

Wstęp do kwantowej teorii transportu elektronowego

Sylwia Gołąb, Paweł Rzońca

25 listopada 2015

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 całkowite 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 Boltzmana	23
5.2	Zespoły statystyczne i przestrzeń fazowa Γ	23

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:				
Johnstone Stoney:	elektron			
1897 r. J. J. Thompson		1900 r. D. Hilbert		1900 r. M. Planck
		1905 r. Einstein i	teoria r.	
		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 materiału 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

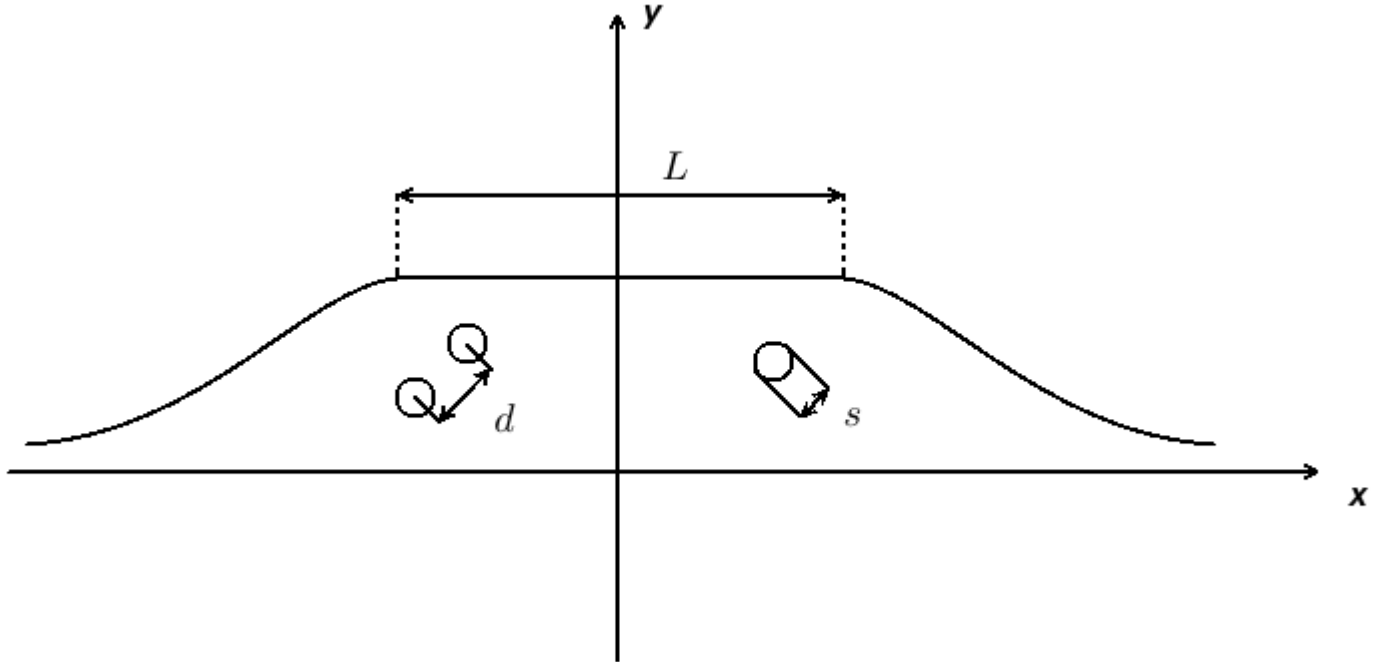
$$\int_{\Omega} d^3r' w(\vec{r}') = 1,$$

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.



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

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

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

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

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

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

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

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

$$\nabla \cdot (\vec{E}(\vec{r}, t) + \nabla \vec{P}(\vec{r}, t)) = \rho(\vec{r}, t)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) + \nabla \vec{P}(\vec{r}, t) \equiv \vec{D}(\vec{r}, t)$$

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:

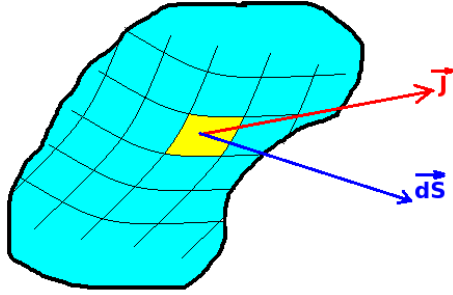
$$\rho = \left\langle q_e \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) + \sum_n q_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \right\rangle$$

