

ЖЕЛАТЕЛЬНЫЕ ЗНАНИЯ ПО КУРСУ «ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»

Автор заметок: Хоружий Кирилл

От: 31 мая 2023 г.

Содержание

1	Проводимость Друде	2
2	Уравнение Больцмана	2
3	Тепловой баланс	3
4	Марковские процесса	4
5	Уравнение Навье-Стокса	4
6	Уравнение Фоккера-Планка	4
7	Уравнение Линдблада	5
8	ФДТ	6

1 Проводимость Друде

Общезначимое рассмотрение. Рассмотрим движение электронов под действием электрического поля

$$m(\ddot{x} + \gamma\dot{x}) = eE,$$

в установившемся режиме $\ddot{x} = 0$, $\gamma = 1/\tau$, где τ – время столкновений. Так находим

$$v = \frac{e\tau}{m}E, \quad j = env = \frac{ne^2}{m}\tau E, \quad \Rightarrow \quad \sigma_D = \frac{ne^2}{m}\tau.$$

τ -приближение. Воспользуемся τ -приближением для I_{st}

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial r_i} + eE_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) f(r, p, t) = -\frac{f(r, p, t) - f_{eq}(p)}{\tau}.$$

Рассматривая однородную стационарную задачу приходим к уравнению, вида

$$eE_i \frac{\partial}{\partial p_i} f(p) = -\frac{\delta f(p)}{\tau},$$

где $\delta f = f - f_{eq}$, а хотим найти $j = e \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^d} \delta f(p) v(p)$.

Рассматривая задачу в предположение о линейном отклике, находим

$$f(p) = f_{eq}(p) + \chi_i(p)E_i + \dots, \quad \Rightarrow \quad \chi_i(p) = -e\tau \frac{\partial}{\partial p_i} f_{eq}(p),$$

и подставляя это в выражение для j

$$j_i = -e^2\tau E_s \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^d} \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial p_s} f_{eq}(p) = \frac{e^2\tau E_i}{m} \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^d} f_{eq}(p),$$

где мы проинтегрировали по частям. Таким образом приходим к выражению для проводимости Друде

$$j_i = \frac{n_{eq}e^2\tau}{m} E_i = \sigma_D E_i, \quad \sigma_D = \frac{n_{eq}e^2}{m} \tau.$$

Переменное поле. Пусть теперь $E_i = E_i(t)$, тогда

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + eE_i(t) \frac{\partial}{\partial p_i} \right) f(p, t) = -\frac{f(p, t) - f_{eq}(p)}{\tau}.$$

Переходя к линейному отклику, находим

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta f(p, t) + eE_i(t) \frac{\partial}{\partial p_i} f_{eq}(p, t) = -\frac{\delta f(p, t)}{\tau},$$

или переходя к Фурье $\delta f(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \delta f(\omega)$, находим

$$-i\omega \delta f(p, \omega) + eE_i(\omega) \frac{\partial}{\partial p_i} f_{eq}(p) = -\frac{\delta f(p, \omega)}{\tau},$$

тогда Фурье-образ поправки функции распределения будет равен

$$\delta f(p, \omega) = -\frac{eE_i(\omega)}{1 - i\omega\tau} \frac{\partial f_{eq}(p)}{\partial p_i} \tau.$$

Подставляя в выражение для тока j , получим

$$j_i(\omega) = \frac{\sigma_D}{1 - i\omega\tau} E_i(\omega) = \sigma(\omega) E_i(\omega),$$

с полюсом в нижней полуплоскости – причинная функция Грина. Собственно, после обратного Фурье, находим

$$j_i = \int_{-\infty}^t \sigma(t - t') E_i(t') dt', \quad \Rightarrow \quad \sigma(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \frac{\sigma_D}{1 - i\omega\tau} = \sigma_D \cdot \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \theta(t).$$

2 Уравнение Больцмана

Уравнения Лиувилля. Нам пригодится уравнение Лиувилля

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i}, \quad H = K(\mathbf{p}^N) + V(\mathbf{r}^N) + \Phi(\mathbf{r}^N), \quad K(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad \Phi(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \varphi(\mathbf{r}_i).$$

Важным его свойством является сохранение фазового объема

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0, \quad \frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} [f^{[N]} \dot{\mathbf{r}}_i] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} [f^{[N]} \dot{\mathbf{p}}_i] \right) = \frac{df^{[N]}}{dt} = 0,$$

где подставили $\rho = f^{[N]}$ и $\mathbf{j} = \{f^{[N]}\dot{\mathbf{r}}_i, f^{[N]}\dot{\mathbf{p}}_i\}$.

