01

Барнеттовские кинетические коэффициенты в плотных заряженных и нейтральных средах

© Г.А. Павлов

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка,
Московская область, Россия
e-mail: pav14411@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 29 сентября 2009 г.)

Предложен подход к определению нелинейных транспортных свойств неидеальных многоэлементных заряженных и нейтральных сред, основанный на теории нелинейного отклика. Для описания указанных свойств разработан вариант теории, заключающийся в сопоставлении феноменологических уравнений сохранения плотных сред в приближении Барнетта и микроскопических уравнений для операторов динамических переменных. Для формулировки микроскопических уравнений использован алгоритм Мори, который позволяет получить данные уравнения для неидеальных сред в виде обобщенных нелинейных уравнений Ланжевена. В результате найдены микроскопические выражения для нелинейных кинетических коэффициентов во втором порядке по термическим возмущениям (возмущениям температуры, массовой скорости и т. п.). Проведено сравнение выражений для нелинейных и линеаризованных барнеттовских кинетических коэффициентов.

Исследование нелинейных транспортных свойств заряженных и нейтральных сред с сильным межчастичным взаимодействием в работе проводится с помощью теории нелинейного отклика. Данная теория включает понятия механических и термических возмущений. Механические возмущения представляют собой результат действия внешних полей и общий гамильтониан системы в этом случае есть сумма гамильтониана невозмущенной системы и гамильтониана взаимодействия (H^{ext}) системы с внешним полем.

Вариант теории нелинейного отклика на механические возмущения использован в [1,2] для описания нелинейных процессов в заряженных средах: временного плазменного эха и преобразования волн. В то же время изучение нелинейных транспортных свойств, которые соответствуют термическим возмущениям (возмущениям температуры, массовой скорости, среднему электрическому полю и т. д.), нельзя выполнить этим методом, так как неизвестен в общем виде гамильтониан H^{ext} для таких возмущений.

В нелинейном случае транспортные процессы, вызванные полями, неотделимы от транспортных процессов, соответствующих градиентам гидродинамических переменных. Поэтому в [3–5] для определения барнеттовских кинетических коэффициентов предложен подход, основанный на сопоставлении феноменологических уравнений сохранения плотных сред в приближении Барнетта и микроскопических уравнений для операторов динамических переменных, для формулировки которых использован алгоритм Мори. Микроскопические уравнения для неидеальных сред представлены в виде обобщенных нелинейных уравнений Ланжевена.

Заметим, что для вычисления барнеттовских транспортных коэффициентов в случае сред со слабым межчастичным взаимодействием (разреженных газа или плазмы) применяются кинетическое уравнение Больцмана и хорошо известный метод Чепмена–Энскога. Переносные процессы в барнеттовском приближении определяют, как известно, следующие гидродинамические явления: распространение звука, структуру слабых ударных волн, термоконвекцию и т. д. [6,7].

В настоящей работе рассмотрены определения нелинейных барнеттовских кинетических коэффициентов. Выражения для нелинейных коэффициентов сравниваются с выражениями для линеаризованных кинетических коэффициентов. В использованном подходе информация о формах уравнений сохранения для плотных сред и потоках тепла, массы, импульса и заряда определяет микроскопические выражения для нелинейных кинетических коэффициентов.

Выпишем систему нелинейных уравнений Ланжевена (см., например, [3], $\rho(t)$ — матрица плотности среды)

$$\frac{d}{dt}B(t) = i\omega B(t) + F[B(t)] + f(t;t_0); \tag{1}$$

$$F[B(t)] = -\int_{t_0}^{t} dt'\varphi(t-t';t_0)B(t') + r(t;t_0)B(t_0),$$

$$Tr\rho(t)\int_0^{\beta} d\lambda e^{\lambda H} f(t;t_0)e^{-\lambda H}B(t_0) = 0,$$

$$\varphi(t;t_0) = Tr\rho(t)\int_0^{\beta} d\lambda e^{\lambda H} f(t;t_0)e^{-\lambda H} f(t_0;t_0)/\langle B(t_0);B(t_0)\rangle,$$

