

Wstęp do kwantowej teorii transportu elektronowego

Sylwia Gołąb, Paweł Rzońca

23 stycznia 2016

Spis treści

1 Elektronowa teoria materii	2
1.1 Początki teorii elektronowej (subiektywnie)	2
1.2 Teoria elektronowa Lorenza	3
1.3 Makroskopowa elektrodynamika ośrodków materialnych	4
1.3.1 Wyprowadzenie makroskopowych praw Maxwella z mikroskopowych odpowiedników	5
2 Makroskopowy opis własności elektronowych ośrodków materialnych	6
2.1 Makroskopowa elektrodynamika ośrodków materialnych	6
2.1.1 Podsumowanie	6
2.1.2 Zasada zachowania ładunku	7
2.2 Zlinearyzowane relacje konstytutywne ośrodków materialnych	10
2.2.1 Ogólna postać równań materiałowych	10
2.2.2 Równania materiałowe a teoria liniowej odpowiedzi	10
2.2.3 Uogólnienie na wiele pól zaburzających - zjawiska krzyżowe	11
2.2.4 Klasyfikacja materiałów ze względu na jądro całkowe równania materiałowego	11
2.2.5 Równanie materiałowe dla ośrodka homogenicznego- konsekwencje	12
2.2.6 Punkt widzenia	13
3 Metody opisu klasycznej dynamiki cząstek	13
3.1 Mechanika newtonowska	13
3.2 Mechanika hamiltonowska	14
3.2.1 Przestrzeń fazowa μ	14
3.2.2 Funkcja Hamiltona w przybliżeniu minimalnego sprzężenia elektromagnetycznego	15
3.2.3 Kanoniczne równania Hamiltona	15
3.2.4 Zależność funkcji Hamiltona od czasu	15
3.3 Nawiasy Poissona	16
4 Metody Statystyczne w układach wielocząstkowych	16
4.1 Model klasycznego gazu doskonałego	16
4.1.1 Wstęp	16
4.1.2 Definicja	17
4.1.3 Stała Schmidta	17
4.1.4 Rozwiązanie równań ruchu metodą Hamiltona	17
4.1.5 Cząsteczkowa przestrzeń fazowa μ	17
4.1.6 Opis gruboziarnisty	18
4.2 Funkcja rozkładu gęstości prawdopodobieństwa	19
4.2.1 Definicja	19
4.2.2 Równanie kinetyczne dla tej funkcji	19

4.2.3	Momenty funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa	20
4.2.4	Interpretacja	21
5	Kinetyka fizyczna	23
5.1	Równania transportowe Własowa [Vlasova] i Boltzmanna	23
5.1.1	Funkcja rozkładu $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ na przestrzeni μ , $\dim[\mu] = 6$	23
5.1.2	Równanie Własowa	24
5.1.3	Równanie Boltzmanna	25
5.2	Zespoły statystyczne i przestrzeń fazowa Γ	27
5.2.1	Twierdzenie Liouville'a	27
6	Klasyczna teoria przewodnictwa elektronowego metali	27
6.1	Teoria Drudego-Lorenza	27
6.1.1	Założenia Drudego	27
6.1.2	Prawo Wiedemana-Franza	28
6.1.3	Założenia Lorenza (1905)	28
6.1.4	Aksjomatyczne sformułowanie teorii Drudego-Lorenza	28
6.1.5	Wyprowadzenie Prawa Ohma z teorii D-L	29
7	Półklasyczna teoria przewodnictwa elektronowego metali	30
7.1	Zdegenerowany gaz elektronowy	30
7.1.1	Wstęp	30
7.1.2	Zakaz Pauliego	31
7.1.3	Stan układu- liczby kwantowe	31
7.1.4	Poziomy energetyczne	32
7.1.5	Rozkład Fermiego-Diraca	33
7.2	Całki zdarzeń $I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)]$ - przybliżenie czasu relaksacji (PCR)	35
7.2.1	Całka zdarzeń- definicja	35
7.2.2	Równanie Boltzmanna- rozwiązanie	35
8	Kwantowe modyfikacje w równaniu Boltzmanna	38
8.1	Zakres stosowalności równania Boltzmanna	38
8.1.1	Równanie Boltzmanna	38
8.1.2	Funkcja falowa	39
8.1.3	Kryterium stosowalności równania Boltzmanna	40
8.1.4	Zakresy stosowalności transportu elektronowego	41
8.2	Elementy teorii przejść kwantowych- obliczenie elementu $Q_{pp'}$	41
8.2.1	Ustalenie hamiltonianu i równania Schroedingera	41
8.2.2	Rozwiązanie równania Schroedingera- etap I	42
8.2.3	Rozwiązanie równania Schroedingera- etap II	43
8.2.4	Znaczenie współczynników C_m	44
8.2.5	Obliczenie współczynników $Q_{pp'}$	45
9	Dynamika kwantowa w przestrzeni fazowej I- Konstrukcja kwantowej funkcji rozkładu w przestrzeni fazowej	46
9.1	Statystyczne definicje w przestrzeni fazowej	46
9.1.1	operator gęstości	46
9.1.2	Macierz gęstości	46
9.2	Macierz gęstości w reprezentacji położeniowej i pędowej	46
9.3	Interpretacja macierzy gęstości	47

9.3.1	elementy diagonalne	47
9.3.2	elementy pozadiagonalne	48
9.4	Macierz gęstości w reprezentacji α	48
9.5	Podsumowanie- porównanie ujęcia klasycznego i kwantowego	49
9.6	Wstęp do transformaty Wignera- wprowadzenie nowych zmiennych	49

1 Elektronowa teoria materii

1.1 Początki teorii elektronowej (subiektywnie)

Elektrodynamika		Teoria kinetyczna		Teoria kwantowa
1822 r. H. Davy:	$\sigma \sim S/L$	1803 r. J. Dalton:	atomy	
1826 r. G. Ohm:	$I \sim V$	1827 r. R. Brown:	ruchy	
1845 r. G. Kirchhoff:	$j \sim E_f$	1860 r. J. Maxwell:	rozkład v	
1861 r. J. Maxwell:	równania	1865 r. J. Loschmidt:	rozmiar at.	
		1867 r. J. Maxwell:	równanie	
			ciągłości o strukturze r. kinet.	
		1872 r. L. Boltzmann:	równanie	
1881 r. Helmholtz:	elektron	1900 r. D. Hilbert		1900 r. M. Planck
Johnstone Stoney:		1905 r. Einstein i	teoria r.	
1897 r. J. J. Thompson		Smoluchowski:	Browna	
1908 r. R. Millikan:	wart. e			
1910 r. E. Rutherford:	budowa at.	1913 r. Bohr:	model at.	
1916 r. Tolman-Steward:	bezwł. el.			
				1924 r. L. de Broglie
				1926 r. E. Schrödinger
				1927 r. Fermi i Dirac: stat. kw.

Elektronowa teoria materii

1845 r. G. Fechner - Model prądu elektronowego

1846 r. W. Weber - Elektrodynamika cząstek

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \left\{ 1 + \frac{r}{c^2} \ddot{r}(t) - \frac{1}{2c^2} [\dot{r}(t)]^2 \right\}$$

1881 r. Helmholtz

1897 r. H. A. Lorentz - teoria elektronowa

1898 r. E. Riecke -

1900 r. Drude - model przewodnictwa

1927 r. Sommerfeld A. - statystyki kwantowe do opisu elektronów

1928 r. Block

Teorie na przestrzeni czasu:

1900 ÷ 1927 Klasyczna teoria transportu elektronowego

1927 ÷ 1928 Półklasyczna teoria transportu elektronowego

1928 ÷ 1933 Współczesna teoria transportu elektronowego

1.2 Teoria elektronowa Lorentza

Założenia:

1. Ośrodki materiały mają strukturę dyskretną, tzn. zbudowane są z cząstek naładowanych, które w sumie dają układ neutralny.
2. Wszystkie zjawiska w ośrodku materialnym są spowodowane ruchem cząstek naładowanych pod wpływem pól zewnętrznych, przy czym:
 - (a) w dielektrykach cząstki naładowane są związane i mogą wykonywać drgania wokół położenia równowagi lub ulegać nieznacznym wychyleniom pod wpływem przyłożonego \vec{E} ,
 - (b) w przewodnikach prócz cząstek związanych występują także cząstki naładowane swobodne, których ruch powoduje powstanie prądu elektrycznego,
 - (c) w ośrodkach magnetycznych istnieją cząstki naładowane posiadające wewnętrzny moment magnetyczny lub niezerowy moment pędu.
3. Mikroskopowe pola elektromagnetyczne wytwarzane przez cząstki naładowane tworzące rozpatrywany ośrodek są rozwiązaniami równań Maxwella w próżni:

$$\begin{cases} \nabla \circ \vec{e}(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \\ \nabla \times \vec{b}(\vec{r}, t) - \partial_t \vec{e}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) \\ \nabla \times \vec{e}(\vec{r}, t) + \partial_t \vec{b}(\vec{r}, t) = \vec{0} \\ \nabla \circ \vec{b}(\vec{r}, t) = 0. \end{cases} \quad (1)$$

$\vec{e}(\vec{r}, t)$, $\vec{b}(\vec{r}, t)$ - mikroskopowe pola elektryczne i magnetyczne

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_i q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_i \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

4. Gęstość siły działającej na $\vec{\rho}(\vec{r}, t)$ ma postać

$$\vec{f}(\vec{r}, t) = \vec{\rho}(\vec{r}, t) [\vec{e}(\vec{r}, t) + \vec{v}(t) \times \vec{b}(\vec{r}, t)]$$

$$\vec{F}(t) = \int d^3r' f(\vec{r}', t) =$$

przy założeniu jednorodności \vec{b} i \vec{e}

$$= \int d^3r' \{ \rho(\vec{r}, t) [\vec{e} + \vec{v}(t) \times \vec{b}] \} = \int d^3r' \{ q \delta(\vec{r} - \vec{r}') [\vec{e} + \vec{v}(t) \times \vec{b}] \} = q [\vec{e} + \vec{v}(t) \times \vec{b}] \int d^3r' \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Ostatecznie

$$\vec{F} = q(\vec{e} + \vec{v} \times \vec{b}) \quad (2)$$

$$m\ddot{\vec{r}}(t) = q[\vec{e} + \vec{v}(t) \times \vec{b}]. \quad (3)$$

Zmiany przestrzenne $\vec{e}(\vec{r}, t)$ i $\vec{b}(\vec{r}, t)$ są znaczące na odcinkach rzędu $10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$.

Zmiany czasowe są rzędu $10^{-13} \div 10^{-17} \text{ s}$.

Klasyczny promień elektronu $r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \approx 2,82 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$, rozmiar protonu $r_p \approx 0,88 \cdot 10^{-6} \text{ nm}$ natomiast promień atomu $r_p \approx 0,1 \text{ nm}$.

1.3 Makroskopowa elektrodynamika ośrodków materialnych

Hipotezia: Makroskopowe pola \vec{E} i \vec{B} są wartościami średnimi pól mikroskopowych \vec{e} i \vec{b} .

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \langle \vec{e}(\vec{r}, t) \rangle \quad (4)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \langle \vec{b}(\vec{r}, t) \rangle, \quad (5)$$

gdzie średnia jest przestrzenna, czyli

$$\langle \vec{f}(\vec{r}, t) \rangle \equiv \int d^3r' w(\vec{r}') \vec{f}(\vec{r} - \vec{r}', t).$$

$w(\vec{r}')$ - funkcja wagowa spełniająca warunki:

1. jest funkcją rzeczywistą dodatnio określoną,
2. jest znormalizowana

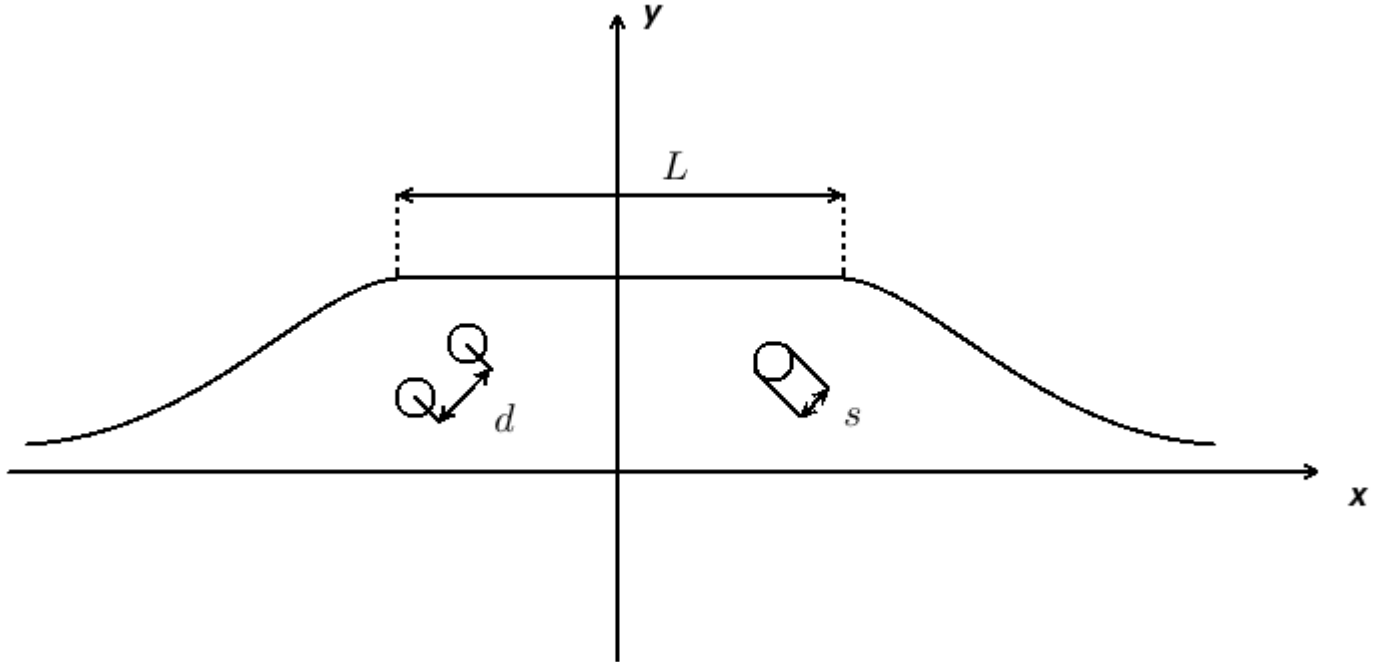
$$\int_{\Omega} d^3r' w(\vec{r}') = 1,$$

3. jest wolnozmienna, tj.

$$w(\vec{r}' + \vec{a}) = \sum_n \frac{1}{n!} [\vec{a} \nabla]^n w(\vec{r}')|_{\vec{r}=\vec{r}'}$$

$$w(\vec{r}' + \vec{a}) = w(\vec{r}') \pm [\vec{a} \nabla] w(\vec{r}') + \frac{1}{2} [\vec{a} \nabla]^2 w(\vec{r}'),$$

4. rozciągłość duża w porównaniu z wielkością cząstek.



$$L \sim 10 \div 100 \text{ nm}$$

$$s \sim 10^{-5} \text{ nm}$$

$$d \sim 0,1 \text{ nm}$$

1.3.1 Wyprowadzenie makroskopowych praw Maxwella z mikroskopowych odpowiedników

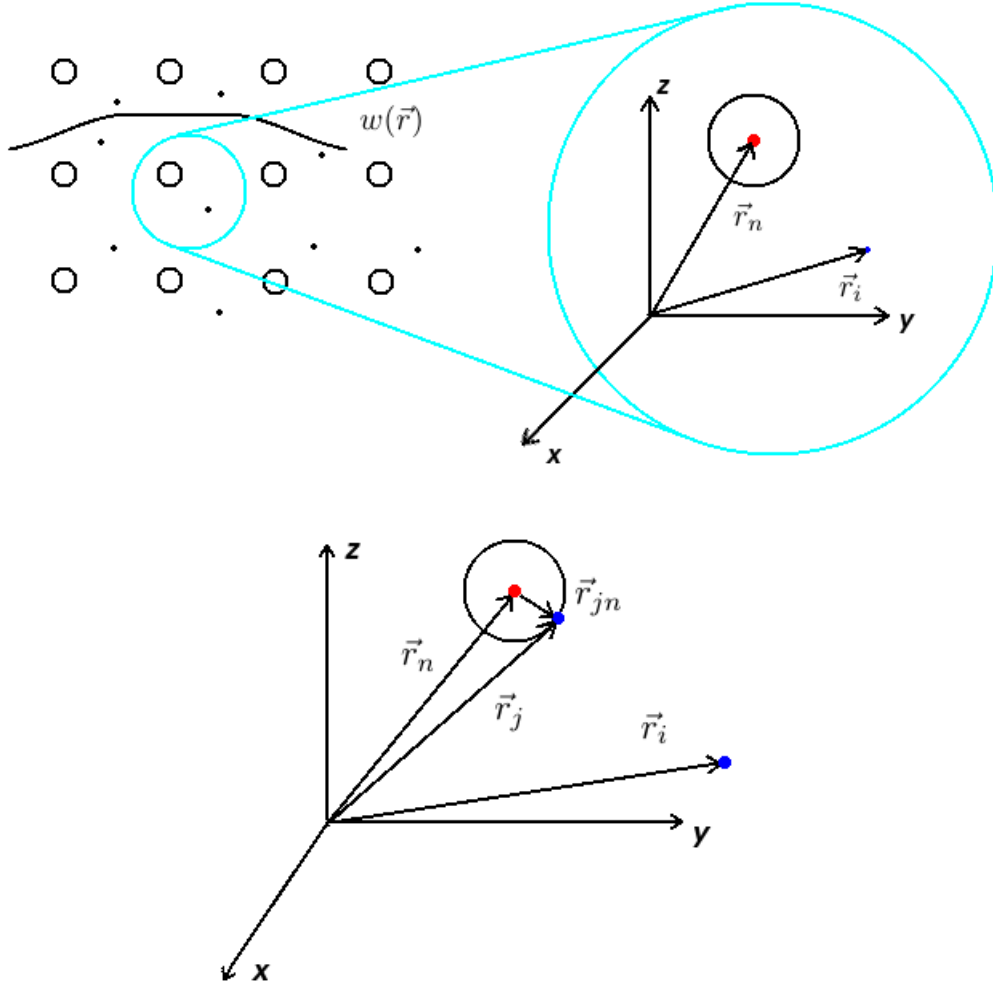
Zgodnie z równaniami mikroskopowymi 1:

