Часть 8

- Флуктуации термодинамических величин.
- Дисперсионные соотношения Крамерса-Кронига.
- Флуктуационно-диссипационная теорема.
- Стохастические процессы.
- Марковские процессы.
- Броуновское движение.
- Уравнение Ланжевена.
- Уравнение Фоккера-Планка.
- Неравновесная термодинамика. Уравнение Больцмана.

Флуктуации термодинамических величин

Напомним: до сих пор при статистическом усреднении мы рассматривали равновесные термодинамические системы. Наблюдаемые значения физических величин не являются постоянными а немного отклоняются от среднего значения, то есть флуктуируют

Задача: построить математическую схему, которая позволила бы нам оценить амплитуду термодинамических флуктуаций.

Исследование флуктуаций позволит нам понять механизм броуновского движения и объяснить почему система, выведенная из состояния равновесия, стремится к нему вернуться.

Напомним: отклонение величины x от среднего значения

$$\delta x = x - \langle x \rangle; \qquad \langle \delta x \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0$$

Флуктуации: в первом приближении связаны со средним квадратичным отклонением $\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + (\langle x \rangle)^2 = \langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2$

Относительная флуктуация термодинамической величины x : $\boxed{\frac{1}{\langle x \rangle}\sqrt{\langle (\delta x)^2 \rangle}}$

Флуктуации термодинамических величин

Напомним: если энтропия термодинамической системы зависит от некоторого макроскопического параметра $\boldsymbol{X}$, то вероятность обнаружить ее в состоянии, характеризуемом значением $\boldsymbol{X}$ в интервале $[\boldsymbol{X}, \boldsymbol{X}+\boldsymbol{dX}]$, пропорциональна $e^{S(X)}$:

$$P(X) = \widetilde{C} e^{S(X)}$$

Энтропия максимальна при $X = \langle X \rangle = 0$ $\Rightarrow$ $\left(\dfrac{\partial S}{\partial X}\right)_{X=0} = 0; \quad \left(\dfrac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_{X=0} = -\beta < 0$

При флуктуациях величина $\boldsymbol{X}$ очень мала

Разложение в ряд по степеням $\boldsymbol{X}$: $S(X) \approx S(0) - \frac{\beta}{2} X^2$

изменение энтропии при флуктуации

$$dP = P(X)dX = \widetilde{C} e^{S(X)} dX \approx C e^{-\frac{\beta X^2}{2}} dX; \quad C = \widetilde{C} e^{S(0)}$$

Поскольку $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} P(X)dX = 1, \quad C = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}$

Распределение вероятностей флуктуации величины $\boldsymbol{X}$ является гауссовым:

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dX \; P(X) X^2 = \frac{1}{\beta}$$

$$P(X) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{\beta}{2} X^2}$$

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle X^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{X^2}{2\langle X^2 \rangle}\right)$$

Флуктуации энергии в каноническом ансамбле

Среднее значение термодинамической величины определено как

$$\langle \hat{x} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{x}) \equiv \frac{1}{Z}\sum_n \langle n|\hat{x}|n\rangle e^{-\beta E_n}; \qquad Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \mathrm{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$$

Рассмотрим среднюю энергию системы

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(\hat{H}e^{-\beta\hat{H}}\right) = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta\hat{H}}}{\sum_n e^{-\beta\hat{H}}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta} = -k_B T^2 \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = -\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\beta^2} + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\beta}\right)^2$$

$$= \left(\frac{\mathrm{Tr}(\hat{H}e^{-\beta\hat{H}})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})}\right)^2 - \frac{\mathrm{Tr}(\hat{H}^2 e^{-\beta\hat{H}})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} = (\langle\hat{H}\rangle)^2 - \langle\hat{H}^2\rangle$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T^2}\left(\langle\hat{H}^2\rangle - (\langle\hat{H}\rangle)^2\right)$$

$$\frac{1}{\langle\hat{H}\rangle}\sqrt{\langle(\delta\hat{H})^2\rangle} = \boxed{\frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{E}}$$

Теплоемкость системы связана с флуктуациями ее энергии!

Классическая термодинамика применима при условии малости относительных флуктуаций

Флуктуации энергии

$$\boxed{f = \frac{1}{\langle \hat{H} \rangle}\sqrt{\langle (\delta \hat{H})^2 \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{E}}$$

Для идеального газа

$$C_V \approx N k_B; \quad E \approx N k_B T \Longrightarrow f \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$$

(Низкотемпературный предел)

В модели твердого тела Дебая

$$C_V \approx N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3; \quad E \approx N k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad f \approx \frac{1}{\sqrt{N}}\left[\frac{1}{N}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3\right]^{1/2}$$

При $T=10^{-2}$ ^{o}**K,** $\Theta_D=200$ ^{o}**K** и $N=10^{16}$ получим $f \sim 0.03$; при низких температурах флуктуации становятся огромными, $f \sim 1$; при $T=10^{-5}$ ^{o}**K** для одной частицы в 1 см^3.

Альтернативный подход к флуктуациям энергии: запишем статсумму системы N частиц как

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3p d^3q \; e^{-\beta H(p,q)} = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} = \int_0^\infty d\varepsilon e^{-\beta\varepsilon + \ln g(\varepsilon)}$$

плотность состояний

$$= \int_0^\infty d\varepsilon \; e^{\beta[TS(\varepsilon) - \varepsilon]}$$

энтропия микроканонического ансамбля $S(\varepsilon) = \mathbf{k_B}\, \boldsymbol{ln}\, g(\varepsilon)$

Поскольку $S \sim N >> 1$, подинтегральное выражение очень велико

Распределение по энергии в каноническом ансамбле

$$Z = \int_0^\infty d\varepsilon\ e^{\beta[TS(\varepsilon)-\varepsilon]}$$

Основной вклад в интеграл дает область значений **ε** около максимума подинтегрального выражения **ε=<E>** где должны выполняться условия

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\langle E\rangle} = 1; \qquad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\langle E\rangle} < 0 \Longleftrightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\langle E\rangle} = \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\frac{1}{T}\right)_{\varepsilon=\langle E\rangle}$$

$$= -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\langle E\rangle} = -\frac{1}{T^2 C_V}$$

Согласуется с определением внутренней энергии ***E*=<E>**.

$$C_V > 0$$

Разложим показатель экспоненты в ряд около максимума:

$$TS(\varepsilon)-\varepsilon \approx [TS(E)-E]+\frac{1}{2}(\varepsilon-E)^2 T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=E}+\dots = [TS(E)-E]-\frac{1}{TC_V}(\varepsilon-E)^2+\dots$$

Оценка статсуммы:

гауссов интеграл

$$Z \approx e^{\beta(TS-E)}\int_0^\infty d\varepsilon \exp\left(-\frac{(\varepsilon-E)^2}{k_B T^2 C_V}\right) = e^{\beta(TS-E)}\int_{-E}^\infty dx e^{-x^2/k_B T^2 C_V}$$

$$\approx \sqrt{\pi k_B T^2 C_V}\ e^{\beta(TS-E)}$$

Гауссово распределение по энергии с шириной $\delta\varepsilon = \sqrt{k_B T^2 C_V}$

Свободная энергия с учетом флуктуационных поправок:

$$Z \approx \sqrt{\pi k_B T^2 C_V}\; e^{\beta(TS-E)} = e^{-\beta F}; \qquad \boxed{F = E - TS - \frac{1}{2}k_B T \ln C_V}$$

Энтропия в микроканоническом и каноническом ансамблях отличается на величину $\frac{1}{2}k_B T \ln C_V$

Замечание: поскольку как C_V так и F являются экстенсивными величинами, $C_V \sim N$ и $F \sim N$ и член $k_B T \ln C_V$ пренебрежимо мал в термодинамическом пределе.

В большом каноническом ансамбле:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp\left(-\frac{n_i(\varepsilon_i - \mu)}{k_b T}\right) = \mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right); \qquad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\mathrm{Tr}\; e^{(\hat{H}-\mu\hat{N})}}$$

Флуктуирует энергия и число частиц $\quad E = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{H}) \qquad N = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{N})$

Рассмотрим среднее число частиц

$$N = \langle N \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left(\hat{N} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)}{\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)} = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right) = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}}\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}^2}\left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)^2 + \frac{1}{\beta \mathcal{Z}}\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2}$$

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{\mathrm{Tr}\left(\hat{N}^2 e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)}{\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)} - \left(\frac{\mathrm{Tr}\left(\hat{N} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)}{\mathrm{Tr}\left(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right)}\right)^2 = \boxed{\langle \hat{N}^2 \rangle - (\langle \hat{N} \rangle)^2}$$

Напомним: для идеального газа

$$\boxed{\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta\mu}V}{\lambda^3}}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$$

Следовательно

$$\langle(\delta\hat{N})^2\rangle = \langle\hat{N}^2\rangle - (\langle\hat{N}\rangle)^2 = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu} = \langle N\rangle \Rightarrow f = \frac{1}{\langle\hat{N}\rangle}\sqrt{\langle(\delta\hat{N})^2\rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Заметим что $f^2 = \frac{k_BT}{N^2}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{k_BT}{V}\kappa$ ← изотермическая сжимаемость

Действительно, (для идеального газа $\kappa = 1/P$)

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \frac{\partial(N,T,V)}{\partial(\mu,T,V)} = \frac{\partial(N,T,V)}{\partial(N,T,P)}\cdot\frac{\partial(N,T,P)}{\partial(V,T,P)}\cdot\frac{\partial(V,T,P)}{\partial(N,T,\mu)}\cdot\frac{\partial(N,T,\mu)}{\partial(\mu,T,V)}$$

$$= -\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{N^2}{V}\kappa \Rightarrow f = \sqrt{\frac{k_BT\kappa}{V}}$$

Флуктуации аномально велики при

$$\frac{\partial P}{\partial V} \to 0$$

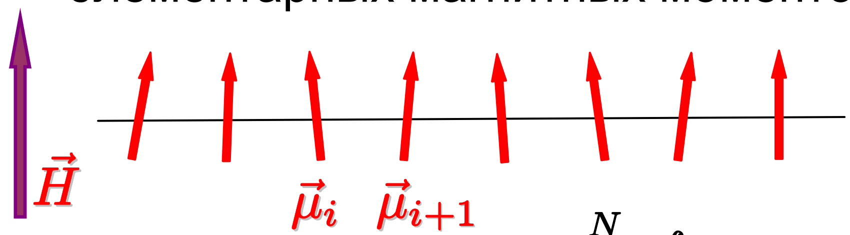
Критическая опалесценция

Флуктуации плотности числа частиц описываются гауссовым распределением с шириной

$$\delta N = \sqrt{\frac{2k_BTN\kappa}{V}}$$

Флуктуации в идеальном парамагнетике

Напомним: в модели идеального парамагнетика рассматривается цепочка элементарных магнитных моментов $\vec{\mu}_i$ во внешнем магнитном поле $\vec{H}$



$$H = -\sum_{i=1}^{N} \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = -\sum_{i=1}^{N} \mu H \cos\theta_i$$

Статсумма системы $$Z = \prod_{i=1}^{N} \int d\Omega_i e^{-\beta\mu H \cos\theta_i} = \left[2\pi \int_{-1}^{1} dx e^{-\beta\mu H x}\right]^N = \left[\frac{4\pi}{\mu\beta H}\sinh(\beta\mu H)\right]^N$$

Намагниченность

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{1}{Z}\int d\Omega\, \vec{\mu}(\theta,\varphi) e^{-\beta(\vec{\mu}\cdot\vec{H})}; \qquad \vec{\mu} = \mu(\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta)$$

Следовательно $$\langle\mu_x\rangle = \langle\mu_y\rangle = 0; \langle\mu_z\rangle = \mu\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{H}$$

в соответствии с $$\langle\vec{\mu}\rangle = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial F}{\partial \vec{H}}\right)_{T,N}$$

Магнитная восприимчивость системы (функция отклика) определена как

$$\chi(T) = N\frac{\partial\langle\mu\rangle}{\partial H} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)_{T,N} = \boxed{\frac{N\mu^2}{k_B T}\left[\left(\frac{k_B T}{\mu H}\right)^2 - \frac{1}{\sinh^2(\mu H/k_B T)}\right]}$$

Флуктуации намагниченности системы определяются ее функцией отклика:

$$\langle \mu^2 \rangle - (\langle \mu \rangle)^2 = \mu^2 \left[\left(\frac{k_B T}{\mu H} \right)^2 - \frac{1}{\sinh^2(\mu H / k_B T)} \right] = \boxed{\frac{k_B T}{N} \chi}$$

Для сравнения: флуктуации энергии канонического ансамбля

$$\boxed{\langle \hat{H}^2 \rangle - (\langle \hat{H} \rangle)^2 = k_B T^2 C_V}$$

Теплоемкость является функцией отклика канонического ансамбля

Флуктуации числа частиц в большом каноническом ансамбле:

$$\boxed{\langle \hat{N}^2 \rangle - (\langle \hat{N} \rangle)^2 = N^2 \frac{k_B T}{V} \kappa}$$

Сжимаемость является функцией отклика большого канонического ансамбля

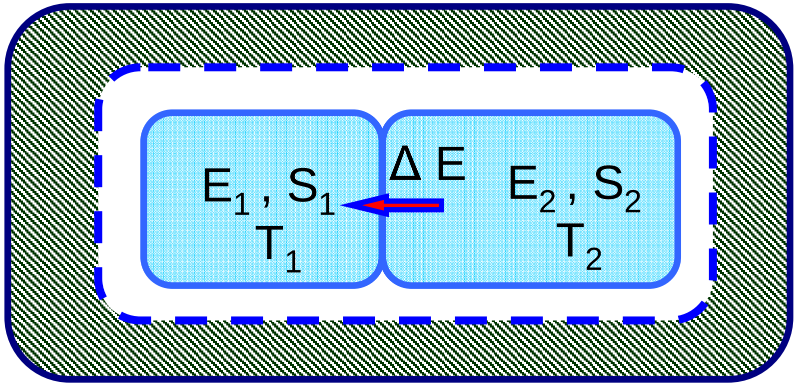
$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{T,N}; \qquad \chi = N \left(\frac{\partial \langle \mu \rangle}{\partial H} \right)_{T,N}; \qquad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$$

Величина флуктуации термодинамической системы определяется ее соответствующей функцией отклика

Диссипация и неравновесная термодинамика

- Флуктуации термодинамических величин связаны с отклонением от равновесия
- Одновременно они ведут к диссипации, связанной с увеличением энтропии

Задача: систематически описать термодинамические системы ***около*** положения равновесия и возможные сценарии их дальнейшей эволюции



Отклонение от стационарности связано с различием температур в различных частях системы и переносом энергии

$\delta T = T_2 - T_1$; $j_E = -K\,\delta T$

ток

кинетический (диссипативный) коэффициент

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{C_1}\frac{dE_1}{dt} = -\frac{j_E}{C_1}; \qquad \frac{dT_2}{dt} = \frac{1}{C_2}\frac{dE_2}{dt} = \frac{j_E}{C_2} \Rightarrow \boxed{\delta\dot{T} = -\frac{K}{C}\delta T;} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Ситуация соответствует **экспоненциальной релаксации** $\delta T \sim e^{-t/\tau}; \quad \tau = -\frac{K}{C}$

Изменение энтропии: $\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1(E_1)}{dt} + \frac{dS_2(E_2)}{dt} = \frac{1}{T_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{1}{T_2}\frac{dE_2}{dt} \simeq -j_E\frac{\delta T}{T^2} = K\left(\frac{\delta T}{T}\right)^2$

Второе начало термодинамики означает что кинетический коэффициент $K > 0$

Релаксация - возврат в равновесное состояние

В случае малых отклонений температуры перенос энергии пропорционален

градиенту температуры: $j_E = -K\nabla T;$ $\partial_t \varepsilon = -\nabla \cdot j_E;$ $\varepsilon = E_2 - E_1$

Сохранение энергии

Поскольку $\delta\varepsilon = C\delta T$

$$\boxed{\partial_t T = \kappa \nabla^2 T; \qquad \kappa = K/C}$$

Уравнение теплопроводности

<u>Математическая физика учит нас что:</u>

Решения уравнения теплопроводности (диффузии) представляют собой сумму осциллирующих и экспоненциально подавленных мод

- Отклонившиеся от равновесия состояния стремятся вернуться в него экспоненциальным образом, с возможными попутными осцилляциями
- Динамика этого процесса описывается простыми линейными уравнениями типа уравнения диффузии, связанными с фундаментальными законами термодинамики
- Принцип возрастания энтропии накладывает ограничения на кинетические коэффициенты в соответствующих динамических уравнениях
- ***Задача*** - определить кинетические коэффициенты.

