Кинетика

Лекция 5

Детерминистический процесс

Детерминистический процесс – формально является «случайным процессом»

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t), t), \qquad (1)$$

$$T(x, t \mid x', t') = \delta(x - \Phi_{t-t'}(x'))$$

$\Phi_{t-t'}(x')$ – решение ур. (1) с начальным условием: $x(t = t') = x'$.

Дифференциальная форма уравнений Чепмена-Колмогорова

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,x',t') = -\hat{\mathrm{L}}\cdot T(x,t\,|\,x',t').}$$

Начальное условие:

$$\boxed{T(x,t+0|x',t) = \delta(x-x')}$$

$$\hat{\mathrm{L}}(x,t)\cdot\varphi(x) = -\int dz \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\Big(\mathrm{T}(\mathrm{x},t+\Delta t\,|\,\mathrm{z},t) - \delta(x-z)\Big)\varphi(\mathrm{z})$$

$$\hat{\mathrm{L}}(x,t) = -\left[\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,z,t')\right]_{t'\to t}$$

Детерминистический процесс
Опертаор Лиувилля

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t)), \qquad T(x,t\,|\,x',t') = \delta(x - \Phi_{t-t'}(x'))$$

$\Phi_{t-t'}(x')$ – решение ур. (1) с начальным условием: $x(t = t') = x'$.

$$\hat{\mathrm{L}} = -\left[\frac{\partial}{\partial t} T(x,t\,|\,x',t')\right]_{t'\to t} = -\left[\frac{\partial}{\partial t}\delta(x - \Phi_{t-t'}(x'))\right]_{t'\to t} =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial}{\partial t}\Phi_{t-t'}(x')\right)\frac{\partial}{\partial x}\delta(x - \Phi_{t-t'}(x'))\right]_{t'\to t} = g(x',t)\left(\frac{\partial}{\partial x}\delta(x - x')\right).$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} T(x,t\,|\,x',t') = -\hat{\mathrm{L}} \cdot T(x,t\,|\,x',t').}$$

$$\hat{\mathrm{L}}(x,t)\cdot\varphi(x) = -\int dz \lim_{\Delta t\to 0} \frac{1}{\Delta t}\left(\mathrm{T}(\mathrm{x},t+\Delta t\,|\,\mathrm{z},t) - \delta(x-z)\right)\varphi(\mathrm{z})$$

$$\hat{\mathrm{L}}\,T(x,t\,|\,x',t') = \int g(z)\left(\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-z)\right)T(z,t\,|\,x',t')dz =$$

$$= -\int g(z)\left(\frac{\partial}{\partial z}\delta(x-z)\right)T(z,t\,|\,x',t')dz = \int \delta(x-z)\frac{\partial}{\partial z}\left(g(x)T(z,t\,|\,x',t')\right)dz =$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(g(x)T(x,t\,|\,x',t')\right).$$

Выводы:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,x',t') = -\hat{\mathrm{L}}\cdot T(x,t\,|\,x',t').}$$

Детерминистический процесс

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t)),$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,x',t') = -\frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x)T(x,t\,|\,x',t')\Big).}$$

$$\hat{\mathrm{L}} = \frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x)\ldots\Big)$$

Выводы:

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t),t),$$

Детерминистический процесс

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,x',t') = \hat{L}T(x,t\,|\,x',t') = -\frac{\partial}{\partial x}\big(g(x,t)T(x,t\,|\,x',t')\big).}$$

$$\hat{\mathrm{L}} = \frac{\partial}{\partial x}\big(g(x,t)\ldots\big) \Longleftrightarrow \hat{\mathrm{L}} = -g(z,t)\left(\frac{\partial}{\partial z}\delta(x-z)\right)$$

Выводы:

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t),t),$$

Детерминистический процесс

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,x',t') + \frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x,t)T(x,t\,|\,x',t')\Big) = 0.}$$

$$\hat{\mathrm{L}} = \frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x,t)\ldots\Big)$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}p(x,t) + \frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x,t)p(x,t)\Big) = 0.}$$

Детерминистический процесс

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t)), x \in R^N$$

$$T(x,t \mid x',t') = \delta(x - \Phi_{t-t'}(x'))$$

$\Phi_{t-t'}(x')$ – решение ур. (1) с начальным условием: $x(t = t') = x'$.