Редуцированная функция. В дальнейшем пригодится *редуцированная функция* $f^{(n)}$:

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n, t) = \frac{N!}{(N-n)!} \int f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)},$$

где $d\mathbf{r}^{(N-n)} = d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N$ и $d\mathbf{p}^{(N-n)} = d\mathbf{p}_{n+1} \dots d\mathbf{p}_N$, $f^{[N]}$ – функция распределения N частиц.

БГКИ. Можем получить цепочку уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^n \left[\mathbf{X}_i + \sum_{j=1}^n F_{ij} \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) f^{(n)} = - \sum_{i=1}^n \int F_{i,n+1} \frac{\partial f^{(n+1)}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1}, \quad (2.1)$$

для $n = 1, 2, \dots$ с нормировкой $\int f^{(n)} d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n = \frac{N!}{(N-n)!}$.

Приближение среднего поля. Для $n = 1$, после факторизации $f^{(2)}(\xi_1, \xi_2, t) = f^{(1)}(\xi_1^t) f^{(1)}(\xi_2^t)$, уравнение сведётся к приближению среднего поля – *бесстолкновительному уравнению Власова*

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + [\mathbf{X}_1 + \tilde{\mathbf{F}}] \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) f^{(1)} = 0, \quad \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{r}_1, t) = \int \mathbf{F}_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \quad (2.2)$$

которое валидно при $nd^3 \gg 1$.

Интеграл столкновений. Для $n = 2$, игнорируя трёхчастичные столкновения, получаем соотношение для двухчастичной функции

$$\mathbf{F}_{12} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f^{(2)} = - \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \right) f^{(2)},$$

которое, при подстановке в выражение для $n = 1$, приводит к интегралу столкновений

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{X}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right) f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = - \int \mathbf{F}_{12} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} \right) f^{(2)} d\xi_2 = \int \left[\frac{\mathbf{p}_2}{m} - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \right] \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} d\mathbf{p}_2,$$

где в правой части можно приглядевшись увидеть интеграл столкновений в приближении Больцмана

$$\int d\mathbf{p}_2 d^2\sigma \mathbf{v}_{\text{отн}} \left(f^{(1)}(\mathbf{p}'_2, \mathbf{r}, t) f^{(1)}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{r}, t) - f^{(1)}(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t) f^{(1)}(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) \right), \quad (2.3)$$

с $\mathbf{v}_{\text{отн}} = \frac{\mathbf{p}_2}{m} - \frac{\mathbf{p}_1}{m}$.

3 Тепловой баланс

Локальное равновесие. Мы в дальнейшем будем верить в локальное равновесие

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \approx \left(\exp \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu(\mathbf{r}, t)}{T(\mathbf{r}, t)} \right) \pm 1 \right)^{-1}, \quad |l T'_r| \ll T,$$

где l – длина свободного пробега.

Законы сохранения. Можем получить, что

$$\frac{\partial S(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_s = -\mathbf{J}_Q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \mathbf{J}_e \cdot \frac{\mathbf{E}}{T},$$

где \mathbf{E} – электрическое поле, \mathbf{J}_Q – поток тепла. При этом выполняются закон сохранения числа частиц:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J} = 0, \quad \mathbf{J} = \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v}(\mathbf{p}),$$

верным для любого локального в координатном пространстве интеграле столкновений. Аналогично для энергии

$$\frac{\partial E(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_E = 0, \quad \mathbf{J} = \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \mathbf{v}(\mathbf{p}),$$

для упругих столкновений.

Тепло. Из термодинамики

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial E}{\partial t} - (\mu + e\varphi) \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{J}_E}{\partial \mathbf{r}} + (\mu + e\varphi) \frac{\partial \mathbf{J}_e}{\partial \mathbf{r}}.$$

Здесь удобно ввести

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \nabla \mu / e = -\nabla(\mu + e\varphi) / e, \quad \mathbf{J}_Q \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{J}_E - (\mu + e\varphi) \mathbf{J}_e / e,$$

и получить

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial j_Q}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}_e.$$

Принцип Онсагера. Рассмотрим энтропию с охалкой макроскопических параметров x_i , которые будем считать в равновесном случае равными нулю, тогда

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial x_i} x_i = -X_i x_i,$$

где X_i – обобщенные силы, $\dot{x}_i = Y_i$ – обобщенные потоки. В равновесии $Y_i = 0$, при малых отклонениях

$$X_i = \beta_{ik} x_k, \quad \delta S = -\beta_{ik} x_i x_k, \quad \dot{x}_i = -\alpha_{ij} X_j,$$

