1^2 \left(\dot{m}/(2m_e)\right)^3 (\tilde{N}\tilde{\phi}\sigma_f) B_i}}. \quad (19)$$

Отметим, что приближенное решение (19) применимо для тех значений $\tilde{\phi}$, которые удовлетворяют условию

$$(\tilde{N}\tilde{\phi}\sigma_f) < \beta_1^2 \left(\frac{\dot{m}}{2m_e}\right)^{-3} \frac{1}{B_i}.$$

Величина B_i в выражении (19) принимает два значения, которые легко получить, используя (8a) и (13a):

$$B_i = \begin{cases} \left(\frac{4}{\pi\tilde{\varepsilon}}\right)^2 \tau_2 & \text{при } i = 2 \text{ (двухфононное рассеяние),} \\ \frac{8}{\pi\tilde{\varepsilon}\varepsilon_F} \frac{1}{\varphi(\beta_1)} \tau_3 & \text{при } i = 3 \text{ (электронное рассеяние).} \end{cases} \quad (20a)$$

Окончательные выражения для времен релаксации из (20а) можно получить, продолжая интегрирование в (8в), (13б):

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{4}{3\pi^2} \left(\frac{g}{M v_s^2} \right)^4 \frac{1}{4\tilde{N}} \int_0^{q_D} dq q^2 \Delta q, \quad (20б)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_3} = & \left(1 + \frac{3}{5}\alpha \right)^{-2} \left[\frac{1}{3}(1 - \xi_{\min}^3) - \frac{1}{2}\gamma(1 - \xi_{\min}^2) + \right. \\ & \left. + \gamma^2(1 - \xi_{\min}) - \gamma^3 \ln \left| \frac{1 + \gamma}{\xi_{\min} + \gamma} \right| \right]. \end{aligned} \quad (20в)$$

5. ТЕРМАЛИЗАЦИЯ ПОДСИСТЕМЫ АП

Несмотря на установление квазиравновесия в подсистеме АП с квазitemпературой (20), система в целом остается далекой от полного термодинамического равновесия, поэтому следующим этапом эволюции системы является термализация АП. На этом этапе подсистема АП проходит через последовательность состояний текущего квазиравновесия. Эти состояния описываются распределением $\rho_l(t) = e^{-S(t,0)}$, включающим термодинамические параметры $F_{im}(t)$, зависящие от текущего момента времени. Временная эволюция параметров $F_{im}(t)$ описывается системой уравнений [4]

$$\frac{d}{dt} F_{im}(t) = \sum_{nj} \frac{\delta^2 S(t)}{\delta \langle P_{mi} \rangle_l^t \delta \langle P_{nj} \rangle_l^t} J_{nj}(t), \quad (21)$$

где $J_{nj}(t) = \langle \dot{P}_{nj} \rangle_l^t$ – диссипативные потоки. Чтобы изучить эволюцию квазitemпературы АП, достаточно из системы (21) выделить уравнение с $i = 2$, $m = 1$ и сохранить в нем два потока, наиболее существенных с физической точки зрения, а именно

$$\begin{aligned} J_{12} &= -L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2} \{ \beta_1 - F_{21}(t) \}, \\ J_{22}(t) &= n_V (N_2, N_2)^t k_V. \end{aligned} \quad (22)$$

Поток J_{12} определяет отвод энергии из подсистемы $\{2\}$ за счет фононного рассеяния АП и возбуждения электрон-дырочных пар. Поток J_{22} связан с уменьшением энергии подсистемы $\{2\}$ в результате захвата АП тепловыми вакансиями, плотность которых равна n_V . В J_{22} также вошла объемная константа скорости захвата АП [1]

$$k_V = \begin{cases} v(\bar{\varepsilon}) \cdot 2\pi^2 (\lambda_B^2 \Gamma(\bar{\varepsilon}) / \tilde{E}_b) & (\text{фононное рассеяние}), \\ v(\bar{\varepsilon}) \cdot 4\pi (\lambda_B / k_F) & (\text{электронное рассеяние}), \end{cases}$$

где λ_B – тепловая длина Де Бройля, $\Gamma(\bar{\varepsilon})$ – затухание состояния АП на дне зоны, $\tilde{E}_b$ – энергия образования комплекса позитрон–вакансия.