$$r(t;t_0) = Tr\rho(t)\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H}B(t_0)e^{-\lambda H}K(t_0)$$

$$\times\,\Sigma(t_0-t;t_0)/\langle B(t_0);B(t_0)\rangle,$$

$$f(t;t_0) = V^+(t,t_0)K(t_0)V(t,t_0);$$

$$V(t,t_0) = \exp\left\{-i(1-P)\int_{t_0}^t dt'H(t')\right\}.$$

$B(t)$ — вектор операторов динамических переменных, ω — матрица „частот", $\varphi(t;t_0)$ — матрица „транспортных коэффициентов", $f(t;t_0)$ — „случайные силы", $r(t;t_0) = 0$ для $\rho = \rho_0$ (ρ_0 — невозмущенная матрица плотности), H — гамильтониан системы. В (1) использованы следующие определения (P — проекционный оператор):

$$PG(t) = \frac{\langle G(t);B(t_0)\rangle}{\langle B(t_0);B(t_0)\rangle}\cdot B(t_0); \tag{2}$$

$$B(t) = \Sigma(t;t_0)\cdot B(t_0) + B'(t);$$

$$\Sigma(t;t_0) = \langle B(t);B(t_0)\rangle/\langle B(t_0);B(t_0)\rangle;$$

$$B'(t) = (1-P)B(t);$$

$$\dot B(t_0) = i\omega B(t_0) + K(t_0);\quad i\omega = \left[\frac{d}{dt}\Sigma(t;t_0)\right]_{t=t_0};$$

$$K(t_0) = (1-P)\dot B(t_0);$$

$$\langle A(t);B(t_0)\rangle = Tr\rho(t_0)\int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H}A(t)e^{-\lambda H}B(t_0).$$

Пусть $F[B(t)]$ является аналитическим функционалом, тогда [8]

$$F[B(t)] \cong \int_0^t d\tau\vartheta_1(t-\tau)B(\tau)$$

$$+\frac{1}{2}\int_0^t d\tau_1\int_0^t d\tau_2\vartheta_2(t-\tau_1,t-\tau_2)B(\tau_1)B(\tau_2)+\ldots \tag{3}$$

В (3) ϑ_1, ϑ_2 представляют собой первую и вторую функциональные производные, которые зависят от вида матрицы плотности. Конкретная сложная форма ϑ_1, ϑ_2 не используется в дальнейшем анализе. Переопределим (1), используя (3) с двумя членами разложения локальное приближение для ϑ_2, принимая во внимание координатную зависимость операторов. Далее, умножив полученное выражение на $B(\mathbf{r})$ и усреднив по матрице плотности $\rho(t)$ (см. (1)), после преобразования Фурье–Лапласа получим матричное уравнение для корреляционных функций второго и третьего порядков. Данное матричное уравнение, последовательно полученное во втором порядке в разложении (3), имеет общую форму ($\Gamma(k,z)$, $\Gamma_2(k,z)$ соотвествуют преобразованиям Фурье–Лапласа от ϑ_1, ϑ_2)

$$zC_{BB}(k,z) - C_{BB}(k) = S(k)C_{BB}(k,z)$$

$$-\Gamma(k,z)C_{BB}(k,z) - \Gamma_2(k,z)C_{BBB}(k,z); \tag{4}$$

$$A\,\frac{k^2J_{BB}}{z^2} = -C_{BB}(k,z) + z^{-1}C_{BB}(k) - z^{-2}S(k)C_{BB}(k).$$