где α_{ij} – *кинематические коэффициенты*. Принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}.$$

Для доказательства достаточно заметить, что

$$\langle x_i(t)x(0) \rangle = \langle x_i(0)x_k(t) \rangle, \quad \frac{\partial}{\partial t} \alpha_{ij} \langle X_j x_k(0) \rangle = \alpha_{kj} \langle x_i(0)X_j \rangle,$$

где усреднение приводит к

$$W \propto e^{\delta S} = e^{-\beta_{im} x_i x_m}, \quad \Rightarrow \quad \langle X_j x_k(0) \rangle = \frac{\int \beta_{jl} x_l x_k e^{\delta S} d^N x}{\int e^{\delta S} d^N x} = \delta_{ik},$$

что при подстановке и даёт искомые соотношения. Для наличия магнитного поля \mathbf{H} появится важное уточнение связанное с инвариантностью по времени: $\alpha_{ij}(\mathbf{H}) = \alpha_{ji}(-\mathbf{H})$.

4 Марковские процесса

Детальный баланс. Марковский процесс с матрицей T называем *обратимым*, если для стационарного распределения \mathbf{x} выполняется

$$x_i T_{ij} = x_j T_{ji}.$$

Для симметричных матриц перехода всегда будет детальный баланс. Есть тесная связь с H -теоремой, а именно условие детального баланса является *достаточным* для строгого возрастания энтропии в изолированных системах. Ещё *соотношения Онзагера* следуют из принципа детального баланса в линейном приближении вблизи равновесия.

Уравнение Чепмена-Колмогорова. Далее говорим о *пропаторе*

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

иначе вероятности перехода из x в x' за время $t - t'$, где $\Phi_{t-t'}(x')$ – эволюция системы.

В дискретном случае *уравнение Чепмена-Колмогорова* –

$$T_{t+s} = T_t T_s,$$

матрицы переходов просто перемножаются.

Нам интереснее будет работать с дифференциальным уравнением Чепмена-Колмогорова

$$\partial_t P(n, t) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (W(n|m, t)P(m, t) - W(m|n, t)P(n, t)), \quad (4.1)$$

где первое слагаемое – приток из системы, второе – отток в систему.

5 Уравнение Навье-Стокса

Уравнение *Навье-Стокса* в векторном виде

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \nabla \operatorname{div} \mathbf{v} \quad (5.1)$$

где для несжимаемой жидкости $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$, первая вязкость $\eta > 0$.

Предел применимости в том, что средняя скорость должна слабо меняться на микроскопических масштабах, то есть на масштабах времени и длины свободного пробега.

6 Уравнение Фоккера-Планка

Уравнение Ланжевена. Стохастическое уравнение Ланжевена (математика и физика)

$$\frac{dx}{dt} = g(x(t)) + \xi(t), \quad \left[\frac{dp}{dt} = -\gamma p - \nabla U + \xi_p(t), \quad \langle \xi_p(t) \xi_p(t') \rangle = D \delta(t - t') \right]. \quad (6.1)$$

где $\xi(t)$ – случайный процесс. Заметим, что

$$T(x, t|x', t') = \langle \delta(x - \Phi_{t-t'}(x')) \rangle_\xi,$$

и можем разложиться в ряд

$$E(x, t + \delta t|x', t) = \langle \delta(x - \delta x(t) - x') \rangle = \left(1 + \langle \delta x(t) \rangle \frac{d}{dx'} + \frac{1}{2} \langle |\delta x(t)|^2 \rangle \frac{d^2}{dx'^2} + \dots \right) \delta(x - x')$$

Далее заменим средние первого порядка на F_1 и второго на F_2 , а остальные малы.

Уравнение Фоккера-Планка. Получаем *уравнение Фоккера*

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x, t|x_0, t_0) = -\frac{d}{dx} (F_1(x)T(x, t|x_0, t_0)) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} (F_2(x)T(x, t|x_0, t_0)).$$

Вообще F мы знаем из уравнения Ланжевена

$$F_1(x)\delta t = \langle \delta x(t) \rangle = g(x), \quad F_2(x) = \frac{1}{\delta t} \int_t^{t+\delta t} \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle dt_1 dt_2 = D.$$

Подробнее в билетах на странице 45.

