

Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet

UVOD U STATISTIČKU FIZIKU

Aleksandra Maluckov

Niš

2007

Dr Aleksandra Maluckov
UVOD U STATISTIČKU FIZIKU
Prvo izdanje 2007. godine

Izdavači:
Prirodno-matematički fakultet
Niš, Višegradska 33; Tel./Fax (018) 533-014

Za izdavača:
Prof. dr Miroslav Ćirić,
dekan Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

Recezeni:
Prof. dr Darko Kapor,
redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Dr Miloš Škorić,
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke u Vinči

Lektor:
Prof. dr Jordana Marković,
vanredni profesor Filozofskog fakulteta u Nišu

Štampa:
Tiraž: 100 primeraka
ISBN 86-83481-41-7

Odlukom Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu broj 374/3-01 od 16.05.2007. godine odobreno je izdavanje ove knjige u formi udžbenika.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Osnovne ideje i pojmovi statističke fizike	2
	Osnovne ideje i pojmovi statističke fizike	2
1.2	Metode proučavanja mnogočestičnih sistema	3
	Metode proučavanja mnogočestičnih sistema	3
I	Ravnotežna statistička fizika	5
2	Osnovne postavke statističke fizike	9
2.1	Klasična statistička fizika	9
2.1.1	Statistička funkcija raspodele: prilaz zasnovan na formalizmu klasičnog ansambla*	11
2.1.2	Statistička raspodela: formalizam evolucije faznih tačaka	14
2.1.3	Statistička nezavisnost	16
2.1.4	Liuvilova teorema	17
2.1.5	Mikrokanonska raspodela	19
2.2	Osnovni pojmovi kvantne statističke fizike	20
2.2.1	Uvodni komentar	20
2.2.2	Formalizam kvantne statističke teorije	22
2.2.3	Matrica gustine: formalizam kvantnog ansambla*	24
2.3	Entropija	26
2.3.1	Zakon povećanja entropije	28
2.4	TEST 1	29
3	Osnove termodinamike	31
3.1	Interakcija između makroskopskih sistema	31
3.1.1	Termalna interakcija	32

3.1.2	Mehanička interakcija	32
3.1.3	Interakcija opšteg tipa	33
3.1.4	Kvazistacionarni procesi	34
3.2	Osnovne termodinamičke veličine	35
3.2.1	Temperatura	35
3.2.2	Pritisak	36
3.3	Adijabatski proces	38
3.4	Makroskopski rad, toplota i specifična toplota	40
3.4.1	Maksimalan rad	41
3.5	Termodinamički potencijali	43
3.5.1	Nezavisne promenljive S i p	43
3.5.2	Nezavisne promenljive T i V	44
3.5.3	Nezavisne promenljive p i T	44
3.5.4	Dodatni komentari o termodinamičkim potencijalima	45
3.6	Nernstova teorema	45
3.7	Zavisnost termodinamičkih veličina od broja čestica	46
3.8	Ravnoteža tela u spoljašnjem polju	48
3.9	TEST 2	48
4	Gibsova statistika	51
4.1	Gibsova raspodela	52
4.2	Statistički integral sistema od N neinteragujućih čestica	55
4.2.1	Statistički integral idealnog gasa sa translacionim stepenima slobode	57
4.3	Maksvelova raspodela	59
4.4	Raspodela čestica u prisustvu spoljašnjih sila	65
4.5	Slobodna energija u Gibsovoj raspodeli	67
4.6	Gibsova raspodela sa promenljivim brojem čestica	69
4.7	Bolcmanova raspodela u kvantnoj statistici	72
4.8	Kinematičke osobine kretanja molekula	74
4.9	TEST 3	76
5	Ansamblu identičnih čestica u kontekstu dualizma talas – čestica	77
5.1	Ansamblu identičnih bozona i fermiona	77
5.1.1	Fermi-Dirakova raspodela	79
5.1.2	Boze-Ajnštajnova raspodela	80
5.2	Fermionski i bozonski gas	81

5.3	Zračenje crnog tela	82
5.4	Ponašanje čestica pri temperaturama bliskim apsolutnoj nuli	85
5.4.1	Degenerisani elektronski gas	85
5.4.2	Boze-Ajnštajnova kondenzacija	86
5.5	TEST 4	91
II Neravnotežna statistička fizika		93
6	Kinetička teorija	97
6.1	Opisivanje sistema interagujućih čestica	97
6.1.1	Ravnotežno stanje	99
6.2	Formalizam neravnotežne statističke fizike	101
6.2.1	Ireducibilne dinamičke funkcije*	101
6.2.2	Redukovane funkcije raspodele*	102
6.2.3	Termodinamička granica	103
6.2.4	Aproksimacija slabog sprezanja	105
6.2.5	Vlasovljeva jednačina	107
6.2.6	Karakteristična vremena i dužine. Sudari.	107
6.3	Bolcmanova kinetička jednačina	109
6.3.1	Interakcija sa termostatom	110
6.3.2	Bolcmanova jednačina u kvantnom slučaju	111
6.3.3	Bolcmanov sudarni član	112
6.3.4	Bolcmanova jednačina u difuzionoj aproksimaciji	118
6.4	Svojstva kinetičkih jednačina	126
6.5	TEST 5	129
7	Hidrodinamička teorija	131
7.1	Hidrodinamičke i nehidrodinamičke veličine	131
7.2	Hidrodinamičke balansne jednačine	134
7.3	Difuzija i provođenje toplote	136
7.4	Entropija i transport (fenomenološki pristup)	146
7.5	Izbor flukseva i termodinamičkih sila	149
7.6	Jednačina transporta za termoelektrične pojave	150
7.7	TEST 6	152

8	Intuitivno opisivanje neravnotežnih pojava	153
8.1	Lanževenova jednačina	153
8.1.1	Spektralna gustina koordinate i brzine braunovske čestice	158
8.1.2	Vremenske korelacije brzine braunovske čestice	159
8.2	Foker-Plankova jednačina	160
8.3	Difuzija braunovskih čestica	162
8.4	Braunovsko kretanje harmonijskog oscilatora	164
8.4.1	Toplotne oscilacije u električnoj konturi	166
8.5	Izdvajanje sporih procesa pri braunovskom kretanju oscilatora	167
8.6	Braunovsko kretanje i H-teorema	171
8.7	Završni komentar: difuzioni proces	173
8.8	TEST 7	174
III	Dodatak	177
9	Opisivanje dinamičkog stanja materijalnih tela u klasičnoj mehanici	179
9.1	Njutnova mehanika	179
9.2	Lagranževov prilaz	180
9.3	Hamiltonov prilaz	182
9.4	Evolucija dinamičke funkcije u Hamiltonovoj mehanici	183
10	Formalizam kvantne mehanike	185
11	Kratak osvrt na matematičku statistiku	193
11.1	Osnovni matematički pojmovi	193
11.1.1	Opšti slučaj slaganja verovatnoća	195
11.1.2	Srednja vrednost i disperzija slučajne veličine	196
11.1.3	Funkcija raspodele verovatnoće	197
11.1.4	Verovatnoća kao mera neočekivanosti	197
11.2	Neke elementarne raspodele verovatnoće	198
11.2.1	Binomna raspodela verovatnoće	198
11.2.2	Puasonova raspodela	199
11.2.3	Gausova raspodela	201
11.3	TEST 8	203

12 Postulat jednake verovatnoće mikrostanja i ergodička hipoteza	205
12.1 Srednja vrednost po ansamblu	206
12.2 Srednja vrednost po vremenu	206
12.3 Ergodička hipoteza	207
13 Jednačina stanja idealnog gasa	209
14 Landauov sudarni član	213
15 Prikaz određivanja slobodnog člana u izrazu za entropiju	217
16 Stohastičke evolucione jednačine	221
17 Osnove teorije slučajnog kretanja	227
17.1 Kratak prikaz standardne difuzije	230
17.2 Alternative standardnom difuzionom ponašanju	231
Literatura	235

Glava 1

Uvod

Makroskopski objekti, kao što su drveće, reke, magnet, stene, motor sa unutrašnjim sagorevanjem itd., neposredno deluju na čovekova čula i zato su oduvek bili predmet sistematskog proučavanja. Do kraja XVIII veka fizika je proučavala samo makroskopske objekte. Rezultati takvih proučavanja makroskopskih objekata u četvorodimenzionom prostoru vremenu interpretirani su kroz nekoliko jasno razrađenih makroskopskih fizičkih teorija kao što su: mehanika fluida, teorija elastičnosti, termodinamika, elektromagnetizam, akustika, itd.

Makroskopske teorije razmatraju materiju (supstanciju i energiju) kao neprekidnu, opisujući je nizom neprekidnih fizičkih veličina. Matematički opis je dobijen pridruživanjem fizičkim veličinama neprekidnih ili parcijalno neprekidnih matematičkih funkcija prostornih koordinata i vremena, odnosno *polja*. Prostorno-vremenska evolucija fizičkih veličina se opisuje parcijalnim diferencijalnim ili integro-diferencijalnim jednačinama.

Interpretacijom fizičkih događaja na nivou konstituenata makroskopskih objekata (atomske i subatomske čestice), zapravo na rastojanjima reda 10^{-7} cm i manjim, postalo je jasno da je neprekidnost materije iluzija. U mikrosvetu se može uočiti samo ogroman broj pojedinačnih čestica, čije je kretanje vođeno silama uzajamne interakcije¹. Pojedinačne čestice se smatraju tačkastim ili vrlo malih dimenzija i makroskopski sistem je okarakterisan ogromnim brojem stepena slobode. Osnovni zakoni kretanja mikročestica su zakoni kvantne mehanike, mada se za opisivanje mnogih problema u mikrodomenu može sa dovoljnom tačnošću primeniti klasična mehanika.

Zakoni makroskopske fizike veoma dobro opisuju makroskopske pojave, a zakoni mikroskopske fizike adekvatno opisuju atomsko-molekularne pojave. Pokazano je da su uočljiva makroskopska svojstva sistema samo manifestacija na makronivou određenih mikroskopskih procesa. Odatle i potreba da se zakoni makroskopske fizike, bazirani na neprekidnosti,

¹Jedna od fizičkih teorija u ovom domenu je atomska fizika.

izvedu iz razmatranja mikroskopske evolucije konstituenata makrosistema, zapravo velikog broja diskretnih čestica. Drugim rečima, da bi se interpretirala dinamika mnogočestičnih, makroskopskih sistema (tela) neophodno je istraživanje započeti u okviru fizike mikrosveta. *Statistička fizika* je upravo 'most' između mikroskopskog i makroskopskog nivoa opisivanja procesa u prirodi.

Osobnosti statističkog prilaza u fizici mogu se ilustrovati na primeru prostog makroskopskog eksperimenta: zagrevanja metalne pločice. Promena temperature pločice se posmatra kao funkcija vremena i mesta – tačke na pločici. Neka je početno stanje zadato linernom raspodelom temperature od jednog do drugog kraja pločice pri čemu se pločica nalazi van dometa spoljašnjih sila. Ukoliko se više puta ponovi eksperiment zagrevanja pločice pri jednakim početnim uslovima, dobijaju se isti makroskopski rezultati. Dakle, zadavanje početnog temperaturnog profila je dovoljno za makroskopsko opisivanje problema, npr. određivanje vrednosti temperature na sredini pločice u datom trenutku.

S druge strane, ako se posmatra metalna pločica kao jedan klasični skup čestica – atoma, zadavanje linearne raspodele temperature ne određuje jednoznačno, ni na koji način, početne mehaničke uslove. Zapravo, zadati makroskopski uslov se može ostvariti sa neprebrojivo mnogo različitih mikroskopskih konfiguracija. Ako se eksperiment ponovi nekoliko puta, polazne mikroskopske konfiguracije sistema biće zastupljene sa različitom verovatnoćom. Svejedno, eksperiment daje iste rezultate na makroskopskom nivou. Odatle i ideja da su svi polazni uslovi na mikronivou ravnopravni s obzirom na makroskopsku realizaciju eksperimenta.

Postavlja se pitanje na koji način korišćenjem statističkog prilaza može da se predvidi ponašanje makrosistema? Jasno je da se mogu dobiti samo usrednjeni rezultati velikog broja eksperimenata izvršenih pri istim uslovima. Ne treba pri tome isključiti mogućnost fluktuacionih otklona od srednjih vrednosti, što pomenuta teorija ne može adekvatno da opiše. Ipak je pokazano da su uz dobru pripremu eksperimenata (dovoljno veliki broj sistema koji se tretira) makroskopski izmereni rezultati vrlo bliski srednjim vrednostima.

1.1 Osnovne ideje i pojmovi statističke fizike

Predmet izučavanja statističke fizike su zakonitosti kojima se potčinjavaju svojstva i ponašanje makroskopskih sistema, tj. objekata sastavljenih od velikog broja (relativno) prostijih sistema, kao što su molekuli u gasu, atomi u kristalnoj rešetki, fotoni u laserskom snopu, zvezde u galaksiji, ljudi unutar pojedinih socijalnih grupa, itd. Osnovni cilj ove nauke je razumevanje ponašanja sistema u celini na osnovu ponašanja njegovih komponenata. Na ponašanje svake od komponenata sistema opet utiče prisustvo bliskih komponenata, odnosno interakcija sa susedima, tako da se sistem u celini ne može razmatrati kao prosta suma svojih delova. Štaviše, zbog ukupnosti efekata interakcija unutar makroskopskog sistema,

njegova svojstva mogu biti i kvalitativno potpuno izmenjena u odnosu na svojstva njegovih komponenata (npr. svojstva simetrije kretanja pojedinačnih čestica mogu biti narušena u mnogočestičnom sistemu).