Гипотеза Онзагера

Процесс возврата системы в равновесное состояние связан с динамикой флуктуаций самого этого равновесного состояния

Ларс Онзагер
НП 1968

Система в равновесном состоянии	⟷	Система отклонилась от равновесного состояния
Флуктуации	⟷	Диссипация
Корреляционные функции	⟷	Кинетические коэффициенты

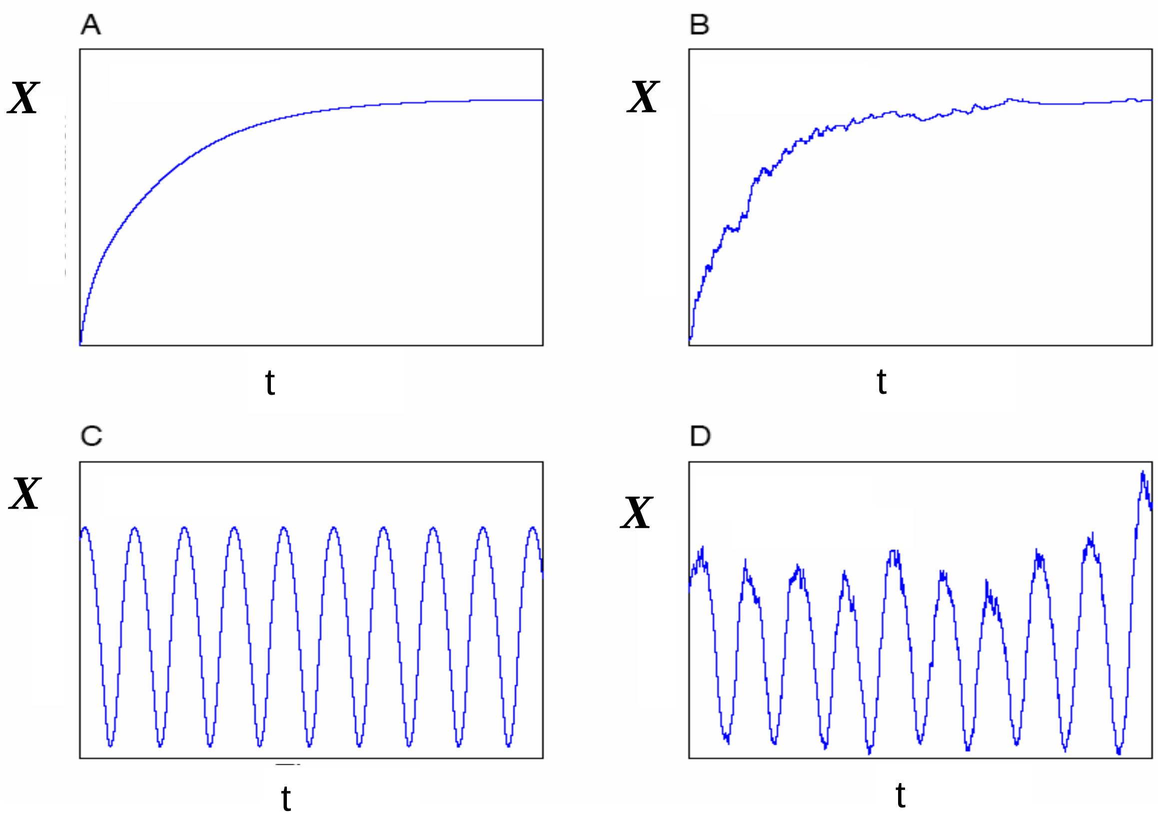
Задача вычисления кинетических коэффициентов решается теорией линейного отклика на основании расчета корреляционных функций термодинамической системы в равновесном состоянии

Идея: рассмотреть как меняется среднее значение переменной **<u><*B(t)*></u>** при наличии малого возмущения $\lambda(t)$ описываемого поправкой к гамильтониану системы вида $H_{int}=\lambda(t)\,\boldsymbol{A}$, где ***A*** - другая переменная, которая может быть отличной от ***B***.

Детерминистическое и стохастическое описание

Детерминистическая эволюция

Стохастическая эволюция



Обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{dX}{dt} = F_{in}(X) - F_{out}(X)$$

Стохастическое дифференциальное уравнение

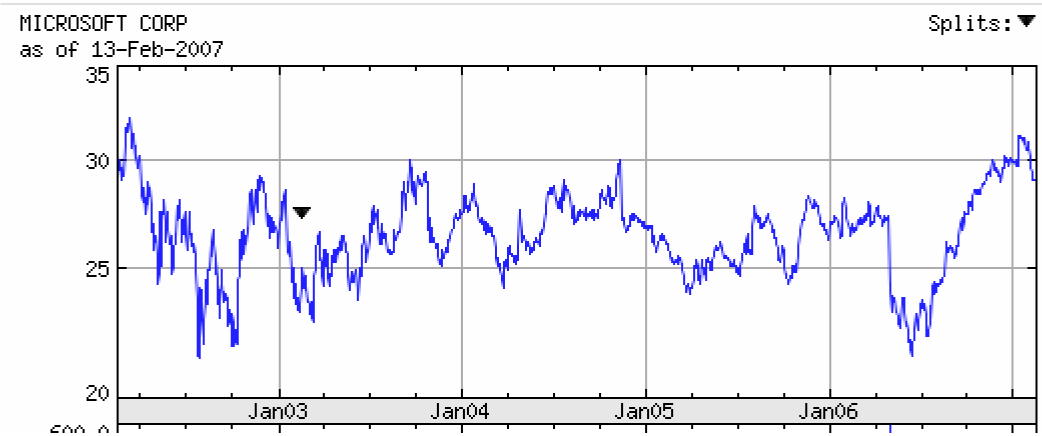
$$\frac{dX}{dt} = F_{in}(X) - F_{out}(X) + F_{шум}$$

Помехи при стохастическом описании (шум)

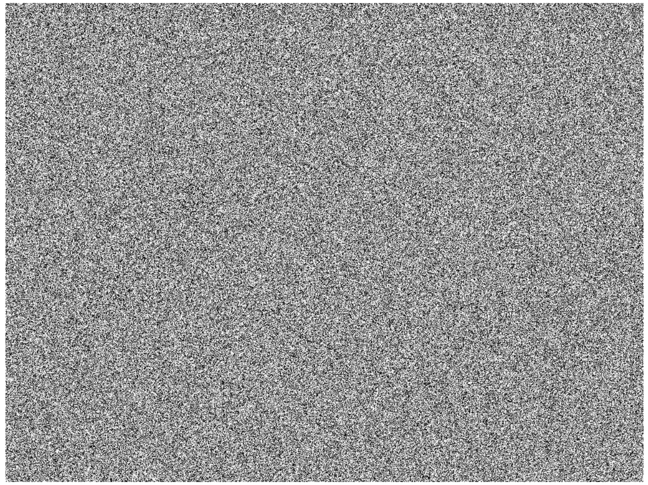
- ***Внутренние помехи:*** связаны с вероятностным (квантовым) характером процессов в термодинамической системе, или же с ее внутренними степенями свободы

- ***Внешние помехи:*** связаны со стохастическим характером флуктуаций в резервуаре, окружающем систему

- ***Белый шум:*** спектральные компоненты возмущения равномерно распределены по всему диапазону частот



Эффект шума при стохастической эволюции



Georges Seurat

Un dimanche après-midi à la Grande Jatte

Fedoroff & Fontana (2002) Science

Функции линейного отклика

Рассмотрим модель одномерного осциллятора под действием внешней силы

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = F(t)$$

Трение (диссипация)

Определение: функция отклика (восприимчивость) задана соотношением

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt'\chi(t-t')F(t')$$

$\chi(t-t') = 0$ при $t<t'$

$$\frac{d^2\chi(t-t')}{dt^2} + \gamma\frac{d\chi(t-t')}{dt} + \omega_0^2\chi(t-t') = \delta(t-t')$$

Преобразование Фурье:

$$\chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\chi(t) = \int_{0}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\chi(t) \Rightarrow \chi(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$

Заметим: комплексная функция $\chi(\omega)$ **аналитична** при $\mathrm{Im}\,\chi(\omega) > 0$

Действительная и мнимая части функции $\chi(\omega)$:

(реактивная часть)

$$\mathrm{Re}\ \chi(\omega) = \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dte^{i\omega t}\frac{1}{2}(\chi(t) + \chi(-t))$$

(диссипативная часть)

$$\mathrm{Im}\ \chi(\omega) = \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2-\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dte^{i\omega t}\frac{1}{2i}(\chi(t) - \chi(-t))$$

Какая работа совершается силой F?

Диссипация энергии

Работа, совершенная силой F = энергия переданная системе (диссипация)

$$dW = F dx \Longrightarrow \frac{dW}{dt} = F(t)\frac{dx}{dt} = F(t)\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty} dt'\chi(t-t')F(t')$$

$$= F(t)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}e^{i\omega t}i\omega\chi(\omega)F(\omega) = \int\frac{d\omega}{2\pi}\frac{d\omega'}{2\pi}e^{i(\omega+\omega')t}i\omega\chi(\omega)F(\omega)F(\omega')$$

Для упрощения дальнейшего анализа рассмотрим гармоническую внешнюю силу

$$F = F_0\cos(\Omega_0 t)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2}F_0^2\Omega_0 \mathrm{Im}\,\chi(\Omega_0) = \boxed{\frac{F_0^2}{2}\frac{\gamma\Omega_0^2}{(\omega_0^2-\Omega_0^2)^2+(\gamma\Omega_0)^2}}$$

Энергия диссипации

<u>**Домашнее задание:**</u>
проверить это соотношение!

Резонансная структура → $\boldsymbol{\Omega_0} = \pm\boldsymbol{\omega_0}$,
и $\boldsymbol{\Omega_0}+\boldsymbol{\omega_0} \approx 2\,\boldsymbol{\omega_0}$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{F_0^2}{2}\frac{\gamma}{4(\omega_0-\Omega_0)^2+\gamma^2}$$

Дисперсионные соотношения

Напомним: функция отклика $x(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt'\chi(t-t')F(t')$ причем $\chi(t-t') = 0$ при $t < t'$

Принцип причинности - реакция системы не может предшествовать во времени возмущению, которое её вызывает

$$\chi(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\chi(t) = \int\limits_{0}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\chi(t)$$

$$\mathrm{Re}\,\chi(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}\frac{1}{2}(\chi(t)+\chi(-t)); \qquad \mathrm{Im}\,\chi(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}\frac{1}{2i}(\chi(t)-\chi(-t))$$

четная часть (симметрична при обращении времени)

нечетная часть (антисимметрична при обращении времени)

Диссипация энергии связана с нечетной частью функции отклика - симметрия по отношению к направлению времени нарушена для ее мнимой части

Вопрос: как связаны друг с другом действительная и мнимая части функции $\chi(\omega)$?

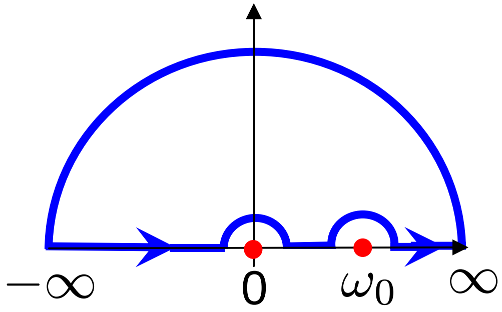
$$\oint d\omega \frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} = 0$$

Немного комплексного анализа…

Выполним ***аналитическое продолжение*** переменной $\omega \to \omega' + i\,\omega''$ и предположим что $\omega'' > 0$. Тогда $\chi(\omega)$ является конечной однозначной функцией во всей верхней полуплоскости ω то есть не имеет там особых точек

$$\oint d\omega \frac{\chi(\omega)}{\omega - \omega_0} = 0$$

- Интеграл по бесконечно удаленной полуокружности равен нулю;
- Функция $\chi(0)$ регулярна



$$\lim_{\rho\to 0}\left\{\int_{-\infty}^{\omega_0-\rho} d\omega \frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} + \int_{\omega_0+\rho}^{\infty} d\omega \frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0}\right\} - i\pi\chi(\omega_0) = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \mathrm{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} = i\pi\chi(\omega_0)$$

Интеграл в смысле главного значения

Соотношения Крамерса-Кронига:

$$\mathrm{Im}\chi(\omega_0) = -\frac{1}{\pi}\mathrm{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\mathrm{Re}\chi(\omega)}{\omega-\omega_0};$$

$$\mathrm{Re}\chi(\omega_0) = \frac{1}{\pi}\mathrm{P}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\mathrm{Im}\chi(\omega)}{\omega-\omega_0}$$

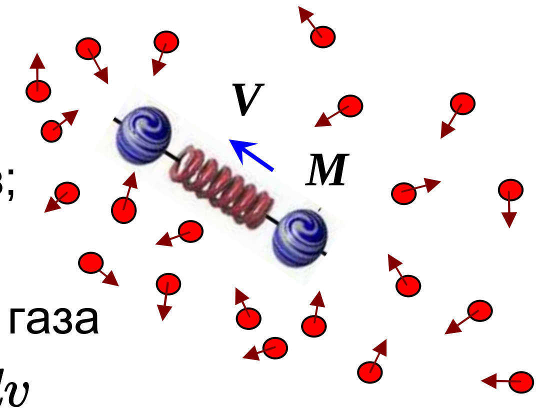
Заметим: поскольку функция $\mathrm{Im}\chi(\omega)$ нечетна

$$\mathrm{Re}\chi(\omega_0) = \frac{1}{\pi}\left(\mathrm{P}\int_0^{\infty} d\omega \frac{\mathrm{Im}\chi(\omega)}{\omega-\omega_0} + \mathrm{P}\int_0^{\infty} d\omega \frac{\mathrm{Im}\chi(\omega)}{\omega+\omega_0}\right)$$

$$\mathrm{Re}\chi(\omega_0) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega\mathrm{Im}\chi(\omega_0)}{\omega^2-\omega_0^2}$$