Второе уравнение в (4) следует из соотношения: $zB(\mathbf{k},z) - B(\mathbf{k}) = -i\mathbf{k}\cdot\mathbf{J}_B$; $A = Vk_BT$ (V, T — объем и температура среды; k_B — константа Больцмана); $C_{BBB}(k,z)$, $C_{BB}(k,z)$, $C_{BB}(k)$, $J_{BB}(k,z)$ — тройные и парные корреляционные функции плотностей и потоков. Исключим $C_{BB}(k,z)$ из (4) и „расцепим" полученное выражение по степеням k, тогда

$$Vk_BT\,\frac{k^2J_{BB}}{z^2} - \frac{[z-S(k)]C_{BB}(k)}{z^2} = \frac{C_{BB}(k)}{z-S(k)+\Gamma(k,z)};$$

$$Vk_BT\,\frac{k^2J_{BB}(\sim k)}{z^2} = \frac{\Gamma_2(k,z):C_{BBB}(k,z)}{z-S(k)+\Gamma(k,z)}. \tag{5}$$

Первое уравнение в (5) использовано в [3] для исследования обычных кинетических коэффициентов (линейный случай) и в [3,4] — линеаризованных барнеттовских кинетических коэффициентов. Последнее уравнение в (5) применим для определения нелинейных кинетических коэффициентов. В (5) матрица $[z-S(\mathbf{k})+\Gamma(\mathbf{k},z)]^{-1}$ — сомножитель слева, корреляционная функция потоков $\sim k^0$ в линейном случае и $\sim k$ в линеаризованном и нелинейном случаях.

Согласно подходу, уравнения из (5) сопоставляются с барнеттовскими феноменологическими уравнениями сохранения для сплошной среды, поэтому приведем уравнения сохранения к удобному виду. Уравнения сохранения формулируются относительно набора плотностей $\{B(\mathbf{r},t)\}$: уравнение энергии („плотность" — Q), уравнения диффузии химических элементов — $\rho_m c_a$, уравнение неразрывности — ρ_m и динамические уравнения — v_l, v_t (продольная и поперечная составляющие массовой скорости). Данные уравнения следует записать при определенном выборе выражений для соответствующих потоков, кинетические коэффициенты в которых определяется ниже. Для записи потоков используем вариант из [6,7] (см. также [3,4]). Система уравнений сохранения с использованием локальной аппроксимации для нелинейных кинетических коэффициентов после преобразования Фурье–Лапласа сводится к системе алгебраических уравнений (ср. с [3,4]):

$$zB(k,z) - B(k) = \ldots - ik^3M_2(k,z):XX; \tag{6}$$

$${}^tB = [Q(k,z), \{\rho_m c_a(k,z)\}, \rho_m(k,z), v_l(k,z), v_t(k,z)];$$

$$Q(k,z) = u(k,z) - \rho_m(k,z)(u+p)/\rho_m;$$

$${}^tX = [T(k,z), \{\rho_m c_a(k,z)\}, \rho_m(k,z), v_l(k,z), v_t(k,z)].$$

В (6) ρ_m, v, p, u, c_a — плотность, массовая скорость, давление, внутренняя энергия и массовая доля химического элемента a среды (индекс ρ и c_ρ соответствует объемному заряду в среде); обычные и линеаризованные барнеттовские кинетические коэффициенты опущены, т.е. кубическая матрица M_2 включает нелинейные коэффициенты. Для динамического уравнения „слой v_l“ матрицы M_2 имеет вид

$$M_{v_l2} =$$

$$\begin{bmatrix} \beta_{vqq}+\beta_{vaq}\mu_a^T+\beta_{vab}\mu_a^T\mu_b^T & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \beta_{vaq}\mu_{a\rho}^c+\beta_{vab}(\mu_a^T\mu_{b\rho}^c+\mu_{a\rho}^c\mu_b^T) & \beta_{vab}\mu_{a\rho}^c\mu_{b\rho}^c & & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & \\ \beta_{vaq}\mu_a^{\rho_m}+\beta_{vab}(\mu_a^{\rho_m}\mu_b^T+\mu_a^T\mu_b^{\rho_m}) & \beta_{vab}(\mu_a^{\rho_m}\mu_{b\rho}^c+\mu_{a\rho}^c\mu_b^{\rho_m}) & & \beta_{vab}\mu_a^{\rho_m}\mu_b^{\rho_m} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & 0 & \sim v^2 & 0 \\ 0 & 0 & & 0 & 0 & \sim v^2 \end{bmatrix}; \tag{7}$$

