

Лекция 14
Об одной теореме

Физическая кинетика

раздел статфизики, посвященный описанию
и предсказанию свойств макроскопических систем
в **неравновесных процессах**

изучает эволюции функций распределения
для **небольшого** количества частиц,
безусловно, учитывая влияние всех остальных

используемые интегро-дифференциальные уравнения
настолько сложны, что выделены математиками
в самостоятельную область изучения

Частичные функции распределения

PDF для всех частиц

$$w(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, t)$$

- Перенормируем исходную PDF и получим N -частичную функцию распределения:

$$f_N(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, t) \equiv V^N w(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, t)$$

с условием нормировки $\int f_N(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, t) \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{V^N} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N = 1$

- Маргинализуем f_N , чтобы получать s -частичные функции распределения:

$$f_s(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_s, t) = \int f_N(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N, t) \frac{d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N}{V^{N-s}} d\mathbf{p}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N$$

с условиями нормировки $\int f_s(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_s, t) \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s}{V^s} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_s = 1$

т.к. все частицы одинаковы, s -частичная функция распределения описывает совокупную PDF любых s частиц, необязательно с номерами $1 \dots s$

Частичные функции распределения

PDF для всех частиц

1-частичная функция распределения

$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ — описывает статистику любой из частиц

проинтегрируем f по \mathbf{r}/V — получим распределение \mathbf{p}

$$w(\mathbf{p}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{r}}{V}$$

проинтегрируем f по \mathbf{p} — получим распределение \mathbf{r}

$$w(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}$$

концентрация $n(\mathbf{r}, t) = \frac{N}{V} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}$

- Перенормируем

$$f_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t)$$

с условиями

- Маргинализуем

$$f_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s, t)$$

с условиями

распределения:

распределения:

т.к. все частицы одинаковы, s -частичная функция распределения описывает совокупную PDF **любых** s частиц, необязательно с номерами $1 \dots s$

Цепочка уравнений ББГКИ*

уравнение Лиувилля для f_N при $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \Pi(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{\{ij\}} \Phi(r_{ij})$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} - \left(\nabla \Pi(\mathbf{r}_i) + \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = 0$$

• Применим к УЛ операцию $\mathfrak{S}[\bullet] \equiv \int (\bullet) \frac{d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N}{V^{N-s}} d\mathbf{p}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N$, чтобы получить ур-е для f_s

$$(1) \mathfrak{S} \left[\frac{\partial f_N}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{S}[f_N] = \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (2) \mathfrak{S} \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right] = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{r}_i}, \text{ при } i \leq s \text{ или } 0 \text{ при } i > s$$

$$(3) \mathfrak{S} \left[\nabla \Pi(\mathbf{r}_i) \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = \nabla \Pi(\mathbf{r}_i) \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{p}_i}, \text{ при } i \leq s \text{ или } 0 \text{ при } i > s$$

$$(4) \mathfrak{S} \left[\frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{p}_i} \text{ при } i, j \leq s \text{ или } 0 \text{ при } i > s \text{ или } \dots$$

$$(5) \mathfrak{S} \left[\frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \int \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} f_{s+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_j, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_s, \mathbf{p}_j, t) d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j \text{ при } i \leq s, j > s$$

*Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона

Цепочка уравнений ББГКИ*

уравнение Лиувилля для f_N при $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \Pi(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{\{ij\}} \Phi(r_{ij})$

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} - \left(\nabla \Pi(\mathbf{r}_i) + \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = 0$$

- При (1)+(2)+(3)+(4) сократят суммирование с N до s для f_s
 (5) — «новые слагаемые», пойдут в правую часть:

$$\begin{aligned} (1) \quad & \frac{\partial f_s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \mathcal{H}_s}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_s}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = \\ (3) \quad & = \frac{N-s}{V} \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \int \frac{\partial \Phi(r_{is+1})}{\partial \mathbf{r}_i} f_{s+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{s+1}, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_{s+1}, t) d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1} \end{aligned}$$

(5) где $\mathcal{H}_s = \sum_{i=1}^s \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \Pi(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{\{ij\}} \Phi(r_{ij})$ — s -частичный гамильтониан, $j > s$

Уравнение для 1-частичной функции

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \Pi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{N}{V} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2$$

- приближение без взаимодействия

Если в правой части $\Phi = 0$, мы получаем переносное уравнение: значения f будут сохраняться вдоль траекторий и т/д равновесие не достигнется. Это мы уже проходили.