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = -\hat{L}(x,t) \cdot p(x,t).}$$

$$\boxed{\hat{L} = \frac{d}{dx} g(x)} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) + \frac{d}{dx}\left(g(x)p(x,t)\right) = 0}$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) + \operatorname{div}\left(j(x,t)\right) = 0}$$

$$\boxed{j(x,t) = g(x)p(x,t)}$$

Детерминистический процесс

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t)), x \in R^N$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = -\hat{\mathrm{L}}(x,t) \cdot p(x,t).}$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) + \mathrm{div}\big(j(x,t)\big) = 0}$$

$$\boxed{\hat{L} = \frac{d}{dx} g(x)}$$

Собственные значения оператора L?

Примеры:

Пример: Второй Закон Ньютона

$$\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p},$$
$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial r}.$$

$$x = q = (r, p),$$
$$g(x) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, \quad -\frac{\partial H}{\partial r} \right) = \big(\mathrm{v}(p), \quad F(r) \big)$$

Плотность вероятности обозначим p(x,t)=f(r,p,t). Получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{f}(r,p,t) + \frac{\partial}{\partial r}\big(\mathrm{v}(p)\,\mathrm{f}(r,p,t)\big) + \frac{\partial}{\partial p}\big(\mathrm{F}(r)\,\mathrm{f}(r,p,t)\big) = 0.$$

Пример: Второй Закон Ньютона

Плотность вероятности обозначим p(x,t)=f(r,p,t). Получаем «закон сохранения»:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{f}(r,p,t)+\frac{\partial}{\partial r}\Big(\mathrm{v}(p)\,\mathrm{f}(r,p,t)\Big)+\frac{\partial}{\partial p}\Big(\mathrm{F}(r)\,\mathrm{f}(r,p,t)\Big)=0.}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{f}(r,p,t)+\mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\Big(\mathrm{f}(r,p,t)\Big)+\mathrm{F}(r)\frac{\partial}{\partial p}\Big(\mathrm{f}(r,p,t)\Big)=0.}$$

Фактически получено уравнение Больцмана без столкновительного члена.

Если $F=\mathrm{F}(r,p)\propto \mathrm{v}\times B$ – сила Лоренца, то $\frac{\partial}{\partial p}\big(F(r,p)f(\mathrm{r},p,t)\big)$=$F(r,p)\frac{\partial}{\partial p}\big(f(r,p,t)\big)$.

Проверить в качестве упражнения!!!

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{f}(r,p,t)+\mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\left(\mathrm{f}(r,p,t)\right)+\mathrm{F}(r)\frac{\partial}{\partial p}\left(\mathrm{f}(r,p,t)\right)=0.$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f(r,p,t)+\hat{L}f=0,\quad \hat{L}=\sum_{i=1}^{d}\left[\frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial r_i}-\frac{\partial H}{\partial r_i}\frac{\partial}{\partial p_i}\right],$$

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\{f,H\}.$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho=\frac{1}{i\hbar}[H,\rho].$$

Уравнения Чемпена-Колмогорова.
Случай разрывных траекторий.