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle \quad (6)$$

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) - \partial_t \vec{E}(\vec{r}, t) = \langle \vec{j}(\vec{r}, t) \rangle \quad (7)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \partial_t \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{0} \quad (8)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (9)$$



Najpierw obliczymy średnią z gęstości ładunków. Gęstość ładunku można rozbić na gęstość ładunków swobodnych oraz gęstość ładunków związanych

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_{free}(\vec{r}, t) + \rho_{bound}(\vec{r}, t)$$

gdzie:

$$\rho_{free}(\vec{r}, t) = q_e \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

$$\rho_{bound}(\vec{r}, t) = \sum_n \underbrace{\rho_n(\vec{r}, t)}_{n\text{-tego jonu}} = \sum_n \sum_j q_{jn} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) = \sum_n \sum_j g_{jn} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t) - \vec{r}_{jn}(t)).$$

$$\langle \rho(\vec{r}, t) \rangle = \langle \rho_{free}(\vec{r}, t) \rangle + \langle \rho_{bound}(\vec{r}, t) \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \int d^3r' w(\vec{r}') \rho_{free}(\vec{r} - \vec{r}_j'(t)) + \int d^3r' w(\vec{r}') \rho_{bound}(\vec{r} - \vec{r}_j'(t)) = \\
&= \int d^3r' w(\vec{r}') q_e \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t) - \vec{r}') + \int d^3r' w(\vec{r}') \sum_n \sum_j q_{jn} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j'(t) - \vec{r}') = \\
&= q_e \sum_i w(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) + \sum_n \sum_j q_{jn} w(\vec{r} - \vec{r}_n(t) - \vec{r}_{jn}(t)) = (*). \text{ Z własności } w \text{ wiemy, że:}
\end{aligned}$$

$$w(\vec{r} - \vec{r}_n(t) - \vec{r}_{jn}(t)) \simeq w(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) - [\vec{r}_{jn} \cdot \nabla] w(\vec{r} - \vec{r}_n(t)).$$

$$(*) = q_e \sum_i w(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) + \sum_n \sum_j q_{jn} [w(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) - [\vec{r}_{jn} \cdot \nabla] w(\vec{r} - \vec{r}_n(t))]$$

Całkowity ładunek jonu: $q_n = \sum_j q_{jn}$.

Moment dipolowy $\vec{d}_n(t) = \sum_j d_{jn}(t) = \sum_j q_{jn} \vec{r}_{jn}(t)$.

$$\begin{aligned}
\langle \rho(\vec{r}, t) \rangle &= q_e \sum_i w(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) + \sum_n q_n w(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) - \nabla \cdot \sum_n w(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \vec{d}_n \\
\langle \rho(\vec{r}, t) \rangle &= \underbrace{\left\langle q_e \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \right\rangle}_{\text{makroskopowa gęstość ładunku}} + \underbrace{\left\langle \sum_n q_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \right\rangle}_{\text{makroskopowa polaryzacja}} - \nabla \cdot \underbrace{\left\langle \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \vec{d}_n(t) \right\rangle}_{\text{makroskopowa polaryzacja}} \\
\langle \rho(\vec{r}, t) \rangle &= \rho(\vec{r}, t) - \nabla \cdot \vec{P}(\vec{r}, t).
\end{aligned}$$

Wracając do równania 6

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) &= \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle = \rho(\vec{r}, t) - \nabla \cdot \vec{P}(\vec{r}, t) \\
\nabla \cdot (\vec{E}(\vec{r}, t) + \nabla \vec{P}(\vec{r}, t)) &= \rho(\vec{r}, t) \\
\vec{E}(\vec{r}, t) + \nabla \vec{P}(\vec{r}, t) &\equiv \vec{D}(\vec{r}, t)
\end{aligned}$$

gdzie $\vec{D}(\vec{r}, t)$ - wektor indukcji elektrycznej

$$D_i(\vec{r}, t) = \sum_{k/1}^3 \int d^3r \int_{-\infty}^t dt' \epsilon_{kj}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') E_j(\vec{r}', t')$$

$$D_i = \sum_{k/1}^3 \epsilon_{kj} E_j.$$

2 Makroskopowy opis własności elektronowych ośrodków materialnych

2.1 Makroskopowa elektrodynamika ośrodków materialnych

2.1.1 Podsumowanie

Równania Maxwella w postaci makroskopowej (w ośrodkach materialnych) mają postać:

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \wp(\vec{r}, t) \quad (10)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) - \partial_t \vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (11)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) + \partial_t \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{0} \quad (12)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (13)$$

gdzie ρ oznacza makroskopową gęstość ładunku, zdefiniowaną poprzednio jako:

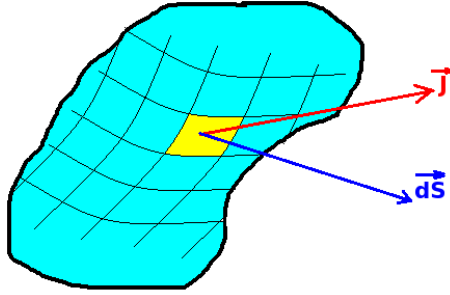
$$\rho = \left\langle q_e \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) + \sum_n q_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \right\rangle$$

wn.1. Makroskopowe pola $\vec{E}(\vec{r}, t)$, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ są wartościami średnimi pól mikroskopowych \vec{e} , \vec{b} . Są to pola pierwotne, natomiast pola \vec{D} , \vec{H} są polami wtórnymi wynikającymi z ustalonej procedury średniowania.

2.1.2 Zasada zachowania ładunku

1. Ogólne wyprowadzenie

Lokalnie (czyli w ośrodku) jest spełniona zasada zachowania ładunku, tzn. zmiana gęstości ładunku w ograniczonym obszarze Ω jest spowodowana przepływem prądu przez powierzchnię zamkniętą $\partial\Omega$ otaczającą ten obszar.



Rys. 1. Rysunek pomocniczy. Spełnione jest:

$$\frac{dQ}{dt} = - \int d\vec{S} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (14)$$

gdzie:

- $d\vec{S}$ - element powierzchni; $|d\vec{S}|$ - pole powierzchni
- Q - całkowity ładunek, wyrażający się wzorem:

$$Q(t) = \int d^3r \rho(\vec{r}, t) \quad (15)$$

- $d\vec{S}$ - wektor powierzchni, którego długość jest równa polu powierzchni,
- natomiast wyrażenie po prawej stronie to natężenie prądu będące równe strumieniowi przepływającemu przez daną powierzchnię:

$$I(t) = \int d\vec{S} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (16)$$

uw. Minus w równaniu (14) oznacza, że ładunek może tylko wypływać spod powierzchni.

uw2. Wyrażenie pod całką to strumień prądu płynący przez rozważany obszar.

Wstawmy równanie (15) do równania (14):

$$\partial_t \int_{\partial\Omega} d^3r \rho(\vec{r}, t) = - \int_{\partial\Omega} d\vec{S} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \stackrel{\text{tw. Gaussa}}{=} - \int_{\Omega} d^3r \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (17)$$

$$\int d^3r \{ \partial_t \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \} = 0 \quad (18)$$

Stąd:

$$\partial_t \rho(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (19)$$

Wzór (19) to prawo zachowania ładunku - ładunek nie może zniknąć, może tylko przepłynąć przez powierzchnię.

2. Wyprowadzenie praw zachowania ładunku z praw Maxwella

Zadziałajmy obustronnie ∂_t na 1. równanie Maxwella (10) oraz $\nabla \cdot$ na 2. równanie Maxwella (11):

$$(1) \Rightarrow \partial_t \nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \partial_t \rho(\vec{r}, t) \Rightarrow \nabla \cdot \partial_t \vec{D}(\vec{r}, t) = \partial_t \rho(\vec{r}, t) \quad (20)$$

$$(2) \Rightarrow \underbrace{\nabla \cdot [\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t)]}_{=0 \text{ (bo jest to div z rot)}} - \nabla \cdot \partial_t \vec{D}(\vec{r}, t) = \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (21)$$

Łącząc oba te równania dostajemy:

$$- \partial_t \rho(\vec{r}, t) = \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) \quad (22)$$

Równanie (22) to zasada zachowania ładunku.

3. Równania materiałowe

Z jednej strony równania Maxwella są niezmiennicze względem zmiany ośrodka, z drugiej strony ich rozwiązania- pola $\vec{E}(\vec{r}, t)$, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ - są różne w różnych ośrodkach. Dlatego potrzebujemy dodatkowych równań, które będą określać ośrodek- dlatego postulujemy równania materiałowe:

$$D_i(\vec{r}, t) = \sum_{j/1}^3 \int d^3r' \int_{-\infty}^t dt' \epsilon_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') E_j \quad (23)$$

$$H_i(\vec{r}, t) = \sum_{j/1}^3 \int d^3r' \int_{-\infty}^t dt' \mu_{ij}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') B_j \quad (24)$$

$$J_i(\vec{r}, t) = \sum_{j/1}^3 \int d^3r' \int_{-\infty}^t dt' \sigma_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') E_j - \text{mikroskopowe prawo Ohma} \quad (25)$$

wn.1. Mamy zatem zestaw równań: Równania Maxwella+równania materiałowe

wn.2. W równaniach materiałowych jądrem całkowym są:

(23): $\epsilon_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ - to element tensora przenikalności elektrycznej ośrodka

(24): $\mu_{ij}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ - to element tensora odwrotności przenikalności magnetycznej

(25): $\sigma_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$ - to element tensora przewodnictwa elektrycznego.

uw.1. Równania materiałowe mają swoje uzasadnienie w termodynamice stanów nierównowagowych, natomiast do elektrodynamiki zostały dodane *ad hoc*. uw.2.

uw.2. Ostatnie (25) równanie to mikroskopowe (lokalne) prawo Ohma, które można również zapisać w popularniejszej wersji:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sigma(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (26)$$

4. Równania Maxwella a prąd stały

Zał. Załóżmy, że **prąd jest stały**, tzn. płynie w sposób ciągły i nie gromadzi się (jest stały w czasie).

Wówczas:

- Równanie Maxwella (11) \Rightarrow powstaje stałe pole \vec{H}
- Równanie Maxwella (12) $\Rightarrow \nabla \times \vec{E}(\vec{r}) + \underbrace{\partial_t \vec{B}(\vec{r})}_{=0} = 0$

Stąd:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (27)$$

Ponieważ wiemy, że dywergencja z rotacji daje 0, to \vec{E} musi dać się przedstawić jako:

$$\vec{E} = -\nabla V(\vec{r}) \quad (28)$$

gdzie $V(\vec{r})$ to potencjał.

wn. Jeśli prąd jest stały, to pole elektryczne ma potencjał.

- Prawo zachowania ładunku (19) $\Rightarrow \underbrace{\partial_t \rho(\vec{r}, t)}_{=0} + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0$

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0 \quad (29)$$

- Mikroskopowe prawo Ohma $\Rightarrow \nabla[\sigma(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})] = 0$

Łącząc to równanie z równaniem (28), dostajemy:

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot [\sigma(\vec{r})\nabla V(\vec{r})] &= 0 \\ \nabla \cdot [\sigma(\vec{r})\nabla V(\vec{r})] &= 0 \end{aligned} \quad (30)$$

- Załóżmy teraz, że przewodnictwo jest wszędzie takie samo: $\sigma(\vec{r}) = \text{const} = \sigma$.
Wówczas z równania (30) wynika:

$$\sigma \nabla^2 V(\vec{r}) = 0 \quad (31)$$

O ile $\sigma \neq 0$ (czyli nie jest to izolator):

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = 0 \quad (32)$$

Jest to równania Laplace'a.

wn. Jeśli prąd jest stały, to potencjał układu spełnia równanie Laplace'a.

uw. Bez założenia o prądzie stałym dostalibyśmy równanie Poissona

Dygresja - potencjał a energia potencjalna Energia potencjalna wyraża się wzorem:

$$U(\vec{r}) \equiv \int d^3r' \rho(\vec{r}') V(\vec{r}) \quad (33)$$

Łącząc powyższe równanie z definicją gęstości ładunkowej:

$$U(\vec{r}) = \int d^3r' q \delta(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}) \quad (34)$$

Stąd:

$$U(\vec{r}) = qV(\vec{r}) \quad (35)$$

Równanie (35) to związek pomiędzy energią potencjalną a potencjałem.

2.2 Zlinearyzowane relacje konstytutywne ośrodków materialnych

2.2.1 Ogólna postać równań materiałowych

Można zauważyć, że wszystkie równania materiałowe (23),(24),(25) mają postać:

$$\vec{Y}(\vec{r}, t) = \int d^3r \int_{-\infty}^t dt' \hat{\chi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \vec{X}(\vec{r}', t') \quad (36)$$

lub równoważnie:

$$Y_i(\vec{r}, t) = \sum_{j/1}^3 \int d^3r \int_{-\infty}^t dt' \chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') X_j(\vec{r}', t') \quad (37)$$

gdzie:

- \vec{Y} - wektor reprezentujący pole wtórne
- \vec{X} - wektor reprezentujący pole pierwotne
- $\hat{\chi}$ - to tzw. uogólniona podatność (inaczej: funkcja odpowiedzi układu). Jest to tensorowe jądro całkowe, służące do przekształcenia pola pierwotnego we wtórne - zatem wnosi ona informację o ośrodku.

uw. Dlaczego całka po czasie biegnie do t a nie do ∞ ?

Ponieważ wówczas χ zbiera informacje do chwili obecnej. Gdyby całka była do ∞ , to złamałibyśmy **zasadę przyczynowości** (wyraża ona, że skutek obserwowany w chwili obecnej zależy tylko do przyczyn z przeszłości).

Można zatem postawić:

$$\chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = 0 \quad \text{dla } t' > t \quad (38)$$

2.2.2 Równania materiałowe a teoria liniowej odpowiedzi

Fakty:

1. Pola wtórne są liniowymi funkcjonalami pól pierwotnych:

$$\vec{Y}[\alpha_1 \vec{X}_1 + \alpha_2 \vec{X}_2] = \alpha_1 \vec{Y}[\vec{X}_1] + \alpha_2 \vec{Y}[\vec{X}_2] \quad (39)$$

uw. Jeśli uciagliśmy tę sumę, dostaniemy całkę.

2. Równania materiałowe pozostają słuszne, jeśli pola pierwotne można traktować jako słabe zaburzenia. Wówczas można rozwinąć w szereg McLaurina:

$$\vec{Y}[\vec{X}] = \vec{Y}[\vec{0}] + \left. \frac{\delta \vec{Y}}{\delta \vec{X}} \right|_{\vec{0}} \vec{X} + \frac{1}{2} \left. \frac{\delta^2 \vec{Y}}{\delta \vec{X}^2} \right|_{\vec{0}} \vec{X}^2 + \dots \quad (40)$$

gdzie: $\vec{Y}[\vec{0}] = 0$ (bo nie może istnieć pole wtórne bez pierwotnego), zatem:

$$[\vec{X}] = \vec{Y}[\vec{0}] + \left. \frac{\delta \vec{Y}}{\delta \vec{X}} \right|_{\vec{0}} \vec{X} + \mathcal{O}(\vec{X}^2) \quad (41)$$

Założenie:

Założmy, że pola wtórne są proporcjonalne do pól pierwotnych (tzw. linearyzacja równania).

Wówczas:

$$\vec{Y}[\vec{X}] \simeq \left. \frac{\delta \vec{Y}}{\delta \vec{X}} \right|_0 \vec{X} = \hat{\mathcal{L}} \vec{X} \quad (42)$$

Ostatecznie więc:

$$\vec{Y}[\vec{X}] = \hat{\mathcal{L}} \vec{X} \quad (43)$$

To przybliżenie nazywamy **teorią liniowej odpowiedzi**, zaś samo równanie (43) - równaniem fenomenologicznym, a współczynniki $\hat{\mathcal{L}}$ - współczynnikami fenomenologicznymi. Współczynniki te dostajemy z doświadczeń i następnie staramy się je wyjaśnić za pomocą teorii.

2.2.3 Uogólnienie na wiele pól zaburzających - zjawiska krzyżowe

Z racji liniowości wektora \vec{Y} , równanie (43) można uogólnić na wiele pól zaburzających (np. możemy jednocześnie rozważać pola $\vec{B}(\vec{r}, t)$ i $\vec{E}(\vec{r}, t)$) :

$$\vec{Y} = \hat{\mathcal{L}} \vec{X}(\vec{r}, t) \xrightarrow{\text{uogólnienie}} Y_i = \sum_{j=1}^n \mathcal{L}_{ij} X_j \quad (44)$$

Np. Niech $n=2$. Wówczas:

$$\begin{cases} \vec{Y}_1 = \mathcal{L}_{11} \vec{X}_1 + \mathcal{L}_{12} \vec{X}_2 & / \mathcal{L}_{12}^{-1} \\ \vec{Y}_2 = \mathcal{L}_{21} \vec{X}_1 + \mathcal{L}_{22} \vec{X}_2 & / \mathcal{L}_{22}^{-1} \end{cases}$$

wn. Pole wtórne wynika z obu pól pierwotnych.