- релаксационное приближение

Мы знаем, что f должна стремиться к максвелл-больцмановскому распределению $f_{\text{МВ}}$. Если система находится «уже почти» в равновесии, мы можем искусственно создать правую часть под наши ожидания:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \Pi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{f - f_{\text{МВ}}}{\tau_{\text{рел}}}, \text{ где } f_{\text{МВ}} \sim n(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{|\mathbf{p} - \mathbf{p}_0|^2}{2mkT(\mathbf{r})}\right)$$

В этом случае $(f - f_{\text{МВ}}) \sim \exp(-t/\tau_{\text{рел}})$, где $\tau_{\text{рел}}$ — время релаксации

- гипотеза молекулярного хаоса (der Stosszahlansatz) © L. Boltzmann

Частицы некоррелированы до столкновения: $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, t) \approx f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)f(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, t)$

Кинетическое уравнение Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \Pi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{N}{V} \int [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)] B(\{\mathbf{p}\}, \Omega) d\Omega d\mathbf{p}_2$$

- Длинный интеграл в правой части называется **интеграл столкновений** $(\partial f / \partial t)_{\text{ст}}$ и описывает все парные столкновительные процессы: две частицы, имевшие импульсы \mathbf{p} и \mathbf{p}_2 , после столкновения приобретают импульсы \mathbf{p}' и \mathbf{p}_2' .
- Импульсы до столкновения определяют импульсы после столкновения (задача механики). За конкретный вид преобразования отвечает функция $B(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}', \mathbf{p}_2', \Omega)$, где Ω — дополнительные параметры задачи рассеяния.

ЛЕММА БОЛЬЦМАНА

**существование
равновесного состояния**

есть f , такая что $\partial f / \partial t = 0$

при этом $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = 0$

**общий вид
равновесного состояния**

$$\ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \alpha(\mathbf{r}) + \beta(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} + \gamma(\mathbf{r}) |\mathbf{p}|^2$$

вывод основывается на инвариантах
столкновительного процесса — импульсе и энергии
в итоге снова получаем Максвелла-Больцмана

H-теорема

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \Pi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{N}{V} \int [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)] B(\{\mathbf{p}\}, \Omega) d\Omega d\mathbf{p}_2$$

- Больцман ввёл H-функционал: $H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ (знакомо, да?)
- И посчитал его производную по времени: $\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int \frac{\partial f}{\partial t} \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{p}$
- Слагаемые в левой части кинетического уравнения не дают вклад в dH/dt , а значит

$$\frac{dH}{dt} = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{1}{4} \int (\ln[f f_2] - \ln[f' f_2']) (f' f_2' - f f_2) B d\Omega d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

Здесь при последнем переходе интеграл был вычислен через все 4 разных импульса по очереди, и введены сокращенные обозначения $f' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)$, $f_2 \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)$, $f_2' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2', t)$

необратимое изменение!

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

(т.к. \ln — возрастающая функция)

H-теорема

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \Pi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = \frac{N}{V} \int [f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)] B(\{\mathbf{p}\}, \Omega) d\Omega d\mathbf{p}_2$$

- Больцман ввёл H-функционал: $H(t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ (знакомо, да?)

H-функционал и энтропия

- И посчитали

если считать частицы слабо коррелированными, то

- Слагаемые

$$f_N(\mathbf{r} \dots, \mathbf{p} \dots, t) \approx \prod_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t)$$

$$\frac{dH}{dt} = \int$$

Здесь при по
и введены с

$$S = -\frac{k}{V^N} \left\langle \ln \frac{f_N}{V^N} \right\rangle \approx -kN \left[\frac{H}{V} - \ln V \right]$$

обоснование II начала для разреженных газов (?)

необратимое изменение:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

(т.к. \ln — возрастающая функция)

$f d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

значит

са по очереди,
(t)

Парадокс Лошмидта

каким образом из обратимых во времени законов механики выводится необратимость во времени чего-либо вообще?

ДЕТАЛЬНЕЕ

- если мгновенно обратить импульсы всех молекул, не начнет ли система развиваться «назад»?
- а таких анти-кинетических состояний разве не столько же, сколько и обычных кинетических?
- гамильтонова система вернется близко к начальному состоянию с любой заданной точностью (Цермело-Пуанкаре)

ОТВЕТЫ

- да, может, причем это даже будет реализовано в XX веке в отдельных квантовых системах (spin echo).
Вообще говоря, H -функционалу действительно не запрещено возрастать.
- анти-кинетические состояния крайне неустойчивы. Малейшая ошибка, и рост H быстро сменится обратно на уменьшение
- вернется-то вернется, но для $N \sim N_A$ время возврата невообразимо превышает возраст Вселенной

Парадокс Лошмидта

каким образом из обратимых во времени законов механики выводится необратимость во времени чего-либо вообще?

ДЕТАЛЬНЕЕ

- если мгновенно обратить импульсы всех молекул, не начнется ли процесс «назад»?
- а таких анти-процессов разве не столько же, сколько и обычных кинетических?
- гамильтонова система вернется близко к начальному состоянию с любой заданной точностью (Цермело-Пуанкаре)

II начало имеет статистическую природу

вероятность того, что энтропия будет расти и т/д равновесие будет достигаться несравненно больше вероятности обратного процесса

ОТВЕТЫ

- да, может, причем это даже будет реализовано в реальных квантовых системах. Однако на практике это не имеет шансов реально действовать.
- анти-кинетические состояния крайне неустойчивы. Малейшая ошибка, и рост H быстро сменится обратно на уменьшение
- вернется-то вернется, но для $N \sim N_A$ время возврата невообразимо превышает возраст Вселенной