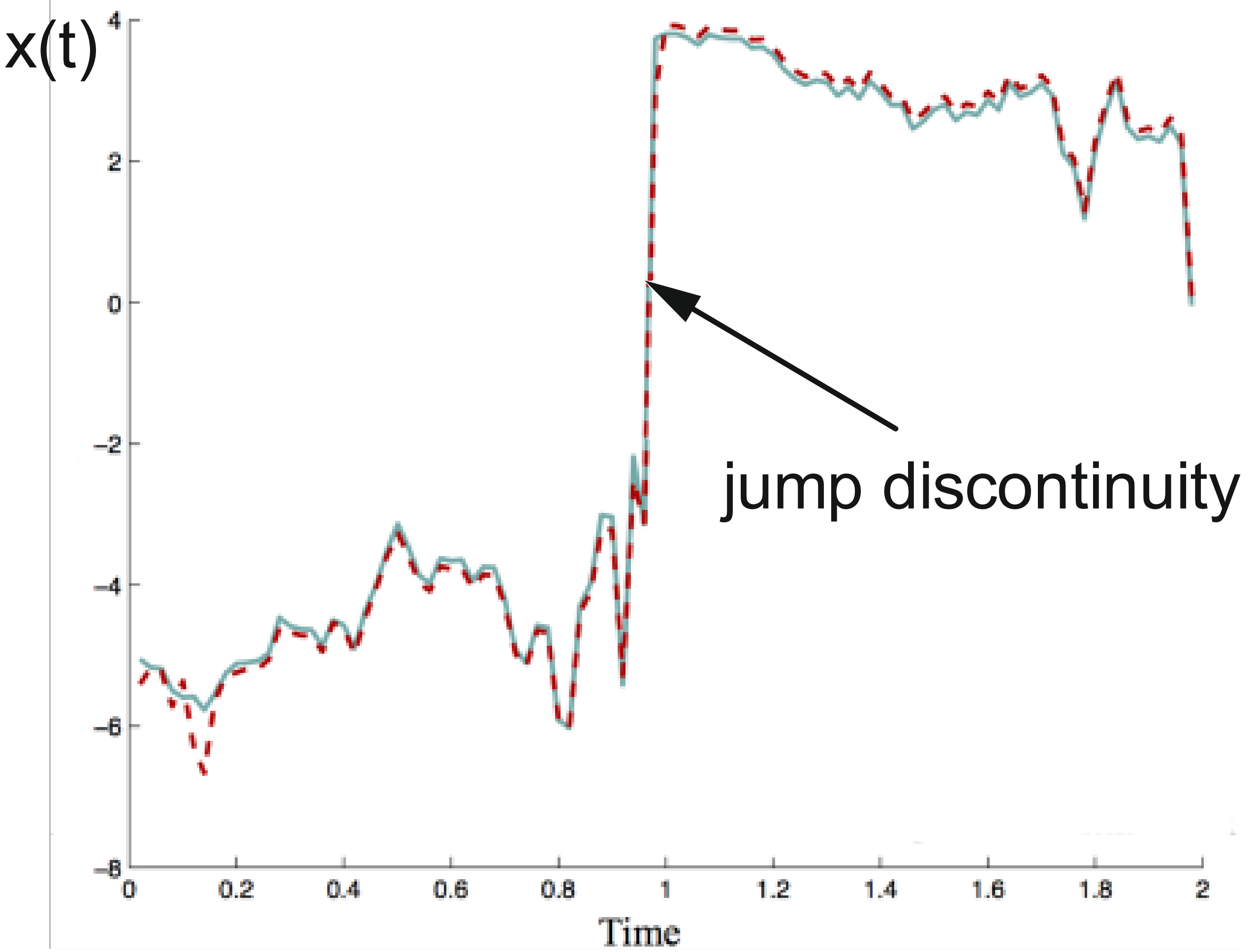
Уравнения Чемпена-Колмогорова. Случай разрывных траекторий.

Вероятность скачка из состояния x’ в состояние x за промежуток времени dt:

$$\boxed{W(x\,|\,x',t)dt}$$

Золотое правило Ферми для вероятности переходов в единицу времени:

$$W_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle f|H'|i\rangle|^2\rho,$$