Wyznaczamy \vec{X}_1 :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{12}^{-1} \vec{Y}_1 = \mathcal{L}_{12}^{-1} \mathcal{L}_{11} \vec{X}_1 + \vec{X}_2 \\ \mathcal{L}_{22}^{-1} \vec{Y}_2 = \mathcal{L}_{22}^{-1} \mathcal{L}_{21} \vec{X}_1 + \vec{X}_2 \end{cases}$$

Odejmując stronami, dostajemy:

$$\mathcal{L}_{12}^{-1} \vec{Y}_1 - \mathcal{L}_{22}^{-1} \vec{Y}_2 = [\mathcal{L}_{12}^{-1} \mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}^{-1} \mathcal{L}_{21}] \vec{X}_1$$

$$[\mathcal{L}_{12}^{-1} \mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}^{-1} \mathcal{L}_{21}]^{-1} \mathcal{L}_{12}^{-1} \vec{Y}_1 - [\mathcal{L}_{12}^{-1} \mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{22}^{-1} \mathcal{L}_{21}]^{-1} \mathcal{L}_{22}^{-1} \vec{Y}_2 = \vec{X}_1$$

wn. Pole pierwotne \vec{X}_1 można przedstawić w postaci kombinacji liniowej pól wtórnych, przy czym \vec{X}_1 produkuje \vec{Y}_1 oraz $-\vec{Y}_2$. Zauważmy, że \vec{Y}_2 jest z minusem, bo przeciwdziała ono polu \vec{Y}_1 .

Takie procesy z polami \vec{Y}_1 i \vec{Y}_2 naz. zjawiskami krzyżowymi.

np. W zjawiskach termoelektrycznych polami tymi są \vec{E} i gradient temperatury ∇T : Pole elektryczne przemieszcza elektrony, ale przez opór materiał się grzeje, więc powstaje gradient temperatury.

2.2.4 Klasyfikacja materiałów ze względu na jądro całkowe równania materiałowego

1. Ośrodek materialny jest **lokalnie liniowy** wtedy i tylko wtedy, gdy $\hat{\chi}$ ma postać:

$$\hat{\chi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \hat{\chi}(\vec{r}', t, t') \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (45)$$

2. Ośrodek materialny jest **przestrzennie jednorodny** wtedy i tylko wtedy, gdy $\hat{\chi}$ ma postać:

$$\hat{X}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \hat{\chi}(\vec{r} - \vec{r}', t, t') \quad (46)$$

Jeśli równość ta nie zachodzi, to ośrodek jest **niejednorodny przestrzennie**.

3. Ośrodek materialny jest **czasowo jednorodny** wtedy i tylko wtedy, gdy $\hat{\chi}$ ma postać:

$$\hat{\chi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \hat{\chi}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \quad (47)$$

Np. gdy materiał się grzeje, to w różnych chwilach różne jest pole ∇T . Jeśli równość ta nie zachodzi, to ośrodek jest **niejednorodny czasowo**.

4. Ośrodek materialny jest **czasowo i przestrzennie jednorodny** wtedy i tylko wtedy, gdy $\hat{\chi}$ ma postać:

$$\hat{\chi}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \hat{\chi}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \quad (48)$$

Tę własność spełnia gaz elektronowy oraz nukleony w jądrze.

5. Ośrodek materialny jest **izotropowy** wtedy i tylko wtedy, gdy elementy macierzowe $\hat{\chi}$ mają postać:

$$\chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \hat{\chi}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \delta_{ij} \quad (49)$$

Jeśli równość ta nie zachodzi, to ośrodek jest **anizotropowy**.

6. Ośrodek materialny jest **homogeniczny** wtedy i tylko wtedy, gdy elementy macierzowe $\hat{\chi}$ mają postać:

$$\chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \chi \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{ij} \quad (50)$$

2.2.5 Równanie materiałowe dla ośrodka homogenicznego- konsekwencje

Wróćmy do równania materiałowego:

$$Y_i(\vec{r}, t) = \sum_{j/1}^3 \int d^3r \int_{-\infty}^t dt' \chi_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') X_j(\vec{r}', t') \quad (51)$$

W ośrodku homogenicznym:

$$Y_i(\vec{r}, t) = \sum_{j/1}^3 \int d^3r \int_{-\infty}^0 dt' \chi \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{ij} X_j(\vec{r}', t') (\vec{r}, t) \stackrel{\text{tw. filtracyjne}}{=} \chi X_i(\vec{r}, t) \quad (52)$$

Zatem:

\vec{Y}^X	\vec{E}	\vec{B}
\vec{D}	$\hat{\epsilon}$	brak
\vec{H}	brak	$\hat{\mu}^{-1}$
\vec{J}	$\hat{\sigma}$	brak

wn. 1. Z powyższego wynika mikroskopowe prawo Ohma dla ośrodków homogenicznych:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \sigma \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (53)$$

Zatem Ohm miał szczęście, że przykładał małe pola (bo w powyższych rachunkach zastosowaliśmy rachunek zaburzeń prawdziwy dla małych pól).

wn. 2. Dla układów homogenicznych skalarna stała χ reprezentuje stałą materiałową, która opisuje w sposób ilościowy rozpatrywaną własność ośrodka.

2.2.6 Punkt widzenia

Ustalmy jeden z dwóch możliwych punktów widzenia: prąd elektryczny jest konsekwencją przyłożonego pola elektrycznego $\vec{E}(\vec{r}, t)$. Pole elektryczne to przyczyna, a prąd to skutek.

3 Metody opisu klasycznej dynamiki cząstek

W rozważaniach opuszczamy mechanikę Lagrangowską.

3.1 Mechanika newtonowska

Siła Lorentza

$$\vec{F}_l(\vec{r}, t) = q[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}(t) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]. \quad (54)$$

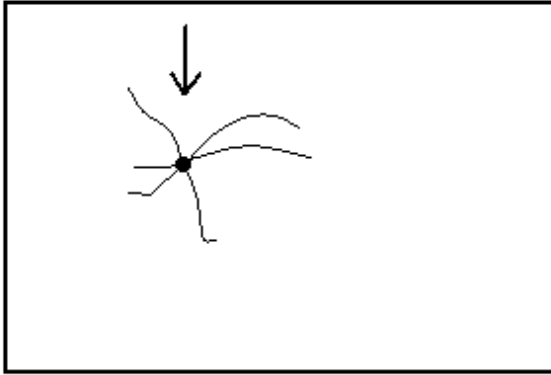
Jeżeli postać siły jest określona, to równanie ruchu możemy zapisać w postaci

$$m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = \vec{F}_L(\vec{r}, t). \quad (55)$$

Zauważmy, że w mechanice Newtonowskiej nie ma ograniczenia na postać siły \vec{F}_L . **Przykład - równanie Langevine'a**

$$m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = \vec{F}_R - \gamma \vec{v}(t) + \vec{\Gamma}(t),$$

gdzie \vec{F}_R to siła regularna (np. od zewnętrznego pola elektrycznego, γ to współczynnik tarcia, a $\vec{\Gamma}(t)$ to siła stochastyczna. Rozwiązując równania Newtona otrzymujemy różne $\vec{r}(t)$. Oznaczmy przez $\{\vec{r}(t)\}$ - zbiór rozwiązań równania Newtona \equiv PRZESTRZEŃ KONFIGURACYJNA.



Wiele rozwiązań przechodzi przez położenie początkowe co powoduje NIEJEDNOZNACZNOŚĆ

$|\vec{r}(t)\rangle$ - klasyczny stan cząstki w mechanice Newtona niewystarczający ze względu na brak determinizmu.

Stan cząstki opisany w sposób (trik dodający determinizm)

$|\vec{r}(t), \vec{v}(t)\rangle$ - klasyczny stan cząstki

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \vec{r}(t) = \vec{v}(t) \\ m \frac{d}{dt} \vec{v}(t) = \vec{F}(\vec{r}, t) \end{cases} + \text{war. początkowe (jednopunktowe)} \left\{ \vec{r}(t_0) = \vec{r}_0, \vec{v}(t_0) = \vec{v}_0 \right.$$

Uwaga

Możemy określić \vec{r} w chwili t , ale \vec{v} okreśamy w otoczeniu t , bo

$$\vec{v}_0 = \vec{v}(t_0) = \left. \frac{d}{dt} \vec{r} \right|_{t=t_0} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(t_0 + \Delta t) - \vec{r}(t_0)}{\Delta t},$$

ewentualnie

$$\vec{v}_0 = \vec{v}(t_0) = \left. \frac{d}{dt} \vec{r} \right|_{t=t_0} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(t_0) - \vec{r}(t_0 - \Delta t)}{\Delta t}.$$

Wniosek

Trikiem Tym uzyskujemy determinizm, z wyjątkiem infinitezimalnych zmian.

3.2 Mechanika hamiltonowska

W mechanice hamiltonowskiej nie używamy pojęcia siły, ale pojęcia potencjału, co oznacza, że jest ona mniej ogólna.

formalizm kanoniczny

Funkcja Hamiltona: $H(\vec{q}, \vec{p}, t)$. Kosztem straty na ogólności, zyskujemy niezależność zmiennych uogólnionych \vec{q} i \vec{p} .

$|\vec{q}(t), \vec{p}(t)\rangle$ - klasyczny stan układu.

Funkcja Hamiltona przybiera wartość całkowitej energii mechanicznej układu, jeżeli siły sziałające na układ są potencjalne, a potencjał nie zależy od czasu.

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \underbrace{J(\vec{q}, \dot{\vec{q}}(\vec{q}, \vec{p}))}_{\text{część kinetyczna}} + \underbrace{U(\vec{q})}_{\text{część potencjalna}}.$$

q, p - współrzędne i pędy uogólnione, zgodne z więzami skleronomicznymi, czyli takimi, że nie zależą jawnie od czasu.

3.2.1 Przestrzeń fazowa μ

Definicja

Przestrzeń fazowa μ układu mechanicznego nazywamy parzysto-wymiarową przestrzeń symplektyczną, której elementami są punkty fazowe o współrzędnych (\vec{q}, \vec{p}) , które reprezentują stany klasyczne układu.

$$H(\vec{q}, \vec{p}, t) = J(\vec{q}, \dot{\vec{q}}(\vec{q}, \vec{p})) + U(\vec{q}, \vec{p}, t)$$

$$H : \mu \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}, \quad \text{kl. } C^1[\mu].$$

Przykład

$$\begin{aligned} \vec{F}_L(\vec{r}, t) &= q[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}(t) \times \vec{B}(\vec{r}, t)] \\ \phi(\vec{r}, \vec{v}, t) &= q[\underbrace{V(\vec{r}, t)}_{\text{pot. skalarny}} - \vec{v}(t) \cdot \underbrace{\vec{A}(\vec{r}, t)}_{\text{pot. wektorowy}}]. \end{aligned}$$

Poprzez transformatę Legendre'a

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \underbrace{\frac{1}{2m}[\vec{p} + q\vec{A}(\vec{r}, t)]^2}_{\text{część kinetyczna}} + \underbrace{U(\vec{r}, t)}_{\text{część potencjalna}}.$$

3.2.2 Funkcja Hamiltona w przybliżeniu minimalnego sprzężenia elektromagnetycznego

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2m} [\vec{p} + q\vec{A}(\vec{r}, t)] \cdot [\vec{p} + q\vec{A}(\vec{r}, t)] + U(\vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}, t) + \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{q^2}{2m} A^2(\vec{r}, t) \approx$$

$$\approx \left| \text{linearyzacja, zakładając, że } A \text{ jest małe} \right| \approx \underbrace{\frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}, t)}_{H_0(\vec{r}, \vec{p}, t)} + \frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t),$$

gdzie $H_0(\vec{r}, \vec{p}, t)$ to niezaburzona funkcja Hamiltona, a pozostały składnik jest zaburzeniem liniowym spowodowanym potencjałem wektorowym \vec{A} .

3.2.3 Kanoniczne równania Hamiltona

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}}(t) = \nabla_{\vec{p}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) \\ \dot{\vec{p}}(t) = -\nabla_{\vec{q}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) \end{cases} + \begin{cases} \vec{q}(t_0) = \vec{q}_0 \\ \vec{p}(t_0) = \vec{p}_0 \end{cases} \quad (56)$$

$$\begin{cases} \vec{q}(t) = \vec{q}(t_0) + \int_{t_0}^t dt' \nabla_{\vec{p}} H(\vec{q}, \vec{p}, t') \\ \vec{p}(t) = \vec{p}(t_0) + \int_{t_0}^t dt' \nabla_{\vec{q}} H(\vec{q}, \vec{p}, t'). \end{cases}$$

Rozwiązanie powyższe wyznacza trajektorię fazową w przestrzeni fazowej, która to jest zbiorem klasycznych stanów realizowanych przez układ w kolejnych chwilach czasu t .

Inna forma równań Hamiltona

Wprowadzamy wektor fazowy $\vec{w}(\vec{q}, \vec{p})$ oraz hamiltonowskie pole wektorowe $\vec{X}_H(\vec{q}, \vec{p}, t)$. Wtedy

$$\frac{d}{dt} \vec{w}(\vec{q}, \vec{p}) = \vec{X}_H(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (57)$$

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \vec{q}(t) \\ \vec{p}(t) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}}_g \begin{bmatrix} \nabla_{\vec{q}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) \\ \nabla_{\vec{p}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) \end{bmatrix}, \quad (58)$$

gdzie g to anisymetryczny tensor metryczny, który określa geometrię symplektyczną przestrzeni fazowej.

3.2.4 Zależność funkcji Hamiltona od czasu

$H(\vec{q}, \vec{p}, t)$ może się zmieniać w czasie na dwa sposoby

1. $\vec{q} = \vec{q}(t)$, $\vec{p} = \vec{p}(t)$,
2. t (jawnie)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H(\vec{q}, \vec{p}, t) &= \left[\frac{d}{dt} \vec{q}(t) \right] \cdot \nabla_{\vec{q}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) + \left[\frac{d}{dt} \vec{p}(t) \right] \cdot \nabla_{\vec{p}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) + \partial_t H(\vec{q}, \vec{p}, t) = \\ &= \nabla_{\vec{p}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) \cdot \nabla_{\vec{q}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) - \nabla_{\vec{q}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) \cdot \nabla_{\vec{p}} H(\vec{q}, \vec{p}, t) + \partial_t H(\vec{q}, \vec{p}, t). \end{aligned}$$

Zatem

$$\frac{d}{dt} H(\vec{q}, \vec{p}, t) = \partial_t H(\vec{q}, \vec{p}, t).$$

Stąd wynika, iż funkcja Hamiltona zmienia się tak w czasie jak zależy od czasu.

Jeżeli $H = H(\vec{q}, \vec{p})$ to $\frac{d}{dt} H(\vec{q}, \vec{p}) = 0$. Stąd wynika, że energia jest zachowana wzdłuż trajektorii fazowej.

3.3 Nawiasy Poissona

definicja

$f(\vec{q}, \vec{p}, t)$, $g(\vec{q}, \vec{p}, t)$ - funkcje klasy $C^1[\mu]$. Wtedy definiujemy

$$\{f, g\} = \nabla_{\vec{q}}f(\vec{q}, \vec{p}, t) \cdot \nabla_{\vec{p}}g(\vec{q}, \vec{p}, t) - \nabla_{\vec{p}}f(\vec{q}, \vec{p}, t) \cdot \nabla_{\vec{q}}g(\vec{q}, \vec{p}, t) = \begin{bmatrix} \nabla_{\vec{q}}f(\vec{q}, \vec{p}, t) & \nabla_{\vec{p}}f(\vec{q}, \vec{p}, t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla_{\vec{q}}g(\vec{q}, \vec{p}, t) \\ \nabla_{\vec{p}}g(\vec{q}, \vec{p}, t) \end{bmatrix}.$$

Pożytki:

1. łatwiej znaleźć niektóre całki ruchu $C(\vec{q}, \vec{p}) : \{C(\vec{q}, \vec{p}), H(\vec{q}, \vec{p})\} = 0$.
2. równania Hamiltona można zapisać następująco

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\vec{q} = \{\vec{q}, H(\vec{q}, \vec{p}, t)\} \\ \frac{d}{dt}\vec{p} = \{\vec{p}, H(\vec{q}, \vec{p}, t)\} \end{cases} \quad (59)$$

Przykłady

1. Niech $H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{q})$

$$\begin{aligned} \vec{v}(t) = \{\vec{q}, \frac{p^2}{2m} + U(\vec{q})\} &= \{\vec{q}, \frac{p^2}{2m}\} + \overbrace{\{\vec{q}, U(\vec{q})\}}^{=0} = \nabla_{\vec{q}}\vec{q} \cdot \nabla_{\vec{p}}\frac{p^2}{2m} - \nabla_{\vec{p}}\vec{q} \cdot \nabla_{\vec{q}}\frac{p^2}{2m} = \frac{\vec{p}}{m} \\ \implies \vec{p}(t) &= m\vec{v}(t). \end{aligned}$$

2. Niech $H(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{q}, \vec{p})$

$$\vec{v}(t) = \{\vec{q}, H(\vec{q}, \vec{p})\} = \dots = \frac{1}{m}\vec{p}(t) + \nabla_{\vec{p}}U(\vec{q}, \vec{p}) \implies \vec{p}(t) = m\vec{v}(t) - m\nabla_{\vec{p}}U(\vec{q}, \vec{p})$$

3. Rozważmy zaburzenie $H'(\vec{r}, t) = \frac{q}{m}\vec{p} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) =$

$$\begin{aligned} &= q\vec{v} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = q \int d^3r' \delta(\vec{r}' - \vec{r}(t)) \vec{v}(t) \cdot \vec{A}(\vec{r}', t) = \int d^3r' \underbrace{q\delta(\vec{r}' - \vec{r}(t))}_{\rho(\vec{r}', t)} \vec{v}(t) \cdot \vec{A}(\vec{r}', t) = \\ &= \int d^3r' \underbrace{\rho(\vec{r}', t)\vec{v}(t)}_{\vec{j}(\vec{r}', t)} \cdot \vec{A}(\vec{r}', t) = \int d^3r \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

Przedstawiliśmy zaburzenia za pomocą pola elektrycznego.