Formalno se, u principu, iscrpna informacija o kretanju makroskopskog tela (makroskopskog sistema) može dobiti postavljajući jednačine kretanja za svaki njegov stepen slobode (tj. za svaku česticu ponaosob). Međutim, kada je broj stepena slobode izuzetno veliki, mora se rešiti isto toliki broj diferencijalnih jednačina kretanja, što je u praksi teško ostvarljivo. Čak i kada bi bilo moguće integraliti u opštem obliku jednačine kretanja, ne bi bilo nikako moguće staviti u opšta rešenja početne uslove za brzine i koordinate čestica.

Opšti karakter statističkih zakonitosti, praktično, ne zavisi od toga da li se kretanje pojedinačnih elemenata sistema opisuje klasičnom ili kvantnom mehanikom. Međutim, za njihovo zasnivanje potrebno je imati u vidu koji se od ova dva pristupa koristi, odakle i podela na klasičnu i kvantnu statističku fiziku.

Statističke zakonitosti, uslovljene postojanjem velikog broja čestica u telu, ne mogu se svesti na čisto mehaničke zakonitosti. Njihova specifičnost ogleda se u tome da te zakonitosti gube svaki sadržaj pri prelasku na mehaničke sisteme sa malim brojem stepena slobode.

Poseban značaj statističke fizike među drugim oblastima teorijske fizike je posledica toga što su sva tela koja nas okružuju makroskopska. Zato u osnovi svih oblasti teorijske fizike koje izučavaju svojstva makroskopskih tela (teorija gasova i plazme, fizika fluida i čvrstih tela, itd.) leže zakonitosti statističke fizike.

1.2 Metode proučavanja mnogočestičnih sistema

Sistem sa velikim brojem čestica može se razmatrati bez uzimanja u obzir unutrašnje strukture tela. Tada su potrebni pojmovi i veličine koje se odnose na sistem u celini. Na primer, u modelu idealnog gasa (gas od tačkastih materijalnih čestica konačne mase bez interakcija koje deluju na daljinu i koje se elastično sudaraju) takve veličine su zapremina, pritisak i temperatura. Veza među takvim veličinama se ustanovljava eksperimentalno, a teorija se postavlja na nekim opštim principima (npr. zakon održanja energije) i objašnjava eksperimentalno ustanovljene veze. To je fenomenološka teorija koja ne razmatra unutrašnje mehanizme procesa koji određuju ponašanje sistema u celini, tj. koja koristi termodinamičku metodu.

Statistička i termodinamička metoda proučavanja se međusobno upotpunjuju. Termodinamička metoda se odlikuje svojom opštošću i mogućnošću proučavanja pojava bez poznavanja njihovih unutrašnjih mehanizama. Statistička metoda pomaže razumevanju suštine pojava i veze ponašanja sistema kao celine sa ponašanjem i svojstvima pojedinačnih čestica

i podsistema. Kombinovanje dveju pomenutih metoda omogućuje najefikasnije rešavanje postavljenog naučnog problema.

Deo I

Ravnotežna statistička fizika

'Tvoja planeta je tako mala, da je možeš obići u tri koraka. Imaš samo da ideš sasvim lagano, pa da uvek budeš na suncu. Kad budeš hteo da se odmoriš ti koračaj... i dan ce trajati koliko budeš želeo.' - A. S. Egziperi (iz knjige 'Mali princ')

Glava 2

Osnovne postavke statističke fizike

2.1 Klasična statistička fizika

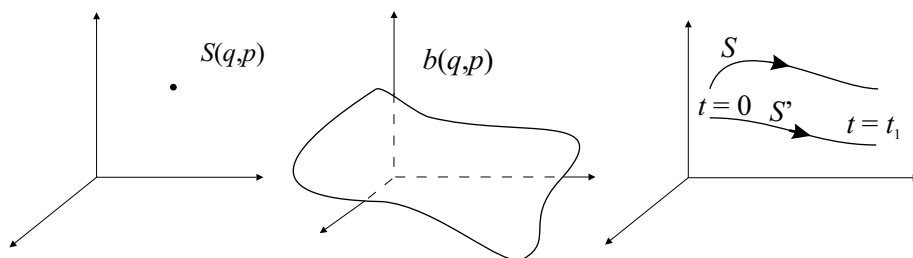
Položaj jedne čestice je određen sa tri njene prostorne koordinate q_i , $i = 1, 2, 3$ i predstavlja se tačkom u trodimenzionom koordinatnom sistemu. Za potpunije definisanje dinamičkog stanja čestice potrebno je pored tri koordinate odrediti i tri komponente brzine, ili impulsa p_i . Znači, jednom tačkom se može opisati stanje jedne čestice u zamišljenom šestodimenzionom prostoru sa uzajamno ortogonalnim osama. U statističkoj fizici se najčešće koristi Hamiltonov (Hamilton) prilaz opisivanju dinamike čestica, tako da tri koordinatne ose odgovaraju prostornim koordinatama (generalisanim koordinatama položaja) i tri koordinatne ose odgovaraju njima konjugovanim impulsima (generalisanim impulsima čestice). Ukupan broj stepena slobode za slobodnu česticu je $s = 3$.

Da bi se predstavilo stanje sistema od N slobodnih čestica u određenom trenutku vremena sa gore navedenim stepenom informacije, jednom jedinom tačkom, uvodi se zamišljeni $6N$ -dimenzioni prostor sa uzajamno ortogonalnim osama. U ovom prostoru $3N$ koordinatnih osa odgovara generalisanim koordinatama položaja q_i , $i = 1, \dots, 3N$ i $3N$ koordinatnih osa odgovara generalisanim impulsima p_i , $i = 1, \dots, 3N$. Generalisane koordinate mogu predstavljati položaj molekula u prostoru, ali i apstraktne veličine, kao što su amplitude talasa ili brojevi koji karakterišu neki od unutrašnjih stepena slobode molekula.

Veza generalisanih koordinata i njima konjugovanih impulsa data je Hamiltonovim jednačinama:

$$\begin{aligned}\frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 3N,\end{aligned}\tag{2.1}$$

gde je $H(q, p)$ hamiltonijan sistema, t je vreme (parametar), i (q, p) su oznake za skup



Slika 2.1. Različiti objekti u faznom prostoru: fazna tačka koja predstavlja stanje sistema, projekcija glatke dinamičke funkcije $b(q, p)$ i trajektorije dinamičkog sistema.

svih generalisanih koordinata i impulsa q_1, q_2, \dots, q_{3N} i p_1, p_2, \dots, p_{3N} ¹. Rešenje Hamiltonovih jednačina kretanja je trajektorija čestice u $6N$ -dimenzionom koordinatnom prostoru.

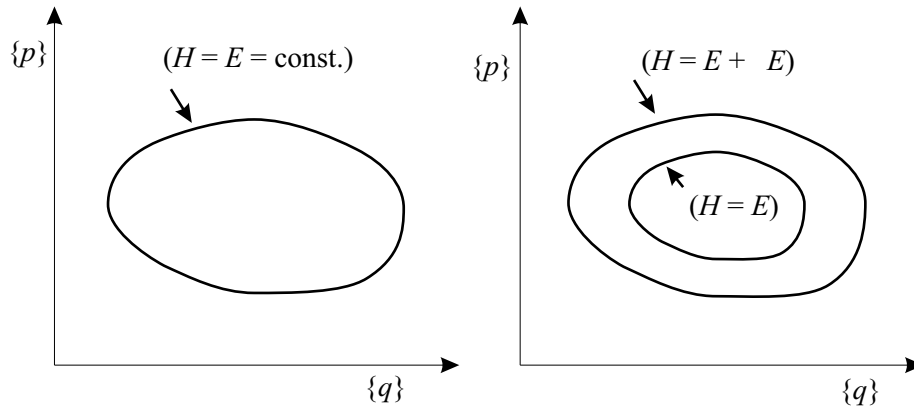
Broj parova (q_i, p_i) , $3N$, neophodan za potpuno karakterisanje dinamičkog sistema predstavlja broj stepena slobode, $s = 3N$. Prema tome, stanje makroskopskog mehaničkog sistema sa s stepena slobode određeno je u proizvoljnom fiksiranom trenutku vrednostima s koordinata q_i , $i = 1, 2, \dots, s$ i s impulsa p_i , $i = 1, 2, \dots, s$. Geometrijski se različita stanja sistema predstavljaju tačkama u $2s$ dimenzionom faznom prostoru za koji se vezuje koordinatni sistem sa $2s$ ortogonalnih osa. Treba naglasiti da je fazni prostor čisto matematički pojam. Na koordinatne ose faznog prostora se nanose vrednosti koordinata i impulsa datog sistema. Pri tome, svaki sistem ima sopstveni fazni prostor dimenzije $2 \cdot$ broj stepena slobode.

Kako svaka tačka faznog prostora predstavlja jedno stanje sistema, promena stanja sistema tokom vremena je predstavljena linijom u faznom prostoru koju opisuje fazna tačka, odnosno faznom trajektorijom (Slika 2.1). Fazne trajektorije se ne mogu seći jer bi to protivurečilo principu klasične kauzalnosti, odnosno jednoznačnosti rešenja Hamiltonovih jednačina.

U opštem slučaju se kretanje čestice u faznom prostoru može samo simbolički predstaviti, pošto se $2s$ -dimenzioni prostor sa $s > 1$ ne može nacrtati u ravni. Zato se fazni prostor predstavlja apcisolom i ordinatom u ravni uz koje su samo naznačeni skupovi svih koordinata $\{q\}$ i svih impulsa $\{p\}$.

Ako se posmatra jedan sistem beskonačno dugo, on će proći kroz sva svoja stanja, odnosno zauzeće sve moguće položaje u faznom prostoru. Nijedan sistem se ne može posmatrati beskonačno dugo, pa se zato posmatra niz replika jednog sistema u određenom trenutku vremena, ali sa različitim početnim uslovima. Svi posmatrani sistemi su tada pod jednakim spoljašnjim (makroskopskim) uslovima. Odgovarajući skup reprezentativnih tačaka u faznom prostoru, koji reprezentuje skup svih mogućih mikrostanja sistema, istih onih kroz koje bi

¹Detaljnije o Hamiltonovom prilazu opisivanju dinamičkog stanja materijalnih čestica i o njegovom odnosu prema drugim načinima opisivanja dinamičkog stanja čestica videti u glavi 9 u dodatku.



Slika 2.2. Energetska hiperpovrš i energetska hiperljuska.

sistem prošao da je dovoljno dugo posmatran, naziva se *fazni ansambl*. Ova definicija faznog ansambla obezbeđuje identičnost srednje vrednosti bilo koje izvedene makroskopske veličine po vremenu i njene srednje vrednosti po ansamblu (videti dodatak 12.3).

Skup faznih tačaka koje predstavljaju različita stanja posmatranog sistema se obično nalazi u nekom delu faznog prostora. Kod izolovanih sistema taj deo faznog prostora je definisan ukupnom energijom sistema $H(q, p) = K(p) + U(q)$, gde je $K(p)$ kinetička energija, a $U(q)$ potencijalna energija sistema. Kada je energija konstantna, zapravo sistem konzervativan, onda skup faznih tačaka leži na jednoj hiperpovrš, koja se može označiti sa $\Pi(E)$. Ukoliko energija ima vrednost u opsegu $(E, E + \delta E)$, onda se reprezentativne fazne tačke nalaze unutar hiperljuske čija je zapremina $\Pi(E)\delta E$ (Slika 2.2).

U bilo kom delu faznog prostora, sa gledišta klasične mehanike, postoji beskonačno mnogo stanja sistema, jer se koordinate položaja i impulsi čestica mogu menjati kontinuirano. Prebrojivost skupa stanja sistema se postiže uvođenjem pojma elementarne ćelije faznog prostora $\Delta\Gamma$. Smisao ova veličina dobija u kvantnoj mehanici. Za sada $\Delta\Gamma$ je infinitezimalno mala zapremina s obzirom na konkretan proces koji se opisuje.

2.1.1 Statistička funkcija raspodele: prilaz zasnovan na formalizmu klasičnog ansambla*

Statistička mehanika ustanovljava vezu između proizvoljne mikroskopske dinamičke funkcije $b(q, p; \vec{x}, t)$ koja nema fiksiranu vrednost, već s obzirom na sve parove (q, p) iz dostupnog dela faznog prostora 'uzima' sve moguće vrednosti (funkcija $b(q, p; \vec{x}, t)$ je *slučajna*) i jedinstvene makroskopske funkcije $B(\vec{x}, t)$ (polje). Ta veza predstavlja *preslikavanje faznog prostora na fizički prostor* i potpuno je određena karakteristikama konkretnog problema razmatranja. Treba napomenuti da su $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$ koordinate u faznom

prostoru, a komponente \vec{x} su koordinate u fizičkom prostoru (na makro nivou)².