Подставим для Фоккера-Планка

$$g(x) = (v(p), F(r)) = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} r \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma p - \nabla U + \xi_p(t) \\ v(p) \end{pmatrix}, \quad T(x, t|x_0, t_0) = \langle f(r, p, t) \rangle_\xi.$$

И в более конкретизированном виде для $P = \langle f(r, p, t) \rangle$ уравнение Фоккера-Планка имеет вид

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P + \frac{\partial}{\partial r} v P + \frac{\partial}{\partial p} (-\gamma p - \nabla U) P - \frac{D}{2} \frac{\partial^2}{\partial p^2} P = 0} \quad (6.2)$$

где $D = 2mT\gamma$ – соотношение Эйнштейна.

Уравнение Смолуховского. Для уравнения Ланжевена в пределе очень вязкой жидкости

$$\gamma p = -\nabla U + \xi_p(t).$$

Для концентрации частиц $n = \int f dp$, можем в этом приближении в одномерии записать *уравнение Смолуховского*

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n \rangle_\xi = \frac{1}{\gamma m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{D}{2\gamma m} \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle n \rangle_\xi.$$

Соотношения Эйнштейна. В отсутствие внешних сил верно, что

$$\frac{\partial n}{\partial t} + D \nabla^2 n = 0, \quad n_0(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right),$$

где $n_0(t=0) = \delta(\mathbf{r})$. Можем сразу найти среднеквадратичное отклонение

$$\langle r^2 \rangle = \int n_0 r^2 d^3r = 6Dt.$$

В равновесных условиях диффузионный поток отсутствует $\mathbf{j} = -D\nabla n + b\mathbf{F}n = 0$, функция распределения частиц во внешнем поле $U(\mathbf{r})$ совпадает с больцмановской $n(\mathbf{r}) \sim \exp(-U/T)$, $\mathbf{F} = -\nabla U$, откуда получаем соотношение Эйнштейна

$$\boxed{D = bT}. \quad (6.3)$$

7 Уравнение Линдблада

Уравнение Линдблада. Для редуцированной матрицы плотности системы ρ можем записать

$$\boxed{\partial_t \rho = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] + \hat{L}[\rho], \quad \hat{L}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \left([L_k \rho, L_k^\dagger] + [L_k, \rho L_k^\dagger] \right)}, \quad (7.1)$$

который может сводиться к уравнению, получаемому в рамках модели Калдейры-Легетта для $L = a$.

Уравнение Блоха. Для спина $\frac{1}{2}$ можем получить для

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2} (\boldsymbol{\Omega} \cdot \boldsymbol{\sigma}), \quad \hat{L} = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z), \quad \rho = \frac{1}{2} (\mathbb{1} + \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}), \quad |\mathbf{r}| \leq 1,$$

где $\mathbf{r} \stackrel{\text{def}}{=} 2\langle \mathbf{S} \rangle$, и получить эволюцию, вида

$$\partial_t \mathbf{r} = -\mathbf{r} \times \boldsymbol{\Omega} - \gamma \mathbf{r}.$$

8 ФДТ

Рассмотрим поведение осциллятора под действием случайных внешних сил:

$$m\ddot{q} + \gamma\dot{q} + m\omega_0^2 q = f(t), \quad q(\omega) = \alpha(\omega)f(\omega), \quad \alpha(\omega) = \frac{1}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega},$$

где α – восприимчивость.

Работа, совершаемая внешней силой, равна $-q\partial_t f$. Раскладывая $f(t)$ и $q(t)$ в фурье, находим среднюю величину поглощаемой энергии

$$Q = \frac{\omega}{2} \alpha'' |f_0|^2, \quad \alpha'' = \text{Im } \alpha.$$

Очевидно, спектральная плотность внешней силы и отклика связаны соотношением

$$\psi_q(\omega) = |\alpha(\omega)|^2 \psi_f(\omega).$$

Для большой температуры T

$$\psi_q(0) = \langle q^2 \rangle = \frac{T}{m\omega_0^2} = \psi_T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} |\alpha(\omega)|^2 = \psi_T \frac{1}{2m\omega_0^2\gamma}, \quad \Rightarrow \quad \psi_T = \frac{\langle f(t)f(t') \rangle}{\delta(t-t')} = 2\gamma T.$$

Для произвольных температур

$$\langle q(t)q(t+\tau) \rangle = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha''(\omega) \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} e^{-i\omega\tau},$$

и для связи отклика и внешней силы (что и есть ФДТ)

$$\boxed{\psi_q(\omega) = \hbar \alpha''(\omega) \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}}. \quad (8.1)$$

Тут же дальше из соотношений Крамерса-Кронига можно получить соотношения симметрии кинетических коэффициентов Онсагера.