Флуктуационно-диссипационная теорема (Классическая физика)

$$M\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma M\frac{dx}{dt} + M\omega_0^2 x = F(t) \qquad F_{Tp} = -\gamma MV$$



Рассмотрим осциллятор, помещенный в идеальный газ; полная энергия системы не меняется

Средняя сила, действующая на осциллятор со стороны газа

$$\Delta F = \Delta p \cdot Svf(v)dv = 2Smv^2 f(v)dv$$

изменение импульса одной частицы

число частиц падающих на осциллятор за 1 с

$$f(v) = \frac{n}{\sqrt{2\pi v_t}}\exp\left(-\frac{(v-V)^2}{2v_t}\right) \approx \frac{n}{\sqrt{2\pi v_t}}\left(1+\frac{vV}{v_t^2}\right)e^{-\frac{v^2}{2v_t^2}}; \qquad v_t = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Распределение Максвелла

Напомним:
$$\int_0^\infty v^n \exp\left(-\frac{v^2}{2v_t^2}\right)dv = 2^{n/2}v_t^{n+1}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

Средняя сила, действующая на осциллятор слева:

$$F(V) = \frac{2nSm}{\sqrt{2\pi}v_t}\int_0^\infty v^2\left(1+\frac{vV}{v_t^2}\right)e^{-\frac{v^2}{2v_t}}dv = \frac{2nSm}{\sqrt{2\pi}v_t}\left(\frac{\sqrt{2\pi}v_t^3}{2} + 2\sqrt{2}Vv_t^2\right)$$

Суммарная сила, действующая на осциллятор с обоих сторон:

$$F = F(V) - F(-V) = \frac{8nSmVv_t}{\sqrt{\pi}} = F_{Tp} = -\gamma MV \Rightarrow \boxed{\gamma = \frac{8nS}{M}\sqrt{\frac{mk_BT}{\pi}}}$$

Задача: описать в общем виде действие возмущения на классическую систему

$$M\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma M\frac{dx}{dt} + M\omega_0^2 x = F(t); \quad X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt x(t) e^{i\omega t}; \quad F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) e^{i\omega t}$$

$$X(\omega) = \frac{F(\omega)}{M(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}$$

Восприимчивость осциллятора: $\chi(\omega) = \dfrac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$

Напомним: Описание классической гамильтоновой системы с N степенями свободы:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}; \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}; \quad [p_i, q_i] \to [p, q]$$

Теорема Лиувилля: $[p(0), q(0)] \to [p(t), q(t)] \equiv [p', q']; \quad dpdq = dp'dq'$

$$\int dpdq\rho(p,q;t) = 1; \quad \frac{\partial\rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} \equiv \mathcal{L}\rho; \quad \mathcal{L}A = \{A, H\}$$

Среднее значение переменной ***A(t)*:** $\langle A(t)\rangle = \int dpdq A(p,q)\rho(p,q)$

Мы полагаем $\rho(p,q) = \dfrac{1}{Z}e^{-\beta H(p,q)}; \quad Z = \int dpdq e^{-\beta H(p,q)}$

Отклик гамильтоновой системы

Рассмотрим возмущение системы $H = H_0 + H_{int};\qquad H_{int} = -\lambda A(p,q)$

Статсумма при этом изменяется как

$$Z(H) = \int dpdq e^{-\beta(H_0+H_{int})} \approx \frac{Z(H_0)}{Z(H_0)} \int dpdq e^{-\beta H_0}(1-\beta H_{int}) = Z(H_0)(1-\beta\langle H_{int}\rangle)$$

$$Z_0 \equiv Z(H_0)$$

Среднее по ансамблю некоторой динамической переменной **B(p,q):**

$$\overline{B} = \frac{1}{Z_0(1-\beta\langle H_{int}\rangle)} \int dpdq B(p,q) e^{-\beta H_0}(1-\beta H_{int})$$

$$\approx (1+\beta\langle H_{int}\rangle)(\langle B\rangle - \beta\langle BH_{int}\rangle) = \langle B\rangle + \beta\left[\langle B\rangle\langle H_{int}\rangle - \langle BH_{int}\rangle\right]$$

$$\equiv \langle B\rangle - \beta\langle BH_{int}\rangle_c$$

Связная часть
корреляционной функции

$$\langle AB\rangle_c \equiv \langle AB\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle$$

Заметим: если A=B, то $\langle A^2\rangle_c = \langle A^2\rangle - (\langle A\rangle)^2$ ⟸ средняя квадратичная флуктуация!

Отклонение переменной **B** от среднего значения: $\delta B = \overline{B} - \langle B\rangle = -\beta\langle BH_{int}\rangle_c = \lambda\beta\langle BA\rangle_c$

Статическая восприимчивость системы (функция отклика на **постоянное** внешнее возмущение):

$$\chi_{AB} = \frac{\partial\overline{B}}{\partial\lambda} = \beta\langle BA\rangle_c$$

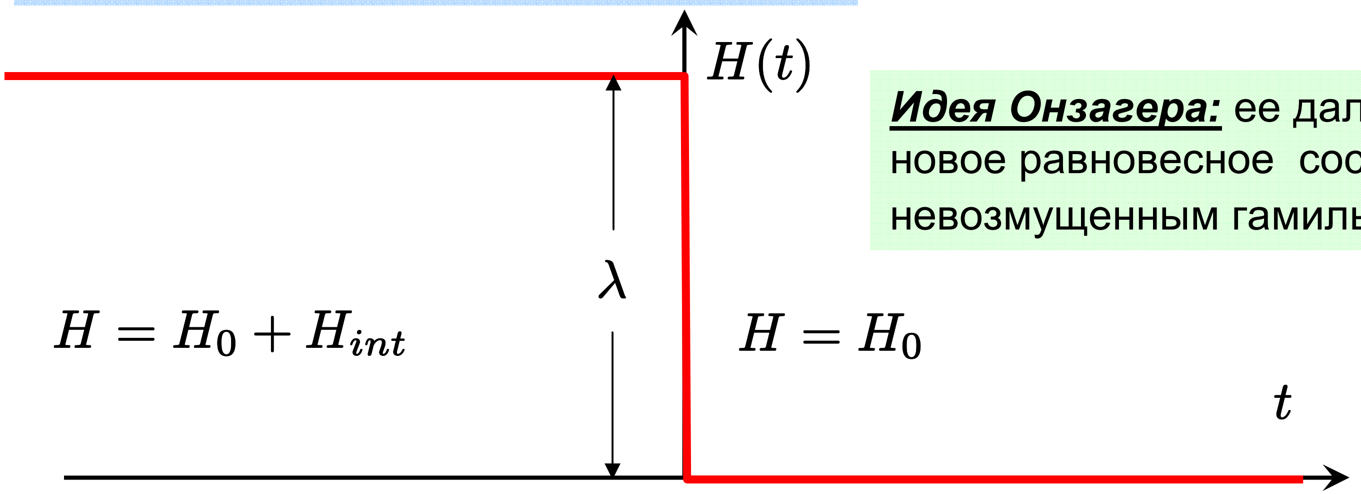
Отклик системы на возмущение, описываемый функцией χ_{AB}, связан с равновесной флуктуацией $\langle BA\rangle_c$

Корреляционная функция

Вернемся к ситуации когда внешнее возмущение действует в промежутке времени от $t = -\infty$ до $t = 0$:

$$H_{int} = \begin{cases} -\lambda A(p,q), & t < 0 \\ 0, & t > 0 \end{cases} = -\lambda \Theta(-t) A(p,q)$$

В момент ***t=0*** система находится в равновесном состоянии относительно возмущенного гамильтониана ***H***



Идея Онзагера: ее дальнейшая эволюция в новое равновесное состояние описывается невозмущенным гамильтонианом $\boldsymbol{H_0}$

Восприимчивость системы зависит от ***t:*** $\delta B(t) = \overline{B(t)} - \langle B \rangle = \lambda\beta\langle B(t)A(0)\rangle_c$

с граничным условием $\delta B(0) = \lambda\beta\langle B(0)A(0)\rangle_c$

Корреляционная функция определена соотношением $\boxed{C_{BA}(t) = \langle B(t)A(0)\rangle_c}$

Автокорреляционная функция Кубо

Напомним: отклонение переменной **B** от среднего значения:

$$\delta B = \overline{B} - \langle B \rangle = -\beta \langle B H_{int} \rangle_c = \lambda \beta \langle B A \rangle_c$$

Определим ***динамическую восприимчивость*** системы как:

$$\delta B(t) = \lambda \int_t^{\infty} dt' \chi(t'); \qquad \frac{d(\delta B(t))}{dt} = \lambda \beta \dot{C}_{BA}(t) = \begin{cases} -\lambda \chi_{BA}(t) & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$$

$$\boxed{\chi_{BA}(t) = -\beta \theta(t) \dot{C}_{BA}(t)}$$

Функция линейного отклика

Определим связную ***автокорреляционную функцию*** (функцию Кубо):

$$\boxed{C(t) = \langle A(t) A(0) \rangle_c} \qquad \chi(t) = -\beta \frac{d}{dt} \langle A(t) A(0) \rangle_c$$

Из-за возмущения или тепловых флуктуаций величина $A(t)$ ведет себя ***стохастически***, в каждый данный момент времени $A(t)$ принимает случайное значение $\Rightarrow$ $\langle A \rangle = 0$

Если $C(t) \propto \delta(t)$ то возмущение соответствует белому шуму

Автокорреляционная функция

$$C(t) = \langle A(t)A(0)\rangle_c = \langle A(t)A(0)\rangle - \langle A(t)\rangle\langle A(0)\rangle = \langle A(t)A(0)\rangle$$

- Функция ***C(t)*** инвариантна при обращении времени: ***C(t)***= ***C(-t)***
- При ***t=0*** Функция ***C(t)***= определяет дисперсию переменной ***A***(***t***): $\boxed{C(0) = \langle A^2(0)\rangle}$
- |***C(t)***| < ***C(0),*** поскольку

$$\langle [A(t) \pm A(0)]^2\rangle = 2\langle A\rangle^2 \pm \langle A(t)A(0)\rangle \geq 0; \quad \text{и} \quad \langle A(0)\rangle = \langle A(t)\rangle$$

- При больших значениях времени корреляция между ***A***(***t***) и ***A***(***0***) отсутствует:

$$\lim_{t\to\infty} C(t) = 0$$

- Можно ожидать что

$$\boxed{C(t) \sim C(0)e^{-|t|/\tau}}$$

- Система может быть выведена из состояния равновесия или внешним возмущением или тепловыми флуктуациями.
- Эргодическая теорема позволяет заменить среднее по ансамблю средним по времени:

$$C(t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_{-T/2}^{T/2} A(0)A(t)dt$$

Спектральная плотность

Рассмотрим преобразование Фурье автокорреляционной функции

$$C(t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} A(0)A(t)dt \qquad C(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{i\omega t}dt$$

Фурье-образ переменной ***A*(*t*)**: $A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(t)e^{i\omega t}dt$

Следовательно

$$G(\omega) = \frac{1}{T}A(\omega)A(-\omega) \Rightarrow G(\omega) = G(-\omega)$$

Обратное преобразование Фурье:

$$G(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G(\omega)e^{-i\omega t}d\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{\infty} G(-\omega)e^{-i\omega t}d(-\omega) + \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{\infty} G(\omega)e^{-i\omega t}d\omega$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{\infty} 2G(\omega)\cos(\omega t)d\omega$$

Спектральная плотность $D(\omega) = 2G(\omega)$

Теорема Винера-Хитчина: автокорреляционная функция является косинус Фурье-образом от своей спектральной плотности

Флуктуационно-диссипационная теорема

Фурье-образ автокорреляционной функции $$C(\omega)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\langle A(t)A(0)\rangle e^{i\omega t}dt$$

Напомним: нечетная часть функции отклика определена как $$\mathrm{Im}\,\chi(\omega)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}dte^{i\omega t}\frac{1}{2i}(\chi(t)-\chi(-t))=\frac{1}{2}\beta\omega C(\omega)$$

С другой стороны, $\mathrm{Im}\chi(\omega)$ связана с энергией диссипации: $$\langle\frac{dW}{dt}\rangle=\frac{1}{2}F_0^2\omega\mathrm{Im}\;\chi$$

Следовательно $$\langle\frac{dW}{dt}\rangle=\frac{\beta}{4}F_0^2\omega^2C(\omega)$$

задача о гармонической внешней силе $F(t)=F_0\cos(\omega t)$

Диссипированная в системе энергия связана с фурье-образом автокорреляционной функции, описывающей флуктуации равновесного состояния

В задаче о гармоническом осцилляторе в идеальном газе $H_{int}=xF(t)$

$$x(\omega)=\chi(\omega)F(\omega);\quad \chi(\omega)=\frac{1}{M(\omega_0^2-\omega^2-i\omega\gamma)};$$

$$C(\omega)\to F(\omega)=\frac{2k_BT}{\omega}\frac{\mathrm{Im}\chi(\omega)}{|\chi(\omega)|^2}=2k_BTM\gamma=\frac{16nSk_BTmv_t}{\sqrt{\pi}}$$

Простой пример: теорема Найквиста

Напомним: функция $C(t)=\langle A(t)A(0)\rangle_c$ инвариантна при обращении времени: ***C(t)= C(-t)***

В состоянии термодинамического равновесия $\dot{C}_{BA}(t)=\langle\dot{B}(t)A(0)\rangle_c=-\langle B(t)\dot{A}(0)\rangle_c$

Флуктуация величины B:

$$\delta B(t)=\overline{B(t)}-\langle B\rangle=\lambda\beta\langle B(t)A(0)\rangle_c$$

Функция отклика

$$\chi_{BA}(t)=-\beta\theta(t)\dot{C}_{BA}(t)$$

Фурье-образ флуктуации величины B:

$$\delta B(\omega)=\beta\lambda\int_0^\infty dte^{i\omega t}\langle B(t)\dot{A}(0)\rangle_c$$

Ток

Рассмотрим задачу о переносе заряда в одномерном проводнике:

$$\boxed{A=e\sum_i x_i;\quad B=\dot{A}=e\sum_i\dot{x}_i=\Omega j}$$

Возмущение связано с влиянием внешнего электрического поля

$$H_{int}=-eE(t)\sum_i x_i=-E(t)A$$

Следовательно $\delta B(\omega)=\Omega j(\omega)=\beta\Omega^2E(\omega)\int_0^\infty dte^{i\omega t}\langle j(t)j(0)\rangle\,|_{E=0}$

Закон Ома $j(\omega)=\sigma(\omega)E(\omega);\quad \sigma(\omega)=\beta\Omega\int_0^\infty dte^{i\omega t}\langle j(t)j(0)\rangle\,|_{E=0}$

Теорема Найквиста

Квантовая функция линейного отклика

Как и в классическом случае, рассмотрим возмущение системы $H_0 + H_{int}$

Однако операторы H_0 и H_{int} не обязательно коммутируют и $e^{H+H_{int}} \neq e^{H} e^{H_{int}}$

Корреляционная функция определена соотношением $C_{BA}(t) = \frac{1}{2}\langle[B(t)A(0)]\rangle$

Динамическая восприимчивость системы : $\chi_{BA}(t) = i\theta(t)\langle[B(t), A(0)]\rangle$

Усреднение по равновесному ансамблю: $\langle A\rangle = \dfrac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(Ae^{-\beta H}\right); \quad Z = \mathrm{Tr}e^{-\beta H}$

Временная эволюция величины A(t) определена в картине Гейзенберга как

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A(0) e^{-iHt/\hbar}$$

Флуктуационно-диссипационная теорема отличается от классической формы

$$\mathrm{Im}\,\chi(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right) S_{BA}(\omega); \qquad S_{BA}(t) = \langle B(t)A(0)\rangle_c$$

Фукция Кубо

Вопрос: когда классическое описание неприменимо? Если $\hbar\omega \gg k_B T$!