Matematički se veličina $B(\vec{x}, t)$ naziva funkcionalom $b(q, p; \vec{x}, t)$, što znači da pri proizvoljnim fiksiranim parametrima (\vec{x}, t) taj funkcional svakoj funkciji $b(q, p)$ promenljivih q i p , pridružuje neki broj. Funkcional B predstavlja 'funkciju od funkcije' i označava se na sledeći način:

$$B(\vec{x}, t) \equiv \langle b(q, p; \vec{x}, t) \rangle \equiv \langle b \rangle. \quad (2.2)$$

Od interesa je linearni funkcional:

$$\langle \beta b + \gamma c \rangle = \beta \langle b \rangle + \gamma \langle c \rangle, \quad (2.3)$$

gde su β i γ proizvoljne konstante, a b i c dve dinamičke funkcije, pri čemu je ispunjena relacija:

$$\langle 1 \rangle = 1, \quad (2.4)$$

gde je 1 konstanta.

Izraz:

$$B(\vec{x}, t) \equiv \langle b \rangle = \int dqdp b(q, p; \vec{x}, t) f(q, p), \quad (2.5)$$

gde je $f(q, p)$ funkcija zadata u faznom prostoru, pri čemu se integracija vrši po celom faznom prostoru razmatranog sistema, zadovoljava uslov (2.3) i uslov (2.4) iz koga sledi jednakost:

$$\int dqdp f(q, p) = 1. \quad (2.6)$$

Skup funkcija tipa $f(q, p)$ predstavlja podskup skupa dinamičkih funkcija. Ovakve funkcije se nazivaju *funkcije raspodele u faznom prostoru* ili kraće funkcije raspodele, odnosno raspodele.

Uvođenjem dodatnog uslova nenegativnosti funkcije raspodele $f(q, p) \geq 0$, može se funkcija raspodele interpretirati kao *gustina verovatnoće nalaženja sistema u tački q, p faznog prostora*³. Relacija (2.5) tada predstavlja formulu za nalaženje srednje (ili očekivane) vrednosti slučajne promenljive b . U ovom prilazu 'stanje sistema' u trenutku vremena t se ne zadaje fiksiranom tačkom u faznom prostoru, već sve tačke faznog prostora u zadatom trenutku t predstavljaju moguća stanja sistema. Pritom se svaka takva tačka uzima sa određenom statističkom težinom u skladu sa vrednošću funkcije raspodele u toj tački. Znajući funkciju raspodele, može se izraziti vrednost svih mogućih makroskopskih promenljivih i stanje sistema u datom trenutku vremena se određuje zadavanjem funkcije raspodele⁴.

²Nadalje u glavnom tekstu $(q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$, gde je s broj stepena slobode posmatranog sistema.

³Pažljivim posmatranjem relacije (2.6) funkcija $f(q, p)$ se dosledno treba interpretirati kao gustina raspodele čestica u faznom prostoru (dimenzija 1/zapremina faznog prostora). U daljem izlaganju, sem gde to nije posebno naglašeno, $f(q, p)$ će biti označavana terminom 'funkcija raspodele'.

⁴Iz ovog razmatranja rezultuje i koncept statističkog ansambla.

Odavde se može formulirati osnovni postulat statističke mehanike:

Stanje sistema u datom trenutku vremena je potpuno specificirano funkcijom raspodele $f(q, p)$, koja zadovoljava uslove (2.6) i $f(q, p) \geq 0$. Posmatrana (makroskopska) vrednost dinamičke funkcije $b(q, p; \vec{x}, t)$ za takav sistem je polje $B(\vec{x}, t)$ definisano formulom (2.5).

Neka funkcija raspodele $f(q, p)$ opisuje početno stanje sistema (statističkog ansambla) a od interesa je vremenska zavisnost opservable $B(\vec{x}, t)$, tj. srednje vrednosti $b(q, p; \vec{x}, t)$. Dalje, neka je po pretpostavci: $b(q, p; \vec{x}, t = 0) = b(q, p; \vec{x})$. Tada iz relacije (2.5) sledi:

$$B(\vec{x}, 0) = \int dqdp b(q, p; \vec{x}) f(q, p). \quad (2.7)$$

Pošto se u Hamiltonovom formalizmu kretanje datog sistema opisuje Hamiltonovim jednačinama kretanja (2.1), veličina $b(q, p; \vec{x})$ se transformiše u $b(q, p; \vec{x}, t)$:

$$b(q, p; \vec{x}, t) = U(t)b(q, p; \vec{x}) = e^{t[H]}b(q, p; \vec{x}), \quad (2.8)$$

gde je $U(t) \equiv e^{t[H]}$ propagator ili evolucionni operator sistema. Procedura dobijanja izraza za evoluciju dinamičke promenljive (2.8) je skicirana u odeljku 9.3 u dodatku. Transformacija $B(\vec{x}, 0)$ u $B(\vec{x}, t)$ se onda zadaje u obliku:

$$B(\vec{x}, t) = \int dqdp \left(e^{t[H]}b(q, p; \vec{x}) \right) f(q, p). \quad (2.9)$$

U fizičkom prostoru ova jednačina je zakon kretanja koji je izvorno definisan Hamiltonovim jednačinama u faznom prostoru.

Pokazuje se da kada mikroskopski sistem evoluira u skladu sa Hamiltonovom dinamikom, veličina $b(q, p; \vec{x})$ postaje u trenutku t veličina $b(q, p; \vec{x}, t)$. Uz lemu da primena kanonske transformacije $\exp(-[H]t)$ generisane dinamičkom funkcijom H i parametrom $-t$ na oba faktora u integrandu jednačine (2.9), ne menja vrednost integrala (videti odeljak 9.4 u dodatku i [2, 3]) dobija se nakon jednostavne procedure:

$$B(\vec{x}, t) = \int dqdp \left(e^{-t[H]}e^{t[H]}b(q, p; \vec{x}) \right) e^{-t[H]}f(q, p). \quad (2.10)$$

Tada se jednačina (2.10) svodi na:

$$B(\vec{x}, t) = \int dqdp b(q, p; \vec{x}) f(q, p; t), \quad (2.11)$$

gde je $f(q, p; t) = e^{-t[H]}f(q, p)$ vremenski zavisna funkcija raspodele. Njeno određivanje zahteva rešavanje parcijalne diferencijalne jednačine:

$$\partial_t f(q, p; t) = [H(q, p), f(q, p; t)]_{pz}, \quad (2.12)$$

gde je $[...]_{pz}$ oznaka za Puasonovu (Poisson) zagradu (videti dodatak 9.2).

Izraz (2.12) predstavlja tzv. Liuvilovu (Liouville) jednačinu i često se zapisuje u skraćenoj formi kao:

$$\partial_t f(t) = Lf(t), \quad (2.13)$$

gde je L linearni Liuvilov operator.

2.1.2 Statistička raspodela: formalizam evolucije faznih tačaka

Makroskopsko telo ili sistem tela su *zatvoreni* ili *izolovani* ukoliko posmatrano makroskopsko telo ili sistem tela ne interaguju ni sa kakvim drugim telima. Relativno mali, ali ipak makroskopski deo takvog tela ili sistema tela naziva se *podsystem*. Podsystem je takođe mehanički sistem, ali on nije zatvoren, nego interaguje sa svim ostalim delovima sistema. Zbog ogromnog broja stepena slobode tih ostalih delova sistema, međusobna dejstva sa posmatranim podsystemom su komplikovanog karaktera. Kao posledica ovoga, stanje podsystema se menja u toku vremena na komplikovan način.

Opisivanje ponašanja podsystema u okvirima klasične mehanike pretpostavlja rešavanje jednačine kretanja za ceo zatvoren sistem, što je neostvarljivo. Prilaz koji omogućuje opisivanje makroskopskog podsystema zasnovan je pak na premisi da, zbog izuzetne komplikovanosti i zamršenosti interakcija posmatranog podsystema sa okolnim delovima sistema, podsystem u toku dovoljno dugog vremenskog intervala prolazi više puta sva moguća stanja. Ovo je jedna od interpretacija *ergodičke hipoteze*⁵. Konciznije, neka se sa $\Delta q \Delta p$ označi neki mali deo zapremine faznog prostora podsystema, koji odgovara vrednostima njegovih koordinata i impulsa u intervalima $[q_i - \Delta q, q_i + \Delta q]$ i $[p_i - \Delta p, p_i + \Delta p]$, redom. U toku dugog vremenskog intervala T vrlo zamršena fazna trajektorija više puta prođe kroz tu malu zapreminu. Neka je Δt onaj deo T u toku koga se podsystem nalazio u $\Delta q \Delta p$. Neograničenim povećanjem T odnos $\Delta t/T$ teži nekoj granici

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}, \quad (2.14)$$

koja se može tretirati kao *verovatnoća* da se pri posmatranju podsystema u nekom proizvoljnom trenutku podsystem nalazi u datom delu $\Delta q \Delta p$ faznog prostora.

Za beskonačno mali element faznog prostora:

$$dqdp = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s, \quad (2.15)$$

verovatnoća dw stanja u datom elementu $dqdp$ je:

$$dw = f(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s) dpdq, \quad (2.16)$$

gde je $f \equiv f(p, q)$ (funkcija koordinata i impulsa) *funkcija statističke raspodele* i igra ulogu 'gustine' raspodele verovatnoće u faznom prostoru. Uslov normiranja funkcije statističke raspodele mora biti zadovoljen:

$$\int_{\tau \rightarrow \text{ceo fazni prostor}} f(p, q) dpdq = 1. \quad (2.17)$$

⁵Videti odeljak 12.3 u dodatku.

Treba naglasiti da statistička raspodela datog podsistema ne zavisi od početnog stanja bilo kakvog drugog malog dela istog zatvorenog sistema, jer je ovaj uticaj tokom dugog vremena sasvim potisnut interakcijom sa ostalim mnogo većim delovima sistema. Statistička raspodela ne zavisi ni od početnog stanja samog izdvojenog podsistema, jer on prolazi u vremenu kroz sva moguća stanja, tako da se svako od njih može fiktivno uzeti kao početno stanje.

Statistička raspodela za male delove sistema može se naći bez rešavanja mehaničkog problema za taj sistem, što bi pretpostavljalo poznavanje početnih uslova.

Osnovni zadatak statističke mehanike je nalazjenje statističke raspodele za ma koji pod-sistem⁶.

Ako je poznata statistička raspodela datog podsistema, mogu se naći verovatnoće raznih vrednosti fizičkih veličina koje zavise od stanja tog podsistema. Srednja vrednost neke fizičke veličine $g(p, q)$ biće:

$$\bar{g} = \int g(p, q) f(p, q) dpdq. \quad (2.18)$$

Ovo je analogon srednje vrednosti dinamičke funkcije b , date relacijom (2.5), dobijen uvođenjem statističke raspodele i verovatnoće.

U kontekstu do sada usvojenog, statistička srednja vrednost je ekvivalentna srednjoj vrednosti po vremenu, što predstavlja drugi iskaz ergodičke hipoteze (odjeljak 12.3). Prateći male promene posmatrane veličine u vremenu, može se naći funkcija $g = g(t)$, posle čega je tražena srednja vrednost:

$$\bar{g} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T g(t) dt. \quad (2.19)$$

Sumarno, zaključci i predviđanja u vezi sa ponašanjem makroskopskih tela imaju probabilistički karakter⁷. Važno je napomenuti da se probabilistički karakter rezultata klasične statističke fizike ne nalazi sam po sebi u prirodi objekata koje ona posmatra, nego je posledica dobijanja rezultata na osnovu nesrazmerno malog broja podataka u poređenju sa očekivanim sa stanovišta klasične mehanike (kada je potrebno poznavati početne vrednosti svih kooordinata i impulsa čestica makroskopskog tela).

U praksi se obično ne manifestuje direktno probabilistički karakter svojstava i procesa u makroskopskim telima nakon primene statističke mehanike. Razlog je taj što pri posmatranju ma kog makroskopskog tela (koje se nalazi pod stacionarnim spoljašnjim uslovima) u toku dosta dugog vremenskog intervala, fizičke veličine koje karakterišu to telo ostaju praktično nepromenjene – konstantne. Vrednosti fizičkih veličina zapravo odgovaraju srednjim vrednostima istih. Drugim rečima, ako se pomoću funkcije $f(p, q)$ sačini funkcija raspodele

⁶Napomena: makroskopska tela se mogu tretirati kao 'mali delovi' zatvorenih sistema koje obrazuju ta tela i okolina.

⁷Termin je izveden iz engleske reči probability koja se može prevesti terminom verovatnoća.

verovatnoće različitih vrednosti veličine $g(p, q)$, onda će ta funkcija imati oštar maksimum za $g = \bar{g}$, jer je приметно različita od nule samo u neposrednoj okolini te vrednosti.

Ako se zatvoreni makroskopski sistem nalazi u takvom stanju da su za bilo koji njegov deo (koji je sam po sebi makroskopsko telo) 'makroskopske' veličine sa velikom tačnošću jednake svojim srednjim vrednostima, zatvoreni sistem je u *stanju statističke ravnoteže*.

Zatvoreni makroskopski sistem koji se u proizvoljnom početnom trenutku nije nalazio u stanju statističke ravnoteže, prelazi u to stanje za interval vremena jednak *vremenu relaksacije*. Odavde pojam 'dovoljno veliki vremenski interval' dobija smisao dovoljno velikog intervala vremena u odnosu na vreme relaksacije. Teorija procesa vezanih za prelazak makroskopskog sistema u ravnotežno stanje naziva se *kinetika*.