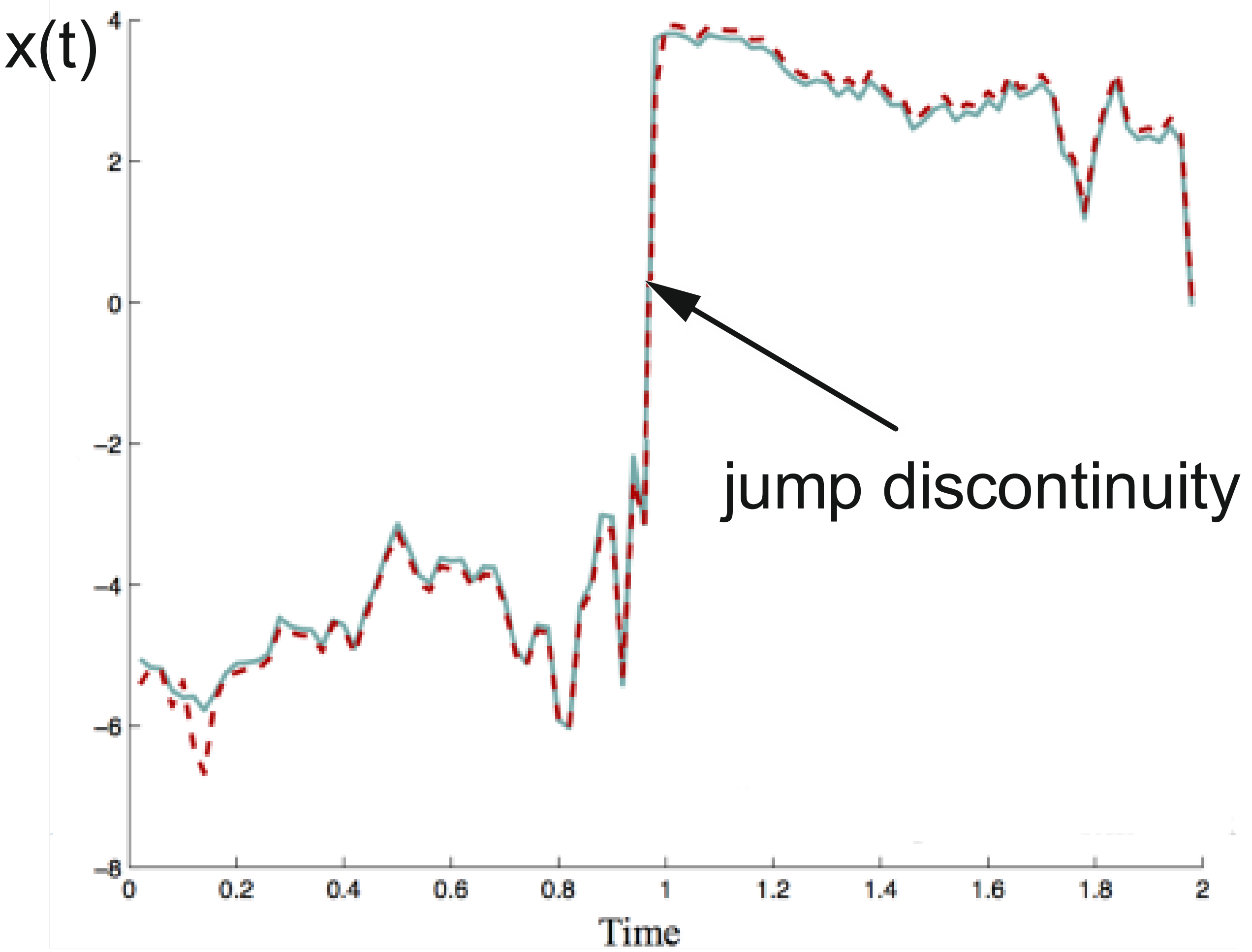
Уравнения Чемпена-Колмогорова. Случай разрывных траекторий.

ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ скачка
из состояния x’ в состояние x
за промежуток времени dt:

$$\boxed{W(x\,|\,x',t)dt}$$

Вероятность скачка
из состояния x’ в КАКОЕ НИБУДЬ ДРУГОЕ
состояние (в единицу времени) :

$$\Gamma(x',t) = \int dx W(x|x',t)$$

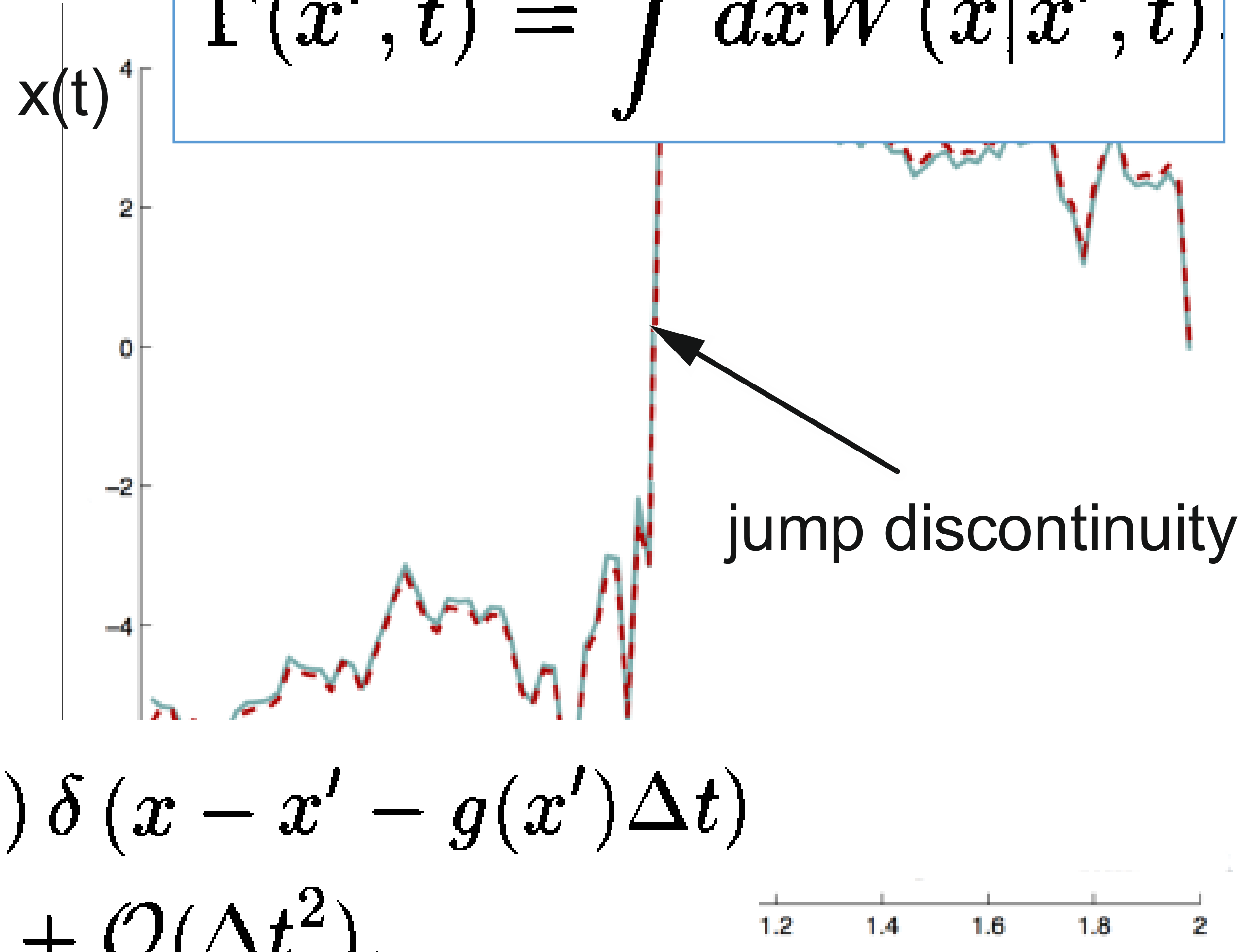


ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ скачка
из состояния x’ в состояние x
за промежуток времени dt:

$$\boxed{W(x\,|\,x',t)dt}$$

Вероятность скачка
из состояния x’ в КАКОЕ НИБУДЬ ДРУГОЕ
состояние (в единицу времени) :

$$\boxed{\Gamma(x',t) = \int dx W(x|x',t).}$$



Два варианта для перехода из состояния x в состояние x’ за время *dt*:

1) Скачок с вероятностью $W(x|x',t)dt$,

2) Непрерывная эволюция $\frac{dx}{dt} = g(x(t))$,
 с вероятностью 1-$\Gamma(x',t)$dt
(что скачка не будет).