4 Metody Statystyczne w układach wielocząstkowych

4.1 Model klasycznego gazu doskonałego

4.1.1 Wstęp

Pamiętamy, że dynamiczę cząstek naładowanych w polu EM można obliczyć poprzez:

- rozwiązanie równania Newtona
- hamiltonowską metodę, gdzie zaletą jest fakt, że położenie i pęd są niezależnymi zmiennymi

Dla N cząstek powinniśmy rozwiązać N równań ruchu. Gdy $N \rightarrow \infty$, to problem staje się nieobliczeniowy (nie da się go obliczyć w skończonym czasie).

Rozwiązanie tego problemu: użycie statystyki do obliczeń (fizyka statystyczna). Okazało się, że metody statystyczne poprawnie działają dla dużych układów. Cena za to: utrata jednoznaczności niektórych pojęć. Zysk: problem staje się obliczeniowy; przy okazji ujawniły się niektóre zależności statystyczne.

4.1.2 Definicja

Df. Klasycznym gazem doskonałym naz. układ cząstek punktowych, między którymi nie ma żadnego oddziaływania

uw. W df. na Wikipedii mamy jeszcze zawarte, że układ ten osiąga równowagę termodynamiczną natychmiast w wyniku zderzeń- to nie jest prawda. W definicji klasycznego gazu doskonałego zakładamy brak zderzeń, czyli układ jest niestabilny termodynamicznie

4.1.3 Stała Schmidta

Stała Schmidta odpowiada na pytanie ile jest cząstek w 1cm^3 gazu w warunkach normalnych:

$$\text{STAŁA SCHMIDTA} = \frac{\text{L. AVOGADRO}}{\text{OBJĘTOŚĆ 1 MOLA GAZU}} \quad (60)$$

czyli:

$$n_0 = \frac{N_A}{V} = \frac{6.02214 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}}{22413.19 \text{ cm}^3/\text{mol}} = 2.68678 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \simeq 3 \cdot 10^{19} \frac{\text{cząstek}}{\text{cm}^3} \quad (61)$$

4.1.4 Rozwiązanie równań ruchu metodą Hamiltona

- Funkcja Hamiltona:

$$H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = \sum_{i/1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (62)$$

- Równania ruchu dla tej funkcji:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\vec{r}_j(t) = \nabla_{\vec{p}_j} H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = \sum_{i/1}^N \frac{\vec{p}_i(t)}{m} \delta_{ij} = \frac{1}{m}\vec{p}_j(t) \\ \frac{d}{dt}\vec{p}_j(t) = -\nabla_{\vec{r}_j} H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = 0 \end{cases} \quad (63)$$

- Warunki brzegowe:

$$\begin{cases} \vec{r}_j(t=0) = \vec{r}_{j0} \\ \vec{p}_j(t=0) = \vec{p}_{j0} \end{cases} \quad (64)$$

- Po scałkowaniu równań ruchu dostajemy:

$$\begin{cases} \vec{r}_j(t) = \vec{r}_{j0} + \frac{1}{m}p_{j0}t \\ \vec{p}_j(t) = p_{j0} \end{cases} \quad (65)$$

Wn. Każda z N cząstek gazu doskonałego ewoluuje niezależnie od pozostałych

Wn. Pęd cząstki w tym gazie jest stały

4.1.5 Cząsteczkowa przestrzeń fazowa μ

Df. Cząsteczkowa przestrzeń fazowa μ to przestrzeń 6-wymiarowa:

$$\dim[\mu]=6$$

w której ruch wyznaczają 2 niezależne zmienne:

$$|\vec{r}_j(t), \vec{p}_j(t) >$$

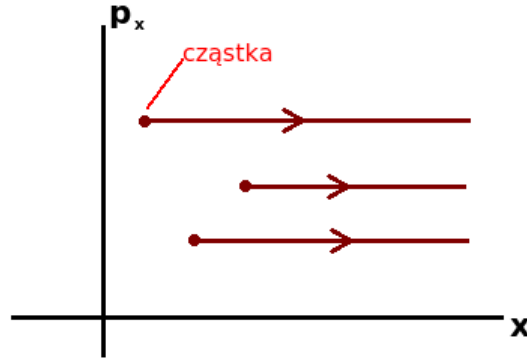
Zatem dowolny punkt należący do tej przestrzeni to:

$$\vec{a} \in \mu : \vec{a} = (x, y, z, p_x, p_y, p_z) \quad (66)$$

Czyli 1 punkt to jedna cząsteczka.

Np. Aby to narysować, upraszczamy problem do układu 1D+1D:

$$\dim[\mu] = 2$$



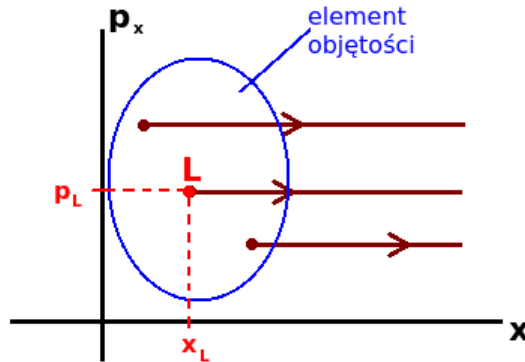
Uw. Cząstki nie mogą być ułożone na 1 linii równoległej do osi pędowej, bo wtedy byłyby w 1 punkcie przestrzennym.

4.1.6 Opis gruboziarnisty

Problem: potrzeba $2N$ warunków brzegowych. Rozwiązanie: opis gruboziarnisty:

Wybierzmy element objętości przestrzeni μ wokół punktu L o objętości $[\Delta \vec{r}_L]^3$:

$$\dim[\mu] = 2$$



Jeśli punkt:

$$(\vec{r}_L, \vec{p}_L) \in \mu$$

wtedy element objętości:

$$\Delta \omega_L = \Delta \vec{r}_L \Delta \vec{p}_L \quad (67)$$

przy czym wymiar elementu objętości jest rzędu długości, po której średniowaliśmy na poprzednich wykładach:

$$|\Delta \vec{r}_L \sim L \sim 100nm \quad (68)$$

W kostce o takich rozmiarach liczba cząstek wynosi:

$$[|\Delta \vec{r}_L|]^3 [n_0 cm^{-3}] = [10^{-5} cm]^3 [3 \cdot 10^{19} cm^{-3}] = 3 \cdot 10^4 \text{cząstek}$$

Opis ten nazywamy opisem gruboziarnistym, ponieważ każdy element objętości dobieramy sobie dowolnie.

4.2 Funkcja rozkładu gęstości prawdopodobieństwa

4.2.1 Definicja

Wprowadźmy funkcję pomocniczą:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

Żądamy, by była ona klasy $C^0[\mu]$, czyli by była ciągła w przestrzeni μ . Wyrażenie:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \Delta \omega_L \quad (69)$$

opisuje liczbę cząstek w objętości $\Delta \omega_L$, w której położenia i prędkości zmieniają się zgodnie z rozkładem f.

Uμόwmy się, że:

$$\begin{cases} \sum_L f(\vec{r}_L, \vec{p}_L, t) \Delta \omega_L = \int d^3r d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t) \\ \int d^3r d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = N \Rightarrow f \text{ jest unormowana do liczby cząstek} \end{cases} \quad (70)$$

Wówczas $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ jest **funkcją rozkładu gęstości prawdopodobieństwa**.

4.2.2 Równanie kinetyczne dla tej funkcji

- Wyprowadzenie równania kinetycznego

Zauważmy, że:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t + dt) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) \stackrel{\text{ciągłość f, } dt \rightarrow 0}{\simeq} \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) dt \quad (71)$$

gdzie

$$\partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t} \quad (72)$$

W czasie dt położenie i pęd zmieniają się jak:

$$d\vec{r}(t) = \dot{\vec{r}}(t) dt \quad (73)$$

$$d\vec{p}(t) = \dot{\vec{p}}(t) dt \stackrel{\text{r. (65)}}{=} 0 \quad (74)$$

Wtedy:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f(\vec{r} + d\vec{r}, \vec{p}, t) \simeq -\dot{\vec{r}}(t) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) dt = -\frac{1}{m} \vec{p}(t) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) dt \quad (75)$$

i oczywiście:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f(\vec{r}, \vec{p} + d\vec{p}, t) \simeq -\dot{\vec{p}}(t) \cdot \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad (76)$$

Zatem:

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \frac{1}{m} \vec{p}(t) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad (77)$$

Moja uwaga: To zwykła "reguła łańcuchowa":

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial \vec{p}} \frac{\partial \vec{p}}{\partial t} + \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} = \dot{r}(t) \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + 0 + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (78)$$

Wiemy, że:

$$mv(\vec{p}(t)) = \vec{p}(t) \Rightarrow \vec{v}(\vec{p}(t)) \equiv \vec{v}(\vec{p}) = \frac{1}{m} \vec{p}(t) \quad (79)$$

Wówczas równanie (77) ma postać:

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v}(\vec{p}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad (80)$$

Powyższe równanie to **równanie kinetyczne**.

- Rozwiązanie równania kinetycznego
Postulujemy rozwiązanie tego równania:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \Phi(\vec{r} - \vec{v}t, \vec{p}) \quad (81)$$

gdzie Φ to dowolna funkcja klasy $C^0[\mu]$.

Dowód, że jest to rozwiązanie:

Ozn.

$$\vec{s}(t) = \vec{r}(t) - \vec{v}t \quad (82)$$

Wówczas kolejne części równania kinetycznego zyskują postać:

$$\begin{cases} \Phi(\vec{r} - \vec{v}t, \vec{p}) \rightarrow \tilde{\Phi}(\vec{s}(t), \vec{p}) \\ \partial_t \Phi(\vec{r}(t) - \vec{v}t, \vec{p}) = \frac{\partial \vec{s}(t)}{\partial t} \cdot \nabla_{\vec{s}} \tilde{\Phi}(\vec{s}(t), \vec{p}) \\ \nabla_{\vec{r}} \Phi(\vec{r}(t) - \vec{v}t, \vec{p}) = \nabla_{\vec{r}} \vec{s}t \cdot \nabla_{\vec{s}} \tilde{\Phi}(\vec{s}(t), \vec{p}) = \nabla_{\vec{s}} \tilde{\Phi}(\vec{s}(t), \vec{p}) \end{cases} \quad (83)$$

Zatem równanie kinetyczne przyjmuje postać:

$$\{-\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{s}} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{s}}\} \tilde{\Phi}(\vec{s}(t), \vec{p}) = 0 \quad (84)$$

Obie strony są równe, więc zaproponowana postać rozwiązania jest słuszna.

4.2.3 Momenty funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa

- Zerowy moment

$$\int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = n(\vec{r}, t) \quad (85)$$

to zerowy moment funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa. Jest to jednocześnie rozkład brzegowy w przestrzeni położeniowej.

- Pierwszy moment

Scałkujemy równanie kinetyczne (80) po pędzie:

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v}(\vec{p}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad / \int d^3\vec{p}$$

$$\partial_t n(\vec{r}, t) + \int d^3\vec{p} \vec{v}(\vec{p}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0$$

Pamiętamy, że wyszliśmy z hamiltonianu, w którym zmienne \vec{r}, \vec{p} są niezależne (jesteśmy w przestrzeni μ , zatem:

$$\partial_t n(\vec{r}, t) + \nabla_{\vec{r}} \int d^3 \vec{p} \vec{v}(\vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0$$

gdzie:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int d^3 \vec{p} \vec{v}(\vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (86)$$

to pierwszy moment funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa. Jest on interpretowany jako prąd.

4.2.4 Interpretacja

- Równanie kinetyczne jako równanie ciągłości
Równanie kinetyczne wyrażone przez momenty ma postać:

$$\partial_t n(\vec{r}, t) + \nabla_{\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (87)$$

W ten sposób nadaliśmy równaniu kinetycznemu strukturę **równania ciągłości** ("nic nie może zginąć").

- Funkcja rozkładu gęstości prawdopodobieństwa wyrażona przez deltę Diraca
Z definicji:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int d^3 p \vec{v}(\vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (88)$$

Z drugiej strony, w teorii Lorentza założyliśmy, że prąd cząsteczkowy ma postać:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_{i/1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (89)$$

Łącząc oba fakty, dostajemy:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = const \cdot \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{p}) \quad (90)$$

!! Ale wtedy:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = const \int d^3 p \vec{v}(\vec{p}) \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{p}) \quad (91)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = const \int d^3 p \vec{v}(\vec{p}) \delta(\vec{p}) \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (92)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = const \vec{v}(\vec{p} = \vec{0}) \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (93)$$

Ile wynosi const.?

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = const \cdot \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{p}) \quad / \int d^3 r d^3 p$$

$$N = const \cdot N$$

$$const = 1$$

Zatem:

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{p}) \quad (94)$$

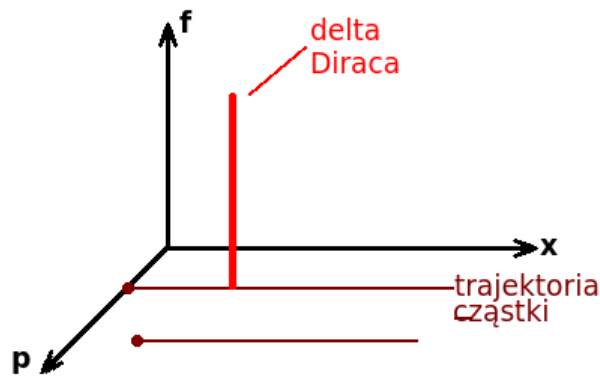
Ale:

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_{i0} + \frac{1}{m} \vec{p}_{i0} t = \vec{r}_{i0} + \vec{v}_{i0} t \quad (95)$$

zatem ostatecznie:

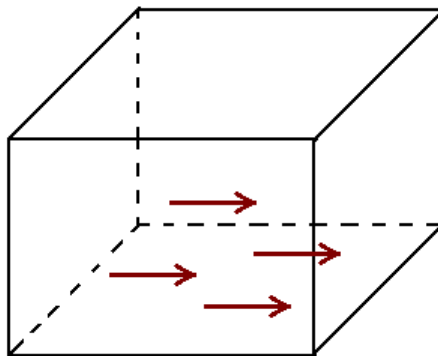
$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - [\vec{r}_{i0} + \vec{v}_{i0} t]) \delta(\vec{p}) \quad (96)$$

- Interpretacja



Funkcja rozkładu gęstości prawdopodobieństwa przemieszcza się jako delta Diraca wzdłuż trajektorii fazowej w przestrzeni μ będącej rozwiązaniem kanonicznych równań Hamiltona.

Wn. Założyliśmy brak zderzeń i dostaliśmy to:



czyli prąd.

5 Kinetyka fizyczna

5.1 Równania transportowe Własowa [Vlasova] i Boltzmana

5.1.1 Funkcja rozkładu $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ na przestrzeni μ , $\dim[\mu] = 6$.

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 r d^3 p = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^6 \omega \implies d^6 \omega = d^3 r d^3 p \quad (97)$$

$$\int d^3 r d^3 p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = N(t) \quad (98)$$

Dalej dla uproszczenia piszemy samo N pamiętając o zależności czasowej.

Dla gazu jednorodnego:

$$\int d^3 r d^3 p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \int d^3 r d^3 p f(\vec{p}, t) = V \int d^3 p f(\vec{p}, t) = N.$$

$$\int d^3 p f(\vec{p}, t) = \frac{N}{V} = n - \text{koncentracja cząstek.} \quad (99)$$

Oraz

$$N = \frac{\text{objętość układu}}{\text{objętość na jedną cząstkę}} \equiv \frac{V}{v}. \quad (100)$$

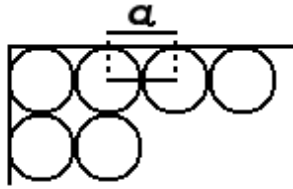
Dla małego układu

$$v = \frac{4}{3} \pi r_s^3, \quad (101)$$

gdzie r_s to promień kulki w jakiej możemy zamknąć jedną cząstkę. Stąd

$$n = \frac{V}{v} \implies v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$$

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n} \implies r_s = \left[\frac{3}{4\pi n} \right]^{1/3} \propto n^{-1/3}.$$



średnia odległość $a = 2r_s$
między cząsteczkami w gazie
o koncentracji n

$$a \propto n^{-1/3}$$

Dla gazu niejednorodnego:

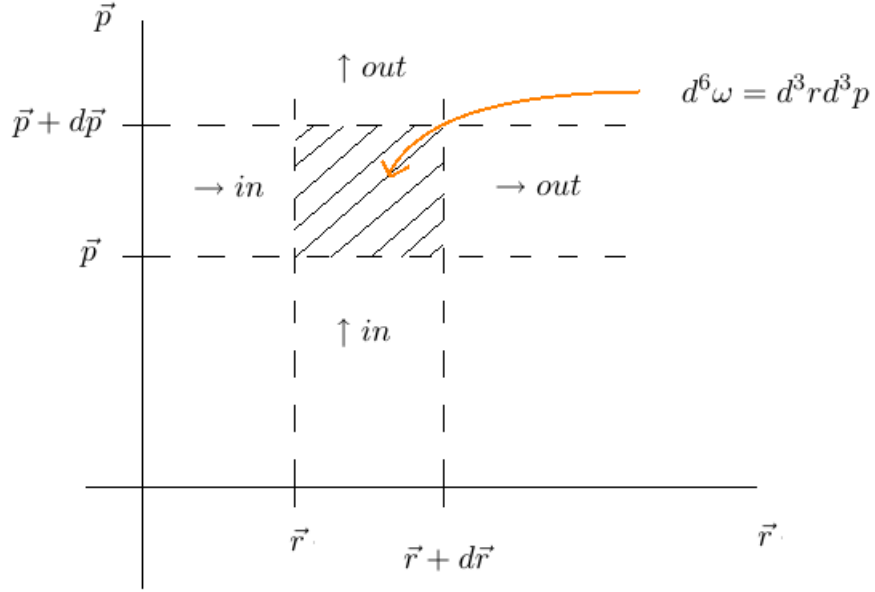
$$\int d^3 r d^3 p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \int d^3 r n(\vec{r}) = N \implies n(\vec{r}) - \text{gęstość cząstek w } \vec{r}. \quad (102)$$

Funkcja rozkładu $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$.