2.1.3 Statistička nezavisnost

U interakciji podсистema sa okolnim delovima posmatranog zatvorenog sistema pretežno učestvuju čestice blizu njegove površine. Kako njihova relativna količina u odnosu na ukupan broj čestica podсистema brzo opada sa povećanjem dimenzija podсистema, energija interakcije podсистema sa okolinom postaje mala u odnosu na sopstvenu unutrašnju energiju podсистema. Za ovakve podсистeme, uz ograničenje da aktuelni vremenski interval nije suviše veliki, kaže se da su *kvizatvoreni*. Zapravo, tokom vrlo dugog vremena svakako će se pojaviti interakcija raznih podсистema, bez obzira koliko slaba, koja je i odgovorna za uspostavljanje statističke ravnoteže u zatvorenom sistemu.

Statistička nezavisnost označava da stanje, u kojem se nalazi jedan od podсистema, ni na koji način ne utiče na verovatnoće različitih stanja drugih podсистema.

Neka se posmatraju dva statistički nezavisna podсистema u elementima zapremine odgovarajućih faznih prostora $dp^{(1)}dq^{(1)}$ i $dp^{(2)}dq^{(2)}$, respektivno, koji čine zajedno jedan sistem. Element zapremine ukupnog faznog prostora u kome se nalaze dva pomenuta podсистema je tada

$$dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)}dp^{(2)}dq^{(2)}.$$

Odgovarajuće verovatnoće nalaženja svakog od podсистema ponaosob u delovima zapremine $dp^{(1)}dq^{(1)}$ i $dp^{(2)}dq^{(2)}$, respektivno su $f_1 = f_1(q^{(1)}, p^{(1)})$ i $f_2 = f_2(q^{(2)}, p^{(2)})$. Matematički statistička nezavisnost podсистema datog sistema se izražava relacijom:

$$f_{12}dp^{(12)}dq^{(12)} = f_1dp^{(1)}dq^{(1)}f_2dp^{(2)}dq^{(2)}, \quad (2.20)$$

ili kraće:

$$f_{12} = f_1f_2, \quad (2.21)$$

gde je f_{12} statistička raspodela ukupnog sistema. Za dve veličine g_1 i g_2 iz pomenutih podsistema važi:

$$\overline{g_1 g_2} = \overline{g_1} \overline{g_2}. \quad (2.22)$$

Srednja vrednost razlike $\Delta g = g - \bar{g}$ je $\overline{\Delta g} = 0$. Za karakterizaciju širine intervala promene veličine g tokom vremena u odnosu na njenu srednju vrednost definiše se *srednja kvadratna fluktuacija veličine g* :

$$\sqrt{(\overline{\Delta g})^2} = \sqrt{\overline{(g - \bar{g})^2}} = \sqrt{\overline{g^2} - \bar{g}^2}. \quad (2.23)$$

Može se dokazati sledeće tvrđenje:

Relativna fluktuacija data kao: $\sqrt{(\overline{\Delta g})^2}/\bar{g}$ opada sa povećanjem dimenzije tela (odnosno broja čestica).

Dokaz. Uz pretpostavku da je g aditivna fizička veličina (one su od interesa u fizici), deljenjem tela na N jednakih malih delova dobija se:

$$g = \sum_{i=1}^N g_i, \quad \bar{g} = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i,$$

i

$$\overline{(\Delta g)^2} = \overline{\sum_{i=1}^N (\Delta g_i)^2}.$$

Povećanjem broja delova uz konstataciju da je $\bar{g} \sim N$ i pretpostavku o statističkoj nezavisnosti:

$$\overline{\Delta g_i \Delta g_k} = \overline{\Delta g_i} \overline{\Delta g_k} = 0 \quad (i \neq k, i, k = 1, \dots, N),$$

dobija se:

$$\overline{(\Delta g)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta g_i)^2} \sim N$$

i

$$\frac{\sqrt{(\overline{\Delta g})^2}}{\bar{g}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.$$

Kraj dokaza.

Ponašanje sistema sa velikim brojem čestica može se opisati pomoću srednjih vrednosti veličina koje karakterišu sistem.

2.1.4 Liuvilova teorema

Polazna pretpostavka u ovom odeljku je da se posmatra podsistem tokom vrlo dugog intervala vremena, koji se može izdeliti na veliki broj (u limesu beskonačan broj) jednakih

malih intervala, odeljenih vremenskim trenucima t_1, t_2, \dots . U svakom od tih trenutaka pod-sistem se prikazuje svojom faznom tačkom A_1, A_2, \dots . Broj faznih tačaka je proporcionalan (u limesu) u svakoj tački faznog prostora funkciji raspodele $f(p, q)$.

Formalno se gornje razmatranje može zameniti razmatranjem u jednom istom vremenskom trenutku vrlo velikog broja (u limesu beskonačnog) identičnih podsistema, koji se nalaze u stanjima prikazanim tačkama A_1, A_2, \dots u proizvoljnom trenutku (na primer u $t = 0$). Ovako pripremljeni podsistemi čine fazni ansambl koji je uveden u odeljku 2.1. Da bi uslov kvazizatvorenosti važio, prati se pomeranje faznih tačaka ansambla u toku vremenskog intervala koji nije isuviše veliki. Funkcija raspodele faznih tačaka u svakom trenutku t je $f(p, q)$. Ovakav ansambl faznih tačaka se može posmatrati kao fazni fluid [4]. Korišćenjem (kanonskog) Hamiltonovog formalizma može se pokazati da se fazni fluid ponaša kao nestišljiva tečnost, što kao posledicu daje Liuvilovu jednačinu.

Nalaženje Liuvilove jednačine je skicirano u nastavku. Prate se pomeranja faznih tačaka koja se vrše po jednačinama mehanike, odnosno posmatra se stacionaran tok fluida u $2s$ -dimenzionom prostoru. Jednačina kontinuiteta, koja je ovde posledica nepromenljivosti ukupnog broja čestica fiktivnog fluida, zapravo faznih tačaka, ima oblik:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(f\vec{v}) = 0, \quad (2.24)$$

gde su f -gustina i \vec{v} brzina fluida. Usled stacionarnosti $\partial f/\partial t = 0$ i jednačina (2.24) postaje:

$$\text{div}(f\vec{v}) = \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial x_i} (f v_i) = 0, \quad (2.25)$$

gde su $x_i = (p_i, q_i)$, $v_i = (\dot{p}_i, \dot{q}_i)$. U razvijenom obliku (2.25) postaje:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial(f\dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(f\dot{p}_i)}{\partial p_i} \right) &= 0, \quad \text{odnosno} \\ \sum_{i=1}^s \left(\dot{q}_i \frac{\partial f}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) + f \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Uzimajući u obzir Hamiltonove jednačine mehanike (2.1), dobija se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} &= \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}, \\ \frac{df}{dt} &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dobijena je Liuvilova jednačina koja se može interpretirati iskazom da je *funkcija raspodele statističkog ansambla konstantna duž odgovarajućih faznih trajektorija*. Ovo je iskaz *Liuvilove teoreme*.

2.1.5 Mikrokanonska raspodela

Iz Liuvilove teoreme sledi da se funkcija raspodele mora izražavati samo takvim kombinacijama promenljivih p i q koje ostaju konstantne u toku kretanja podsistema (napomena: podsistem je kvazizatvoren). Te kombinacije tako mogu biti samo mehaničke invarijante ili integrali kretanja podsistema (prvi integrali jednačina kretanja). Dakle, funkcija raspodele kao funkcija mehaničkih invarijanata je i sama integral kretanja.

Uz pretpostavku o statističkoj nezavisnosti dva podsistema koji čine posmatrani sistem, tj. iz relacije $f_{12} = f_1 f_2$, sledi veza između logaritama navedenih veličina: $\ln f_{12} = \ln f_1 + \ln f_2$.

Uz sedam nezavisnih aditivnih integrala kretanja: energija, tri komponente vektora impulsa i tri komponente vektora momenta impulsa, tj. $E_a(p, q), \vec{P}_a(p, q), \vec{M}_a(p, q)$ za a -ti podsistem, jedna aditivna kombinacija integrala kretanja je data kao:

$$\ln f_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \vec{\gamma} \vec{P}_a(p, q) + \vec{\delta} \vec{M}_a(p, q) \quad (2.28)$$

sa konstantnim α (konstanta normiranja), $\beta, \vec{\gamma}, \vec{\delta}$.

Vrednost aditivnih integrala kretanja - energije, impulsa i momenta impulsa - potpuno određuje statistička svojstva zatvorenog sistema, tj. statističke raspodele bilo kojih njegovih podsistema.

Tačke određene jednačinama:

$$E(p, q) = E_0, \quad \vec{P}(p, q) = \vec{P}_0, \quad \vec{M}(p, q) = \vec{M}_0, \quad (2.29)$$

obrazuju polimorfnost od $2s - 7$ dimenzija. Da bi važno $\int f dpdq \neq 0$, funkcija $f(p, q)$ mora u tim tačkama težiti beskonačnosti, tako da je:

$$f = \text{const.} \delta(E - E_0) \delta(\vec{P} - \vec{P}_0) \delta(\vec{M} - \vec{M}_0). \quad (2.30)$$

Ova raspodela se naziva *mikrokanonska raspodela*.

Impuls i moment impulsa zatvorenog sistema povezani su sa njegovim kretanjem kao celine uniformnom translacijom i uniformnom rotacijom. Time statističko stanje sistema zavisi samo od njegove energije. Isključenjem impulsa i momenta impulsa iz razmatranja dobija se:

$$\ln f_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q), \quad (2.31)$$

i mikrokanonska raspodela oblika:

$$f = \text{const.} \delta(E - E_a).$$

Pojedinačni mali delovi sistema mogu sami po sebi brže doći u ravnotežno stanje nego što se uspostavlja ravnoteža među različitim delovima sistema. To znači da se svaki mali

deo sistema opisuje odgovarajućom funkcijom raspodele (2.28), ali za različite delove sistema vrednosti konstanta $\beta, \vec{\gamma}$ i $\vec{\delta}$ su različite. Drugim rečima, sistem je u *stanju nepotpune ravnoteže*. Tokom vremena nepotpuna prelazi u potpunu ravnotežu i vrednosti konstanta $\beta, \vec{\gamma}$ i $\vec{\delta}$ malih delova sistema teže onima za celi sistem.

2.2 Osnovni pojmovi kvantne statističke fizike

2.2.1 Uvodni komentar

Sušтина razlike između klasične i kvantne mehanike se izražava *Hajzenbergovim (Heisenberg) principom neodređenosti* koji se može grubo interpretirati iskazom: prostorna koordinata i odgovarajući njoj konjugovani impuls ne mogu biti određeni istovremeno sa proizvoljnom tačnošću. Što je manja neodređenost pri određivanju impulsa, to je veća neodređenost pri određivanju koordinate. Prethodni iskaz je ekvivalentan iskazu da proizvod neodređenosti Dekartove prostorne koordinate položaja i neodređenosti njoj konjugovanog impulsa ne može biti manji od neke konstante:

$$\Delta p \Delta q \geq \hbar, \quad (2.32)$$

gde je $\hbar = h/(2\pi)$ Plankova konstanta ili elementarno dejstvo. Detaljnije o osnovnim kvantnomehaničkim pojmovima i zakonitostima može se naći u knjigama citiranim u spisku referenci [5, 6, 7].

Na osnovu Hajzenbergove relacije neodređenosti fazni prostor se deli na *elementarne fazne ćelije* veličine $\Delta\Gamma = \hbar^s$. Unutar elementarnih ćelija se ne mogu razlikovati stanja sistema. Tako beskonačni skup stanja sistema postaje prebrojiv. Broj stanja sistema u nekom delu faznog prostora se onda dobija deljenjem zapramine tog dela faznog prostora sa \hbar^s . Time je elementarna ćelija faznog prostora dobila formalni smisao (videti odeljak 2.1).

Važna paradigma kvantne mehanike je iskaz o *dualnoj, čestično-talasnoj prirodi* svetlosti, mikro čestica i objekata u prirodi uopšte, matematički zapisan De Brojjevom (de Broglie) relacijom:

$$p = h/\lambda. \quad (2.33)$$

Ova relacija povezuje čestičnu veličinu – impuls čestice sa talasnom veličinom – talasnom dužinom odgovarajućeg talasa pridruženog čestici. U opštem slučaju čestici je pridružen *talasni paket* označen talasnom funkcijom $\psi(x, t)$ (jednodimenzioni slučaj) ili $\psi(q, t)$, gde je po konvenciji u Hamiltonovom prilazu uvedena oznaka za generalisanu koordinatu q , $x \equiv q$.

Šredinger je postulirao oblik jednačine evolucije talasnog paketa pridruženog čestici. Jednodimenziona Šredingerova jednačina je data izrazom:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + U(q)\psi, \quad (2.34)$$

gde je $\psi = \psi(q, t)$ jednodimenziona talasna funkcija koja opisuje stanje čestice; $U(q)$ je energija interakcije čestice sa okolinom; \hbar je Plankova konstanta i m je masa čestice⁸. To je linearna i homogena jednačina, tako da je zadovoljen princip superpozicije. Odnosno, ako su ψ_1 i ψ_2 rešenja Šredingerove jednačine za posmatrani sistem, svaka linearna kombinacija $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, gde su c_1 i c_2 proizvoljne kompleksne konstante, takođe mora biti rešenje iste jednačine.