Вычислив в рамках стандартной процедуры [4] вторую производную энтропии, с использованием (21), (22) получаем

$$\frac{d}{dt} \beta_2(t) = [\beta_2(t)]^2 \{ A(t) [\beta_1 - \beta_2(t)] + B(t) \}, \quad (23)$$

где

$$\begin{aligned} A(t) &= \frac{1}{c(t)} (N_2, N_2)^t L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2}, \\ B(t) &= \frac{1}{c(t)} (H_2, N_2)^t k_V n_V, \\ c(t) &= [\beta_2(t)]^2 \left\{ (H_2, H_2)^t - \frac{(H_2, N_2)^t (N_2, H_2)^t}{(N_2, N_2)^t} \right\} \end{aligned}$$

— неравновесная теплоемкость газа АП, $\beta_2(t) \equiv F_{21}(t)$.

Без дополнительных упрощений найти аналитическое решение уравнения (23) невозможно. Выполним необходимые для этого преобразования. Во-первых, будем пренебрегать слабой временной зависимостью $A(t)$, $B(t)$ и $c(t)$, записав их в предельном случае $1/\beta_2 \rightarrow \infty$. Этот предельный переход, как уже упомянуто выше, соответствует переходу от величин неравновесной термодинамики к величинам механистической статистической теории, в которой числа заполнения состояний постоянны [6], [7]. Во-вторых, введем в выражении (23) новую функцию

$$u(t) = \frac{1}{\beta_2(t)} + at,$$

где $a = \beta_1 A + B$. В результате новая функция будет удовлетворять нелинейному обыкновенному уравнению

$$\{u(t) - at\} \frac{du(t)}{dt} + p = 0,$$

где $p = -A$. Если, кроме того, в полученном уравнении произвести замену t на новую переменную $\chi = -pt$ и соответствующую замену функции $u(t)$ на $y(\chi)$, то оно принимает вид уравнения Абеля первого рода:

$$\left[y(\chi) + \frac{a}{p} \chi \right] \frac{d}{d\chi} y(\chi) = 1. \quad (24)$$

Аналитическое решение уравнения (24) может быть представлено только в неявном виде:

$$\chi = C \exp \left[\frac{a}{p} y(\chi) \right] - \frac{p}{a} \left[y(\chi) + \frac{p}{a} \right], \quad (25)$$

где C — численный множитель. Известно, что в случае АП в диэлектрике [8] термализация даже при гелиевых температурах практически полностью обусловлена рассеянием АП на тепловых колебаниях атомов решетки. Принимая во внимание это обстоятельство и предполагая, что и в общем случае захват АП вакансиями вносит достаточно малый вклад в процесс охлаждения подсистемы $\{2\}$, указанный недостаток решения (25) нетрудно “исправить”. А именно, получим (25) в случае исчезающе малой концентрации вакансий $n_V \rightarrow 0$ (нулевое приближение), а затем с использованием нулевого приближения найдем

$$\frac{1}{\beta_2(t)} = \left\{ \frac{1}{\beta_2} - \frac{2}{3} \beta_1 L_{\dot{H}_2 \dot{H}_2} t \right\}, \quad (26)$$

где последний член в правой части является поправкой к члену нулевого приближения. При записи (26) было учтено начальное условие: квазitemпература АП в начальный момент термализации, в качестве которого принимается $t = 0$, равна $1/\beta_2$ (19).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

6.1. Затухание и устойчивость состояний АП на дне зоны. Используя известную процедуру вычисления затухания [4], с точностью до величин второго порядка по потенциалу рассеяния АП на фононах получаем

$$\Gamma_k(\omega) = \pi \sum_{\mathbf{q}} |V_1(q)|^2 \nu(\omega_q) \{ \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_q) + \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \omega_q) \}.$$

На основе этого выражения можно вычислить затухание состояний АП в диэлектрике на дне зоны образования. В области высоких температур находим

$$\Gamma(\bar{\varepsilon}) = \frac{1}{2\pi} g^2 \frac{T_1}{M v_s^2 \tilde{N}} (2m_e)^{3/2} (2\bar{\varepsilon})^{1/2}. \quad (27)$$

Оценка затухания (27) в случае АП в диэлектрике приводит к результату $\Gamma(\bar{\varepsilon}) \ll \tilde{E}_b$. Другая оценка была получена в случае АП в щелочных металлах: $\Gamma(\bar{\varepsilon}) \simeq \tilde{E}_b$. Отсюда следует, что в диэлектриках состояние АП на дне зоны хорошо определено, тогда как в металлах столь же хорошо определенное состояние АП отсутствует. В металлах эта ситуация возникает из-за быстрых диссипативных процессов, обусловленных возбуждением пар вблизи поверхности Ферми.