Отклик квантового осциллятора

Напомним: одномерный квантовомеханический осциллятор определяется как

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2}\hat{x}^2; \qquad H|n\rangle = \varepsilon_n|n\rangle; \qquad \varepsilon_n = \hbar\omega_0(n + \frac{1}{2})$$

Представление операторов $\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger$:

$$\begin{cases} \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \\ \hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{x} = \dfrac{x_0}{\sqrt{2}}\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right); \\ \hat{p} = -\dfrac{i\hbar}{x_0\sqrt{2}}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right) \end{cases} \qquad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$$

Оператор возмущения: $H_{int} = -h(t)\hat{x}$

Отклик квантовой системы на возмущение определяется уравнением Лиувилля-Неймана:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = -[\hat{\rho}, H + H_{int}] \qquad \hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \delta\hat{\rho}$$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\delta\hat{\rho}}{\partial t} = -[\delta\hat{\rho}, H] - [\hat{\rho}_0, H_{int}]}$$

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z}e^{-\beta H}; \qquad Z = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta H}$$

$$\delta\hat{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar}\int dt'[\hat{\rho}_0, H_{int}(t')]$$

Функция отклика: $\chi(t-t') = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t-t')\langle[\hat{x}(t), \hat{x}(t')]\rangle$

Преобразование Фурье функции отклика:

$$\chi(t-t') = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t-t')\langle[\hat{x}(t),\hat{x}(t')]\rangle$$

$$\chi(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt\chi(t)e^{i\omega t}$$

η – параметр, гарантирующий сходимость интеграла

$$= -\frac{i}{\hbar}\sum_{n,n'}\frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{Z}|\langle n|\hat{x}|n'\rangle|^2\int\limits_0^{\infty} dt\left\{e^{i(\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}+\hbar\omega)t/\hbar} - e^{i(\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n+\hbar\omega)t/\hbar}\right\}e^{-\eta t}$$

$$= \sum_{n,n'}\frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{Z}|\langle n|\hat{x}|n'\rangle|^2\left\{\frac{1}{\hbar\omega-\varepsilon_{n'}+\varepsilon_n+i\hbar\eta} - \frac{1}{\hbar\omega-\varepsilon_n+\varepsilon_{n'}+i\hbar\eta}\right\}$$

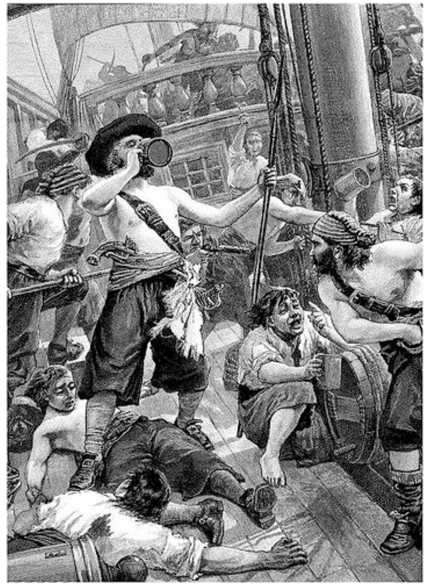
Поскольку $\langle n|\hat{x}|n'\rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}}\langle n|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)|n'\rangle = \frac{x_0}{\sqrt{2}}\left\{\delta_{n',n+1}\sqrt{n+1}+\delta_{n',n-1}\sqrt{n}\right\}$

$$\boxed{\chi(\omega) = \frac{x_0^2}{2\hbar}\left\{\frac{1}{\omega-\omega_0+i\eta}+\frac{1}{\omega+\omega_0+i\eta}\right\}}$$

поглощение кванта энергии $\hbar\omega$

испускание кванта энергии $\hbar\omega$

Стохастические процессы



Задача пьяного матроса: он выходит из кабака в таком состоянии что не в состоянии сделать два шага в одном направлении, каждый последующий шаг делается произвольно.

Вопрос: как далеко он уйдет и какова вероятность того, что он попадет на корабль? $\langle x\rangle = \sum_n P_n x$

Одномерная задача: **p** - вероятность шага влево;
q=1-p - вероятность шага вправо

(Сравните с упражнением 2.4)

$$\langle x\rangle = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!}\left[(2n-N)a\right] p^n q^{N-n} = 2ap\frac{\partial}{\partial p}\left(\sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}\right) - Na$$

n=N → все шаги вправо; n=0 → все шаги влево - - матрос абсолютно трезв!

Поскольку $$\sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N$$

$$\langle x\rangle = 2ap\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N - Na = 2apN[(p+q)^{N-1}] - Na = 2apN\cdot 1^{N-1} - Na = Na(p-q)$$

$$\boxed{p = q = \tfrac{1}{2} \longrightarrow \langle x\rangle = 0}$$

Как далеко может матрос отойти от кабака?

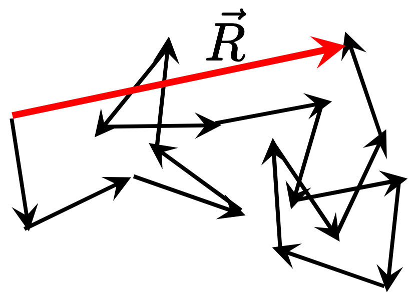
Рассмотрим стандартное отклонение (флуктуацию) координаты $\boxed{\delta x^2 = \langle x^2\rangle - (\langle x\rangle)^2}$

$$\langle x^2\rangle = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!}\left[(2n-N)a\right]^2 p^n q^{N-n} = Na^2\left[(N-1)(p-q)^2+1\right]$$

$$\delta x^2 = 4Na^2pq$$

Среднее отклонение за 1 шаг $\delta x_0^2 = 4a^2pq$

Трехмерная задача:



$$\vec{R}_N = \vec{R}_{N-1} + \vec{L}$$

Случайным является выбор направления каждого шага длиной L

$$\vec{R}_N\cdot\vec{R}_N = |\vec{R}_N|^2 = |\vec{R}_{N-1}|^2 + 2\vec{R}_{N-1}\cdot\vec{L} + |\vec{L}|^2$$

$$\langle R_N^2\rangle = \langle R_{N-1}^2\rangle + \langle 2R_{N-1}L\cos\theta\rangle + L^2 = \langle R_{N-1}^2\rangle + L^2$$

$$\langle\cos\theta\rangle = 0$$

По индукции $\langle R_N^2\rangle = NL^2$ ***Заметим:*** число шагов $N \sim t$ ⇒ $\langle R_N^2\rangle = \alpha t L^2$

Какой смысл имеет постоянная α ?

Случайные величины

Случайная (стохастическая) величина ***A*** принимает значения, каждое из который имеет некоторую вероятность, из определенного набора. При этом заданы

- Весь набор возможных значений случайной величины;
- Вероятности реализации каждого этого значения.

Пример: число выпавшее при броске игрального кубика является стохастической переменной, принимающей значения из набора 6 чисел, соответствующие вероятности равны 1/6 для каждого числа.

Случайный или стохастический процесс x(t) - процесс в ходе которого переменная *x* не зависит однозначным образом от некоторой независимой переменной *t* (например от времени). Наблюдения за различными системами ансамбля дают различные функции *x(t)*. Задача состоит в анализе соответствующих ***распределений вероятности***.

Одномерное случайное блуждание: чтобы попасть в точку x=mL нужно сделать ½(n+m) шагов величины L вперед и ½(n-m) назад. Соответствующая вероятность определяется биномиальным распределением

$$P(n,m) = \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n-m)\right]!\left[\frac{1}{2}(n+m)\right]!}$$

Поскольку n,m >>1 и $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}$

$$P(n,m) = \frac{2e^{-\frac{m^2}{2n}}}{\sqrt{2\pi n}}$$

Распределение Гаусса

Марковские процессы

Можно построить иерархию вероятностей случайных блужданий:

- $P_1(x,t)dx$ $\rightarrow$ вероятность обнаружить частицу в интервале $\{x,\ x+dx\}$ в момент времени t
- $P_2(x_1,t_1;\ x_2,t_2)\ dx_1\,dx_2$ $\rightarrow$ вероятность обнаружить частицу в интервале $\{x_1,\ x_1+dx_1\}$ в момент времени t_1 и в интервале $\{x_2,\ x_2+dx_2\}$ в момент времени t_2
- $P_3(x_1,t_1;\ x_2,t_2\,;\ x_3,t_3)\ dx_1\,dx_2\,dx_3$ $\rightarrow$ вероятность обнаружить частицу в интервале $\{x_1,\ x_1+dx_1\}$ в момент времени t_1, в интервале $\{x_2,x_2+dx_2\}$ в момент времени t_2 и в интервале $\{x_3,\ x_3+dx_3\}$ в момент времени t_3 • • •

Определение 1: случайный процесс называется ***Марковским процессом*** если он полностью определяется величинами $P_2(x_1,t_1;\ x_2,t_2)\ dx_1\,dx_2$

Альтернативно, в цепи Маркова каждый шаг определяется предыдущим шагом

Определение 2: случайный процесс называется ***стационарным***, если все вероятности в иерархии P_n не зависят от сдвига переменной $t\ \rightarrow t + \Delta t$

Функция распределения вероятностей

Определение 3: ***условная вероятность*** $P_n(x_1,t_1;\ x_2,t_2\ \ldots|\ x_n,t_n)\ dx_n$ это вероятность обнаружить частицу в интервале $\{x_n,\ x_n+dx_n\}$ в момент времени t_n, при условии что переменная $x(t)$ принимает значения x_1 в момент времени t_1, x_2 в момент времени t_2, … и, наконец, x_{n-1} в момент времени t_{n-1}

Определение 4: функция ***распределения вероятностей*** $p_n(x_1,t_1;\ x_2,t_2\ \ldots\ x_n,t_n)$ и условная вероятность связаны как

$$p_n(x_1,t_1;\ldots;x_n,t_n) = p_{n-1}(x_1,t_1;\ldots;x_{n-1},t_{n-1})P_n(x_1,t_1;\ldots;x_{n-1},t_{n-1}|x_n,t_n)$$

В случае марковского процесса $P_n(x_1,t_1;\ x_2,t_2\ \ldots|\ x_n,t_n) = P_2(x_{n-1},t_{n-1}|\ x_n,t_n)$

Двухточечная функция условного распределения вероятностей удовлетворяет ***уравнению Чепмена-Колмогорова -*** интегрирование по ***всем*** возможным промежуточным позициям x_2 в момент времени t_2 :

$$P_2(x_1,t_1|x_3,t_3) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 P_2(x_1,t_1|x_2,t_2)P_3(x_1,t_1;x_2,t_2|x_3,t_3)$$

При марковских процессах

Уравнение Смолуховского

$$P_2(x_1,t_1|x_3,t_3) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 P_2(x_1,t_1|x_2,t_2)P_2(x_2,t_2|x_3,t_3)$$

Вероятностное описание стохастических процессов

Детерминистическое описание

$$\frac{dx}{dt} = F(x)$$

Стохастическое описание (1 возможная реализация)

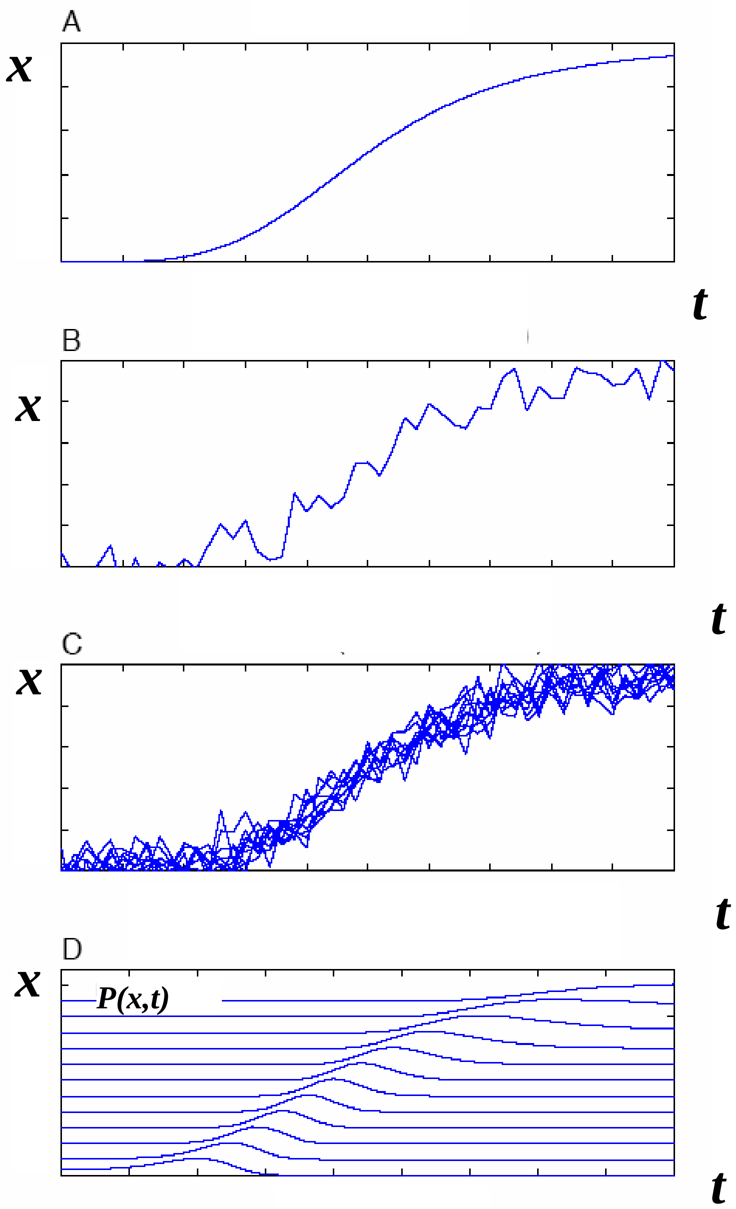
$$\langle x \rangle = \sum_n dx_n P_n(x,t)$$