Hajzenberg i Šredinger su postulirali da se sve fizičke pojave mogu objasniti u okviru kvantne mehanike, ako se q i p pridruže apstraktni linearni operatori \hat{q} i \hat{p} , koji deluju u apstraktnom Hilbertovom (Hilbert) prostoru. Ti operatori su nekomutirajući operatori:

$$[\hat{q}, \hat{p}] = \hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i\hbar. \quad (2.35)$$

Analogno se svakoj dinamičkoj funkciji pridružuju operatori koji deluju u Hilbertovom prostoru. Pri tome, za svaki operator (obično) postoji neki broj elemenata Hilbertovog prostora, odnosno prostora stanja sistema, koji se ne menjaju pri dejstvu tog operatora:

$$\hat{b}|m\rangle = b_m|m\rangle, \quad (2.36)$$

gde $|m\rangle$ predstavlja svojstveno stanje kvantnog sistema predstavljeno u Dirakovoj (matričnoj) notaciji⁹, b_m je odgovarajuća svojstvena vrednost i m označava skup kvantnih brojeva koji određuju svojstveno stanje sistema. Skup svih mogućih svojstvenih vrednosti b_m se interpretira kao skup onih vrednosti koje u nekom eksperimentu može da ima posmatrana veličina (opservabla) vezana sa \hat{b} . U nekim slučajevima takav skup vrednosti, odnosno spektar opservable je potuno diskretan, a u drugim se sastoji od svojstvenih vrednosti iz nekog neprekidnog (kontinualnog) domena, ili od diskretnih i kontinualnih svojstvenih vrednosti. Bitno je da su b_m realni brojevi. Odatle sledi da su opservable obavezno predstavljene ermitskim (Hermite) operatorima. Treba navesti da se klasičnoj Puasonovoj zagradi pridružuje komutator:

$$[\hat{b}, \hat{c}]_{ps} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}[\hat{b}, \hat{c}], \quad (2.37)$$

gde su b i c proizvoljne dinamičke funkcije.

Uvođenjem operatora hamiltonijana \hat{H} relacija (2.34) se može zapisati kao:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad (2.38)$$

čija rešenja su svojstvene funkcije ψ_n i svojstvene vrednosti operatora hamiltonijana tj. energije, E_n . Indeks n je kvantni broj (ili skup kvantnih brojeva) koji specificira kvantno stanje sistema.

⁸Videti dodatak 10.

⁹Elementarni uvid u Dirakovu notaciju dat je u odeljku 10 u dodatku, dok se detaljnije o ovoj notaciji i Dirakovom prilazu kvantnoj mehanici može naći u literaturi [5, 6, 7].

Ponašanje makroskopskih sistema sastavljenih od ogromnog broja konstituenata (atoma, molekula,...) u kvantnoj statističkoj mehanici razmatra se u konfiguracionom prostoru, odnosno prostoru koordinata (q_1, q_2, \dots, q_s) , gde je s broj stepena slobode. Stanju makroskopskog sistema se pridružuje kompleksna talasna funkcija $\psi(q_1, \dots, q_s) \equiv \psi(q)$. Ako sistem ima i unutrašnje stepene slobode (npr. spin), talasna funkcija zavisi i od skupa kvantnih brojeva koji odgovaraju tim promenljivim. Fizički se informacija o sistemu ne dobija neposredno od talasne funkcije, već od amplitude verovatnoće, koja predstavlja kvadrat modula talasne funkcije $|\psi(q)|^2$. Amplituda verovatnoće određuje gustinu verovatnoće da se sistem nalazi u tački q konfiguracionog prostora, koji je deo u klasičnoj mehanici formalno uvedenog faznog prostora.

2.2.2 Formalizam kvantne statističke teorije

Opisivanje ponašanja makroskopskog tela u kvantnoj mehanici podrazumeva rešavanje Šredingerove jednačine za svaku česticu mnogočestičnog sistema. Potpuno opisivanje ponašanja makroskopskog sistema tada pretpostavlja da dozvoljena rešenja treba da zadovolje određene unapred zadate uslove problema (pandan već pominjanih početnih uslova). Kako je broj čestica ogroman, navedeni postupak se jako komplikuje, tako da potpuno opisivanje makroskopskog tela postaje praktično nemoguće.

Specifičnosti makroskopskih tela u odnosu na sisteme sa relativno malim brojem čestica se s kvantnog stanovišta ispoljavaju u 'ogromnoj' gustini raspodele energetske nivoa u spektru svojstvenih vrednosti energije posmatranog makroskopskog tela. Ovo je posledica ogromnog broja čestica u makroskopskim sistemima, kada energija sistema može biti 'raspodeljena' na razne čestice na neprebrojivo veliki broj načina. Prethodno se može ilustrovati na primeru 'gasa' od N čestica koje ne interaguju, a nalaze se u određenoj zapremini prostora. Energetski nivoi gasa su svojstvene energije pojedinačnih čestica, pri čemu svakoj čestici odgovara beskonačan niz diskretnih vrednosti energije. Kombinovanjem N takvih vrednosti na sve moguće načine dobija se za svaki iole primetan konačan deo spektra ogroman broj mogućih vrednosti energije sistema, koje su jako bliske. Broj energetske nivoa u zadatom konačnom intervalu energetske spektra povećava se po eksponencijalnom zakonu sa rastom N , dok rastojanje među nivoima ima vrednost srazmernu 10^{-N} . Zbog velike gustine energetske nivoa, makroskopsko telo se nikada ne može faktički nalaziti u strogo stacionarnom stanju.

Dodatno treba imati u vidu da se stanje kvantnomehaničkog sistema (opisano talasnom funkcijom) obično tretira kao rezultat određenog procesa interakcije sa okolnim sistemima, koji se sa dovoljnom tačnošću opisuju klasičnom mehanikom. Označavajući energiju sistema pre interakcije sa E i posle interakcije sa E' , 'neodređenosti' energije ΔE i $\Delta E'$ su vezane

sa vremenom trajanja procesa interakcije relacijom:

$$|\Delta E'| \approx |\Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \quad (2.39)$$

Za stacionarnost sistema je neophodno da $\Delta E'$ bude mnogo manje od srednjeg rastojanja susednih energetskih nivoa, što povlači vrlo veliko (beskonačno veliko) vreme procesa interakcije $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$.

Dakle, *talasna funkcija ne opisuje stanje makroskopskog tela*. Zbog toga za opisivanje stanja makroskopskog tela uvodi se *matrica gustine*, koja omogućuje nalaženje srednje vrednosti bilo koje veličine sistema i verovatnoće pojedinih vrednosti tih veličina.

Matrica gustine se može uvesti na sledeći način. Posmatra se podsistem sa 'stacionarnim stanjima' dobijenim potpunim zanemarivanjem svih interakcija sa okolnim delovima zatvorenog sistema. Normirane talasne funkcije stacionarnih stanja su $\psi_n(q)$, $q \equiv (q_1, q_2, \dots, q_N)$, gde je n skup kvantnih brojeva, a odgovarajuće energije stacionarnih stanja su E_n . Neka je stanje u trenutku t opisano talasnom funkcijom $\psi = \sum_n c_n \psi_n$. Srednja vrednost veličine b , kojoj se u kvantnoj mehanici pridružuje operator \hat{b} , u datom stanju je:

$$\bar{b} = \int \psi^* \hat{b} \psi dq = \sum_{n,m} c_n^* c_m b_{nm}, \quad \text{gde je } b_{nm} = \int \psi_n^* \hat{b} \psi_m dq. \quad (2.40)$$

Integracija se vrši po celom koordinatnom prostoru, dok ' * ' označava kompleksnu konjugaciju. Ukoliko je kvantno stanje sistema potpuno određeno talasnom funkcijom ψ , naziva se *čisto stanje*.

Međutim, za sisteme sa velikim brojem čestica mikroskopsko stanje sistema je poznato samo delimično. Tada se može odrediti samo verovatnoća nalaženja sistema u nekom od kvantnih stanja $\psi^{(i)}(q)$ iz skupa svih mogućih stanja sistema. Ova situacija je analogna onoj u klasičnoj statističkoj mehanici (odjeljak 2.1). Odatle sledi i pojam *kvantnog ansambla*. Drugim rečima, posmatrani sistem se zamenjuje ansamblom identičnih sistema (okarakterisanih istim hamiltonijanima), koji se u početnom trenutku vremena nalaze u različitim stanjima $\psi^{(i)}(q)$. Srednja vrednost veličine b u različitim stanjima ψ data je izrazom:

$$\bar{b} = \sum_{m,n} w_{mn} b_{mn}. \quad (2.41)$$

Veličine w_{mn} predstavljaju matrice elemente matrice gustine u energetskoj reprezentaciji, tj. elemente *statističke matrice*. Operator pridružen statističkoj matrici je označen sa \hat{w} , dok suma $\sum_n w_{mn} b_{nm}$ predstavlja dijagonalni matricni element matrice pridružene operatoru ($\hat{w}\hat{b}$):

$$\bar{b} = \sum_n (\hat{w}\hat{b})_{nn} = Tr(\hat{w}\hat{b}), \quad (2.42)$$

gde Tr označava trag matrice. Verovatnoća da se podsistem nalazi u n -tom stanju je data kao:

$$w_n = w_{nn} > 0$$

i normirana je na jedinicu¹⁰

$$Tr\hat{w} = \sum_n w_n = 1.$$

Stanja opisana matricom gustine nazivaju se *mešovitim stanjima*.

Statistička matrica u kvantnoj statističkoj fizici je analogon funkcije raspodele klasične statističke fizike.

Veličine w_n daju samo verovatnoću da se telo nalazi u jednom ili drugom kvantnom stanju bez ikakvog neposrednog ukazivanja na vrednosti koordinata ili impulsa čestice. Zapravo, u kvantnoj statistici ne može biti reči o nalaženju raspodele verovatnoće za koordinate ili impulse ponaosob. To je posledica Hajzenbergove relacije neodređenosti. Dakle, *tražene raspodele verovatnoće moraju uzimati u obzir kako statističku neodređenost, tako i neodređenost koja je svojstvena kvantnomehaničkom opisivanju procesa.*

U čistom stanju raspodela verovatnoće po koordinatama je:

$$|\psi|^2 = \sum_{n,m} c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m, \quad (2.43)$$

a elementarna verovatnoća po koordinatama u intervalu dq

$$dw_q = |\psi|^2 dq. \quad (2.44)$$

U slučaju mešovitog stanja:

$$|\psi|^2 = \sum_{n,m} w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_m, \quad (2.45)$$

pa je:

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_m dq. \quad (2.46)$$

Tražena elementarna raspodela verovatnoće po impulsima je data kao:

$$dw_p = dp w_{pp'} = dp \int \psi_p^* \hat{w} \psi_{p'} dq. \quad (2.47)$$

2.2.3 Matrica gustine: formalizam kvantnog ansambla*

Ovaj odeljak je ilustracija prilaza izloženog u delu 2.1.1, primenjenog na kvantne sisteme. Kao što je napisano u prethodnom odeljku, 'stanje' sistema u datom trenutku vremena u statističkoj mehanici je potpuno zadato operatorom gustine \hat{w} . Posmatrana vrednost

¹⁰Čitav ovaj prilaz je uslovan.

$B = \langle \hat{b} \rangle$ dinamičke funkcije b za takav sistem je, tada, data formulom (2.42). Međutim, za razliku od formule klasične statističke mehanike (2.5), kvantna formula (2.42) nema prostu interpretaciju. To se može ilustrovati ako zapišemo jednačinu (2.42) u obliku:

$$\langle \hat{b} \rangle = \sum_m b_{mm} w_{mm} + \sum_{m \neq n} \sum_n b_{mn} w_{mn}. \quad (2.48)$$

U prvom članu, veličine w_{mm} (dijagonalni elementi matrice gustine) koje imaju osobine nenegativnosti i normiranosti na jedinicu, mogu se interpretirati kao verovatnoće nalaženja sistema u stanju m . Ukoliko je matrica gustine dijagonalna, tj. $w_{mn} = 0, m \neq n$, tada se B može smatrati identičnom sa srednjom vrednošću u klasičnoj mehanici.

Međutim, u opštem slučaju je matrica gustine nedijagonalna, pri čemu nedijagonalni članovi mogu imati proizvoljan znak i ne mogu se interpretirati kao verovatnoće. Upravo ti članovi su vezani sa *interferencionim efektima*, koji predstavljaju čisto kvantnomehaničko svojstvo, bez klasične analogije. Ti efekti su odgovorni za pojave kao što su difrakcija elektrona i efekat tunelovanja. Nedijagonalni članovi su uslovljeni talasnim svojstvima materije.

Iako kvantna statistička mehanika definiše veličinu B kao linearni funkcional mikroskopskog operatora \hat{b} , taj funkcional nema čisto probabilističku interpretaciju, zbog postojanja interferencionih efekata. Ipak, zbog jednostavnosti, taj funkcional će nadalje biti nazivan kvantnom srednjom vrednošću.