Согласно критерию неравновесной статистической термодинамики [14] стационарное состояние, далекое от равновесия, является термодинамически устойчивым, если все собственные значения матрицы релаксации имеют отрицательные вещественные части. В рассмотренном нами случае имеется только одно собственное значение (16), и условие устойчивости принимает очень простой вид: $h < 0$. Последнее ограничивает область допустимых значений квазitemпературы АП (19) при заданной скорости образования АП:

$$\left(\frac{1}{\beta_2} \right) < \left[\frac{\pi^2}{16} \bar{\varepsilon} L \dot{N}_2 \dot{N}_2 \frac{1}{\tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_f} \right]^{1/3}.$$

6.2. Квазitemпература АП в неравновесном стационарном состоянии.

Выражение (19) представляет квазitemпературу АП $(1/F_{21})_{ss} \equiv 1/\beta_2$ как перенормированную температуру термостата T_1 , причем согласно (19) перенормировка связана с учетом трех факторов. Первый определяется скоростью формирования газа АП в твердом теле $\tilde{N} \tilde{\phi} \sigma_f$. Второй фактор обусловлен кинетическими эффектами взаимодействия. Чтобы представить его в явном виде, запишем действительную часть массового оператора, соответствующего состоянию АП на дне зоны:

$$\text{Re } \widetilde{M}(\bar{\varepsilon}) = \frac{4m_e T_1}{\pi^2 v_s q_D} |V_1(q_D)|^2 \left\{ \frac{4m_e}{q_D^2} \left(\bar{\varepsilon} + \frac{k^2}{4m_e} \right) - 1 \right\} = \varkappa_1 \bar{\varepsilon} + \varkappa_2 \frac{k^2}{4m_e} + \Delta\mu_2.$$

Здесь $\Delta\mu_2$ — сдвиг химического потенциала подсистемы $\{2\}$, k — импульс АП. Поскольку эффективная масса выражается через $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ как

$$\frac{m^*}{2m_e} = \frac{1 - \varkappa_1}{1 + \varkappa_2},$$

то вклад эффектов взаимодействия в (19) определяется множителями $\tilde{m}^*/(2m_e)$. Наконец, третий перенормирующий фактор обусловлен динамическими эффектами столкновений и описывается с помощью времен релаксации τ_2 и τ_3 (20б), (20в), вошедших в B_i (20а).

Формула (19) дает семейство кривых, некоторые из которых представлены на рисунке (кривая 1 соответствует значению $(\tilde{N}\tilde{\phi}\sigma_f)B_2 = 65 \text{ эВ}^{-2}$, кривая 2 – значению 27 эВ^{-2} , кривая 3 – значению 8 эВ^{-2}). Как показано на рисунке, теоретическая кривая 2 удовлетворительно согласуется с данными эксперимента, полученными на основе анализа узкой компоненты распределения АП по импульсам в кварце [8].

Сделаем еще два замечания. Во-первых, как следует из рисунка, квазitemпература АП все заметнее отклоняется от линейной функции по мере роста температуры термостата. Во-вторых, если при постоянном значении температуры $T_1 = \text{const}$ увеличивать поток позитронов $\tilde{\phi}$, оставаясь при этом в пределах применимости формулы (19), то квазitemпература АП (см. рисунок) также растет.

6.3. Два подхода в теории термализации. Время термализации АП. Возможны два направления исследования термализации быстрых частиц в твердых телах:

феноменологический подход [16], [17], основанный на уравнении теплопроводности, и предложенный нами подход, в котором система описывается на термодинамическом уровне.

Трудность феноменологической теории заключается не столько в отыскании решения уравнения теплопроводности, сколько в применимости самой концепции теории теплопроводности. Дело в том, что в качестве источника теплового пика в работах [16], [17] рассматриваются “горячие” атомы (АП, каскадные частицы, позитроны и т.п.). При этом энергия, которую они передают решетке, высвобождается в небольшом объеме среды. Можно ли в таком случае считать, что линейное уравнение теплопроводности, описывающее распространение тепла в непрерывной среде, применимо? Кроме того, изучение процесса охлаждения в условиях большой разницы температур двух подсистем неминуемо должно привести к квазилинейному уравнению теплопроводности, а не к линейному [16].