$$\mu_a^c = \partial[(\mu_a - \mu_{N_a})]/\partial\rho_m c_c; \quad \mu_a^{\rho_m} = \partial[(\mu_a - \mu_{N_a})]/\partial\rho_m;$$

$$\mu_{a\rho}^c = \mu_a^c + (4\pi e^2/k^2)(\delta_{a\rho}\delta_{c\rho}/m_e^2).$$

В этом выражении $\{\mu_i^j\}$ есть частные производные от химического потенциала μ, вычисленные по зависимости μ_b, $p = \mu_b$, $p(T, \rho_m c_a, \rho_m)$; e, m_e — заряд и масса электрона. Скалярные кинетические коэффициенты $\{\beta\}$ определяют тензорный поток в форме ($\langle \mathbf{cc} \rangle = c_i c_k - (1/3)c^2\delta_{ik}$)

$$\boldsymbol{\lambda} = \ldots - \sum_{a,b=1}^{N_a-1} \{\beta_{va}\langle\nabla(\mathbf{L}_a - \mathbf{L}_\rho)\rangle + \beta_{vaq}\langle\nabla T(\mathbf{L}_a - \mathbf{L}_\rho)\rangle$$

$$+ \beta_{vab}\langle(\mathbf{L}_a - \mathbf{L}_\rho)(\mathbf{L}_b - \mathbf{L}_\rho)\rangle\} - \beta_{vq}\langle\nabla\nabla T\rangle$$

$$- \beta_{vqq}\langle\nabla T\nabla T\rangle + \sim v^2, \tag{8}$$

здесь $L(k, z) = T\mu_b(k, z) + (4\pi e^2/k^2)\delta_{b\rho}c_\rho(k, z)\rho_m/(m_b m_e)$. В тензорном потоке β_{va}, β_{vq} — линеаризованные барнеттовские кинетические коэффициенты — определены в [3,4] (как и „векторные“ линеаризованные коэффициенты $\{\alpha\}$); в M_{v_l2} опущены члены $\sim v^2$. Далее (6) приведем к матричной форме, подобной (4). Тогда сравнение данного уравнения с (4) позволит сформулировать соотношение

$$ik^3 M_2(k, z) : [R_{BX}^{-1} R_{BX}^{-1}] = \Gamma_2(k, z) \tag{9}$$

и, используя (5), найти микроскопические выражения для нелинейных барнеттовских кинетических коэффициентов ($\tilde{M}_2 = M_2 : [R^{-1}R^{-1}]$, $B = RX$)

$$Vk_B T \frac{k^2 J_{BB}(\sim k)}{z^2} = \frac{ik^3 \tilde{M}_2(k, z) : C_{BBB}(k, z)}{z - S(k) + \Gamma(k, z)}. \tag{10}$$