Sledeći korak je dobijanje zakona kretanja, tj. određivanje vremenske zavisnosti makroskopske opservable $B(\vec{x}, t)$ ¹¹.

Ukoliko je početni uslov dat kao:

$$\hat{b}(t=0) = \hat{b}, \quad (2.49)$$

tada je, očigledno:

$$B(t) = \bar{\hat{b}} = \text{Tr} \left\{ \exp(i[\hat{H}]t/\hbar) \hat{b} \hat{w} \right\}. \quad (2.50)$$

Izraz (2.50), zapravo, predstavlja zakon kretanja makroskopske opservable. On se može zapisati u ekvivalentnom obliku:

$$B(\vec{x}, t) = \text{Tr}(\hat{b} \hat{w}(t)), \quad (2.51)$$

gde je

$$\hat{w}(t) = \exp(-i[\hat{H}]t/\hbar) \hat{w}(0). \quad (2.52)$$

Nakon elementarnih operacija diferenciranja obe strane jednačine (2.52) po vremenu, može se pisati:

$$i\hbar \partial_t \hat{w}(t) = [H] \hat{w}(t) \equiv [\hat{H}, \hat{w}(t)], \quad (2.53)$$

¹¹U skladu sa konvencijom u odeljku (2.1.1) \vec{x} je vektor u fizičkom prostoru.

gde je [...] komutator. Relacija (2.53) se često naziva fon Najmanova (von-Neumann) jednačina. To je fundamentalna relacija u kvantnoj mehanici analogona Liuvilovoj relaciji iz klasične mehanike.

Operator $\hat{\omega}$ je nulti ako i samo ako je komutator operatora $\hat{\omega}$ i \hat{H} jednak nuli. Upravo ovaj rezultat se formuliše kao kvantni analogon Liuvilove teoreme, koji daje kvantnomehanički izraz za održanje hamiltonijana sistema ili operatora energije sistema.

Uz rezonovanje kao u klasičnom slučaju i pretpostavku o kvazizatvorenosti posmatranog podsistema, dolazi se do zaključka da \hat{w} može da se poveže sa 'integralom kretanja' E_n , odnosno da je:

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)}, \quad \text{gde je } w_n = w(E_n). \quad (2.54)$$

Znači, energija, tj. uopšte *integrali kretanja određuju sva statistička svojstva zatvorenog sistema*. Analogno klasičnom rezonovanju dolazi se u kvantnomehaničkom slučaju do izraza za *kvantnu mikrokanonsku raspodelu*:

$$dw = \text{const} \delta(E - E_n) d\Gamma, \quad (2.55)$$

gde je sa $d\Gamma$ označen *broj kvantnih stanja* zatvorenog sistema u određenom beskonačno malom intervalu vrednosti energije sistema¹². Ako se zatvoreni sistem sastoji od neinteragujućih (nezavisnih) podsistema, važi:

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a. \quad (2.56)$$

2.3 Entropija

Da bi se uveo pojam entropije, posmatra se zatvoreni sistem tokom vremena koje je veliko u odnosu na njegovo vreme relaksacije¹³. Zapravo, posmatra se zatvoreni sistem u potpunoj statističkoj ravnoteži. To onda, po osnovnim postavkama statističke fizike, podrazumeva ergodičnost i uniformnu raspodelu sistema (mikrokanonska raspodela)¹⁴. Posledica se može interpretirati činjenicom da je zapremina celokupnog sistema u prostoru sa velikim brojem dimenzija skoncentrisana u energetske ljusci oko površine sistema. Ovo je prećutno podrazumevano kada je, na primer, verovatnoća sistema vezivana sa energetske ljuskom u odgovarajućem faznom prostoru¹⁵.

U kvantnoj statističkoj fizici se zatvoreni sistem zatim formalno deli na veliki broj makroskopskih podsistema i izdvaja se jedan od njih. Neka je funkcija raspodele izabranog

¹²Analogna klasična veličina je element faznog prostora $dpdq$. Na ovom mestu je korisno konstatovati da za razliku od veličine $d\Gamma$ koja je bezdimenziona, klasični analogon $dqdp$ ima dimenziju dejstva. Posledice ove razlike postaće jasne nakon odeljka o entropiji.

¹³Vreme relaksacije je pomenuto na kraju odeljka 2.1.2, a detaljnije o ovom pojmu biće reči u odeljku 3.

¹⁴Videti referencu [8].

¹⁵Videti prethodna izlaganja u ovom odeljku – odeljku 2.

podсистema $w_n = w(E_n)$. Verovatnoća da zatvoreni sistem ima energiju u intervalu $(E, E + dE)$ je $W(E)dE$, a broj stanja sa energijama u datom intervalu $(d\Gamma(E)/dE)dE$, tako da je:

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE}w(E), \quad \text{i} \quad \int W(E)dE = 1, \quad (2.57)$$

gde se integracija vrši po celom prostoru energija. U datom slučaju (sistem je u stanju potpune ravnoteže) statistička raspodela energije ima oštar maksimum u \bar{E} (srednja vrednost energije) i širinu ΔE oko srednje vrednosti. Matematički se prethodne konstatacije mogu svesti na izraz:

$$W(\bar{E})\Delta E = 1, \quad w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1, \quad (2.58)$$

gde je

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(E)}{dE}\Delta E, \quad (2.59)$$

što karakteriše 'stepen razmazanosti' makroskopskog stanja u odnosu na mikrostanje i naziva se *statistička težina posmatranog makroskopskog stanja*.

Rezonujući s pozicije klasične statističke fizike, ulogu matrice gustine $\hat{w}(E)$ preuzima funkcija raspodele $f(p, q)$, a statističke težine $\Delta\Gamma$ element faznog prostora $\Delta p\Delta q$. Tako relacija (2.58) postaje:

$$f(\bar{E})\Delta p\Delta q = 1. \quad (2.60)$$

Deo faznog prostora $\Delta p\Delta q$ karakteriše dimenzije oblasti faznog prostora u kojoj se posmatrani podsystem nalazi skoro sve vreme.

Granični prelaz sa kvantne na klasičnu teoriju, pak, svakom kvantnom stanju 'pridružuje' u faznom prostoru po jednu 'ćeliju' zapremine \hbar^s , gde je s broj stepena slobode sistema. Broj stanja je sada:

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p\Delta q}{\hbar^s}. \quad (2.61)$$

Znajući statističku težinu makroskopskog stanja podсистema, može se definisati aditivna veličina:

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma, \quad (2.62)$$

koja se naziva *entropija sistema*¹⁶. Kako je $\Delta\Gamma \geq 1$, entropija je nenegativna veličina, $\sigma \geq 0$. U klasičnom slučaju entropija je data kao:

$$\sigma = \ln \frac{\Delta p\Delta q}{\hbar^s}. \quad (2.63)$$

Vraćajući se na čisto klasični pristup, gde je element faznog prostora $\Delta p\Delta q$ igrao ulogu statističke težine, entropija bi bila $\sigma = \ln \Delta p\Delta q$, dakle dimenziona veličina, jer je dimenzija $\Delta p\Delta q$, dimenzija dejstva. Praktično to bi značilo da bi se promenom jedinice

¹⁶Entropija je bezdimenziona veličina.

dejstva entropija promenila za aditivnu konstantu (npr. uz smenu $\Delta p \Delta q \rightarrow a^s \Delta p \Delta q$ veličina $\ln \Delta p \Delta q$ se transformiše u $\ln \Delta p \Delta q + s \ln a$). Odatle i klasično tvrđenje da je entropija definisana sa tačnošću do aditivne konstante, koja zavisi od izbora jedinica.

Da bi se uspostavila direktna veza entropije i funkcije raspodele, u kontekstu razmatranja sa početka ovog odeljka može se pisati umesto $\ln(w(E_n)) = \alpha + \beta E_n$ relacija $\ln(w(\bar{E})) = \alpha + \beta \bar{E} = \overline{\ln w(E_n)}$. Prema tome, entropija je data kao:

$$\sigma = \ln(\Delta\Gamma) = -\ln(w(\bar{E})) = -\overline{\ln(w(E_n))}, \quad (2.64)$$

odnosno:

$$\sigma = -\sum_n w_n \ln w_n, \quad (2.65)$$

ili u operatorskoj formi:

$$\sigma = -Tr(\hat{w} \ln \hat{w}). \quad (2.66)$$

U klasičnoj statistici¹⁷:

$$\sigma = -\overline{\ln(\hbar^s f)} = -\int f \ln(\hbar^s f) dpdq. \quad (2.67)$$

Statistička težina zatvorenog sistema sastavljenog od nezavisnih makroskopskih podsistema je bila data relacijom (2.56). Odatle je entropija aditivna veličina, tj.

$$\sigma = \sum_a \sigma_a. \quad (2.68)$$

2.3.1 Zakon povećanja entropije

Makroskopsko stanje zatvorenog sistema koji nije u stanju ravnoteže se menja u vremenu dok ne dođe do potpuno ravnotežnog stanja. Svako makroskopsko stanje sistema se može okarakterisati raspodelom energije po svojim podsistemima, tako da se može smatrati da niz stanja kroz koja sistem uzastopno prelazi odgovara sve verovatnijoj raspodeli energije. Ovo povećanje verovatnoće se odvija po eksponencijalnom zakonu definisanom izrazom $\exp(\sigma)$, u čijem je eksponentu aditivna veličina - entropija sistema. Drugim rečima, u neuravnoteženom zatvorenom sistemu procesi se odigravaju tako da sistem neprekidno prelazi iz stanja sa manjom entropijom u stanje sa većom entropijom, dok najzad entropija ne dostigne najveću moguću vrednost, koja odgovara stanju potpune statističke ravnoteže.

Treba napomenuti da je verovatnoća prelaza u stanja sa većom entropijom u stvari neuporedivo veća u odnosu na verovatnoću bilo kakvog njenog primetnog smanjenja, tako da se to smanjenje faktički nikada ne može posmatrati u prirodi.

¹⁷Relacija koja sledi je napisana s obzirom na definiciju klasične funkcije raspodele, $f(q, p)$ iz odeljka 2.1, kada je zapravo $f(q, p)$ imala dimenziju (zapremina faznog prostora)⁻¹, tj. $dejstvo^{-s}$ gde je s broj stepena slobode.

Izuzimajući smanjenja entropije u vezi sa neznatnim fluktuacijama, može se formulirati zakon povećanja entropije i na sledeći način: ako je u nekom trenutku entropija zatvorenog sistema različita od maksimalne, onda u kasnijim trenucima entropija ne opada, nego se povećava ili u krajnjem slučaju ostaje konstantna.

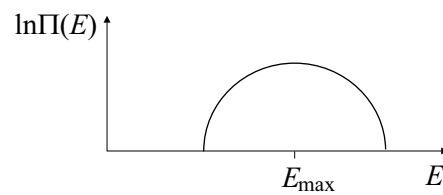
Izložene formulacije zakona povećanja entropije potvrđuju svakodnevna posmatranja. Međutim, pri pažljivijem razmatranju pitanja fizičke prirode i nastajanja tih zakonitosti otkrivaju se suštinske teškoće, koje nisu još uvek potpuno prevaziđene. Zainteresovani čitalac se upućuje na kratak prikaz navedenih protivurečnosti izložen u knjizi [1].

Iz zakona povećanja entropije, zapravo iskaza da kod svih zatvorenih sistema koji se ostvaruju u prirodi entropija ili raste ili ostaje konstantna, usvojeno je da se svi procesi koji se odigravaju u makroskopskim sistemima dele na *nepovratne (ireverzibilne)* i *povratne (reverzibilne)*. Nepovratni procesi se odigravaju uz povećanje entropije celog zatvorenog sistema. Proces koji bi bili njihova ponavljanja u suprotnom redosledu ne mogu postojati, jer bi se pritom entropija smanjivala. Povratni procesi su procesi u kojima entropija ostaje konstantna, pa se mogu vršiti u suprotnom smeru. Treba imati na umu da pritom entropije pojedinih delova sistema ne moraju ostati konstantne. Takođe je korisno napomenuti da procesi koji se realno odvijaju mogu biti povratni samo sa većim ili manjim stepenom tačnosti.

2.4 TEST 1

1. Kako se specificira mikrostanje sistema od N čestica u 3D fizičkom prostoru:
 - a) U klasičnoj mehanici;
 - b) U kvantnoj mehanici?
2. Napišite izraz za zapreminu elementarne ćelije faznog prostora mnogočestičnog sistema sa s stepeni slobode.
3. Kako se specificira makrostanje mnogočestičnog sistema?
4. Koji od iskaza je tačan:
 - a) Jednom makrostanju odgovara veliki broj mikrostanja; dakle makrostanje daje manje informacija o sistemu;
 - b) Jednom mikrostanju odgovara jedno makrostanje; dakle ima se ista informacija o sistemu;
 - c) Jednom mikrostanju odgovara veliki broj makrostanja; dakle mikrostanje nosi manje informacija o sistemu?