Стандартное решение уравнения теплопроводности включает два равноценных множителя: множитель, спадающий с ростом времени, и множитель, который со временем растёт. По-видимому, то, что авторы работ [16], [17] полностью отбрасывают возрастающий множитель, продиктовано стремлением достигнуть заметного спада температуры. В этом случае временная эволюция температуры “горячих” атомов определяется функцией $\sim t^{-3/2}$, которая имеет сингулярность при $t = 0$. Чтобы избежать указанной трудности, предлагается [17] либо ввести стартовое время t_0 , используя в качестве решения функцию $\sim (t + t_0)^{-3/2}$, либо ограничить во всех интегральных преобразованиях нижний предел интегрирования. Конечно, все это вносит в теорию дополнительную неясность.

Представленная здесь термодинамическая теория термализации не подтверждает отправную точку рассуждений авторов работ [16], [17]. Во-первых, на основе кинетических уравнений (21) установлено, что квазitemпература АП удовлетворяет уравнению, которое преобразуется в уравнение Абеля первого рода (24). Естественно, оно не имеет сходства с линейным уравнением параболического типа, использованным в работе [16]. Во-вторых, найдено точное решение (25) полученного нами уравнения. На основе (25) в условиях, когда захват АП вакансиями дает малый вклад в процесс охлаждения, показано, что временной ход квазitemпературы (26) близок к линейному спаду. Отклонение от линейности согласно (26) описывается слабо меняющейся логарифмической функцией.

Найдем аналитическое выражение для τ_T – времени термализации АП в диэлектриках. Для этого достаточно вычислить квазitemпературу АП в момент окончания процесса термализации. Если в (26) подставить $L_{\dot{H}_2\dot{H}_2}^{(2)}$ в виде (8а) и пренебречь поправочным (логарифмическим) членом, то после замены t и $\bar{\epsilon}$ на τ_T и $\bar{\epsilon}_T$ получим

$$\frac{1}{\beta_2(\tau_T)} = \frac{1}{\beta_2} - \frac{2}{3}\bar{\epsilon}_T\tau_T\frac{1}{\tau_2}.$$

Здесь $\bar{\epsilon}_T$ – средняя энергия АП в случае тепловых скоростей. Теперь, приравнявая $1/\beta_2(\tau_T)$ к температуре термостата T_1 , находим из полученного таким образом урав-

нения искомое выражение

$$\tau_T = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\beta_2} - T_1 \right) \frac{\tau_2}{\varepsilon_T}. \quad (28)$$

В отличие от результата, полученного в работе [11], время τ_T (28) не зависит от температуры термостата, поскольку $1/\beta_2 \sim T_1$ (19) и $\varepsilon_T \sim T_1$. Оценка τ_T (28) показала, что время термализации равно нескольким пикосекундам и много меньше времени аннигиляции АП [1], [8].

Список литературы

- [1] *W. Brandt.* Appl. Phys. 1974. V. 5. № 1. P. 1.
- [2] *C. H. Hodges, M. J. Stott.* Phys. Rev. B. 1973. V. 7. № 1. P. 73.
- [3] *N. D. Lang, W. Kohn.* Phys. Rev. B. 1971. V. 3. № 4. P. 1215.
- [4] *Д. Н. Зубарев.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
- [5] *Ю. А. Кашлев.* ТМФ. 2000. Т. 123. № 3. С. 485.
- [6] *Ю. А. Кашлев.* ТМФ. 1995. Т. 102. № 1. С. 106.
- [7] *Д. Карери.* Порядок и беспорядок в структуре материи. М.: Мир, 1985.
- [8] *H. Ikari.* J. Phys. Soc. Japan. 1979. V. 46. № 1. P. 97.
- [9] *W. Brandt, R. Paulin.* Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 19. P. 1214.
- [10] *Д. Пайнс.* Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965.
- [11] *J. P. Carbotte, H. L. Arora.* Can. J. Phys. 1967. V. 45. P. 387.
- [12] *Ю. А. Кашлев.* ТМФ. 2001. Т. 126. № 2. С. 311.
- [13] *Л. Каданов, Г. Бейм.* Квантовая статистическая механика. Методы функций Грина в теории равновесных и неравновесных процессов. М.: Мир, 1964.
- [14] *Дж. Кайзер.* Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990.
- [15] *E. C. Zimmerman, J. Ross.* J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 720.
- [16] *F. Seitz, J. S. Kochler.* Solid State Phys. 1956. V. 2. P. 305.
- [17] *R. Kelly.* Rad. Eff. 1977. V. 32. P. 91.

Поступила в редакцию 22.XII.2003 г.,
после доработки 9.III.2004 г.