Стохастическое описание (10 возможных реализаций)

$$\langle x^{(i)} \rangle = \sum_n dx_n P_n^{(i)}(x,t)$$

Стохастическое описание (распределение вероятности)

$$\langle x \rangle = \int \mathcal{D}x P(x,t)$$



От случайных блужданий к уравнению диффузии

Напомним: в задаче об одномерном случайном блуждании вероятность оказаться в точке $x=mL$ после четного числа n шагов длиной L равна

$$P(n,m) = \frac{2e^{-\frac{m^2}{2n}}}{\sqrt{2\pi n}}$$

Положим что n шагов произошло за время $t \rightarrow$ $P(n, m)=P(x)dx= P(x)\cdot 2L$

и определим $2Dt \equiv nL^2$

коэффициент диффузии

$$\boxed{P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)}$$

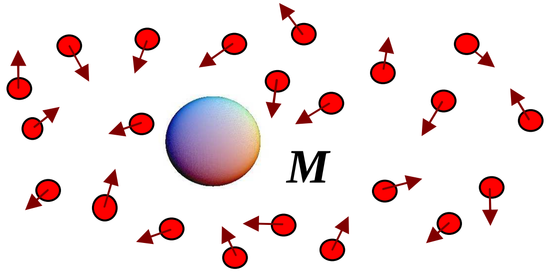
Уравнение диффузии: $\boxed{\dfrac{\partial P}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2 P}{\partial x^2};}$ $\qquad P(x,0) = \delta(x)$

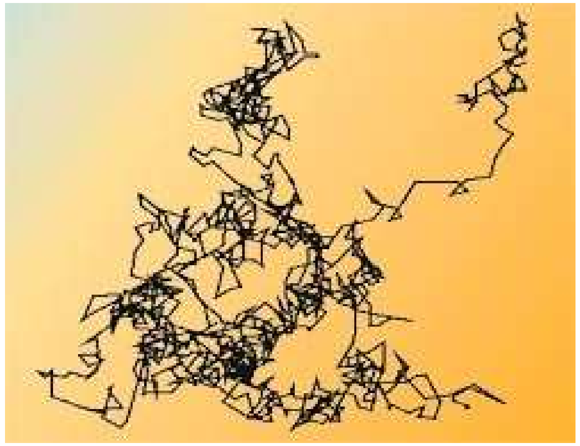
В трехмерной задаче $\quad P(r,t) = \dfrac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\dfrac{r^2}{4Dt}\right); \qquad \langle r^2 \rangle = 6Dt$

С точки зрения эксперимента коэффициент диффузии определен соотношением $\quad D = \dfrac{\langle x^2 \rangle}{2t}$

Броуновское движение

Броуновская частица массы M стохастически бомбардируемая легкими частицами массы m (резервуар при температуре T)





- Вязкость: $\vec{F}_v = -\alpha \vec{v}$

коэффициент трения

Макроскопический масштаб времени $\gamma = \frac{\alpha}{M}$

Микроскопический масштаб времени между двумя столкновениями **τ ~10^{-12} с**

<u>Простейшее описание:</u> модель Калдейры-Леже:

$$\kappa = \sum_{i=1}^{N} m_i \omega_i^2$$

$$H = \frac{P^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i \omega_i^2 (X - x_i)^2$$

$$= \left[\frac{P^2}{2M} + \frac{\kappa X^2}{2}\right] + \left[\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 x_i^2}{2}\right)\right] - X\sum_{i=1}^{N} m_i \omega_i^2 x_i$$

$$= H_M + H_m + H_{int}$$

Броуновское движение: функция отклика

Взаимодействие между броуновской частицей и резервуаром:

$$H = H_0 + H_{int}; \qquad H_{int} = -X(t)F(t); \quad F(t) = \sum_{i=1}^{N} m\omega_i^2 x_i$$

Сила, действующая на частицу M

Взаимодействие в теории линейного отклика:

$$H = H_0 + H_{int}; \qquad H_{int} = -\lambda A(p,q)$$

$$X(t) \leftrightharpoons \lambda; \qquad F(t) \leftrightharpoons A(p,q)$$

Уравнение движения броуновской частицы: $M\dfrac{d^2X}{dt^2} = -\kappa X + F(t)$

Пренебрегая обратным влиянием броуновской частицы на резервуар:

$$F(t) = \sum_{i=1}^{N} [m\omega_i^2 x_i(0)\cos\omega_i t + \omega_i p_i(0)\sin\omega_i t]$$

Включая взаимодействие:

Функция отклика

$$F(t) \to F(t) + \delta F(t); \qquad \delta F(t) = \int_0^t dt' \chi(t-t')X(t') = -\beta \int_0^t dt' \dot{C}(t-t')X(t')$$

$$C(t) = \langle F(t)F(0) \rangle$$

Автокорреляционная функция

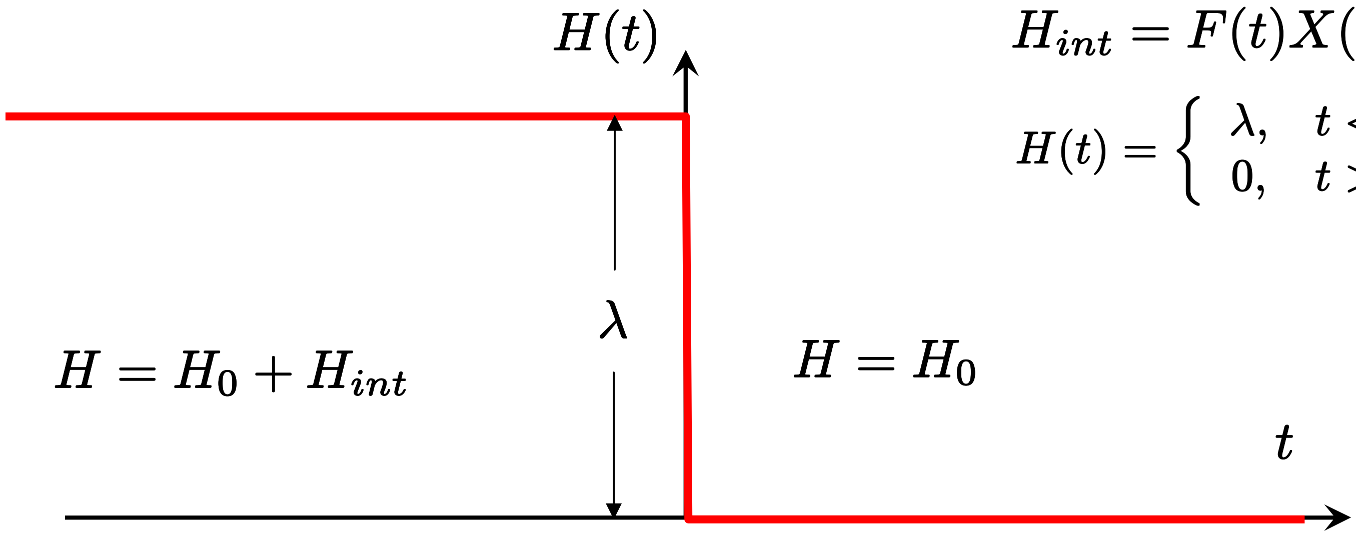
Заметим: решение точное!

Интегрируя по частям:

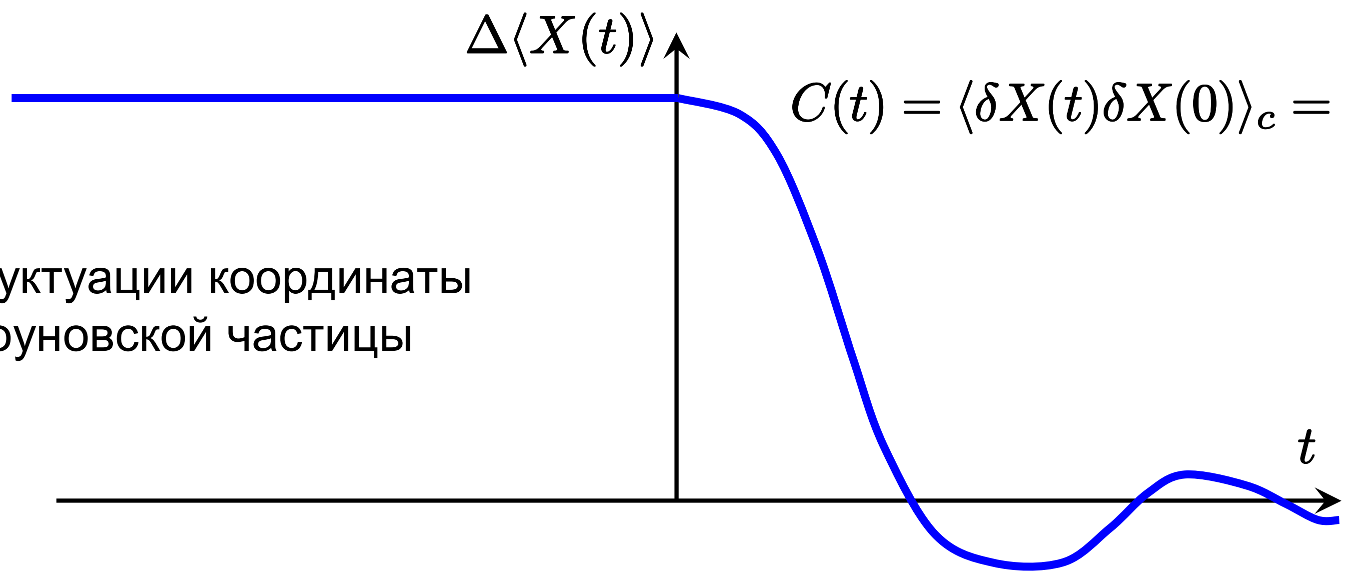
$$M\frac{d^2X}{dt^2} = F(t) - \beta\int_0^\infty dt' C(t')\dot{X}(t-t')$$

$$H_{int} = F(t)X(t)$$

$$H(t) = \begin{cases} \lambda, & t < 0 \\ 0, & t > 0 \end{cases} = \lambda\Theta(t)$$



$$C(t) = \langle \delta X(t) \delta X(0) \rangle_c = \frac{k_B T}{\lambda} \Delta \langle x(t) \rangle$$



Флуктуации координаты
броуновской частицы

Броуновское движение: флуктуационно-диссипационная теорема

$$M\frac{d^2X}{dt^2} = F(t) - \beta\int_0^t dt' C(t')\dot{X}(t-t')$$

Флуктуирующая сила со стороны резервуара

Сила трения (отклик системы)

Предположим что ***C(t)*** изменяется гораздо быстрее чем ***X(t):***

$$-\beta\int_0^t dt' C(t')\dot{X}(t-t') \approx -\beta\dot{X}(t)\int_0^\infty dt C(t) = -\beta\dot{X}\int_0^\infty dt\langle F(t)F(0)\rangle$$

$$F_v = -M\gamma\dot{X}(t);$$

$$\boxed{\gamma = \frac{\beta}{M}\int_0^\infty dt\langle F(t)F(0)\rangle}$$

ФДТ - коэффициент трения (диссипация) определяется флуктуациями силы ***F(t)***

Окончательно - уравнение движения броуновской частицы:

$$M\frac{d^2X}{dt^2} = F(t) - \gamma M\frac{dX}{dt}$$

Обычное описание броуновского движения начинается с этой эмпирической формулы!

Уравнение Ланжевена

белый шум: $\langle f(t) \rangle = 0$

$$M\frac{d^2X}{dt^2} = F(t) - \gamma M\frac{dX}{dt}$$

Уравнение движения броуновской частицы $\longleftrightarrow$ $\boxed{\dot{\mathbf{V}} = -\gamma\mathbf{V} + \mathbf{f}(t)}$ $\longleftrightarrow$ **Уравнение Ланжевена**

Для сферической частицы радиуса $\boldsymbol{a}$ коэффициент трения $\gamma = \dfrac{6\pi\eta a}{m}$ ← ***Вязкость***

Условие белого шума: $\langle f(t) f(t') \rangle = \lambda\delta(t - t')$

Решение уравнения Ланжевена: $V(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t}\int\limits_0^\infty dt' e^{\gamma t'} f(t')$

Заметим: $\mathbf{f}(t)$ - случайная функция, $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$

$$\boxed{\langle V(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}}$$

Средняя скорость броуновской частицы

Следовательно, дисперсия скорости:

$$\langle (V(t) - \langle V(t) \rangle)^2 \rangle = \langle (V(t) - v_0 e^{-\gamma t})^2 \rangle = e^{-2\gamma}\int\limits_0^t dt' dt'' e^{\gamma(t'+t'')} \langle f(t') f(t'') \rangle$$

$$= \lambda e^{-2\gamma}\int\limits_0^t dt' e^{2\gamma t'} = \frac{\lambda}{2\gamma}\left(1 - e^{-2\gamma t}\right) \to \frac{\lambda}{2\gamma} = \langle V^2 \rangle$$

По теореме о равнораспределении
$MV^2 = k_B T$

Уравнение Эйнштейна (связь диффузии скорости λ и коэффициента трения γ)

$$\boxed{\lambda = \gamma\frac{2k_B T}{M}}$$

Движение броуновской частицы

Заметим: уравнение Эйнштейна $\lambda = \gamma \frac{2k_B T}{M}$ выражает ФДТ: λ соответствует флуктуациям случайной силы, а трение γ - диссипации энергии

Координата броуновской частицы: $$X(t) = X(0) + \int_0^t dt' V(t')$$

Дисперсия координаты:

$$\langle (X(t) - X(0))^2 \rangle = \left(v_0^2 - \frac{k_B T}{M} \right) \frac{1}{\gamma^2} \left(1 - e^{-\gamma t}\right)^2 + \frac{2k_B T}{M\gamma} \left(t - \frac{1}{\gamma} [1 - e^{-\gamma t}] \right)$$

- При $t \ll 1/\gamma$ - свободное движение ***X(0)=0***: $\langle X^2(t) \rangle \approx v_0^2 t^2$
- При $t \gg 1/\gamma$ - $\boxed{\langle X^2(t) \rangle \approx \frac{2k_B T}{M\gamma} t}$

Напомним: коэффициент диффузии $D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2t}$

$$D = \frac{k_B T}{M\gamma}$$

Соотношение Эйнштейна

В пределе большого времени наблюдения автокорреляционная функция скорости:

$$\langle V(t')V(t'') \rangle = \frac{\lambda}{2\gamma} e^{-\gamma |t' - t''|}$$

Уравнение Фоккера-Планка

Напомним: уравнение Смолуховского для марковского процесса (интегральное уравнение, описывающее временную эволюцию функции распределения условной вероятности P_2):