- Zmiana położenia: efekty dryfowe (wynika z faktu, iż cząstka ma prędkość)
- Zmiana pędu: efekty polowe (wynika z przyspieszenia wywołanego polem)(pomijamy zderzenia)

$$\Delta t : \begin{cases} r \rightarrow r + \Delta r \\ p \rightarrow p + \Delta p \end{cases}$$

$$f(\vec{r} + \Delta \vec{r}, \vec{p} + \Delta \vec{p}, t + \Delta t) \simeq f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \Delta r + \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$



$$\frac{f(\vec{r} + \Delta\vec{r}, \vec{p} + \Delta\vec{p}, t + \Delta t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\Delta t} \simeq \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \frac{\Delta r}{\Delta t} + \dots$$

Przy $\Delta t \rightarrow 0$:

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \frac{d}{dt} \vec{r}(t) + \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \frac{d}{dt} \vec{p}(t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t).$$

- ujęcie newtonowskie

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot \underbrace{\vec{v}(t)}_{\text{prędkość cz.}} + \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \cdot \underbrace{\vec{F}(\vec{r})}_{\text{siła}} + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

- ujęcie hamiltonowskie

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) &= \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \nabla_{\vec{p}} H(\vec{r}, \vec{p}, t) - \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \nabla_{\vec{r}} H(\vec{r}, \vec{p}, t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \\ &= \{f(\vec{r}, \vec{p}, t), H(\vec{r}, \vec{p}, t)\} + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t). \end{aligned}$$

Wzdłuż trajektorii fazowej $\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0$ [tw. Liouville'a].

5.1.2 Równanie Własowa

$$\vec{v}(t) \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{F}(\vec{r}) \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad (103)$$

lub w innej postaci

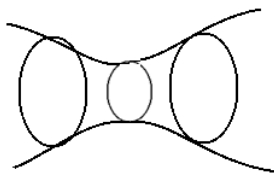
$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \{H(\vec{r}, \vec{p}, t), f(\vec{r}, \vec{p}, t)\}. \quad (104)$$

Równanie Własowa \equiv bezzderzeniowe równanie Boltzmana

Zagadnienie Własowa-Pissona

$$\begin{cases} \vec{v}(t) \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{F}(\vec{r}) \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \\ \nabla \vec{E}(\vec{r}, t) = \langle \rho(\vec{r}, t) \rangle \end{cases} \leftarrow \text{z uśrednienia teorii Lorentza.}$$

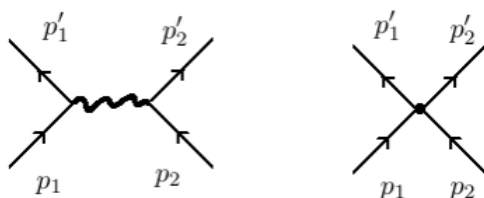
Rysunek 1: Opór Shavina - Maxwella



5.1.3 Równanie Boltzmana

Zakładamy teraz, że oddziaływania są zderzeniami. Zakładamy, że zderzenia są:

1. elastyczne i mają charakter podwójny (binarny)
2. kontaktowe, a w ich wyniku występuje jedynie zmiana pędu



Klasyczny gaz rozrzedzony

Klasycznym gazem rozrzedzonym nazywamy gaz cząstek klasycznych w którym zachodzą jedynie zderzenia binarne.

r_0 - rozmiar liniowy cząstek

l - średnia droga swobodna

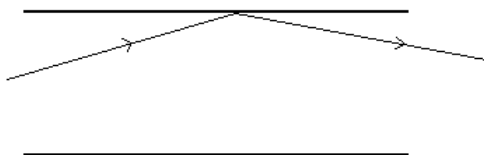
L - rozmiary liniowe układu

Charakterystyczna skalarna długość:

1. transport dyfuzyjny: $r_0 \ll l \ll L$



2. transport balistyczny: $r_0 \ll L \ll l$



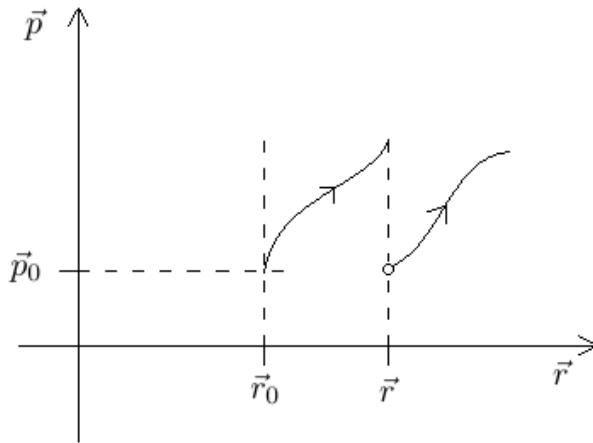
3. lokalizacja: $r_0 \approx l < L$



Średnia droga swobodna to średnia odległość przebyta przez cząstkę pomiędzy kolejnymi zderzeniami.

$$l = \frac{1}{n\sigma}, \quad (105)$$

gdzie σ - przekrój czynny.



$$\frac{d}{dt}f(\vec{r}, \vec{p}, t) \neq 0 \quad \leftarrow \text{dla zderzeń}$$

$$\frac{d}{dt}f(\vec{r}, \vec{p}, t) = I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] \quad \leftarrow \text{całka zderzeń}$$

Podczas zderzeń muszą być spełnione zasady zachowania:

- z zasady zachowania cząstek: $\int d^3p I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] = 0$
- z zasady zachowania pędu: $\int d^3p \vec{p} I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] = 0$
- z zasady zachowania energii: $\int d^3p E(p) I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] = 0$.

Równanie bolzmana ma postać:

$$\vec{v}(t) \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{F}(\vec{r}) \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)]$$

Problem Boltzmana-Poissona

$$\vec{v}(t) \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + [q(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}(t) \times \vec{B}(\vec{r}, t))] (\vec{r}) \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)]$$

Założmy, że nie ma pól zewnętrznych ($\vec{F} = \vec{0}$). Wtedy

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v} \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] \quad / \int d^3p$$

Korzystamy z równości:

$$n(\vec{r}, t) = \int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int d^3p \vec{v}(\vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

$$\partial_t n(\vec{r}, t) + \nabla_{\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, t) = \int d^3p I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] = 0$$

$$\partial_t n(\vec{r}, t) + \nabla_{\vec{r}} \vec{j}(\vec{r}, t) = 0.$$

Z prawa Ficka $\vec{j}(\vec{r}, t) = -D(\vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}} n(\vec{r}, t)$, zatem

$$\partial_t n(\vec{r}, t) = \nabla_{\vec{r}} [D(\vec{r}, t) \nabla_{\vec{r}} n(\vec{r}, t)] \quad \leftarrow \text{przybliżenie ośrodka homogenicznego}$$

$$\partial_t n(\vec{r}, t) = D \nabla_{\vec{r}}^2 n(\vec{r}, t) \quad \leftarrow \text{przybliżenie dyfuzyjne.}$$

5.2 Zespoły statystyczne i przestrzeń fazowa Γ

Γ - przestrzeń fazowa, $\dim[\Gamma] = 6N$. Układ jest w niej reprezentowany przez jeden punkt

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) \in \Gamma.$$

Zespołem statystycznym nazywamy zbiór identycznych nieoddziałujących układów podlegających tym samym warunkom zewnętrznym, lecz istniejących w różnych mikrostanach

$$\rho(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) d^{3N} r d^{3N} p, \quad d^{3N} r d^{3N} p = d^{3N} \gamma$$

$$\text{gestość prawdopodobieństwa} = \frac{\rho(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})}{\int d^{3N} \gamma \rho(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})}.$$

Można wyliczać średnią po zespołach

$$\langle A \rangle = \frac{\int d^{3N} \gamma A(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) \rho(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})}{\int d^{3N} \gamma \rho(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\})}.$$

5.2.1 Twierdzenie Liouville'a

Przepływ fazowy układu hamiltonowskiego zachowuje objętość. Inaczej zbiór punktów fazowych zamkniętych w pewnej objętości fazowej porusza się jak nieściśliwa ciecz.

6 Klasyczna teoria przewodnictwa elektronowego metali

6.1 Teoria Drudego-Lorenza

Idea Drudego polegała na zastosowaniu kinetycznej teorii gazów do opisu ciał stałych

6.1.1 Założenia Drudego

1. Przewodnictwo elektryczne w metalach ma charakter dualny (założenie oparte na obserwacjach zjawiska elektrolizy).
2. Wprowadził twierdzenie o ekwipartycji energii. Średnia energia kinetyczna na każdy stopień swobody jest taka sama dla wszystkich cząstek tworzących gaz rozrzedzony

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \implies \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \implies \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}.$$

M_j - masa jonów m_e - masa elektronów

$$\left. \begin{aligned} \frac{\langle v_j^2 \rangle}{\langle v_e^2 \rangle} &= \frac{\frac{3k_B T}{M_j}}{\frac{3k_B T}{m_e}} = \frac{m_e}{M_j} \\ M_j &\gg m_e \end{aligned} \right\} \implies \langle v_e^2 \rangle \gg \langle v_j^2 \rangle.$$

Drude przyjął, że bardziej "ruchliwe" są elektrony.

6.1.2 Prawo Wiedemana-Franza

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \text{const} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2,$$

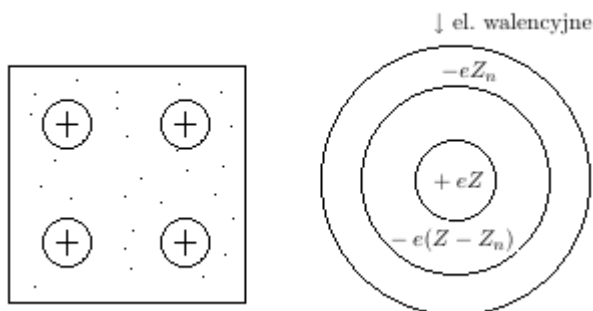
gdzie κ - przewodnictwo cieplne, σ - przewodnictwo elektryczne (prawo dobrze spełnione dla małych i dużych temperatur, zawodzi dla temperatur pośrednich oraz dla $\dim \neq 3$).

$$\text{const} \Big|_{\text{Drude}} = 3 \qquad \text{const} \Big|_{\text{modern}} = \frac{\pi^2}{3}.$$

6.1.3 Założenia Lorentza (1905)

1. We wszystkich metalach nośnikami ładunku ujemnego są elektrony.
2. Jony (ład. +) pozostają nieruchome

jon = $\underbrace{\text{jądro} + \text{wewnętrzne powłoki}}_{\text{rdzeń}}$



Gazem Lorentza nazywamy rozrzedzony gaz, którego cząstki zderzają się jedynie ze zlokalizowanymi centrami rozpraszającymi.

6.1.4 Aksjomatyczne sformułowanie teorii Drudego-Lorentza

1. Atomy metalu ulegają samorzutnej jonizacji, a elektrony walencyjne tworzą gaz elektronów przewodnictwa.
2. Elektrony przewodnictwa nie oddziałują wzajemnie, natomiast oddziałują z jonami poprzez zderzenia. Poza zderzeniami ruch elektronu jest opisany klasycznie.

3. Zderzenia elektronów z jonami zachodzą z prawdopodobieństwem $\frac{1}{\tau}$ w jednostce czasu. W wyniku zderzenia zmienia się jedynie pęd elektronu i elektron rozpraszany jest w losowym kierunku.
4. Prędkość rozpraszanego elektronu wynika wyłącznie z lokalnej temperatury układu.

6.1.5 Wyprowadzenie Prawa Ohma z teorii D-L

W ciele stałym występują siły lepkości, które można modelować poniższym wzorem

$$m\ddot{\vec{r}}(t) = -e\vec{E}(t) - m\Gamma\vec{v}(t) - m\Omega^2\vec{r}(t) \quad (106)$$

Zał: $\Omega = 0$:

$$m\ddot{\vec{r}}(t) = -e\vec{E}(t) - m\Gamma\dot{\vec{r}}(t) \quad (107)$$

$$\dim[m\Gamma v] = N = \dim[m] \dim[\Gamma] \dim[v] \implies \dim[\Gamma] = \frac{N}{\frac{kgm}{s}} = \frac{1}{s}.$$

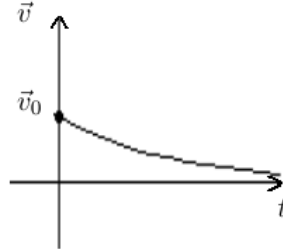
Dla zewnętrznego pola $\vec{E} = \vec{0}$:

$$m\ddot{\vec{r}}(t) + m\Gamma\dot{\vec{r}}(t) = 0 \quad (108)$$

$$\begin{cases} \ddot{\vec{r}}(t) = \dot{\vec{v}}(t) \\ \ddot{\vec{r}}(t) = -\Gamma\dot{\vec{v}}(t) \end{cases}$$

$$\frac{d}{dt}[\ln \dot{\vec{v}}(t)] = -\Gamma \implies \dot{\vec{v}} = \dot{\vec{v}}_0 e^{-\Gamma(t-t_0)}$$

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \quad \leftarrow \text{śr. czas relaksacji}$$



Transformata Fouriera

$$\vec{X}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{X}(\omega) e^{i\omega t}$$

$$\vec{X}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \vec{X}(t) e^{-i\omega t}.$$

Rozważmy $\vec{E} = \vec{E}(t)$. Na poniższe równanie nakładamy obustronnie transformatę Fouriera.

$$\ddot{\vec{r}}(t) = \Gamma\dot{\vec{r}}(t) = -\frac{e}{m}\vec{E}(t) \quad (109)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{r}(\omega) e^{i\omega t} \right] + \Gamma \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{r}(\omega) e^{i\omega t} \right] = -\frac{e}{m} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{E}(\omega) e^{i\omega t}$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\{ \left[(i\omega)^2 \vec{r}(\omega) + \Gamma i\omega \vec{r}(\omega) \right] + \frac{e}{m} \vec{E}(\omega) \right\} e^{i\omega t} = 0$$

$$\left[(i\omega)^2 + \Gamma i\omega \right] \vec{r}(\omega) = -\frac{e}{m} \vec{E}(\omega)$$

$$\vec{r}(\omega) = -\frac{e}{m} \frac{1}{(i\omega)^2 + i\omega\Gamma} \vec{E}(\omega). \quad (110)$$

Następnie gęstość prądu średniujemy po przestrzeni

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{r}, t) &= -e \sum_{j/1}^N \vec{v}_j(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad / \frac{1}{V} \int d^3r \\ \vec{j}(t) &= -e \sum_{j/1}^N \vec{v}_j(t) \frac{1}{V} \int d^3r \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) = -e \frac{N}{V} \underbrace{\frac{1}{N} \sum_{j/1}^N \vec{v}_j(t)}_{\vec{v}_{\text{sr}}} = -en\vec{v}(t) \end{aligned}$$

$$\vec{j}(t) = -en\dot{\vec{r}}(t).$$

Przechodzimy do reprezentacji fourierowskiej

$$\vec{j}(\omega) = -en i\omega \vec{r}(\omega)$$

$$\vec{j}(\omega) = \frac{e^2}{m} n \frac{i\omega}{(i\omega)^2 + i\omega\Gamma} \vec{E}(\omega). \quad (111)$$

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega) \vec{E}(\omega) \quad \leftarrow \text{Prawo Ohma (po transformacji F.)} \quad (112)$$

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{e^2 n}{m} \frac{i\omega}{(i\omega)^2 + i\omega\Gamma} = \frac{e^2 n}{m} \frac{(-\omega^2 - i\omega\Gamma)i\omega}{\omega^4 + \omega^2\Gamma^2} = \frac{e^2 n}{m} \frac{\Gamma - i\omega}{\omega^2 + \Gamma^2} \\ \sigma(\omega) &= \frac{e^2 n}{m} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} - i \frac{e^2 n}{m} \frac{\omega}{\omega^2 + \Gamma^2}. \end{aligned} \quad (113)$$

Niech $\omega = 0$:

$$\begin{aligned} \sigma(0) &= \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{\Gamma} = \frac{e^2 n}{m} \tau = \sigma_D \\ \sigma_D &= \frac{e^2 n}{m} \tau. \end{aligned} \quad (114)$$

- jeżeli $\sigma(0) > 0$, to "przewodnik"
- jeżeli $\sigma(0) = 0$, to izolator. $\frac{e^2 n}{m} \tau = 0$
 - $n\tau \rightarrow 0$ - lokalizacja Andersona
 - $m \rightarrow \infty$ - lokalizacja Motta

7 Półklasyczna teoria przewodnictwa elektronowego metali

7.1 Zdegenerowany gaz elektronowy

7.1.1 Wstęp

W 1926 roku Pauli opublikował zakaz Pauliego, a Fermi i Dirac- statystyki dla elektronów. Statystyki są zupełnie inne od tych, które założył Drude (w statystykach Fermiego-Diraca elektrony mają prędkość zgodnie z rozkładem Maxwella).