Вероятность, что
скачка не будет:

$$T(x,t+\Delta t|x',t) = (1 - \Gamma(x')\Delta t)\,\delta\,(x - x' - g(x')\Delta t)$$
$$+W(x|x')\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ скачка
из состояния x’ в состояние x
за промежуток времени dt:

Вероятность скачка
из состояния x’ в КАКОЕ НИБУДЬ ДРУГОЕ
состояние (в единицу времени) :

Фактически мы изучаем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = g\big(x(t)\big) + \xi(x,t),\ \text{где}\ \xi(x,t) -$$

случайная сила, о которой мы знаем,
что она вызывает скачки
с вероятностью $W(x|x',t)dt$.

«Сила» $\xi(x,t)$ совсем не обязательно подчиняется
Гауссовской статистике как в ФДТ!!! Мы не знаем
статистику $\xi(x,t)$. Но знаем про переходы …

Два
в со
1) С
2) Н
с ве
(что

$x|x',t)$

scontinuity

$$+W(x|x')\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

Найдем оператор Лиувилля, *L*

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x,t) = -\hat{\mathrm{L}} \cdot p(x,t).$$

$$T(x, t+\Delta t | x', t) = (1 - \Gamma(x')\Delta t)\,\delta\,(x - x' - g(x')\Delta t) + W(x|x')\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

$$\hat{\mathrm{L}}(x,t)\cdot\varphi(x) = -\int dz \lim_{\Delta t\to 0} \frac{1}{\Delta t}\Big(\mathrm{T}(\mathrm{x}, t+\Delta t \,|\, \mathrm{z}, t) - \delta(x-z)\Big)\varphi(\mathrm{z}) =$$

$$= -\int dz \lim_{\Delta t\to 0} \frac{1}{\Delta t}\Big(\big(1-\Gamma(\mathrm{z},t)\Delta t\big)\delta(x - z - g(\mathrm{z})\Delta t) + \mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})\Delta t - \delta(x-z)\Big)\varphi(\mathrm{z}) =$$

$$= -\int dz\ \delta'(x-z) g(z)\varphi(z) + \int dz\Big(\Gamma(\mathrm{z},t)\delta(x-z) - \mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})\Big)\varphi(\mathrm{z}) =$$

$$= \frac{d}{dx}\Big(g(\mathrm{x})\varphi(\mathrm{x})\Big) + \int dz\Big(\mathrm{W}(\mathrm{z}\,|\,\mathrm{x})\varphi(\mathrm{x}) - \mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})\varphi(\mathrm{z})\Big).$$

$$\Gamma(x', t) = \int dx W(x|x', t)$$

$$\hat{\mathrm{L}}(x,t)\cdot\varphi(x) = -\int dz \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\left(\mathrm{T}(\mathrm{x},t+\Delta t\,|\,\mathrm{z},t) - \delta(x-z)\right)\varphi(\mathrm{z}) =$$

$$= -\int dz \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\Big(\big(1-\Gamma(\mathrm{z},t)\Delta t\big)\delta(x-z-g(\mathrm{z})\Delta t) + \mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})\Delta t - \delta(x-z)\Big)\varphi(\mathrm{z}) =$$

$$= -\int dz\;\delta'(x-z)g(z)\varphi(z) + \int dz\big(\Gamma(\mathrm{z},t)\delta(x-z) - \mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})\big)\varphi(\mathrm{z}) =$$

$$= \frac{d}{dx}\big(g(\mathrm{x})\varphi(\mathrm{x})\big) + \int dz\big(\mathrm{W}(\mathrm{z}\,|\,\mathrm{x})\varphi(\mathrm{x}) - \mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})\varphi(\mathrm{z})\big).$$