5. Formulirajte osnovni postulat statističke mehanike.
6. Šta je kvantni analogon funkcije raspodele klasične statističke mehanike?
7. Napišite izraz za srednju vrednost dinamičke funkcije $g(p, q)$ u klasičnoj statističkoj mehanici.
8. Napišite izraz za mikrokanonsku raspodelu, odnosno izraz za funkciju raspodele/ matricu gustine mikrokanonskog ansambla identičnih čestica.
9. Šta je to statistička težina?
10. Napišite izraz za entropiju u: kvantnoj statističkoj mehanici preko statističke težine i matrice gustine; u klasičnoj statističkoj mehanici preko statističke težine i funkcije raspodele.
11. Neka je $\Pi(E)$ broj stanja sistema sa energijom u intervalu $[E, E + dE]$. Da li grafik Π u funkciji od E prikazan na slici 2.3 prikazuje realan proces? Obrazložite odgovor.



Slika 2.3.

Glava 3

Osnove termodinamike

3.1 Interakcija između makroskopskih sistema

U opštem slučaju prilikom opisivanja makroskopskog sistema moguće je identifikovati neke makroskopski merljive nezavisne parametre $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ koji utiču na dinamičko ponašanje čestica posmatranog sistema. Ti parametri ulaze u jednačine kretanja kroz hamiltonijan i označavaju se imenom spoljašnji parametri. Kao primer spoljašnjih parametara mogu se navesti primenjeno magnetno i električno polje u kome se sistem nalazi, zapremina sistema itd.

Neka je kvantno stanje sistema r okarakterisano energijom E_r . U prisustvu spoljašnjih parametara E_r je moguće napisati u obliku:

$$E_r = E_r(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n). \quad (3.1)$$

Makroskopsko stanje sistema je određeno specificiranjem vrednosti spoljašnjih parametara sistema i ostalih uslova pod kojima se nalazi sistem. Na primer, makrostanje izolovanog (zatvorenog) sistema je određeno specificiranjem vrednosti spoljašnjih parametara sistema i vrednosti njegove ukupne energije. S druge strane, takvom makrostanju sistema odgovara ogroman broj mogućih mikrostanja, odnosno kvantnih stanja.

Pri makroskopskom opisivanju makrosistema razlikuju se dva tipa interakcija između sistema s obzirom na vrednosti spoljašnjih parametara. U prvom tipu interakcije vrednosti spoljašnjih parametara sistema su fiksirane tako da mogući energetske nivoi sistema ostaju nepromenjeni. To je slučaj *termalne interakcije* sistema. U drugom tipu interakcije spoljašnji parametri su izmenjeni i energetske nivoi sistema pomereni. Ovaj tip interakcije se označava terminom *mehanička interakcija*.

U nastavku se posmatraju dva makrosistema A_1 i A_2 koji su deo zatvorenog (izolo-

vanog) makrosistema A , čija je ukupna energija nepromenljiva¹.

3.1.1 Termalna interakcija

Kao rezultat termalne interakcije sistemi A_1 i A_2 razmenjuju energiju. Statistički prilaz podrazumeva posmatranje ansambla sistema sličnih ($A_1 + A_2$) koji interaguju međusobno, tako da se energija svakog od sistema A_1 ili svakog od sistema A_2 ne menja za potpuno isti iznos. Zapravo, od interesa je tada srednja energija koju sistemi razmenjuju. Ta energija se naziva *toplota*. Preciznije, toplota koju apsorbuje sistem A_1 pri termalnoj interakciji sa sistemom A_2 jednaka je promeni srednje energije tog sistema: $Q_1 \equiv \Delta \overline{E}_1$. Toplota može biti pozitivna i negativna, jer se može identifikovati $-Q_1$ kao toplota koju posmatrani sistem predaje pri interakciji. Pošto je ukupna energija sistema koji čine ($A_1 + A_2$) konstantna, sledi da je:

$$\Delta \overline{E}_1 + \Delta \overline{E}_2 = 0, \quad (3.2)$$

gde je $\Delta \overline{E}_2$ promena srednje energije sistema A_2 . Relacija (3.2) se može napisati u ekvivalentnom obliku preko odgovarajućih toplota sistema u interakciji:

$$Q_1 + Q_2 = 0, \quad \text{ili} \quad Q_1 = -Q_2. \quad (3.3)$$

Ovo je posledica održanja energije u makrosistemu A čiji su delovi makrosistemi A_1 i A_2 . Pri interakciji dva sistema toplota apsorbovana jednim od sistema mora biti jednaka toploti koju je emitovao drugi sistem.

Pošto se spoljašnji parametri pri toplotnoj interakciji nisu promenili, energetske nivoe sistema nisu izmenjeni ni na koji način. Izmena srednje energije sistema potiče od promene relativnog broja sistema u ansamblu koji su 'preraspoređeni' po fiksiranim energetskim nivoima. Drugim rečima, samo je popunjenost energetskih nivoa izmenjena.

3.1.2 Mehanička interakcija

U ovom odeljku posmatraju se termički izolovani sistemi, odnosno sistemi među kojima nije moguća termalna interakcija. U praksi se to postiže prostornim odvajanjem sistema ili postavljanjem termičkih izolatora između njih.

Termički izolovani sistemi mogu da interaguju međusobno preko promene odgovarajućih spoljašnjih parametara. Takav tip interakcije je označen terminom mehanička interakcija. Tada sistemi razmenjuju energiju vršeći *makroskopski rad* jedan na drugi.

Mehanička interakcija se opisuje na primeru ansambla sistema ($A_1 + A_2$) uvedenih u prethodnom delu. Rezultat promene spoljašnjih parametara je promena srednje energije

¹Kao dopuna dela o termodinamici čitaocu se sugerišu posebno tri knjige [1, 9, 10].

sistema A_1 za $\Delta_\lambda \bar{E}_1$, koja je posledica učinjenog rada na sistemu:

$$R = \Delta_\lambda \bar{E}_1. \quad (3.4)$$

Makroskopski rad može biti pozitivan i negativan. U ovom slučaju rad koji sistem vrši je negativan $R_1 = -R$. Ukupna energija makrosistema koji čine sistemi u interakciji je konstantna i može se u slučaju termički izolovanih sistema koji mehanički interaguju napisati u obliku:

$$R_1 + R_2 = 0, \quad \text{ili} \quad R_1 = -R_2, \quad (3.5)$$

odnosno rad učinjen nad jednim sistemom mora biti jednak radu koji je drugi sistem izvršio.

Promena spoljašnjih parametara uslovljava izmenu energetske nivoa sistema. U opštem slučaju izmena srednje energije sistema zavisi od načina i brzine promene spoljašnjih parametara. Rezultat te promene, u svakom slučaju, jeste promena ili pomeranje energije dozvoljenih energetske nivoa sistema, a mogući su i prelazi između različitih stanja sistema. Situacija se znatno komplikuje ukoliko se neposredno nakon date promene spoljašnjih parametara dogodi nova promena.

3.1.3 Interakcija opšteg tipa

U najopštijem slučaju pri interakciji dva makrosistema oni nisu termički izolovani i menjaju se spoljašnji parametri. Ukupna promena srednje energije sistema A_1 je onda data izrazom:

$$\Delta \bar{E}_1 = \Delta_\lambda \bar{E}_1 + Q_1 = R + Q_1, \quad (3.6)$$

gde je R porast srednje energije uslovljen izmenom spoljašnjih parametara, a Q_1 je mera promene srednje energije koja nije uslovljena promenom spoljašnjih parametara. Prethodna relacija razdvaja ukupnu promenu srednje energije sistema na deo R usled mehaničke interakcije i Q_1 usled termalne interakcije.

Iz jednačine (3.6) moguće je izraziti Q_1 kao:

$$Q_1 = \Delta \bar{E}_1 - R \equiv \Delta \bar{E}_1 + R_1, \quad (3.7)$$

gde je $R_1 = -R$ rad koji je posmatrani sistem učinio. Prethodna relacija u diferencijalnom obliku za infinitezimalno male promene ukupne srednje energije $d\bar{E}$, toplote dQ i infinitezimalno mali rad dR je oblika²:

$$dQ = d\bar{E} + dR. \quad (3.8)$$

²Indeks 1 je izostavljen.

3.1.4 Kvizistacionarni procesi

U delu I ovog rukopisa posmatra se proces interakcije sistema koji se odvija jako sporo, tako da sistem u interakciji, na primer A , tokom svih faza procesa ostaje jako blizu sopstvenog ravnotežnog stanja. Interakcije sistema A i ostalih sistema mogu da budu vršenje rada, razmena toplote ili vršenje rada i razmena toplote zajedno. Ovakav proces je definisan kao *kvizistacionarni proces* za sistem A . Brzina procesa, odnosno koliko se sporo mora odvijati proces da bi se kvizistacionarnost održala, zavisi od vremena τ potrebnog sistemu da dostigne svoje ravnotežno stanje ukoliko je iznenada izvedeno iz njega. Vreme τ je relaksaciono vreme.

Ukoliko su vrednosti spoljašnjih parametara sistema $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, energija kvantnog stanja r ima vrednost datu relacijom (3.1). Kada se vrednosti spoljašnjih parametara promene, energija posmatranog stanja se menja. Na primer, ako su spoljašnji parametri promenjeni za infinitezimalno malu vrednost, $\lambda_\alpha \rightarrow \lambda_\alpha + d\lambda_\alpha$, gde je $\alpha = 1, \dots, n$, odgovarajuća promena energije postaje

$$dE_r = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} dx_\alpha. \quad (3.9)$$

Rad koji učini sistem koji je u stanju r , može se definisati kao

$$dR_r = -dE_r = \sum X_{\alpha,r} dx_\alpha \quad (3.10)$$

gde veličina

$$X_{\alpha,r} = -\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha} \quad (3.11)$$

predstavlja *generalisanu silu* u stanju r povezanu sa spoljašnjim parametrom λ_α . Ukoliko je λ_α rastojanje, tada je $X_{\alpha,r}$ sila u standardnom smislu.

U sledećem koraku se posmatra skup (ansambl) sličnih sistema. Kada se spoljašnji parametri sistema menjaju kvizistacionarno, generalisane sile $X_{\alpha,r}$ imaju u svakom trenutku dobro definisane vrednosti. Te vrednosti odgovaraju srednjim vrednostima izračunatim iz funkcije raspodele sistema u ansamblu, koja se može smatrati ravnotežnom s obzirom na konkretne vrednosti spoljašnjih parametara u trenucima posmatranja. Na primer, ukoliko je sistem termički izolovan, tada su sistemi u ansamblu u proizvoljnom trenutku s jednakom verovatnoćom u svakom od stanja koje vrednosti spoljašnjih parametara dopuštaju.

Infinitezimalna promena spoljašnjih parametara može kao rezultat imati makroskopski rad dR . U tom slučaju vrednost rada se dobija izračunavanjem smanjenja srednje energije usled te promene vrednosti parametara, odnosno:

$$dR = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha dx_\alpha, \quad (3.12)$$

gde je

$$\bar{X}_\alpha \equiv -\frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x_\alpha} \quad (3.13)$$

srednja vrednost generalisane sile pridružena parametru λ_α . U ovim relacijama srednje vrednosti za dati spoljašnji parametar λ_α su izračunate iz odgovarajuće ravnotežne funkcije raspodele sistema u anasamblu. Rad koji odgovara konačnoj kvazistacionarnoj promeni spoljašnjih parametara dobija se integracijom.

3.2 Osnovne termodinamičke veličine

Termodinamičke veličine su fizičke veličine koje karakterišu makroskopska stanja tela: temperatura, pritisak, zapremina, entropija, specifična toplota, električna provodnost, magnetna i električna susceptibilnost itd. Neke od njih – npr. energija i zapremina imaju i mehanički smisao, dok su ostale rezultat čisto statističkih zakonitosti i nemaju smisla kod nemakroskopskih sistema (temperatura, entropija itd.). U tom kontekstu, na primer, besmisleno je pitanje šta bi predstavljala temperatura jednog atoma. U ovom odeljku se pretpostavlja da je promena termodinamičkih veličina posledica promene stanja tela (fluktuacije se ne razmatraju). Zapravo, izlaganje je koncentrisano na domen ravnotežne termodinamike.

3.2.1 Temperatura

Da bi se definisala termodinamička veličina temperatura tela, posmatra se zatvoreni sistem od dva tela u međusobnoj toplotnoj ravnoteži. Tada je sistema σ maksimalna pri datoj energiji sistema E , koja je zbir energija delova: $E = E_1 + E_2$. Entropija je, kao i energija, aditivna veličina, pa je ukupna entropija sistema jednaka zbiru entropija delova: $\sigma(E) = \sigma(E_1) + \sigma(E_2)$. Kako je $E = \text{const.}$, entropija je funkcija samo jedne nezavisno promenljive i uslov maksimuma entropije postaje:

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} + \frac{d\sigma_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2} = 0, \quad (3.14)$$

gde je $E_2 = E - E_1$. Konačno,

$$\frac{d\sigma_1}{dE_1} = \frac{d\sigma_2}{dE_2}. \quad (3.15)$$

Dakle, za sistem u stanju termodinamičke ravnoteže izvod entropije po energiji jednak je za sve njegove delove, tj. konstantan je. Veličina obrnuto srazmerna izvodu entropije tela po energiji naziva se *apsolutna temperatura* ili temperatura Θ :

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Theta}. \quad (3.16)$$

Za tela u ravnoteži $\Theta_1 = \Theta_2$. *Temperatura je veličina statističkog karaktera i ima smisla samo za makroskopska tela.*

Ukoliko dva tela koja čine zatvoreni sistem nisu u ravnoteži, važiće: $\Theta_1 \neq \Theta_2$. Tokom vremena će se uspostaviti ravnoteža i temperature će se izjednačiti. Taj proces mora biti praćen povećanjem ukupne entropije sistema:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{d\sigma_2}{dt} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{d\sigma_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0. \quad (3.17)$$

Kako je ukupna energija konstantna, važi $dE_1/dt + dE_2/dt = 0$ i relacija (3.17) postaje:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left(\frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0. \quad (3.18)$$

Neka je $\Theta_2 > \Theta_1$. Tada je $\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} > 0$ i $\frac{dE_1}{dt} > 0$, odnosno: $\frac{dE_2}{dt} < 0$. Rečima iskazano: energija drugog tela se smanjuje, a prvog povećava. Rezultati prethodnog razmatranja se mogu sistematizovati u tzv. *drugi princip termodinamike*:

Energija spontano prelazi sa tela više temperature na telo niže temperature.