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

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

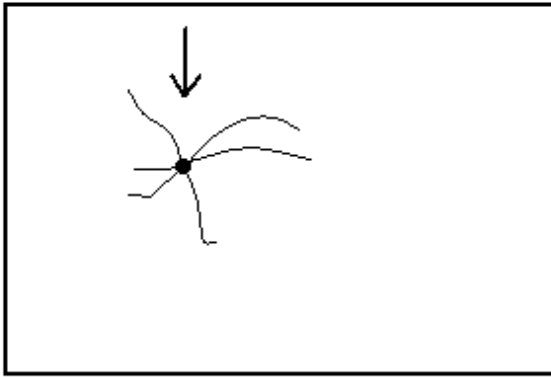
Jeżeli postać siły jest określona, to równanie ruchu możemy zapisać w postaci

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

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

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

$$\phi(\vec{r}, \vec{v}, t) = q \left[\underbrace{V(\vec{r}, t)}_{\text{pot. skalarny}} - \vec{v}(t) \cdot \underbrace{\vec{A}(\vec{r}, t)}_{\text{pot. wektorowy}} \right].$$

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:

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

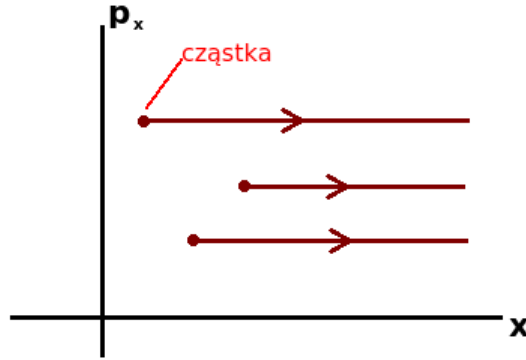
Zatem dowolny punkt należący do tej przestrzeni to:

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

Czyli 1 punkt to jedna cząsteczka.

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

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



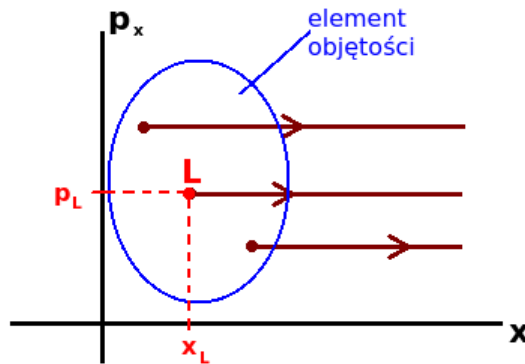
Uw. Cząstki nie mogą być ułożone na 1 linii równoległej do osi pędowej, bo wtedy byłyby w 1 punkcie przestrzennym.

4.1.6 Opis gruboziarnisty

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

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.

Umówmy 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:

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

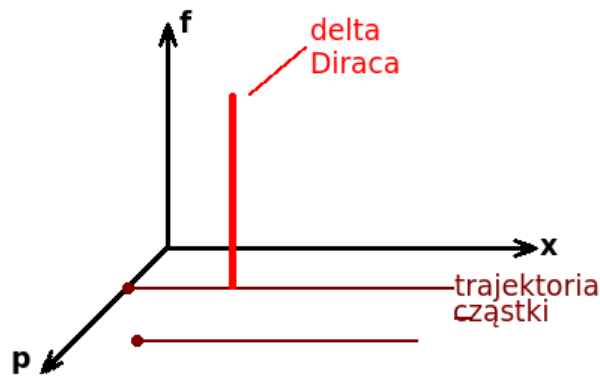
Ale:

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

zatem ostatecznie:

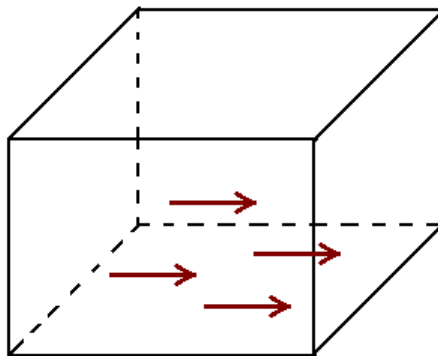
$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \sum_{i/1}^N \delta(\vec{r} - [\vec{r}_{i0} + \vec{v}_{i0} t]) \delta(\vec{p}) \quad (96)$$

- 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

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

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

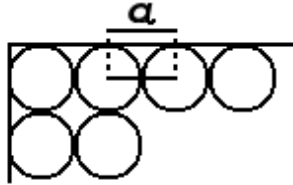
Dla małego układu

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

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

Zmiana pędu: efekty polowe

(pomijamy zderzenia)

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

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

5.2 Zespoły statystyczne i przestrzeń fazowa Γ