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}p(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\big(g(x)p(x,t)\big) + \\ &\int dz\big(\mathrm{W}(x\,|\,\mathrm{z})p(\mathrm{z},t) - \mathrm{W}(z\,|\,x)p(x,t)\big).\end{aligned}}$$

Найдем Уравнение Лиувилля, L

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}T(x,t\,|\,x',t') = -\frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x)T(x,t\,|\,x',t')\Big) + \int dz\Big(\mathrm{W}(x\,|\,z)T(\mathrm{z},t\,|\,x',t') - \mathrm{W}(z\,|\,x)T(x,t\,|\,x',t')\Big).}$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}p(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\Big(g(x)p(x,t)\Big) + \int dz\Big(\mathrm{W}(x\,|\,z)p(\mathrm{z},t) - \mathrm{W}(z\,|\,x)p(x,t)\Big).}$$

Кинетическое уравнение (в общем виде):

Столкновительный член

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)+\frac{\partial}{\partial x}\big(g(x)p(x,t)\big)=\int dz\Big(\underbrace{\mathrm{W}(x\,|\,z)p(z,t)}_{\text{приходный член}}-\underbrace{\mathrm{W}(z\,|\,x)p(x,t)}_{\text{уходный член}}\Big).$$

Попробуем «упростить»:

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)+\frac{\partial}{\partial x}\big(g(x)p(x,t)\big)=\int dz\big(\mathrm{W}(x\,|\,z)p(\mathrm{z},t)-\mathrm{W}(z\,|\,x)p(x,t)\big).$$

$$\mathrm{W}(x\,|\,z)=\mathrm{W}(z\,|\,x)=\frac{\delta(x-z)}{\tau}$$

Слишком грубо:

Надо сохранять нелокальность!!!

Мы теряем столкновительный член:

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)+\frac{\partial}{\partial x}\big(g(x)p(x,t)\big)=0.$$

Попробуем «упростить»:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)+\frac{\partial}{\partial x}j(x,t)=\int dz\Big(\mathrm{W}(x\,|\,z)p(\mathrm{z},t)-\mathrm{W}(z\,|\,x)p(x,t)\Big).}$$

$$j(x,t)=g(x)p(x,t)$$

На практике наиболее интересны стационарные решения кинетических уравнений

Условие стационарности – нулевая мода $p*(x)$ оператора Лиувилля. Это значит:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial x}j(x)=\int dz\Big(\mathrm{W}(x\,|\,z)p^*(\mathrm{z})-\mathrm{W}(z\,|\,x)p^*(x)\Big).}$$

Условие стационарности:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial x} j(x) = \int dz \left(\mathrm{W}(x \mid z) p^*(\mathrm{z}) - \mathrm{W}(z \mid x) p^*(x) \right).}$$

Логично назвать «равновесным» стационарное распределение $p_{\mathrm{eq}}(x)$, когда ток равен нулю. Значит интеграл столкновений тоже равен нулю:

$$j(x) = g(x) p_{\mathrm{eq}}(x) = 0,$$

$$\int dz \, (W(x|z) p_{\mathrm{eq}}(z) - W(z|x) p_{\mathrm{eq}}(\mathrm{x})) = 0.$$

$$\int dz\,(W(x|z)p_{\mathrm{eq}}(z) - W(z|x)p_{\mathrm{eq}}(x))=0.$$

Детальный баланс:

$$W(x|z)p_{\mathrm{eq}}(z) - W(z|x)p_{\mathrm{eq}}(x) = 0$$

$$\boxed{W(x|z)p_{\mathrm{eq}}(z) = W(z|x)p_{\mathrm{eq}}(\mathrm{x})}$$

Уравнение Больцмана и уравнение Чемпена-Колмогорова…

Уравнение Чемпена-Колмогорова для одночастичной функции распределения :