W 1927 roku Sommerfeld zmodyfikował teorię Drudego, zakładając w nim statystykę Fermiego- Diraca. Jest to tzw. półklasyczna (a nie kwantowa) teoria, ponieważ Sommerfeld założył kwantową statystykę Fermiego-Diraca, w sposób kwantowy opisał również prawdopodobieństwo przejść, natomiast cały aparat matematyczny pozostał klasyczny.

7.1.2 Zakaz Pauliego

1. Tw. Zakaz Pauliego

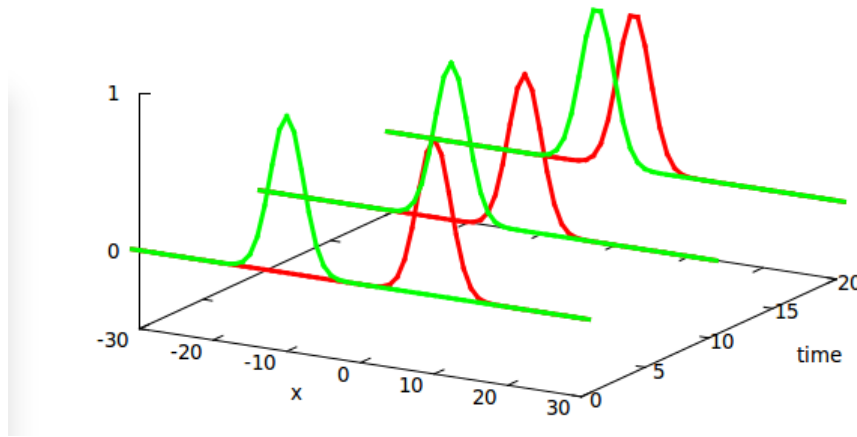
Prawdopodobieństwo znalezienia w układzie *jednorodnych i nieoddziałujących* fermionów pary cząstek o jednakowych liczbach kwantowych jest równe 0.

2. Komentarz:

- *nieoddziałujących*- bo jest to gaz elektronowy. Zakładamy, że jest tak rzadki, że nie ma w nim zderzeń elektron-elektron. Są za to zderzenia elektron-jon (jest to zatem gaz Lorentza).
- *jednakowych*- nie możemy rozróżnić elektronów- bo zgodnie z mechaniką kwantową nie możemy określić dokładnie ich trajektorii.

Przykład: Rozważmy 2 cząstki. O ile w pierwszej chwili możemy określić ich położenie (są to dwa gaussiany; patrz- rysunek poniżej), to w następnych chwilach ich rozkłady się przekrywają i nie jesteśmy w stanie ustalić położenia danej cząstki - stąd nie możemy określić trajektorii żadnej z tych cząstek.

Ewolucję czasową tych 2 cząstek przedstawia poniższy rysunek.



To powoduje, że gaz ten nie jest już klasyczny. Jest to tzw. gaz zdegenerowany.

7.1.3 Stan układu- liczby kwantowe

- Stan układu Klasyczny stan układu jest określony przez:

$$|\vec{r}, \vec{p}\rangle \quad (115)$$

Kwantowy stan układu jest określony przez:

$$|\Psi\rangle \quad (116)$$

- \vec{p} jako liczba kwantowa gdzie Ψ to abstrakcyjny wektor stanu. Funkcja falowa przedstawia się wzorem:

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} e^{-\frac{i}{\hbar}(E(\vec{p})t - \vec{p} \cdot \vec{r})} \quad (117)$$

gdzie \vec{p} jest liczbą kwantową, bo jednoznacznie określa funkcję falową. Można zatem oznaczać:

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \Psi_{\vec{p}(t)} \rangle = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \quad (118)$$

gdzie $|\Psi_{\vec{p}(t)}\rangle$ to wektor stanu zapisany w obrazie Schroedingera.

- Spin jako liczba kwantowa Kolejną liczbą kwantową jest rzut spinu σ . Można zatem zapisać:

$$|\Psi\rangle = |\vec{p}, \sigma\rangle \quad (119)$$

7.1.4 Poziomy energetyczne

Relacja de Broglie'a przedstawia:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (120)$$

gdzie k jest dyskretne:

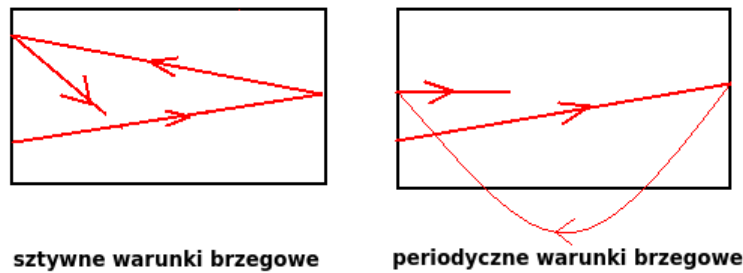
- sztywne warunki brzegowe:

$$k_i = \frac{n_i \pi}{L_i} \quad ; n_i \in \mathbb{N} \quad (121)$$

- periodyczne warunki brzegowe

$$k_i = \frac{2n_i \pi}{L_i} \quad ; n_i \in \mathbb{Z} \quad (122)$$

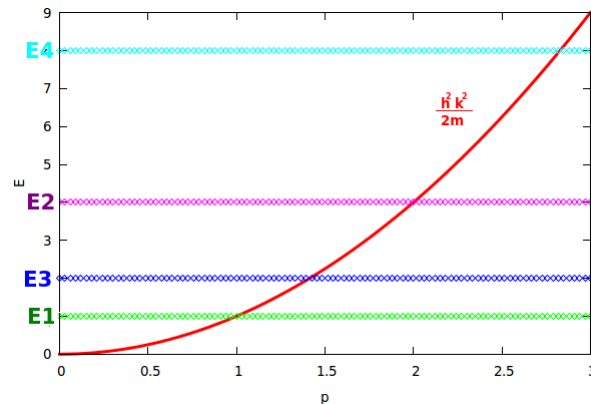
Warunki te przedstawia schematycznie poniższy rysunek:



Z kolei relacja dyspersji dla elektronów swobodnych określa się wzorem:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (123)$$

Skoro k jest dyskretne, to również E jest dyskretne. Oznacza to, że energia jest skwantowana, czyli istnieją poziomy matematyczne, pokazane na poniższym rysunku.



7.1.5 Rozkład Fermiego-Diraca

1. Tw. Dla niezerowej temperatury średnia liczba fermionów przypadających na 1 stan jest określony rozkładem Fermiego-Diraca:

$$f_{FD}(E(\vec{p})) = f_{FD}(\vec{p}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(\vec{p}) - \mu}{k_B T}}} \quad (124)$$

2. Asymptotyczne zachowanie:

- 1) W niskich temperaturach:

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_{FD}(E(\vec{p})) = \theta(E(\vec{p}) - \mu) = \begin{cases} 1 & \text{dla } E(\vec{p}) < \mu \\ 0 & \text{dla } E(\vec{p}) > \mu \end{cases} \quad (125)$$

gdzie θ to funkcja schodkowa Heavi-Side'a.

- 2) W wysokich temperaturach rzędu $|E - \mu| \gg k_B T$:

$$\lim_{\frac{|E - \mu|}{k_B T} \rightarrow \infty} f_{FD}(E(\vec{p})) = e^{-\frac{E(\vec{p}) - \mu}{k_B T}} = f_B(E(\vec{p})) \quad (126)$$

gdzie f_B to rozkład Boltzmanna.

- 3) W punkcie $E(\vec{p}) = \mu$:

$$f_{FD}(E(\vec{p}) = \mu) = \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \quad (127)$$

3. Jak wyznaczyć potencjał chemiczny μ ?

- a) Z równania:

$$N = (2\sigma + 1) \sum_{\vec{p}} f_{FD}(E(\vec{p})) \quad (128)$$

W ośrodku nieskończonym:

$$V \rightarrow \infty : N = (2\sigma + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p f_{FD}(E(\vec{p})) \quad (129)$$

- b) z równania na koncentrację

Pamiętamy, że koncentracja elektronów to:

$$n = \frac{N}{V} \quad (130)$$

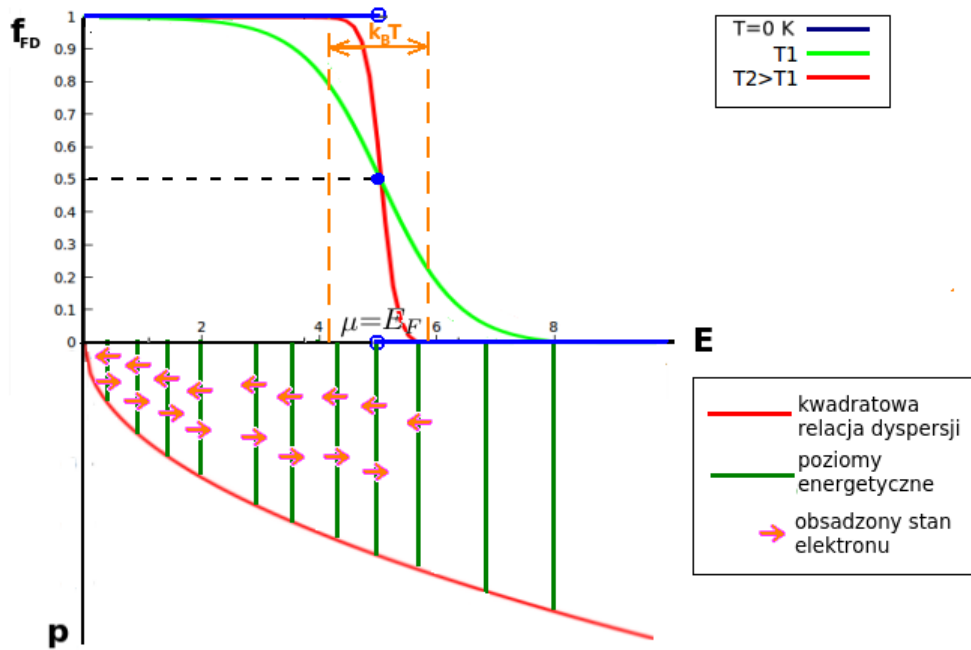
gdzie V to objętość naczynia, w którym są elektrony.

Zatem:

$$n = N = \frac{2\sigma + 1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p f_{FD}(E(\vec{p})) = \frac{2\sigma + 1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{1}{1 + e^{\frac{p^2}{2m} - \mu}} \quad (131)$$

n można fizycznie zmierzyć w pomiarze efektu Halla.

4. Ogólny kształt funkcji rozkładu Fermiego-Diraca:



Zgodnie z zakazem Pauliego, na każdym poziomie energetycznym są maksymalnie 2 elektrony- o przeciwnych spinach.

Elektrony mogą przeskakiwać ze stanów obsadzonych do stanów nieobsadzonych w okolicy Energii Fermiego, w przedziale o szerokości $k_B T$.

5. Pochodna funkcji rozkładu Fermiego Diraca:

W $T = 0K$:

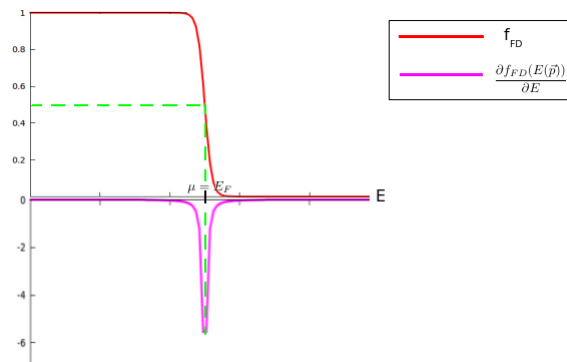
$$\frac{\partial f_{FD}(E(\vec{p}))}{\partial E} = -\delta(E(\vec{p}) - E_F) \quad (132)$$

W $T > 0K$:

$$\frac{\partial f_{FD}(E(\vec{p}))}{\partial E} = -\frac{1}{\pi} \frac{k_B T}{(E(\vec{p}) - E_F)^2 + (k_B T)^2} \quad (133)$$

Powyższy wyraz to Lorencjan.

Jest to tzw. funkcja spektralna.[NO I???????????????????? CO TO JEST??]



7.2 Całki zdarzeń $I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)]$ - przybliżenie czasu relaksacji (PCR)

7.2.1 Całka zdarzeń- definicja

Uw. Aby uzyskać czytelność wzorów, dalej w indeksach pominięto wektor nad pędami: $\vec{p} \equiv p$.

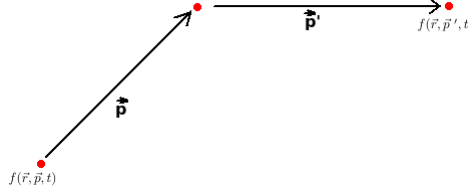
$$I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] = \sum_{p'} \{S_{p'p} - S_{pp'}\} \quad (134)$$

gdzie \vec{p}' to pęd końcowy, natomiast:

$$S_{pp'} = Q_{pp'} f(\vec{r}, \vec{p}, t) [1 - f(\vec{r}, \vec{p}', t)] \quad (135)$$

gdzie:

- Q opisuje szybkość przejść między \vec{p} i \vec{p}' (czyli szybkość rozprożeń);
- $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ to stan, w którym jest elektron;
- $f(\vec{r}, \vec{p}', t)$ to stan, do którego elektron się rozprasza (na atomie).
- \vec{r} w obu wyrazach jest ten sam, czyli elektron rozprasza się w 1 punkcie przestrzeni (nie przemieszcza się w czasie rozproszenia).



7.2.2 Równanie Boltzmana- rozwiązanie

1. Ogólna postać, z zastosowaniem definicji całki zdarzeń:

$$\begin{aligned} \partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + q(E + \vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}, t)) \cdot \nabla_p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \\ = \sum_{p'} \{Q_{p'p} f(\vec{r}, \vec{p}', t) (1 - f(\vec{r}, \vec{p}, t)) - Q_{pp'} f(\vec{r}, \vec{p}, t) (1 - f(\vec{r}, \vec{p}', t))\} \end{aligned} \quad (136)$$

2. Zasada równowagi mikroskopowej:

Szybkość przejścia ze stanu 1 do stanu 2 i szybkość przejścia ze stanu 2 do stanu 1 jest taka sama:

$$Q_{p'p} = Q_{pp'} \quad (137)$$

3. Zatem całka zdarzeń:

$$\begin{aligned} I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] &= \sum_{p'} Q_{p'p} \{f(\vec{r}, \vec{p}', t) - f(\vec{r}, \vec{p}', t) f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t) + f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}', t)\} = \\ &= \sum_{p'} Q_{p'p} \{f(\vec{r}, \vec{p}', t) - f(\vec{r}, \vec{p}, t)\} = \\ &= -f(\vec{r}, \vec{p}, t) \sum_{p'} Q_{p'p} \{1 - \frac{f(\vec{r}, \vec{p}', t)}{f(\vec{r}, \vec{p}, t)}\} \end{aligned} \quad (138)$$

4. Wprowadzenie czasu relaksacji:

Wymiarem sumy obecnej w całce zdarzeń jest wymiar szybkości $Q_{p'p}$, czyli $\frac{1}{s}$. To jest przesłanka, by traktować tę sumę jako **odwrotność czasu relaksacji** τ :

$$\sum_{p'} Q_{p'p} \left\{ 1 - \frac{f(\vec{r}, \vec{p}', t)}{f(\vec{r}, \vec{p}, t)} \right\} \equiv \tau^{-1}(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (139)$$

zatem:

$$I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] = - \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\tau(\vec{r}, \vec{p}, t)} \quad (140)$$

Wówczas równanie Boltzmana:

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \underbrace{q(E + \vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}, t))}_{\text{siła Lorentza } F_L} \cdot \nabla_p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = - \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\tau(\vec{r}, \vec{p}, t)} \quad (141)$$

Wprowadza się również wyrażenie:

$$\tau^{-1}(\vec{p}) = \sum_{p'} Q_{pp'} \quad (142)$$

które jest miarą siły oddziaływania z atomami (rozpraszania na nich). Wówczas:

$$\begin{aligned} I[f(\vec{r}, \vec{p}, t)] &= \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\tau(\vec{p})} - \sum_{p'} Q_{p'p} f(\vec{r}, \vec{p}', t) = \\ &= \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - \frac{\sum_{p'} Q_{p'p} f(\vec{r}, \vec{p}', t)}{\sum_{p'} Q_{p'p}}}{\tau(\vec{p})} = \\ &= \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\tau(\vec{p})} \end{aligned} \quad (143)$$

gdzie:

- $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ to nierównowagowa funkcja rozkładu
- $f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)$ to równowagowa funkcja rozkładu

Dla gazu elektronowego:

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}, t) = f_{FD} \quad (144)$$

5. Równanie Boltzmana zyskuje postać:

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{F}_L \cdot \nabla_p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = - \frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\tau(\vec{p})} \quad (145)$$

6. Założenia

I. Badamy układy stacjonarne: $f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f(\vec{r}, \vec{p})$ - nie zależy od t

II. Układ jest jednorodny: $f(\vec{r}, \vec{p}) = f(\vec{p})$ - nie zależy od \vec{r}

Założenia te wprowadzają idealny gaz elektronowy.