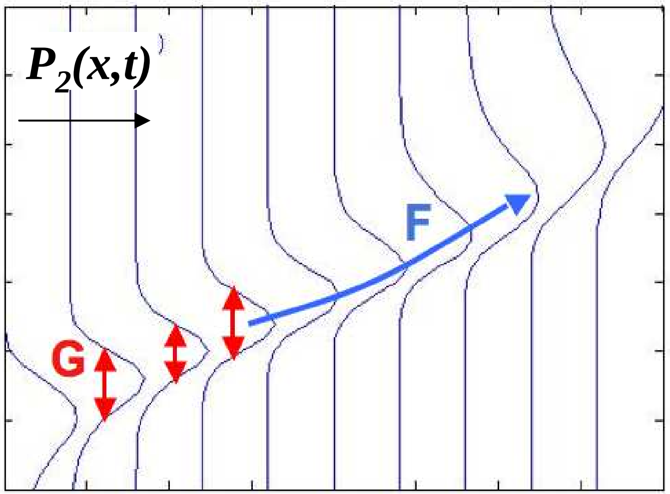
$$\boxed{P_2(x_1,t_1|x_3,t_3) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 P_2(x_1,t_1|x_2,t_2) P_2(x_2,t_2|x_3,t_3)}$$

Если переменная $x(t)$ медленно меняется за малый временной интервал dt то временная эволюция марковского процесса может быть описана дифференциальным уравнением ***Фоккера-Планка.*** Стандартный пример - броуновское движение

$$\boxed{\frac{\partial P_2}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[F(x)P_2] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}[G(x)P_2]}$$

снос (дрейф)

диффузия



Начальные условия: $P_2(x_0,0|x,0) = \delta(x-x_0)$

Скорость изменения среднего отклонения

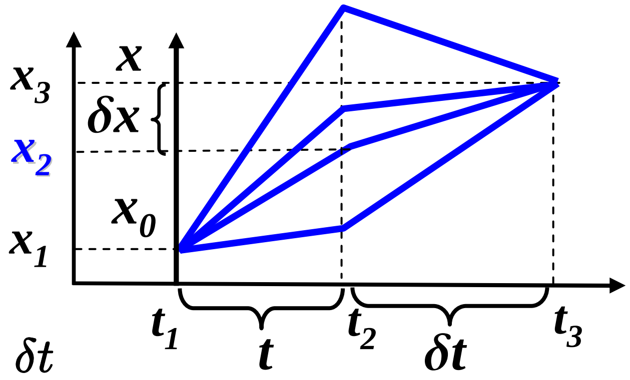
$$F(x) = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle \Delta x\rangle}{\Delta t} = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_{-\infty}^{\infty}(x-x')P_2(x|x',\Delta t)dx'$$

Скорость изменения квадрата среднего отклонения

$$G(x) = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{\langle \Delta x^2\rangle}{\Delta t} = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\int_{-\infty}^{\infty}(x-x')^2 P_2(x|x',\Delta t)dx'$$

Уравнение Смолуховского:

$$P_2(x_1,t_1|x_3,t_3)=\int_{-\infty}^{\infty}dx_2P_2(x_1,t_1|x_2,t_2)P_2(x_2,t_2|x_3,t_3)$$



Введем новые переменные ($\delta t \ll t$)

$$x_1\to x_0,\quad x_3\to x,\quad x_2\to x-\delta x,\quad t_2-t_1\to t,\quad t_3-t_2\to \delta t$$

$$P_2(x_0|x,t+\delta t)=\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta x)P_2(x_0|x-\delta x,t)P_2(x-\delta x|x,\delta t)\approx P_2(x_0|x,t)+\frac{\partial P_2(x_0|x,t)}{\partial t}\delta t$$

Заметим что

$$\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta x)P_2(x_0|x,t)P_2(x|x-\delta x,\delta t)=P_2(x_0|x,t)\int_{-\infty}^{\infty}\underbrace{d(\delta x)P_2(x|x-\delta x,\delta t)}_{=1}=P_2(x_0|x,t)$$

Основное кинетическое уравнение для условной вероятности броуновского движения

$$\boxed{\frac{\partial P_2(x_0|x,t)}{\partial t}\delta t=\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta x)P_2(x_0|x-\delta x,t)P_2(x-\delta x|x,\delta t)-\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta x)P_2(x_0|x,t)P_2(x|x-\delta x,\delta t)}$$

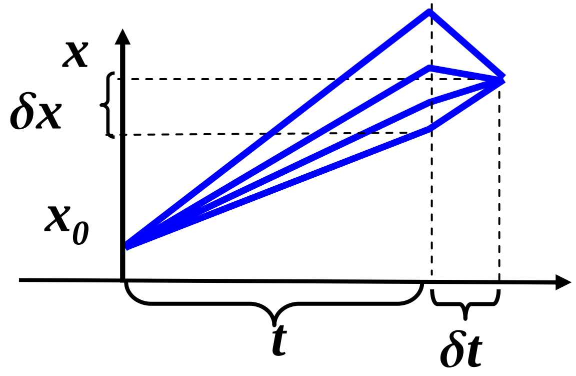
скорость изменения функции распределения условной вероятности P_2

Прибыль
$x_1\to x_2\to x_3$

Убыль
$x_1\to x_3\to x_2$

Вывод уравнения Фоккера-Планка

Рассмотрим разложение члена $P_2(x_0|x-\delta x,t)$ в ряд по переменной $\delta\boldsymbol{x}$ и учтем что при малых значениях $\delta\boldsymbol{x}$ и фиксированном значении $\boldsymbol{x}$ функция $P_2(x-\delta x|x,\delta t)$ быстро убывает, то есть нет необходимости одновременно разлагать ее в ряд по $\delta\boldsymbol{x}$:



$$P_2(x_0|x-\delta x,t)P_2(x-\delta x|x,\delta t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}(\delta x)^n\frac{\partial^n[P_2(x_0|x,t)]}{\partial x^n}P_2(x|x+\delta x,\delta t)$$

$$\frac{\partial P_2(x_0|x,t)}{\partial t}\delta t=-P_2(x_0|x,t)+\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta x)P_2(x_0|x-\delta x,t)P_2(x-\delta x|x,\delta t)$$

$$\frac{\partial P_2(x_0|x,t)}{\partial t}\delta t=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[P_2(x_0|x,t)\lim_{\delta t\to 0}\frac{1}{\delta t}\int_{-\infty}^{\infty}d(\delta x)(\delta x)^n P_2(x|x+\delta x,\delta t)\right]$$

Первые два слагаемых (n=1,2) в правой части дают уравнение Фоккера-Планка

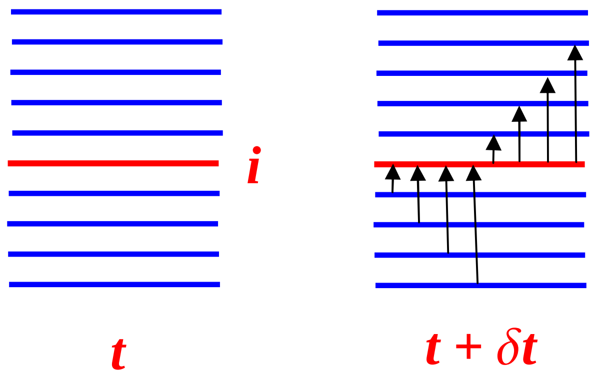
Необратимые процессы: Основное кинетическое уравнение

- $P_i(t)$ → вероятность обнаружить систему в ***i-ом*** состоянии в момент времени t
- $P_i(t+\delta t)$ → вероятность обнаружить систему в этом же состоянии в следующий момент времени $t+\delta t$

Основное предположение: $P_i(t+\delta t) = \sum_k A_{ik} P_k(t)$

Вероятность перехода

$$\sum_k P_k = 1; \quad \sum_k A_{ki} = \sum_i A_{ik} = 1$$



Принцип детального равновесия: $a_{ik} P_k = a_{ki} P_i$

$$P_i(t+\delta t) - P_i(t) = \sum_k A_{ik} P_k(t) - \left(\sum_k A_{ki}\right) P_i(t)$$

Вероятности перехода в единицу времени: $A_{ik} = a_{ik}\delta t$

Основное кинетическое уравнение

$$\boxed{\frac{dP_i}{dt} = \sum_k \left(a_{ik} P_k - a_{ki} P_i\right)}$$

Заметим: основное кинетическое уравнение описывает необратимый процесс:

$$P_k(t) = \sum_i A^{-1}_{ki} P_i(t+\delta t); \quad \sum_k A_{ik} A^{-1}_{kj} = \delta_{ij}$$

A^{-1}_{kj} не имеют смысла вероятностей переходов

Неравновесная термодинамика: Уравнение Больцмана

Напомним: функция распределения ***f(r,p,t)*** определена соотношением:

$$f(r,p,t)\frac{d^3r d^3p}{h^3} = \begin{cases}\text{число частиц находящихся в элементе объема } d^3r \text{ в окрестности} \\ \text{точки } r \text{ с величинами импульса в элементе } d^3p \text{ около значения } p \text{ в} \\ \text{момент времени } t.\end{cases}$$

Вопрос: как функция ***f(r,p,t)*** меняется со временем?

Пренебрегая эффектами столкновения, можно применить уравнение Лиувилля:

$$\frac{df}{dt} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}\nabla_{\vec{r}} f + \frac{\partial \vec{p}}{\partial t}\nabla_{\vec{p}} f = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial t}\nabla_{\vec{r}} f + \frac{\partial \vec{p}}{\partial t}\nabla_{\vec{p}} f = \left(\frac{df}{dt}\right)_{coll}$$

Учет столкновений: $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_1{}' + \vec{p}_2{}'$

интеграл столкновений

Кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \underbrace{-\dot{\mathbf{r}}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \dot{\mathbf{p}}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}}_{\text{свободное движение}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{coll}$$

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}_{ext}$$

В отсутствие столкновений любая функция вида

$$f(r,p,t) = \varphi(r - \frac{pt}{m}, p)$$

является решением бесстолкновительного кинетического уравнения

Частный случай - распределение Больцмана

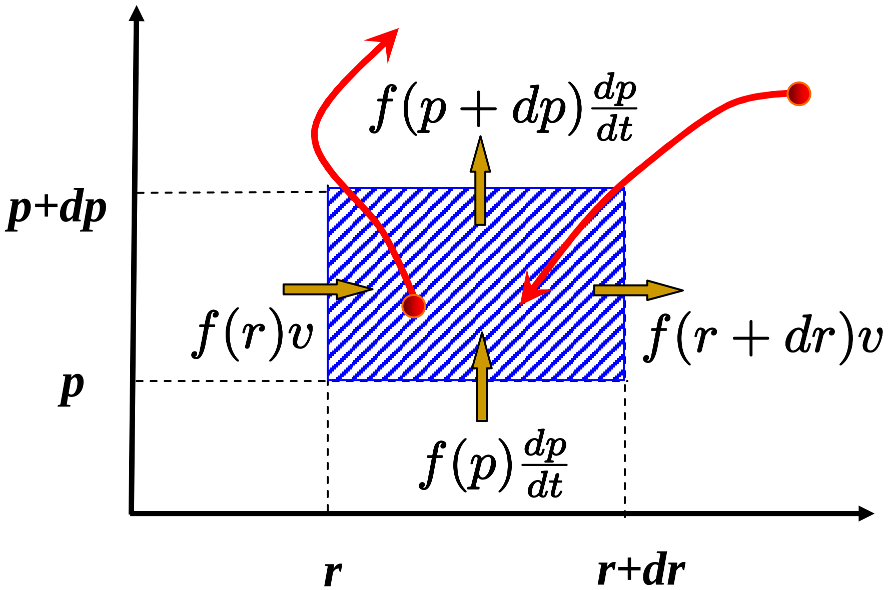
$$f(r,p,t) = f(p) = e^{\mu/k_BT}e^{-p^2/2mk_BT}$$

Кинетическое уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + \left(\frac{df}{dt}\right)_{coll}$$

Функция распределения ***f(r,p,t)*** может меняться за счет следующих процессов:

- Приток/отток молекул в выбранный элемент объема d^3r в окрестности точки r ✓
- Изменение импульса молекул за счет действия внешних сил ✓
- Рассеяние молекул при столкновениях друг с другом ✓
- Процессы рождения/уничтожения частиц ✗



Кинетическое уравнение Больцмана:
7-мерное нелинейное
интегро-дифференциальное уравнение

Вопрос: как вычислить интеграл столкновений?

Столкновения частиц

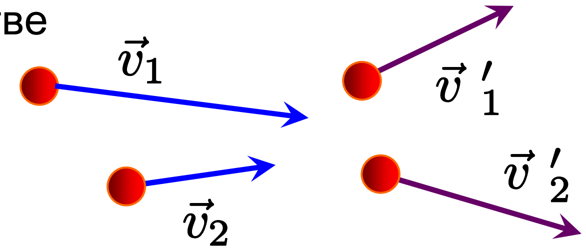
Смысл интеграла столкновений: $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}\delta t = (R_{in} - R_{out})\delta t$

R_{in} - число столкновений за промежуток времени δt в результате которых одна из частиц ***после*** столкновения находится в элементе объема $d^3r\, d^3p$ в окрестности точки (r,p)

R_{out} - число столкновений за промежуток времени δt в результате которых одна из частиц ***до*** столкновения находилась в элементе объема $d^3r\, d^3p$ в окрестности точки (r,p)

Для определения явного вида интеграла столкновений предположим что:

- Скорость молекулы не зависит от ее положения в пространстве
- Эффекты столкновения со стенками пренебрежимо малы
- Внешние силы не влияют на сам процесс столкновения
- Учитываются только бинарные столкновения
- От одного столкновения до другого молекулы движутся свободно

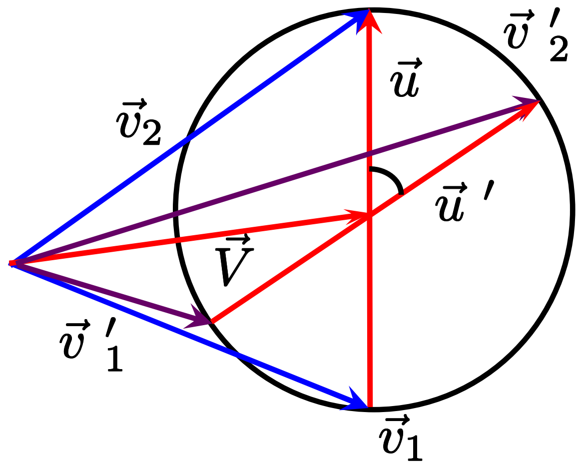


Законы сохранения импульса и энергии пары сталкивающихся частиц:

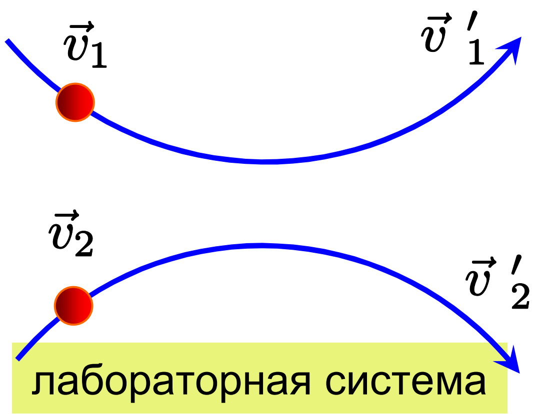
$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1\,' + \vec{v}_2\,'; \qquad |\vec{v}_1|^2 + |\vec{v}_2|^2 = |\vec{v}_1\,'|^2 + |\vec{v}_2\,'|^2$$

