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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Перенормиру… **…ределения**:

  $f_N(\mathbf{r}_1 \ldots$

  с услови…

- Маргинализу… **…ния**:

  $f_s(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_s$

  с услови…

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

Цепочка уравнений ББГКИ*

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

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

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

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

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

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

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

*Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона

Цепочка уравнений ББГКИ*

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

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

• Пр… для f_s

(1…

(3…

(4…

(5… $, j > s$

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

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_s}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_s}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_s}{\partial \mathbf{p}_i} \right) =$$

$$= \frac{N-s}{V} \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \int \frac{\partial \Phi(r_{i\,s+1})}{\partial \mathbf{r}_i} f_{s+1}(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_{s+1}, \mathbf{p}_1 \ldots \mathbf{p}_{s+1}, t) d\mathbf{r}_{s+1} d\mathbf{p}_{s+1}$$

где $\mathcal{H}_s = \sum\limits_{i=1}^{s} \left(\dfrac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \Pi(\mathbf{r}_i) \right) + \sum\limits_{\{ij\}}^{s} \Phi(r_{ij})$ — s-частичный гамильтониан

… Ивона

Уравнение для 1-частичной функции

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

- **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 $f_{\text{МБ}}$. Если система находится «уже почти» в равновесии, мы можем искусственно создать правую часть под наши ожидания:

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

В этом случае $(f - f_{\text{МБ}}) \sim \exp(-t/\tau_{\text{рел}})$, 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

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

• 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 $\left(\dfrac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = 0$

общий вид равновесного состояния

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

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

H–теорема

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

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

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt}=\int\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}}\ln f d\mathbf{r}d\mathbf{p}=\frac{N}{4V}\int(\ln[ff_2]-\ln[f'f_2'])(f'f_2'-ff_2)Bd\Omega d\mathbf{p}_2d\mathbf{r}d\mathbf{p}$$

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!

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt}\leq 0$$

(т.к. ln — возрастающая функция)

H–теорема

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

- Больцман ввёл H-функционал: $\mathrm{H}(t) = \displaystyle\int f(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\ln f(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ (знакомо, да?)
- И посчита … $f d\mathbf{r}d\mathbf{p}$
- Слагаемы … значит

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt} = \int$$

Здесь при по … са по очереди, и введены с … $t)$

H-функционал и энтропия

если считать частицы слабо коррелироваными, то

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

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

обоснование II начала для разреженных газов (?)

необратимое изменение:

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt} \leq 0$$

(т.к. ln — возрастающая функция)

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 нач... ся «назад»?

• а таких ант... разве не столь... кинетических?

• гамильтонова система вернется близко к начальному состоянию с любой заданной точностью (Цермело-Пуанкаре)

ОТВЕТЫ

• да, может, причем это даже будет реали... ...ных квантовых

...оналу действи... ...стать.

• 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

II начало имеет статистическую природу

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