7. Zatem równanie Boltzmanna dla idealnego gazu elektronowego:

$$q\vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla_p f(\vec{p}) = -\frac{f(\vec{p}) - f_0(\vec{p})}{\tau(\vec{p})} \quad / \cdot \tau(\vec{p}) \quad (146)$$

Biorąc pod uwagę, że $q = -e$:

$$e\tau(\vec{p})\vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla_p f(\vec{p}) = f(\vec{p}) - f_0(\vec{p}) \quad (147)$$

Stąd:

$$\underbrace{f(\vec{p})}_{\text{funkcja nierównowagowa}} = \underbrace{f_0(\vec{p})}_{\text{funkcja równowagowa}} + \underbrace{e\tau(\vec{p})E \cdot \nabla_p f(\vec{p})}_{\delta f} \quad (148)$$

gdzie:

δf to odchylenie od stanu równowagowego (bo $\nabla_p f$). Zakładamy, że zaburzenie to jest niewielkie:

$$f_0(\vec{p}) \gg \delta f(\vec{p}) \quad (149)$$

Powyższe równanie ma postać rozwinięcia w szereg Taylora do 1. wyrazu

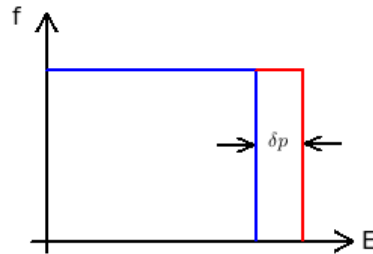
8. Wniosek:

Jeśli przyłożymy małe pole $\vec{E}(\vec{r}, t)$, to obowiązuje przybliżenie czasu urojonego i funkcję rozkładu rozwija się w szereg Taylora do 1. wyrazu (bo wychylenie jest niewielkie).

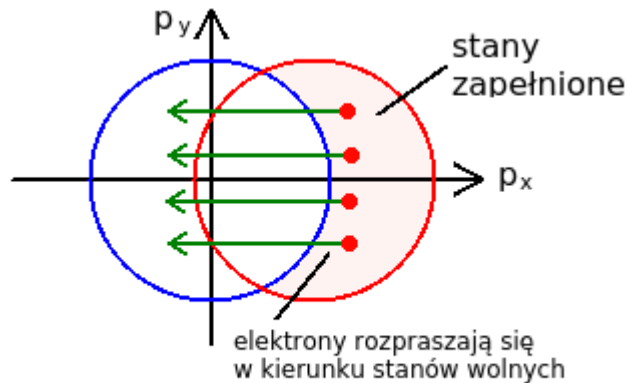
9. Iteracyjne rozwiązywanie równania (148):

$$f_1(\vec{p}) = f_0(\vec{p}) + e\tau(\vec{p})\vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla_p f_0(\vec{p}) \simeq f_0(\vec{p} + \underbrace{e\tau(\vec{p})\vec{E}(\vec{r}, t)}_{\delta \vec{p}}) \quad (150)$$

Wniosek: Zmiana pędu spowodowana włączeniem pola $\vec{E}(\vec{r}, t)$ przesuwa rozkład f_{FD} o pewne δp :



W książkach ta sama relacja jest pokazywana często w następujący sposób:



10. Gęstość prądu Pamiętajmy:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (151)$$

Teraz możemy obliczyć:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= evn = \frac{e}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \vec{v}(\vec{p}) f(\vec{p}) = \\ &= \frac{e}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \vec{v}(\vec{p}) \{f_0(\vec{p}) + e\tau(\vec{p}) \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \nabla_p f(\vec{p})\} \end{aligned} \quad (152)$$

Funkcja równowagowa:

$$f_0 \propto p^2 \quad (153)$$

opisuje pasma niebiorące udział w transporcie, zatem:

$$\int d^3p \vec{v} f_0(\vec{p}) = 0 \quad (154)$$

Zatem:

$$\vec{j} = \frac{e^2}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \vec{v}(\vec{p}) \tau(\vec{p}) \nabla_p f(\vec{p}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (155)$$

Ale:

$$\nabla_p f(\vec{p}) = \frac{\partial E(\vec{p})}{\partial p} \frac{\partial f(E(\vec{p}))}{\partial E} = \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial E} = \vec{v} \frac{\partial f}{\partial E} \quad (156)$$

Zatem:

$$\vec{j} = \underbrace{\frac{e^2}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p [\vec{v}(\vec{p}) \otimes \vec{v}(\vec{p})] \tau(\vec{p}) \frac{\partial f}{\partial E}}_{\sigma} \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (157)$$

8 Kwantowe modyfikacje w równaniu Boltzmanna

8.1 Zakres stosowalności równania Boltzmanna

8.1.1 Równanie Boltzmanna

Równanie Boltzmanna przedstawia się następującym równaniem:

$$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) + q \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \underbrace{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)}_{\tau(\vec{p})} \quad (158)$$

gdzie człon $q \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ to siła Lorentza po zaniedbaniu pola magnetycznego $\vec{B}(\vec{r}, t)$. Zakładamy, że mamy do czynienia ze zwyrodniałym gazem elektronowym, zatem:

- ładunek to ładunek elektronu:

$$q = -e \quad (159)$$

- początkowy rozkład to rozkład Fermiego-Diraca:

$$f_0(\vec{r}, \vec{p}, t) = f_{FD}(E) = f_{FD}(p) \quad (160)$$

- tzw. miara oddziaływania między elektronami, wprowadzona na poprzednim wykładzie:

$$\tau^{-1}(\vec{p}) = \sum_{\vec{p}'} Q_{pp'} \quad (161)$$

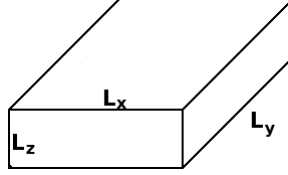
Dzisiejszym celem jest obliczenie $Q_{pp'}$.

8.1.2 Funkcja falowa

Funkcja falowa w ujęciu kwantowym przedstawia się wzorem:

$$\psi_p(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{r} \cdot \vec{p} - i\omega t} \quad (162)$$

Taka funkcja falowa ma wadę - w całej objętości $V = L_x L_y L_z$:



gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki opisanej funkcją falową ψ jest stała:

$$\rho_p(\vec{r}, t) = |\psi_p(\vec{r}, t)|^2 = \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \quad (163)$$

a to oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest wszędzie takie samo- czyli elektron jest zdelokalizowany.

Nie można się na to zgodzić w przedstawianym toku rozważań, ponieważ jest on prowadzony w podejściu klasycznym.

Należy zatem skonstruować nową funkcję falową:

$$\chi(\vec{r}) = \sum_p C_p e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \xrightarrow{\vec{p} \text{ - ciągłe}} \int dp C_p e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (164)$$

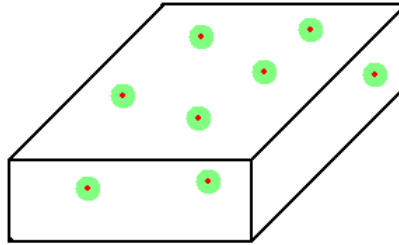
Ostateczne wyrażenie jest transformatą Fouriera, a $C(p)$ to funkcja kształtu. Wybieramy ją w postaci gaussianu (bo gaussian jest prosty):

$$C(p) = A e^{-\frac{(p-p_F)^2}{2\Delta p^2}} \quad (165)$$

Wtedy:

$$\chi(\vec{r}) = A \int dp e^{-\frac{(p-p_F)^2}{2\Delta p^2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (166)$$

Wiadomo, że transformata Fouriera z gaussianu to gaussian, czyli $\chi(\vec{r})$ jest pewnym gaussianem, zatem gęstość prawdopodobieństwa nie będzie już stała w całej objętości, czyli elektrony nie będą już zdelokalizowane- teraz będą kulkami o rozmyciu Δr :



8.1.3 Kryterium stosowalności równania Boltzmannna

Dla "zwykłej" funkcji falowej ψ spełniona jest komutacja:

$$[\hat{H}, \hat{p}] = \hat{0} \quad (167)$$

zatem operatory energii i pędu mają wspólny ciąg funkcji własnych- są to fale płaskie. Ponadto, z własności komutacji, skoro operatory energii i pędu ze sobą komutują, to oznacza, że mogą być określone dokładnie w jednym momencie (nie obowiązuje ich zasada nieoznaczoności Heisenberga).

Teraz, w funkcji falowej χ , utraciliśmy tę jednoznaczność. Funkcje płaskie nie są już funkcjami bazowymi operatora pędu \hat{p} , zatem pęd nie jest dobrze określony. Dobrze określone są za to pęd Fermiego i wektor falowy Fermiego :

$$p_F = \hbar k_F = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_F} \quad (168)$$

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi n} \quad (169)$$

gdzie n to gęstość elektronowa.

Uwzględniamy też relację nieoznaczoności oraz relację de Broglie'a:

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar \quad (170)$$

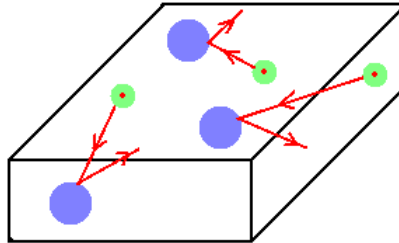
$$\Delta p = \hbar \Delta k \quad (171)$$

Stąd:

$$\Delta x \Delta k \geq 1 \quad (172)$$

gdzie Δx to rozmycie pakietu falowego Δr w przypadku 1-wymiarowym.

Pamiętajmy, że zakładamy, że mamy do czynienia z gazem Lorentza, w którym, w odróżnieniu od gazu idealnego, elektrony rozpraszają się na centrach rozpraszania:



Elektrony między zderzeniami pokonują średnią drogę swobodną:

$$l \propto n_{imp}^{-\frac{1}{3}} \quad (173)$$

gdzie n_{imp} to gęstość centrów rozpraszania (*imp*- bo traktujemy to jako zaburzenie).

Droga swobodna musi być oczywiście dużo większa od "rozmiaru" elektronu, czyli jego parametru rozmycia Δx :

$$\frac{l}{\Delta x} \gg 1 \quad (174)$$

zatem:

$$l \Delta k \gg 1 \quad (175)$$

więc również:

$$l \Delta k_F \gg 1 \quad (176)$$

Jest to tzw. **kryterium Joffego-Regla**, które określa kiedy można stosować równanie Boltzmanna. Dalsze przekształcenia:

$$\frac{2\pi}{\lambda_F} l \gg 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{l}{\lambda_F} \gg 1 \quad (177)$$

Ostatecznie:

$$l \gg \lambda_F \quad (178)$$

czyli droga swobodna jest dużo większa od długości fali de Broglie'a elektronu. Wynika stąd, że stosując równanie Boltzmanna, wycinamy efekty kwantowe wynikające z interferencji fal kwantowych. Inaczej: elektron żyje od zderzenia do zderzenia i nie pamięta, co było wcześniej. To tzw. **proces Markowa**. "Taki prosty obraz jest ukryty w równaniu Boltzmanna".

8.1.4 Zakresy stosowalności transportu elektronowego

1. transport dyfuzyjny (niekoherentny)

$$\lambda_F \ll L_\phi < l < L \quad (179)$$

gdzie kolejno:

- λ_F - długość fali Fermiego
- L_ϕ - długość koherencji (długość, na której elektron wie coś o swojej przeszłości - elektron wie, w jaki sposób uległ rozproszeniu, póki znów się nie rozproszy)
- l - średnia droga swobodna
- L - rozmiar liniowy układu

2. transport koherentny- "transport z pamięcią":

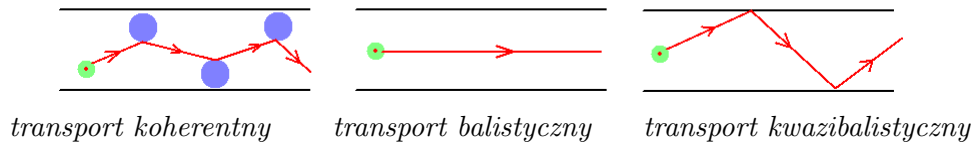
$$\lambda_F \ll l < L_\phi < L \quad (180)$$

3. transport balistyczny (formuły Landauera)- elektron nie spotyka centrów rozpraszania:

$$\lambda_F \ll L \ll l < L_\phi \quad (181)$$

4. transport kwazibalistyczny

Analogicznie jak transport balistyczny, z tym że dopuszcza się odbicia elektronu od ścianek.



8.2 Elementy teorii przejść kwantowych- obliczenie elementu $Q_{pp'}$

8.2.1 Ustalenie hamiltonianu i równania Schroedingera

Założmy, że układ jest scharakteryzowany przez hamiltonian układu niezaburzonego \hat{H}_0 - czyli punktem wyjścia jest transport balistyczny (w 3D).

Równanie własne (czyli bezczasowe równanie Schroedingera):

$$\hat{H}_0 \phi_n(\vec{r}) = E_n \phi_n(\vec{r}) \quad (182)$$

przy czym \hat{H}_0 niekoniecznie jest hamiltonianem swobodnego elektronu- może być w jakimś potencjale, ale nie może się z niczym zderzać.

Nakładamy warunek normalizacji:

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) = \delta_{mn} \quad (183)$$

i warunek zupełności.

Ewolucja czasowa funkcji falowej (czyli rozwiązanie czasowego równania Schroedingera):

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (184)$$

Gęstość prawdopodobieństwa:

$$\rho_n(\vec{r}, t) = |\phi_n(\vec{r})|^2 \quad (185)$$

gdzie:

$$|\phi_n(\vec{r})| = \sqrt{\rho_n(\vec{r}, t)} \quad (186)$$

Poddajemy układ \hat{H}_0 zaburzeniu $\lambda \hat{V}(t)$:

$$\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \equiv \hat{H} \quad (187)$$

gdzie \hat{V} to "potencjał" zaburzający, a λ to "parametr małości".

Równanie Schroedingera zależne od czasu dla powyższego hamiltonianu:

$$i\hbar \partial_t \psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(t) \psi(\vec{r}, t) \quad (188)$$

Postulujemy:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \phi_n(\vec{r}) \quad (189)$$

Wprowadzamy oznaczenie:

$$\omega_n \equiv \frac{E_n}{\hbar} \quad (190)$$

Ostatecznie więc w równaniu Schroedingera:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_n C_n e^{-i\omega_n t} \phi_n(\vec{r}) \right] = [\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t)] \sum_n C_n(t) e^{-i\omega_n t} \phi_n(\vec{r}) \quad (191)$$

Rozwiążmy to równanie.

8.2.2 Rozwiązanie równania Schroedingera- etap I

Biorąc pod uwagę równanie (182) i wykonując pochodną czasową, z powyższego równania dostajemy:

$$i\hbar \sum_n \left[\dot{C}_n e^{-i\omega_n t} \phi_n(\vec{r}) - i\omega_n C_n e^{-i\omega_n t} \right] = [E_n + \lambda \hat{V}(t)] \phi(\vec{r}) C_n(t) e^{-i\omega_n t} \quad (192)$$

gdzie \dot{C} to pochodna po czasie. Ponieważ $E_n = \omega_n \hbar$, to podkreślone czynniki w powyższym równaniu znoszą się.

Tak powstałe równanie scałkujemy obustronnie:

$$\begin{aligned} \sum_n i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-i\omega_n t} \phi_n(\vec{r}) &= \lambda \sum_n \hat{V}(t) \phi_n(\vec{r}) C_n(t) e^{-i\omega_n t} \quad \bigg/ \cdot \int d^3r \phi_m^* \\ \sum_n i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-i\omega_n t} \int d^3r \phi_n(\vec{r}) \phi_m^*(\vec{r}) &= \lambda \sum_n \underbrace{\int d^3r \phi_m^* \hat{V}(t) \phi_n(\vec{r})}_{\text{element macierzowy } V_{mn}(t)} C_n(t) e^{-i\omega_n t} \end{aligned} \quad (193)$$

$$\sum_n i\hbar \dot{C}_n(t) e^{-i\omega_n t} \delta_{mn} = \lambda \sum_n V_{mn}(t) C_n(t) e^{-i\omega_n t} \quad (194)$$

Z własności delty Kroneckera:

$$i\hbar \dot{C}_m(t) e^{-i\omega_m t} = \lambda \sum_n V_{mn}(t) C_n(t) e^{-i\omega_n t} \quad \Big/ \cdot e^{i\omega_m t}$$

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = \lambda \sum_n V_{mn}(t) C_n(t) e^{i(\omega_m - \omega_n)t} \quad (195)$$

Wprowadźmy oznaczenie:

$$\omega_{mn} \equiv \omega_m - \omega_n \quad (196)$$

Ostatecznie dostajemy równanie:

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = \lambda \sum_n V_{mn}(t) C_n(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (197)$$

Powyższy rachunek pozwolił sprowadzić równanie Schroedingera do równania, z którego w kolejnym etapie obliczymy współczynniki C_n . Jak później pokażemy, współczynniki te mają kluczową rolę w obliczeniu $Q_{pp'}$.

8.2.3 Rozwiązanie równania Schroedingera- etap II

Aby rozwiązać powyższe równanie, załóżmy, że:

$$C_m(t) = \sum_{k/0} C_m^{(k)}(t) \lambda^k = C_m^{(0)}(t) + C_m^{(1)}(t) \lambda + C_m^{(2)}(t) \lambda^2 + \dots \quad (198)$$

czyli rozwijamy C_m w szereg. $C^{(k)}$ to k -ta pochodna po czasie.

Wówczas:

$$i\hbar \left[\dot{C}_m^{(0)}(t) + \lambda \dot{C}_m^{(1)}(t) + \lambda^2 \dot{C}_m^{(2)}(t) + \dots \right] = \lambda \sum_n V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \left[C_m^{(0)}(t) + C_m^{(1)}(t) \lambda + C_m^{(2)}(t) \lambda^2 + \dots \right] \quad (199)$$

Następnie porównujemy elementy z tą samą potęgą λ -y. Stąd:

$$\dot{C}_m^{(0)}(t) = 0 \quad (200)$$

$$i\hbar \dot{C}_m^{(1)}(t) = \sum_n V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} C_m^{(0)}(t) \quad (201)$$

itd.