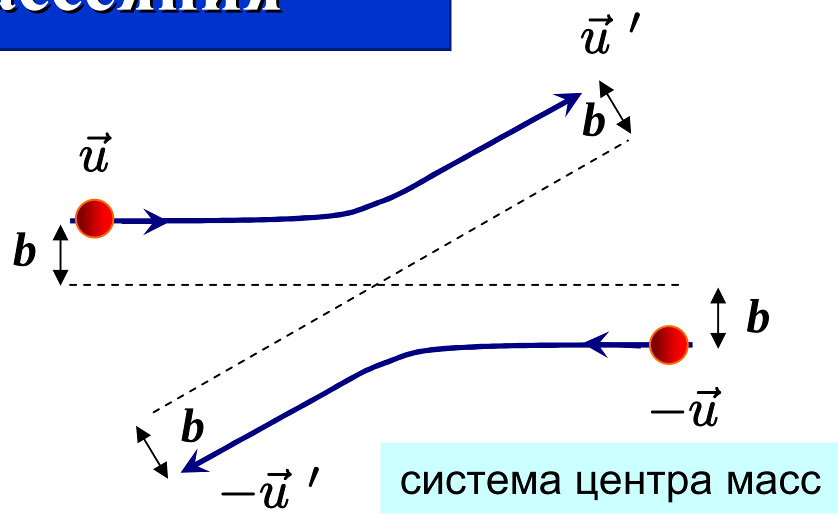
В системе центра масс $\vec{V} = \vec{V}\,'; \quad |\vec{u}| = |\vec{u}\,'|$

$$\vec{V} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2); \qquad \vec{u} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

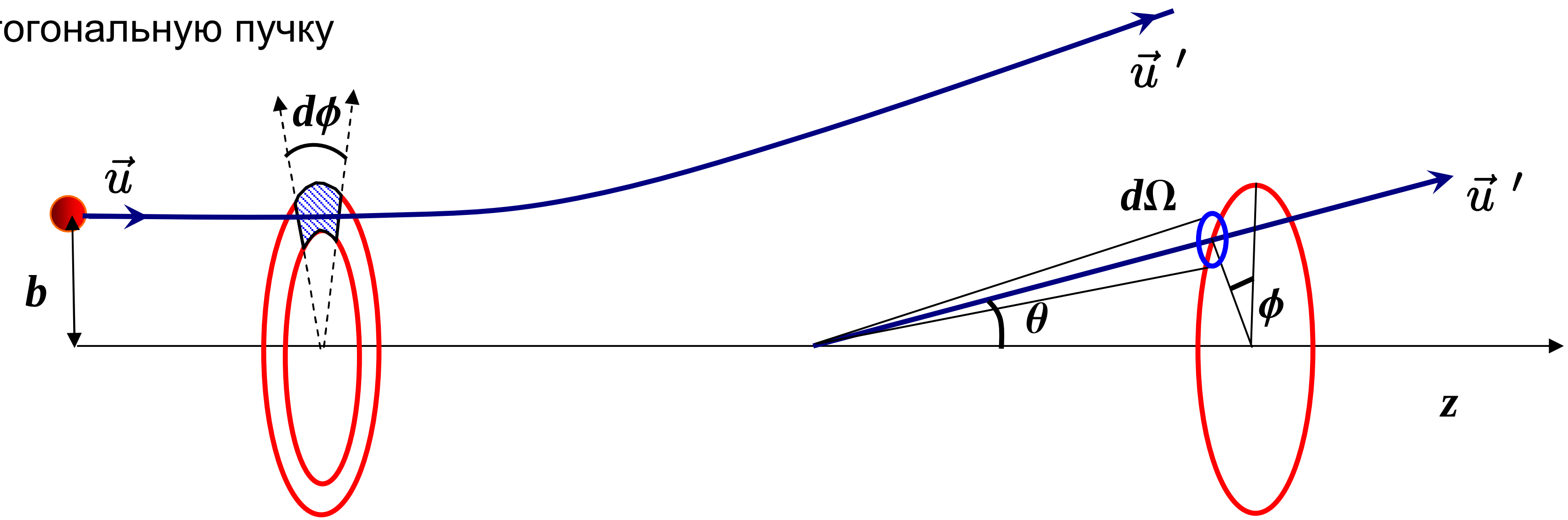


Геометрия рассеяния





Поток частиц I - число молекул пересекающих за 1 сек единичную площадку, ортогональную пучку



Число молекул, рассеиваемых за 1 сек в направлении телесного угла $d\Omega$ определяется дифференциальным ***сечением рассеяния*** $\sigma(\Omega)$: $I\sigma(\Omega)d\Omega = Ib\;db\,d\phi$

Интеграл столкновений

Плотность потока частиц со скоростями $\boldsymbol{v}_2$, падающих на молекулу, имеющую фиксированнную скорость $\boldsymbol{v}_1$ и находящуюся в элементе объема $\boldsymbol{d^3r}$ в окрестности точки $\boldsymbol{r}$:

$$I = f(r, v_2, t) d^3 v_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$$

Число бинарных столкновений в элементе объема $\boldsymbol{d^3r}$ в течение промежутка времени $\boldsymbol{\delta t}$:

$$I\sigma(\Omega) d\Omega \delta t = f(r, v_2, t) d^3 v_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \sigma(\Omega) d\Omega \delta t$$

$$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1\,' + \vec{v}_2\,'$$

$$\boxed{R_{out} = f(r, v_1, t) \int d^3 v_2 \int d\Omega\ \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(r, v_2, t)}$$

Обратный процесс - столкновения $\vec{v}_1\,' + \vec{v}_2\,' = \vec{v}_1 + \vec{v}_2$ при фиксированной скорости $\boldsymbol{v}_1$

Плотность потока частиц со скоростями $\vec{v}\,'_2$, падающих на молекулу, имеющую скорость $\vec{v}\,'_1$

$$I = f(r, v_2', t) d^3 v_2' |\vec{v}_2' - \vec{v}_1'|; \qquad |\vec{v}_2' - \vec{v}_1'| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$$

интеграл столкновений:

$$\boxed{R_{in} = \int d^3 v_2 \int d\Omega\ \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(r, v_1', t) f(r, v_2', t)}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = (R_{in} - R_{out}) = \int d^3 v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

$$f_1' \equiv f(r, v_1', t), \quad f_2' \equiv f(r, v_2', t), \quad f_1 \equiv f(r, v_1, t), \quad f_2 \equiv f(r, v_2, t)$$

Равновесная функция распределения

Уравнение переноса Больцмана:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{v}_1\cdot\nabla_{\vec{r}}+\frac{\partial\vec{p}_1}{\partial t}\nabla_{\vec{p}_1}\right)f_1=\int d\Omega\int d^3v_2\sigma(\Omega)|\vec{v}_1-\vec{v}_2|(f_2'f_1'-f_2f_1)$$

Равновесная функция распределения:

$$f(r,p,t)\to f(p);\quad \frac{\partial f}{\partial t}=0 \Longrightarrow \int d\Omega\int d^3v_2\sigma(\Omega)|\vec{v}_1-\vec{v}_2|(f_2'f_1'-f_2f_1)=0$$

Достаточное и необходимое условие равновесия: $\boxed{f_0(v_2')f_0(v_1')-f_0(v_2)f_0(v_1)=0}$

Определение: Н-функционал Больцмана $H(t)=\int d^3vf(\vec{v},t)\ln f(\vec{v},t)$ где функция распределения $f(\vec{v},t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f(\vec{v},t)}{\partial t}=\int d\Omega\int d^3v_2\sigma(\Omega)|\vec{v}_1-\vec{v}_2|(f_2'f_1'-f_2f_1)$$

Н-теорема Больцмана: $\dfrac{\partial H(t)}{\partial t}\le 0$

Заметим: условие $\dfrac{dH(t)}{dt}=0$ эквивалентно

$$\frac{dH}{dt}=\int d^3v\frac{\partial f(\vec{v},t)}{\partial t}(1+\ln f(\vec{v},t)) \Longrightarrow \text{если } \frac{\partial f}{\partial t}=0, \text{ то } \frac{dH}{dt}=0$$

Равновесная функция распределения: распределение Максвелла-Больцмана (redux)

Найдем решение уравнение для равновесной функции распределения:

$$f_0(\vec{v}_1')f_0(\vec{v}_2') - f_0(\vec{v}_1)f_0(\vec{v}_2) = 0 \Longrightarrow \boxed{\ln f_0(\vec{v}_1) + \ln f_0(\vec{v}_2) = \ln f_0(\vec{v}_1') + \ln f_0(\vec{v}_2')}$$

В ходе бинарных столкновений сохраняется величина $\chi(\vec{v}_1) + \chi(\vec{v}_2); \quad \chi(\vec{v}) = \ln f_0(\vec{v})$

В случае классического соударения частиц сохранятся может только энергия и импульс:

$$\ln f_0(\vec{v}) = -\alpha(\vec{v} - \vec{v}_0)^2 + \ln C; \quad \alpha, C = \ const \Longrightarrow f_0(\vec{v}) = Ce^{-\alpha(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}$$

- Условие нормировки функции распределения: $\int f(\vec{r},\vec{v},t)d^3rd^3v = V\int f(\vec{r},\vec{v},t)d^3v = N$

$$\frac{N}{V} = C\int d^3ve^{-\alpha(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} = C\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} \Longrightarrow C = \frac{N}{V}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}$$

=0

- Средняя скорость молекул: $\langle\vec{v}\rangle = \frac{\int d^3v\vec{v}f_0(\vec{v})}{\int d^3vf_0(\vec{v})} = \frac{CV}{N}\int d^3v\vec{v}e^{-\alpha(\vec{v}-\vec{v}_0)^2} = \vec{v}_0$
- Средняя энергия молекул: $\varepsilon = \langle E\rangle = \frac{\int d^3v(mv^2/2)f_0(\vec{v})}{\int d^3vf_0(\vec{v})} = \frac{2\pi mCV}{N}\int_0^\infty dvv^4e^{-\alpha v^2} = \frac{3}{4}\frac{m}{\alpha}$
- Для идеального газа $\varepsilon = \frac{3}{2}k_BT \Longrightarrow \alpha = \frac{m}{2k_BT}; \quad C = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}$

Окончательно:

$$\boxed{f_0(\vec{v}) = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\,v^2}{2k_BT}\right)}$$

Распределение Максвелла-Больцмана

Доказательство H-теоремы

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \frac{\partial f(\vec{v}_1, t)}{\partial t}\,(1 + \ln f(\vec{v}_1, t))$$

$$= \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|(f_2' f_1' - f_2 f_1)(1 + \ln f_1)$$

двухчастичное столкновение
$\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1{}' + \vec{v}_2{}'$

симметрия $\vec{v}_1 \leftrightharpoons \vec{v}_2$ $\Rightarrow$ $$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_2 \int d^3v_1 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\vec{v}_2 - \vec{v}_1|(f_1' f_2' - f_1 f_2)(1 + \ln f_2)$$

симметризация: $\Rightarrow$ $$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|(f_1' f_2' - f_1 f_2)[2 + \ln(f_1 f_2)]$$

симметрия прямого и обратного столкновений
$\{\vec{v}_1, \vec{v}_2\} \leftrightharpoons \{\vec{v}_1', \vec{v}_2'\}$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\int d^3v_1' \int d^3v_2' \int d\Omega \sigma'(\Omega)|\vec{v}_1' - \vec{v}_2'|(f_1 f_2 - f_1' f_2')[2 + \ln(f_1' f_2')]$$

$$d^3v_2' d^3v_1' = d^3v_1 d^3v_2; \quad \sigma'(\Omega) = \sigma(\Omega); \quad |\vec{v}_2' - \vec{v}_1'| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega)|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \underbrace{(f_1' f_2' - f_1 f_2)[\ln(f_1 f_2) - \ln(f_1' f_2')]}_{\le 0}$$

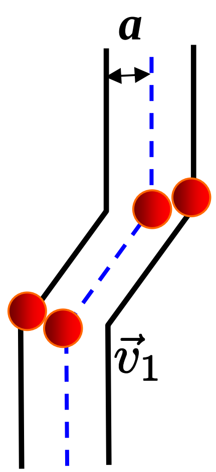
(Сравните с упражнением 3.1)

Заметим: функционал Больцмана H - переобозначенная энтропия! $S = -k_B H$

Смысл H-теоремы: При произвольных начальных условиях функция распределения $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ всегда стремится к равновесному значению $f_0(\vec{r}, \vec{p}, t)$

Релаксация. Длина свободного пробега

Длина свободного пробега λ - среднее расстояние пробегаемое молекулой между двумя последовательными столкновениями.



Число столкновений за единицу времени в единице объема:

$$Z = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega\ \sigma(\Omega)|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(r, v_1, t) f(r, v_2, t)$$

Полное сечение - геометрически $\int d\Omega \sigma(\Omega) = \pi a^2$

Заметим: в каждом столкновении обрывается пробег 2 частиц: среднее число свободных пробегов совершаемых одной частицей за 1 сек в единице объема где находится n молекул равно $2Z/n$

$$\lambda = \frac{n\langle v\rangle}{2Z} \qquad \tau = \frac{\lambda}{\langle v\rangle} \qquad \langle v\rangle = \sqrt{2k_BT/m}$$

Наиболее вероятная скорость частицы

Время свободного пробега

Равновесный газ: распределение Максвелла-Больцмана

$$f(r, v, t) = n\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)$$

В системе центра масс

$$\vec{V} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2); \quad \vec{u} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

$$\boxed{v_1^2 + v_2^2}$$

$$Z = \pi a^2 n^2 \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^3 \int d^3V \int d^3u |\vec{u}| \exp\left[-\frac{m}{2k_BT}\left(2V^2 + \frac{u^2}{2}\right)\right]$$

$$= 4\pi a^2 n^2 \sqrt{\frac{k_BT}{\pi m}} = \boxed{4\pi a^2 n^2 \frac{\langle v\rangle}{\sqrt{2\pi}}}$$

Двойной гауссов интеграл

Законы сохранения в неравновесных процессах

Напомним: при бинарных столкновениях сохраняется величина $\chi(\vec{v}) = \ln f_0(\vec{v})$

$$\chi(\vec{v}_1) + \chi(\vec{v}_2) = \chi(\vec{v}_1{}') + \chi(\vec{v}_2{}')$$

Теорема: для произвольной сохраняющейся величины $\chi(\vec{r}, \vec{v})$ выполняется соотношение

$$\boxed{\int d^3v\,\chi(\vec{r}, \vec{v}) \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = 0}$$

Симметрии переменных интегрирования:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_1 \leftrightharpoons \vec{v}_2 \\ \vec{v}_1 \leftrightharpoons \vec{v}_1{}', \quad \vec{v}_2 \leftrightharpoons \vec{v}_2{}' \\ \vec{v}_1 \leftrightharpoons \vec{v}_2{}', \quad \vec{v}_2 \leftrightharpoons \vec{v}_1{}' \end{array} \right\}$$

$$\int d^3v\,\chi(\vec{r}, \vec{v}) \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega\,\sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \chi_1 (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ - некоторая (не обязательно равновесная!) функция распределения