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r,p,t) + \mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\big(f(r,p,t)\big) + F(r)\frac{\partial}{\partial p}\big(f(r,p,t)\big) =$$
$$= \int dp'\big(W(p\,|\,p')f(r,p',t) - W(p'\,|\,p)f(r,p,t)\big).$$

- Например, для электронов, f(r,p,t) – плотность вероятности найти электрон в момент времени t
в окрестности точки (r,p) фазового пространства. Квазиклассическое приближение!!!
- W может (чаще всего) зависеть от f!!!
- Обычно столкновения в электронном газе не приводят к изменению координаты q.
- Почему можно считать кинетику электронов марковским случайным процессом? Условия применимости.
Coarse graining, иерархия масштабов…

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{f}(r,p,t)+\mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\big(\mathrm{f}(r,p,t)\big)+\mathrm{F}(r)\frac{\partial}{\partial p}\big(\mathrm{f}(r,p,t)\big)=$$
$$=\int dp'\big(\mathrm{W}(\mathrm{p}\,|\,\mathrm{p}')\,\mathrm{f}(r,\mathrm{p}',\mathrm{t})-\mathrm{W}(\mathrm{p}'\,|\,\mathrm{p})\,\mathrm{f}(r,\mathrm{p},\mathrm{t})\big).$$

Нормировка функции распределения на $2\pi\hbar$ удобна для описания квантовых (вырожденных) систем, например электронов в металле:

$$n(r,t)\equiv\int\frac{dp}{(2\pi\hbar)^d}f(r,p,t),\ j\equiv e\int\frac{dp}{(2\pi\hbar)^d}f(r,p,t)\,\mathrm{v}(p).$$

В случае классических (Больцмановских) газов обычно удобнее нормировать f так:

Локальная плотность…

$$n(r,t)\equiv\int dp\ f(r,p,t).$$

Условия применимости кинетики

$$\frac{\partial}{\partial t} f(r,p,t) + \mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\big(f(r,p,t)\big) + F(r)\frac{\partial}{\partial p}\big(f(r,p,t)\big) =$$
$$= \int dp'\big(W(p|p')f(r,p',t) - W(p'|p)f(r,p,t)\big).$$

Золотое правило Ферми (ЗПВ) определяет вероятность перехода в единицу времени. При выводе ЗПВ рассматривался промежуток времени, много больший времени взаимодействия τ_0.

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha)$$

$$|a_{fi}|^2 = |F_{fi}|^2 \frac{4\sin^2 \frac{\omega_{fi}-\omega}{2} t}{\hbar^2 (\omega_{fi}-\omega)^2} \Rightarrow |a_{fi}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i^{(0)} - \hbar\omega) t$$

Таким образом, минимальное требование – f(r,p,t) вообще не должно меняться на временах порядка τ_0. Это значит, что мы имеем дело с разреженным газом!

- Пусть τ_2 – время между столкновениями частиц, $\delta f(t) \sim \exp(-t/\tau_2)$, тогда условие применимости кинетики соответствует газу: $\tau_2 \gg \tau_0$.

Условия применимости кинетики

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t} f(r,p,t) + \mathrm{v}(p)\frac{\partial}{\partial r}\big(f(r,p,t)\big) + F(r,t)\frac{\partial}{\partial p}\big(f(r,p,t)\big) = \\ &= \int dp'\big(W(p\,|\,p')f(r,p',t) - W(p'\,|\,p)f(r,p,t)\big).\end{aligned}}$$

$$\boxed{n(q,t) = \int f(q,p,t)\frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d}}$$

- Плотность медленная функция координат и времени: $n(q,t)$.
- Пусть τ_3 -- характерный масштаб изменения макроскопических параметров, таких как $n(r,t), T(r,t), F(r,t), j(r,t)$, а τ_2 – время между столкновениями частиц. Значит кинетика – наука о разреженных газах и $\tau_3 \gg \tau_2 \gg \tau_0$. Аналогично ограничены пространственные масштабы.

Контрольная

Номер вашего варианта =
(остаток от деления числа букв фамилии на 2) + 1