Założmy, że w chwili $t = 0$ układ jest w stanie $|k\rangle$, czyli:

$$C_m^{(0)}(t = 0) = \delta_{mk} \quad (202)$$

Równanie (201):

$$\dot{C}_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} C_m^{(0)}(t) \quad (203)$$

ma następujące rozwiązanie:

$$C_m^{(1)}(t) - C_m^{(0)}(0) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} C_m^{(0)}(t') \quad (204)$$

$$C_m^{(1)}(t) = \delta_{mk} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} C_m^{(0)}(t') \quad (205)$$

Gdy przechodzimy ze stanu m do stanu k , to $\delta_{mk} = 0$ dla $m \neq k$. Zatem:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} C_m^{(0)}(t') \quad (206)$$

Powyższe równanie to równanie całkowe, które rozwiążemy metodą całkową:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n V_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} \delta_{nk} \quad (207)$$

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} \quad (208)$$

Niech element macierzowy przejścia ze stanu m do k będzie stały w czasie:

$$V_{mk}(t) = V_{mk} \quad (209)$$

Wówczas:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} = \frac{2\pi}{i\hbar} V_{mk} \cdot \underbrace{\frac{1}{2\pi} \int_0^t dt' e^{i\omega_{mk}t'}}_{\delta(\omega_{mk})} \quad (210)$$

gdzie $\delta(\omega_{mk})$ to delta Diraca. Zatem:

$$C_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} = \frac{2\pi}{i\hbar} V_{mk} \delta(\omega_{mk}) \quad (211)$$

Pamiętamy, że współczynniki C_m to współczynniki rozwinięcia funkcji falowej $\psi(\vec{r})$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k C_k \phi_k(\vec{r}) \quad (212)$$

Zatem znajdując współczynniki C_m , znaleźliśmy rozwiązanie równania Schroedingera w postaci formuły (212) na funkcję falową.

8.2.4 Znaczenie współczynników C_m

Całkując obustronnie równanie (212):

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \sum_k C_k \phi_k(\vec{r}) & / \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \\ \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) &= \sum_k C_k \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (213)$$

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \sum_k C_k \delta_{mk} \quad (214)$$

$$\int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = C_m \quad (215)$$

Zatem C_m to amplituda prawdopodobieństwa wystąpienia stanu ϕ_m w superpozycji stanów własnych ϕ , czyli ψ . Natomiast

$$|C_m|^2 \equiv P_m \quad (216)$$

to prawdopodobieństwo wystąpienia tego stanu.

W ten sposób:

$$|C_m^{(1)}(t)|^2 \equiv P_m(t) \quad (217)$$

to prawdopodobieństwo przejścia ze stanu k do stanu m .

Zatem:

$$P_m(t) = \left| \frac{2\pi}{i\hbar} V_{mk} \delta(\omega_{mk}) \right|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |V_{mk}|^2 \delta^2(\omega_{mk}) = \dots \quad (218)$$

Następnie wykonuje się szereg przekształceń (których nie przedstawiono na wykładzie), m.in zastąpienie: $\delta \rightarrow \frac{\sin(kx)}{kx}$, scałkowanie i inne przekształcenia. Uzyskuje się:

$$P_m(t) = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |V_{mk}|^2 \frac{\delta(\omega_{mk})}{2\pi} \lim_{T \rightarrow \infty} T \quad (219)$$

8.2.5 Obliczenie współczynników $Q_{pp'}$

Prawdopodobieństwo przejścia ze stanu k do stanu m na jednostkę czasu to:

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{P_m(t)}{T} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |V_{mk}|^2 \frac{\delta(\omega_{mk})}{2\pi} \quad (220)$$

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk}) \quad (221)$$

Pamiętamy, że $\omega_{mk} \equiv \omega_m - \omega_k = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$, zatem:

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{mk}|^2 \delta\left(\frac{E_m - E_k}{\hbar}\right) \quad (222)$$

Z własności delty Diraca:

$$\Gamma_{k \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \quad (223)$$

W końcu miara oddziaływania między elektronami, wprowadzona na poprzednim wykładzie:

$$\frac{1}{\tau} \equiv \sum_{p'} Q_{p'p} \quad (224)$$

to:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\Omega} \sum_{p'} \Gamma_{p \rightarrow p'} = \frac{1}{\Omega} \sum_{p'} \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \quad (225)$$

”Uciągamy” p' :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\Omega} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3p' \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \quad (226)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar} \int d^3p' |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \quad (227)$$

Jeżeli założymy, że ϕ_m to fale płaskie, to:

$$E_p = \frac{p^2}{2m} \quad (228)$$

Zatem:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar} \int d^3p' |V_{mk}|^2 \delta\left(\frac{p^2 - (p')^2}{2m}\right) \quad (229)$$

W tym miejscu dr Spisak zaleca przeanalizować zadanie z książki ”Wybrane rozdziały MMF- rozwiązane problemy”, w którym zakłada się potencjał w kształcie delty Diraca. Niestety nie znalazłam tego zadania.

9 Dynamika kwantowa w przestrzeni fazowej I- Konstrukcja kwantowej funkcji rozkładu w przestrzeni fazowej

Oddziaływanie układu z otoczeniem skutkuje uciekaniem/przybywaniem energii z/do układu, np. przepuszczanie prądu przez układ skutkuje wydzielaniem ciepła; lub: ruch elektronów w sieci krystalicznej powoduje drgania tej sieci i wtedy gaz elektronowy i gaz fononowy zaczynają oddziaływać ze sobą. Jak opisać taki problem? Rozwiązaniem jest statystyczne potraktowanie problemu.

9.1 Statystyczne definicje w przestrzeni fazowej

9.1.1 operator gęstości

(inna nazwa: operator statystyczny) $\hat{\varrho}(t)$:

$$\hat{\varrho}(t) = \sum_i \varrho_i \hat{P}_{\psi_i}(t) = \sum_i \varrho_i |\psi_i(t)\rangle \langle \psi_i(t)| \quad (230)$$

przy czym:

$$\sum_i \varrho_i = 1 \quad (231)$$

9.1.2 Macierz gęstości

to operator statystyczny (operator gęstości) zapisany w odpowiedniej reprezentacji. Niech α będzie zmienną ciągłą mającą własność:

1. ortonormalności:

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta(\alpha - \alpha') \quad (232)$$

2. zupełności

$$\int d\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| = \mathbb{1} \quad (233)$$

zatem stany $|\alpha\rangle$ tworzą bazę ortonormalną.

Wówczas macierz w reprezentacji α ma postać:

$$\begin{aligned} \varrho(\alpha', \alpha, t) &\equiv \langle \alpha' | \hat{\varrho} | \alpha \rangle = \\ &= \varrho(\alpha', \alpha, t) = \langle \alpha' | \sum_i |\psi_i(t)\rangle \varrho_i \langle \psi_i(t) | \alpha \rangle = \sum_i \varrho_i \langle \alpha' | \psi_i(t) \rangle \langle \psi_i(t) | \alpha \rangle = \\ &= \sum_i \varrho_i \psi_i(\alpha') \psi_i^*(\alpha) \end{aligned} \quad (234)$$

Podsumowując, w reprezentacji α macierz gęstości ma postać:

$$\varrho(\alpha', \alpha, t) = \sum_i \varrho_i \psi_i(\alpha') \psi_i^*(\alpha) \quad (235)$$

9.2 Macierz gęstości w reprezentacji położeniowej i pędowej

Niech $\alpha = \vec{r}$ lub $\alpha = \vec{p}$. Wówczas:

- macierz gęstości w reprezentacji położeniowej:

$$\varrho(\vec{r}', r) = \sum_i \varrho_i \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(r) \quad (236)$$

- macierz gęstości w reprezentacji pędowej:

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}) = \sum_i \varrho_i \psi_i^*(\vec{p}) \psi_i(\vec{p}) \quad (237)$$

My jednak wiemy, że gęstość prawdopodobieństwa zależy od położenia \vec{r} i pędu \vec{p} jednocześnie. Jak zrealizować to "rozkroczenie" bazy? Najpierw nauczymy się przechodzić między obiema reprezentacjami.

1. przejście $\vec{r} \rightarrow \vec{p}$ i $\vec{p} \rightarrow \vec{r}$

Przejście $\vec{r} \rightarrow \vec{p}$ dla dowolnej funkcji ψ to transformata Fouriera:

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \psi(\vec{p}, t) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (238)$$

a przejście $\vec{p} \rightarrow \vec{r}$ to odwrotna transformata Fouriera:

$$\psi(\vec{p}, t) = \int d^3r \psi(\vec{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (239)$$

2. przejście $\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) \rightarrow \varrho(\vec{r}', \vec{r}, t)$

Wykonajmy rachunek:

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) = \langle \vec{p}' | \hat{\varrho}(t) | \vec{p} \rangle \quad (240)$$

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) = \langle \vec{p}' | \mathbb{1} \hat{\varrho}(t) \mathbb{1} | \vec{p} \rangle \quad (241)$$

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) = \int d^3r' \int d^3r \langle \vec{p}' | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \hat{\varrho}(t) | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \quad (242)$$

gdzie skorzystaliśmy z zupełności bazy: $\mathbb{1} = |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$. Dalej:

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) = \int d^3r' \int d^3r \langle \vec{p}' | \vec{r}' \rangle \varrho(\vec{r}', r, t) \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \quad (243)$$

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) = \int d^3r' \int d^3r e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p}' \cdot \vec{r}'} \langle \vec{p}' | \vec{r}' \rangle \varrho(\vec{r}', r, t) \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (244)$$

$$\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) = \int d^3r' \int d^3r \langle \vec{p}' | \vec{r}' \rangle \varrho(\vec{r}', r, t) \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p}' \cdot \vec{r}' - \vec{r} \cdot \vec{p})} \quad (245)$$

Wniosek: przejście $\varrho(\vec{p}', \vec{p}, t) \rightarrow \varrho(\vec{r}', \vec{r}, t)$ to dwuwymiarowa transformata Fouriera.

9.3 Interpretacja macierzy gęstości

9.3.1 elementy diagonalne

$$\varrho(\vec{r}, \vec{r}, t) = \sum_i \varrho_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_i \varrho_i |\psi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}) \quad (246)$$

gdzie $n(\vec{r})$ to rozkład gęstości elektronowej.

Wniosek: Elementy diagonalne macierzy gęstości w reprezentacji położeniowej dostarczają informacji o rozkładzie gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w chwili t w położeniu \vec{r} w poszczególnych stanach.

Analogicznie:

$$\varrho(\vec{p}, \vec{p}, t) = n(\vec{p}) \quad (247)$$

gdzie $n(\vec{p})$ to pędowy rozkład gęstości elektronowej.

Są to informacje klasyczne.

9.3.2 elementy pozadiagonalne

Zgodnie z transformacją Fouriera:

$$n(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}, \vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \varrho(\vec{p}', p, t) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}' - \vec{p}) \cdot \vec{r}} \quad (248)$$

zatem elementy pozadiagonalne macierzy gęstości w reprezentacji pędowej zawierają informacje o gęstości elektronowej $n(\vec{r})$.

Analogicznie:

$$n(\vec{p}) \varrho(\vec{p}, p, t) = \int d^3p' \varrho(\vec{r}', \vec{r}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p}' \cdot (\vec{r}' - \vec{r})} \quad (249)$$

elementy pozadiagonalne macierzy gęstości w reprezentacji położeniowej zawierają informacje o pędowej gęstości elektronowej $n(\vec{p})$.

Wniosek: Elementy pozadiagonalne macierzy gęstości dają informacje o korelacji położenia i pędu.

Zaczyna "pachnieć" zasadą nieokreśloności- ponieważ pod całkami występują iloczyny \vec{p} i \vec{r} , to oznacza, że obu tych wielkości nie da się wyznaczyć jednocześnie. Tej informacji nie daje nam funkcja falowa.

9.4 Macierz gęstości w reprezentacji α

Wartość oczekiwana zmiennej A jest równa śladowi macierzy:

$$\langle A(t) \rangle = Tr\{\hat{A}\hat{\varrho}(t)\} \quad (250)$$

Ponieważ α jest zmienną ciągłą, to obecną w definicji śladu macierzy sumę zamieniamy na całkę:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha \langle \alpha | \hat{A} \hat{\varrho}(t) | \alpha \rangle \quad (251)$$

i kontynuujemy rachunek, wykorzystując zupełność bazy: $\mathbb{1} = |\alpha'\rangle\langle\alpha'|$.

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha \langle \alpha | \hat{A} \mathbb{1} \hat{\varrho}(t) | \alpha \rangle \quad (252)$$

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha \int d\alpha' \langle \alpha | \hat{A} | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{\varrho}(t) | \alpha \rangle \quad (253)$$

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha \int d\alpha' A(\alpha, \alpha') \varrho(\alpha', \alpha, t) \quad (254)$$

Zakładamy, że operator \hat{A} jest lokalny:

$$A(\alpha, \alpha'') = A(\alpha) \delta(\alpha - \alpha') \quad (255)$$

Jest to tzw. przybliżenie lokalne. Wówczas:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha \int d\alpha' A(\alpha) \delta(\alpha - \alpha') \varrho(\alpha', \alpha, t) \quad (256)$$

Z twierdzenia filtracyjnego dla delty Diraca:

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha A(\alpha) \varrho(\alpha, \alpha, t) \quad (257)$$

$$\langle A(t) \rangle = \int d\alpha A(\alpha) n(\alpha, t) \quad (258)$$

gdzie $n(\alpha, t)$ to gęstość elektronowa w reprezentacji α .

Zauważmy, że jeżeli $\hat{A} = \mathbb{1}$, to:

$$\langle 1 \rangle = \int d\alpha \varrho(\alpha, \alpha, t) = \int d^3\alpha \sum_i \varrho_i \psi_i^*(\alpha) \psi_i(\alpha) = \sum_i \varrho_i \int d^3\alpha \psi_i^*(\alpha) \psi_i(\alpha) = \sum_i \varrho_i \int d^3\alpha |\psi_i(\alpha)|^2 = \sum_i \varrho_i \quad (259)$$

zatem norma macierzy gęstości ϱ jest indukowana normą funkcji falowej ψ .

9.5 Podsumowanie- porównanie ujęcia klasycznego i kwantowego

	funkcja rozkładu	macierz gęstości
warunek unormowania	$\int d^3r \int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 1$	$\int d^3r \varrho(\vec{r}, \vec{r}) = 1$
rozkład brzegowy	$n(\vec{r}, t) = \int d^3p f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ $n(\vec{p}, t) = \int d^3r f(\vec{r}, \vec{p}, t)$	$n(\vec{r}, t) = \sum_i \varrho_i \varrho(\vec{r}, \vec{r}, t)$ $n(\vec{p}, t) = \sum_i \varrho_i \varrho(\vec{p}, \vec{p}, t)$
wartość oczekiwana	$\langle A(t) \rangle = Tr\{Af\} = \int d^3r \int d^3p A(\vec{r}, \vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}, t)$	$\langle A(t) \rangle = Tr\{\hat{A}\hat{\varrho}\} = \int d\alpha A(\alpha) \varrho(\alpha, \alpha, t)$
równanie ruchu	$\partial_t f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \{\hat{H}(\vec{r}, \vec{p}), f(\vec{r}, \vec{p}, t)\}$	$\frac{d}{dt} \hat{\varrho}(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\varrho}(t)]$

9.6 Wstęp do transformaty Wignera- wprowadzenie nowych zmiennych

Przestrzeń Hilberta to zupełna przestrzeń liniowa ze zdefiniowanym iloczynem skalarnym.

Przestrzeń liniowa zawiera dodawanie wektorów, ale nie ich mnożenie (bo to wprowadzałoby działanie zewnętrzne- liczbę).

W przestrzeni Hilberta abstrakcyjnymi wektorami są liczby zespolone, których mnożenie daje liczbę zespoloną- temu przestrzeń Hilberta zawiera zarówno dodawanie jak i mnożenie.

W 1932 roku Edward Wigner zastosował receptę Weyla w macierzy gęstości:

$$\varrho(\vec{r}', \vec{r}) = \langle \vec{r}' | \hat{\rho}(t) | \vec{r} \rangle \quad (260)$$

Zakładając, że mamy stany czyste:

$$\varrho(\vec{r}', \vec{r}) = \langle \vec{r}' | \psi(t) \rangle \langle \psi(t) | \vec{r} \rangle \quad (261)$$

$$\varrho(\vec{r}', \vec{r}, t) = \psi(\vec{r}', t) \psi^*(\vec{r}, t) \quad (262)$$

Wigner zaproponował przejście do nowych zmiennych:

$$(\vec{r}', \vec{r}) \rightarrow (\vec{R}, \vec{S}) \quad (263)$$

takich, że:

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}' + \vec{r}) \quad (264)$$

$$\vec{S} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (265)$$

Zauważmy, że \vec{R} to środek ciężkości, a \vec{S} to względne położenie. Wigner wybrał akurat takie zmienne prawdopodobnie dlatego, że poszukiwał najprostszego rozwiązania.

W tych zmiennych:

$$\vec{r}' = \vec{R} + \frac{1}{2}\vec{S} \quad (266)$$

$$\vec{r} = \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{S} \quad (267)$$

zatem:

$$\varrho(\vec{r}', \vec{r}, t) = \varrho\left(\vec{R} + \frac{1}{2}\vec{S}, \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{S}, t\right) \quad (268)$$

Zdefiniujmy funkcję pomocniczą:

$$W(\vec{R}, \vec{P}) = \int d^3S \varrho\left(\vec{R} + \frac{1}{2}\vec{S}, \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{S}, t\right) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{S}} \quad (269)$$

jest to tzw. recepta Wayle'a.

W tej recepcie również leży pewna intuicja- zauważmy, że \vec{S} jest związane z odległością $\vec{r} - \vec{r}'$, a zatem również z prędkością, więc i z pędem- dlatego mnożymy ją przez \vec{P} , czyli pęd.