Имеется 4 эквивалентных формы исходного выражения, то есть

$$\int d^3v\,\chi(\vec{r}, \vec{v}) \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{1}{4} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega\,\sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f_1' f_2' - f_1 f_2)(\chi_1 + \chi_2 - \chi_1' - \chi_2') = 0$$

Выполняется закон сохранения: $\chi(\vec{v}_1) + \chi(\vec{v}_2) = \chi(\vec{v}_1{}') + \chi(\vec{v}_2{}')$

Уравнение Больцмана и теорема сохранения

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}}+\frac{\partial\vec{p}}{\partial t}\nabla_{\vec{p}}\right)f=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \qquad \times\int d^3v\chi(\vec{r},\vec{v})$$

$$\int d^3v\chi(\vec{r},\vec{v})\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}}+\frac{\vec{F}}{m}\cdot\nabla_{\vec{v}}\right)f(\vec{r},\vec{v},t)=0$$

Интегрируя по частям, получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\int d^3v(\chi f)+\frac{\partial}{\partial x_i}\int d^3v(\chi v_i f)-\int d^3v\frac{\partial\chi}{\partial x_i}(v_i f)$$

(учитывая что $\chi=\chi(\vec{r},\vec{v})$)

$$+\frac{1}{m}\int \cancel{d^3v\frac{\partial}{\partial v_i}(\chi F_i f)}-\frac{1}{m}\int d^3v\frac{\partial\chi}{\partial v_i}(F_i f)-\frac{1}{m}\int d^3v\frac{\partial F_i}{\partial v_i}(\chi f)=0$$

Заметим: $f(\vec{r},\vec{v},t)\to 0$ при $|\vec{v}|\to\infty$ а также $\boxed{\int f(\vec{r},\vec{v},t)d^3v=n \qquad \langle X\rangle=\frac{\int d^3vXf(\vec{v})}{\int d^3vf(\vec{v})}}$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle n\chi\rangle+\frac{\partial}{\partial x_i}\langle nv_i\chi\rangle-n\langle v_i\frac{\partial\chi}{\partial x_i}\rangle-\frac{n}{m}\langle F_i\frac{\partial\chi}{\partial v_i}\rangle-\cancel{\frac{n}{m}\langle\frac{\partial F_i}{\partial v_i}\chi\rangle}=0$$

Основное кинетическое уравнение

Заметим: χ - ***любая*** сохраняющаяся величина

Законы сохранения

- Сохранение массы: $\chi = m$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle nm\rangle + \frac{\partial}{\partial x_i}\langle nmv_i\rangle \equiv \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\vec{v}) = 0}$$

Массовая плотность
$\rho(\vec{r},t) = mn(\vec{r},t)$

- Сохранение импульса: $\chi = mv_i$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \rho v_i\rangle + \frac{\partial}{\partial x_j}\langle \rho v_i v_j\rangle - \frac{\rho}{m}F_i = 0$$

Заметим: $\langle v_i v_j\rangle = \langle (v_i - \bar{v}_i)(v_j - \bar{v}_j)\rangle + \bar{v}_i\bar{v}_j$

$$\boxed{\rho\left(\frac{\partial}{\partial t} + \bar{v}_j\frac{\partial}{\partial x_j}\right)\bar{v}_i = \frac{F_i}{m} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial x_j}P_{ij}}$$

Средняя скорость

Тензор давления
$P_{ij} = \rho\langle (v_i - \bar{v}_i)(v_j - \bar{v}_j)\rangle$

- Сохранение энергии: $\chi = \frac{m}{2}|v_i - \bar{v}_i|^2$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\langle \rho(|v-\bar{v}|^2)\rangle + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_i}\langle \rho v_i|v-\bar{v}|^2\rangle - \frac{1}{2}\rho\langle v_i\frac{\partial}{\partial x_i}|v-\bar{v}|^2\rangle = 0$$

$$\boxed{\rho\left(\frac{\partial}{\partial t} + \bar{v}_i\frac{\partial}{\partial x_i}\right)\Theta + \frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x_i}q_i = -\frac{2}{3}\Lambda_{ij}P_{ij}}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right)$$

Температура
$\Theta = k_B T = \frac{m}{3}\langle |v-\bar{v}|^2\rangle$

Вектор потока тепла:
$q_i = \frac{m}{2}\rho\langle (v_i - \bar{v}_i)|v-\bar{v}|^2\rangle$

Кинетическое уравнение: начальное приближение

Задание функции распределения полностью определяет сохраняющиеся величины

Рассмотримпростейший случай распределения, локально совпадающего с распределением Максвелла-Больцмана, при медленно меняющихся переменных $\rho, \Theta, \boldsymbol{v}$...

$$f(r,v,t) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m|v-\bar{v}|^2}{2k_B T}\right)$$

Заметим: передача тепла в идеальном газе отсутствует:

$$q_i = \frac{m}{2}\rho\langle(v_i - \bar{v}_i)|v-\bar{v}|^2\rangle = \frac{m^2}{2} n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 v (v_i - \bar{v}_i)|v-\bar{v}|^2 \exp\left(-\frac{m|v-\bar{v}|^2}{2k_B T}\right) = 0$$

Давление: $P_{ij} = mn\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 v (v_i - v_j)(v_j - v_i) \exp\left(-\frac{m|v-\bar{v}|^2}{2k_B T}\right) = \delta_{ij} P$

$$\boxed{P = \frac{\rho}{3}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 u u^2 e^{-\frac{mu^2}{2k_B T}}}$$

Уравнение непрерывности

Уравнение Эйлера

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \\ \left(\dfrac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla\right)\vec{u} + \dfrac{1}{\rho}\nabla P = \dfrac{\vec{F}}{m} \\ \left(\dfrac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla\right)\Theta + \dfrac{1}{C_V}(\nabla \cdot \vec{u})\Theta = 0 \end{cases}$$

$\boxed{C_V = 3k_B/2}$

Равновесное течение газа без вязкости и теплопередачи

Домашнее задание: получить из этой системы уравнение Бернулли для стационарного потока при условиях

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = 0, \quad \nabla \rho = 0, \quad \nabla \times \vec{u} = 0$$

Стационарное течение потока газа (жидкости)

Рассмотрим равновесный поток движущийся относительно наблюдателя со скоростью $\vec{u}$

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\rho=-\rho\nabla\cdot\vec{u};}\quad + \quad \boxed{-\frac{3}{2}\frac{\rho}{\Theta}\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\Theta=\rho\nabla\cdot\vec{u}}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\rho-\frac{3}{2}\frac{\rho}{\Theta}\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\Theta=\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\left(\rho\Theta^{-3/2}\right)=0$$

Производная вдоль потока (полная производная D_u)

Напомним: уравнение состояния идеального газа

$$PV=Nk_BT\Longrightarrow P=nk_BT=\frac{\rho\Theta}{m}$$

Для наблюдателя, движущегося вдоль линий тока, сохраняется величина $P\rho^{-5/3}$
(в разреженном газе могут происходить только адиабатические процессы)

Рассмотрим уравнение Эйлера при ***F=0*** и линеаризуем остальные два уравнения:

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\rho}{\partial t}+\rho\nabla\cdot\vec{u}=0;\\[2mm] \rho\dfrac{\partial\vec{u}}{\partial t}+\nabla P=0;\\[2mm] \dfrac{3}{2}\rho\dfrac{\partial\Theta}{\partial t}-\Theta\dfrac{\partial\rho}{\partial t}=0\end{cases}\quad\begin{array}{c}\dfrac{\partial}{\partial t}\\[2mm]\nabla\end{array}\Longrightarrow\nabla^2P-\frac{\partial^2\rho}{\partial t^2}=0$$

Заметим: в адиабатическом потоке

$$\nabla^2P=\nabla\cdot\left[\frac{\partial P}{\partial\rho}\right]\nabla\rho\approx\left(\frac{\partial P}{\partial\rho}\right)_S\nabla^2\rho$$

$$\boxed{\nabla^2\rho-\rho\kappa\frac{\partial^2\rho}{\partial t^2}=0;}$$

$$\kappa=\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S=\frac{3}{5}\frac{m}{\rho k_BT}$$

Сжимаемость

Волновое уравнение:
скорость звука $\quad c=\dfrac{1}{\sqrt{\rho\kappa}}=\sqrt{\dfrac{5k_BT}{3m}}$

Кинетическое уравнение: первое приближение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}} + \vec{F}\cdot\nabla_{\vec{p}}\right) f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$$

Главная задача кинетической теории - решение уравнения переноса при заданном механизме столкновения, внешней силе и начальных условиях

Проблема: сложность нелинейного интегро-дифференциального уравнения переноса

- ***Упростим задачу, положив что отклонение системы от равновесия невелико:***

$$f(\vec{r},\vec{v},t) = f_0(\vec{r},\vec{v},t) + g(\vec{r},\vec{v},t); \qquad g(\vec{r},\vec{v},t) \ll f_0(\vec{r},\vec{v},t)$$

- ***Предположим что интеграл столкновений приближенно определяется как***

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{g}{\tau}$$

Время релаксации (порядка времени свободного пробега)

Отклонение функции распределения от равновесного состояния экспоненциально затухает:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} - \frac{f - f_0}{\tau} \Longrightarrow g(t) = g(0)e^{-t/\tau}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}} + \vec{F}\cdot\nabla_{\vec{p}}\right) f_0 = -\frac{g}{\tau}}$$

Задача: Вычислить функцию $g(\vec{r},\vec{v},t)$

Кинетическое уравнение: Электропроводность

Рассмотрим **пространственно однородную** и **стационарную** систему электрических зарядов во внешнем электрическом поле напряженностью $\vec{E} = (E, 0, 0); \quad \vec{F} = e\vec{E}$

$$\left(\cancel{\frac{\partial}{\partial t}} + \cancel{\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}}} + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}}\right) f_0 = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{f = f_0 - \tau e\vec{E} \cdot \nabla_{\vec{p}} f_0}$$

Поскольку $\int \vec{v} f_0(p) \frac{d^3p}{h^3} = 0$ (f_0 четная функция компоненты $\vec{v}$), плотность электрического тока определяется интегралом столкновений:

Интегрируя по частям

$$\vec{j} = e\int \vec{v} f(p) \frac{d^3p}{h^3} = -\frac{e^2\tau}{m} \int \vec{p}\,(\vec{E} \cdot \nabla_{\vec{p}} f_0) \frac{d^3p}{h^3} = \frac{e^2\tau}{m} \int \nabla_{\vec{p}}(\vec{p} \cdot \vec{E}) f_0 \frac{d^3p}{h^3}$$

$$= \frac{e^2\tau}{m}\vec{E} \int f_0 \frac{d^3p}{h^3} = \boxed{\frac{Ne^2\tau}{m}\vec{E}}$$

Заметим: мы полагаем что время релаксации не зависит от скорости (энергии) заряда

Формула Друды для проводимости металла

Альтернативный вывод:
распределение Максвелла

$$\begin{cases} f_0 = N\left(\dfrac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \\ \dfrac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\dfrac{1}{k_B T} f_0 \end{cases}$$

$$\nabla_{\vec{p}} f_0 = \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$$

$$\vec{j} = -\tau e^2 \vec{E} \int v^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d^3v = \frac{e^2\tau}{k_B T}\vec{E} \int v^2 f_0 d^3v = \frac{Ne^2\tau}{m}\vec{E}$$

Кинетическое уравнение: гидродинамическое приближение

Рассмотрим **<u>пространственно слабо не однородную</u>** систему в отсутствие внешних полей

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla_{\vec{r}} + \vec{F}\cdot\nabla_{\vec{p}}\right) f_0 = -\frac{f-f_0}{\tau} \Rightarrow \frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} \approx \frac{\partial g}{\partial t}$$

Наиболее общая форма равновесной функции распределения: $f_0 \propto e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_{int}} e^{-\beta m(\vec{v}-\vec{u})^2/2}$

$$\varepsilon = \varepsilon_{int} + mv^2/2$$

$$\frac{k_B T}{f_0}\frac{\partial f_0}{\partial t} = \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P - \frac{\mu-\varepsilon}{T}\right]\frac{\partial T}{\partial t} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T \frac{\partial P}{\partial t} + m\vec{v}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{dt}$$

Энтальпия на частицу

Напомним: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S;\quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N} = \frac{1}{n};\quad H = \mu + TS$

- $$\frac{k_B T}{f_0}\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\varepsilon - H}{T}\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{n}\frac{\partial P}{\partial t} + m\vec{v}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$$
- $$\frac{k_B T}{f_0}\vec{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \vec{r}} = \frac{\varepsilon - H}{T}\vec{v}\cdot\nabla T + \frac{1}{n}\vec{v}\cdot\nabla P + m v_i v_j U_{ij}$$

$$U_{ij} \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial u_j} + \frac{\partial u_j}{\partial u_i}\right)$$

<u>Следующий шаг:</u> вычислить производные $\frac{\partial T}{\partial t}, \frac{\partial P}{\partial t}$

Кинетические коэффициенты

Напомним: выполняется уравнение непрерывности и уравнение Эйлера

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\rho=-\rho\nabla\cdot\vec{u};\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t}+\vec{u}\cdot\nabla\right)\vec{u}+\frac{1}{\rho}\nabla P=0\qquad \rho=nm$$

- В локальной системе $\vec{u}=0$ $\Rightarrow$ $\boxed{\frac{\partial n}{\partial t}=-n\nabla\cdot\vec{u};\qquad \frac{\partial\vec{u}}{\partial t}=-\frac{1}{nm}\nabla P}$
- Условие адиабатичности процесса $\Rightarrow$ $\frac{\partial S}{\partial t}=0=\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\frac{\partial P}{\partial t}+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\frac{\partial T}{\partial t}$
- Воспользуемся тем, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{C_P}{T};\qquad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- Для идеального газа $n=\frac{N}{V}=\frac{P}{k_BT},\quad C_P-C_V=k_B$

(Соотношения Максвелла)

Следовательно $\frac{\partial P}{\partial t}=-nk_BT\frac{C_P}{C_V}\nabla\cdot\vec{u};\qquad \frac{\partial T}{\partial t}=-\frac{k_BT}{C_V}\nabla\cdot\vec{u}$

$$\frac{\partial f_0}{\partial t}+\vec{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial\vec{r}}=\frac{f_0}{k_BT}\left[\frac{\varepsilon-H}{T}(\vec{v}\cdot\nabla)T+mv_iv_j\left(U_{ij}-\frac{1}{3}\nabla\vec{u}\right)+\frac{H-TC_P-\varepsilon+\frac{C_V}{3k_B}mv^2}{C_V/k_B}\nabla\vec{u}\right]$$

Теплопроводность

Вязкость

Уравнение переноса

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don’t understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don’t understand it, but by that time you are used to it, so it doesn’t bother you any more.”

Arnold Sommerfeld

Конец основного лекционного курса.
Удачи на экзамене в июне!