Формула (10) определяет нелинейные кинетические коэффициенты как длинноволновой и низкочастотный пределы соответствующих соотношений для классической или квантовой статистики. Эти соотношения есть решения линейной алгебраической системы уравнений относительно кинетических коэффициентов. Например, система для „слоя v_l“ (матрица M_{v_l2} — см. выше) включает уравнения относительно $\beta_{vqq}, \beta_{vqa}, \beta_{vab}$ и формулируется следующим образом. В столбце J_{vB} индекс B может иметь три значения (например, $Q, \rho_m c_a, \rho_m$ см. (6)), согласно количеству уравнений. Матрица $[z - S(\mathbf{k}) + \Gamma(\mathbf{k}, z)]^{-1}$ имеет члены $\sim k^0$ только на главной диагонали на линии „v“ [3,4] для заряженных и нейтральных сред. Для матрицы C_{BBB} значения последнего индекса соответствуют значениям индекса B в J_{vB}. Тогда после преобразований получим систему уравнений относительно $\beta_{vqq}, \beta_{vqa}, \beta_{vab}$ и по формуле Крамера найдем выражения для тензорных нелинейных кинетических коэффициентов через двойные и тройные корреляционные функции и термодинамические производные среды. Аналогичная процедура может быть проведена для каждого слоя кубической матрицы $\tilde{M}_2$, т.е. для каждого уравнения сохранения. Для „векторных“ уравнений формулы для нелинейных коэффициентов для заряженных и нейтральных сред различаются из-за поляризационных эффектов в заряженных средах (как и для линеаризованных коэффициентов, матрица $[z - S(\mathbf{k}) + \Gamma(\mathbf{k}, z)]^{-1}$ имеет члены $\sim k^0$ не только на главной диагонали). В предложенном подходе важно исследование длинноволнового и низкочастотного пределов корреляционных функций. Общие свойства матрицы нелинейных кинетических коэффициентов (по аналогии с линейным случаем) сформулировать невозможно, поскольку отсутствует обоснованное выражение для производства энтропии.

Заметим, что в выражении для линеаризованных барнеттовских кинетических коэффициентов (β_{va}, β_{vq} и „векторных коэффициентов“ $\{\alpha\}$ [3,4]) входят только парные корреляционные функции. Так, линеаризованный векторный коэффициент α_{qv}, определяющий тепловой поток для заряженной среды, имеет вид (ε — диэлектроическая проницаемость среды, $\alpha_{q\rho}$, $\alpha_{\rho\rho}$ — линейные кинетические коэффициенты, $\alpha_{\rho v}$ — линеаризованный кинетический коэффициент)

$$J_{qv}(k, z) = ik[\alpha_{qv}(k, z) + (\varepsilon^{-1} - 1)\alpha_{q\rho}\alpha_{\rho v}/\alpha_{\rho\rho}],$$

для нейтральной среды второй член справа выпадает. В ленеаризованном приближении существует выражение для производства энтропии, но не удается установить общих свойств матрицы при старших производных (которая зависит от линеаризованных коэффициентов) в системе уравнений сохранения. Поэтому в барнеттовском приближении свойства матрицы при старших производных определит вычислительный алгоритм, по которому будут рассчитаны кинетические коэффициенты. Данное обстоятельство может привести к появлению нефизических решений гидродинамических задач при использовании некорректных методов расчета кинетических коэффициентов.

Таким образом, в настоящей работе и в [3–5] предложен подход к определению полного набора кинетических коэффициентов в приближении Барнетта (как нелинейных, так и ленеаризованных) в плотных заряженных и нейтральных средах: одно- и двухкомпонентных кулоновских системах, электролитах, жидких металлах, ядерной материи, а также в простых жидкостях и плотных газах. Вычисление полученных строгих выражений для барнеттовских коэффициентов представляет собой сложную задачу и может быть выполнено для модельных сред, например, методами компьютерного моделирования или по имеющейся информации о характеристиках в выражении (10) (парных и тройных корреляционных функциях, термодинамических производных модельных или реальных систем). Такой расчетно-теоретический анализ позволит сравнить вклады линейных членов в потоки и выяснить особенности решений конкретных задач гидродинамики в соответствующих постановках.

Список литературы

[1] *Павлов Г.А.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 36–42.
[2] *Pavlov G.A.* // Europhys. Lett. 2008. Vol. 83. P. 35 002.
[3] *Pavlov G.A.* // J. Phys. A: Math. Gen. 2003. Vol. 36. P. 6019.
[4] *Павлов Г.А.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 24–33.
[5] *Pavlov G.A.* // J. Phys. A: Math. Theor. 2009. Vol. 42. P. 214 046.
[6] *Чемпен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960, 511 с.
[7] *Галкин В.С., Жаров В.А.* // ЖПММ. 2001. Т. 65. С. 467.
[8] *Вольтерра В.* Теория функционалов, интегральных и интегродифференциальных уравнений. М.: Наука, 1982. 304 с.