Temperatura Θ ima dimenziju energije³. U praksi se koristi jedinica *kelvin*. Ako Θ predstavlja temperaturu merenu u energetskim jedinicama, a T istu temperaturu merenu u kelvinima, tada važi: $\Theta = k_B T$, gde je k_B Bolcmanova konstanta. Često se pod entropijom podrazumeva veličina $S = k_B \sigma$, odakle je temperatura jednaka $dS/dE = 1/T$.

Do sada je pomenut samo neophodan uslov za maksimum entropije $dS/dE = 0$, ali ne i dovoljan uslov koji treba da ispuni drugi izvod entropije. Taj uslov dovodi do tvrđenja da je uvek $T > 0$.

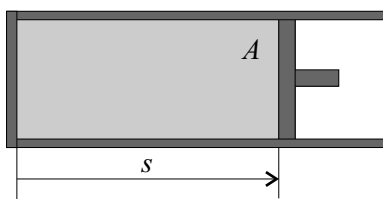
Kada bi bilo moguće postići $T < 0$ za zatvoreno makroskopsko telo koje miruje, entropija S bi rasla uz smanjenje svog argumenta. Zapravo, kako je $dS(E)/dE = 1/T$, gde je E zbir energija konstituenata sistema, za $T < 0$ bi važilo $dS(E)/dE < 0$ i porast entropije (usled težnje ka ravnotežnom stanju) $dS > 0$ povlači $dE < 0$, tj. smanjenje E . To je ekvivalentno spontanom raspadu tela: za $T < 0$ je nemoguće postojanje uravnoteženih tela. Izuzeci su tzv. nepotpune ravnoteže, pri kojima je moguće postojanje negativne temperature za određene stepene slobode tela.

3.2.2 Pritisak

Energija tela E i entropija S su aditivne termodinamičke veličine. Zbog toga za telo u toplotnoj ravnoteži entropija S pri zadatoj vrednosti E (i obrnuto) zavisi samo od zapremine a ne i od oblika tela⁴. Zaista, promena oblika tela se može predstaviti kao premeštanje pojedinih njegovih delova, pri čemu se S i E ne menjaju jer su aditivne veličine (uz pretpostavku da nema spoljašnjih sila). Zapremina se u ovom kontekstu može tretirati kao spoljašnji parametar, a procesi u sistemu se mogu smatrati kvazistacionarnim.

³Entropija σ je bezdimenziona veličina.

⁴Ovo tvrđenje važi za fluide. Kod čvrstih tela njihova deformacija zahteva vršenje rada i promenu energije – pa je strogo uzevši telo u nepotpunoj termodinamičkoj ravnoteži.



Slika 3.1. Sistem koga čine fluid (gas ili tečnost) u cilindru sa pokretnim klipom. Jedini spoljašnji parametar je rastojanje s između klipa i ivice cilindra naspram njega.

Rad učinjen pri promeni zapremine od V do $V + dV$ može biti izračunat kao proizvod sile i pomeraja po definiciji rada u mehanici. Neka je posmatrani sistem gas smešten u cilindar sa pokretnim klipom (Slika 3.1). Ako je sistem u stanju r , tada je intenzitet sile na površinu klipa A , orijentisane ka toj površini, proporcionalan proizvodu pritiska P_r i površine. Zapremina sistema je određena rastojanjem klipa od naspramne ivice cilindra: $V = sA$. Sporom promenom s za vrednost ds sistem ostaje u svom prvobitnom stanju r i vrši rad:

$$dR_r = (P_r A) ds = P_r dV. \quad (3.19)$$

Pošto je $dR_r = -dE_r$ dobija se izraz za pritisak:

$$P_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V}, \quad (3.20)$$

odnosno pritisak je generalisana sila (videti odeljak 3.1.4) po jedinici zapremine.

Uz kvazistacionarnu promenu zapremine sistem ostaje sve vreme u ravnotežnom stanju i pritisak ima dobro definisanu vrednost \bar{P} , tzv. srednju vrednost pritiska. Rad koji sistem učini pri kvazistacionarnoj promeni zapremine se sada može povezati sa srednjim pritiskom:

$$dR = \bar{P} dV. \quad (3.21)$$

Nadalje će srednja vrednost pritiska biti označavana sa P . Takođe se može definisati i srednja sila (srednja vrednost intenziteta sile): $\bar{F} = PA$. Odavde sledi iskaz da je srednja sila koja deluje na element površine orijentisane ka tom elementu proporcionalna površini elementa. Ovo je poznati *Paskalov zakon*.

U opštem slučaju kada se telo nalazi u nekoj sredini ili je u dodiru sa drugim telima, tokom procesa promene zapremine menja se i stanje sredine ili dodirnih tela. Zato se pri određivanju temperature T moraju posmatrati i okolina i telo. Određivanje T termodinamičkim veličinama samo jednog tela zahteva dodatno uslov $V = \text{const.}$, tj.:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V. \quad (3.22)$$

Kombinujući zajedno formule za pritisak i temperaturu dobija se tzv. *termodinamički identitet*:

$$dE = TdS - PdV. \quad (3.23)$$

Toplotna ravnoteža povlači mehaničku ravnotežu. Odatle su pritisci dvaju tela u međusobnoj ravnoteži jednaki. Eksplicitno se pomenuto tvrđenje može pokazati na sledeći način. Iz uslova maksimuma entropije dva tela u ravnoteži se dobija:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0, \quad (3.24)$$

gde je $V = V_1 + V_2$ ukupna zapremina sistema od dva tela. Znači, samo jedna od zapremina je nezavisna veličina u razmatranju. Iz termodinamičkog identiteta:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (3.25)$$

dobija se $\partial S/\partial V = P/T$, a iz $\partial S_1/\partial V_1 = \partial S_2/\partial V_2$ sledi da je: $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Toplotna ravnoteža podrazumeva $T_1 = T_2$, što rezultuje jednakošću pritisaka dva tela, $P_1 = P_2$. Na kraju, korisno je napomenuti da *telo u termodinamičkoj ravnoteži može vršiti samo uniformne translacije i rotacije kao celina*. Drugim rečima, nemoguća su ma kakva unutrašnja makroskopska kretanja u ravnotežnom telu. Dokaz za ovo tvrđenje može se naći u referenci [1].

Pri uspostavljanju termodinamičke ravnoteže jednakost pritisaka (tj. mehanička ravnoteža) uspostavlja se mnogo brže nego jednakost temperatura (toplotna ravnoteža). To je posledica veze nekonstantnosti pritisaka sa postojanjem nekompenzujućih sila koje dovode do makroskopskih kretanja u sistemu i time do bržeg izjednačavanja pritisaka u odnosu na izjednačavanje temperatura. U ravnotežnom stanju: $P > 0$.

Za $P < 0$ bi bilo $(\partial S/\partial V)_E < 0$ i telo bi težilo samo po sebi da se sabija uz povećanje entropije. Stanja sa $P < 0$ bi se mogla ostvariti u prirodi, ali uz ograničenu stabilnost. Zapravo, spontano sabijanje tela je povezano sa njegovim 'odbijanjem', tj. 'otkidanjem' od zidova suda ili formiranjem šupljina u njemu.

3.3 Adijabatski proces

Ako telo nije podvrgnuto nikakvim drugim uticajima osim promene spoljašnjih uslova, onda je telo termički izolovano (videti odeljak 3.1.2). Termička izolovanost ne pretpostavlja zatvorenost tela, pa se energija tela može menjati tokom vremena. Sa čisto mehaničke tačke gledišta termički izolovano telo se razlikuje od zatvorenog tela samo po tome što je njegova Hamiltonova funkcija (energija) eksplicitna funkcija vremena: $E = E(q, p, t)$.

Ispostavlja se da zakon povećanja entropije važi i za termički izolovane makroskopske sisteme. Zapravo, to je posledica posmatranja spoljašnjeg polja kao zadate funkcije koordinata i vremena, koje isključuje svako obrnuto dejstvo makroskopskog termički izolovanog sistema na polje.

Kvazistacionarni proces koji se odvija u sistemu termički izolovano telo (sistem tela) i okolina, uz jako sporu promenu spoljašnjih uslova u odnosu na proces uspostavljanja ravnoteže u telu (sistemu tela), naziva se *adijabatski proces*. Tada je entropija tela konstanta, tj. adijabatski proces je reverzibilan. Poslednje tvrđenje biće dokazano u nastavku.

Spoljašnji uslovi se mogu okarakterisati jednim parametrom λ , pa promena entropije sa vremenom dS/dt zavisi i od $d\lambda/dt$. Kako je $d\lambda/dt$ malo (spora promena spoljašnjih uslova), dS/dt se može razviti u red po stepenima male veličine $d\lambda/dt$:

$$\frac{dS}{dt} = A_0 \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^0 + A_1 \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^1 + A_2 \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 + \dots, \quad (3.26)$$

gde su $A_i, i = 1, 2, \dots$ konstante razvoja. Nulti član reda (3.26) mora biti nula, jer ako je $d\lambda/dt = 0$, onda će biti i $dS/dt = 0$. Takođe i član prvog reda po $d\lambda/dt$ mora biti nula, jer bi u suprotnom svaka promena znaka $d\lambda/dt$ bila praćena promenom znaka dS/dt , koje je pak uvek nenegativno. Dakle, red (3.26) počinje od drugog reda po $d\lambda/dt$:

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 + \dots, \quad (3.27)$$

gde je umesto konstante A_2 napisano A zbog jednostavnosti. Odavde je:

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}. \quad (3.28)$$

Kada važi: $d\lambda/dt \rightarrow 0$, dobija se $dS/d\lambda \rightarrow 0$ i adijabatski proces je zaista reverzibilan.

Iako je adijabatski proces reverzibilan, to ne znači da je svaki reverzibilan proces adijabatski. Uslov reverzibilnosti zahteva samo konstantnost ukupne entropije celog zatvorenog sistema, dok se entropije pojedinih njegovih delova mogu ili povećavati ili smanjivati. Kod adijabatskog procesa ispunjen je jači uslov, po kome ostaje konstantna i entropija posmatranog tela koje je deo velikog zatvorenog sistema.

Pod pretpostavkom da telo vrši adijabatski proces, može se dobiti niz srednjih vrednosti termodinamičkih veličina čisto termodinamičkim putem. Tako je termodinamička energija posmatranog sistema: $E = \overline{E(p, q, \lambda)}$, gde je $E(p, q, \lambda)$ Hamiltonova funkcija tela koja zavisi od parametra λ . Totalni izvod Hamiltonove funkcije po vremenu jednak je parcijalnom izvodu po vremenu:

$$\frac{dE(p, q, \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial t} = \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}. \quad (3.29)$$

Operacije nalaženja srednje vrednosti po statističkoj raspodeli i totalnog diferencijala po vremenu su komutativne, tako da se usrednjavanjem izraza (3.29) dobija:

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{\overline{dE(p, q, \lambda)}}{dt} = \frac{\overline{\partial E(p, q, \lambda)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}. \quad (3.30)$$

Posmatrajući termodinamičku energiju E kao funkciju entropije i parametra λ , uz $S = \text{const.}$ za adijabatski proces, sledeći korak je:

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}. \quad (3.31)$$

Poređenjem relacija (3.30) i (3.31) sledi:

$$\frac{\overline{\partial E(p, q, \lambda)}}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (3.32)$$

Srednja vrednost $\frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda}$ može se naći termodinamičkim putem (prema ravnotežnoj raspodeli). Takve veličine se sreću pri proučavanju svojstava makroskopskih tela (izračunavanje sile, magnetnog ili električnog momenta tela itd.). Kvantnomehanički analogon relacije (3.32) je:

$$\frac{\overline{\partial \hat{H}}}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (3.33)$$

3.4 Makroskopski rad, toplota i specifična toplota

Neka makroskopsko telo i njegova okolina čine zatvoren sistem. Mehaničko dejstvo okoline na telo se opisuje vršenjem rada spoljašnjih sila nad telom, koji se u mehanici definiše kao proizvod sile i izazvanog pomeraja. Ovde je od interesa rad koji dovodi do promene zapremine tela. Pozitivnim se smatra rad R koji spoljašnje sile vrše nad telom⁵.

Rad izvršen nad telom u jedinici vremena pri promeni njegove zapremine dat je izrazom:

$$\frac{dR}{dt} = -P \frac{dV}{dt}. \quad (3.34)$$

Formula (3.34) se primenjuje i na reverzibilne i na ireverzibilne procese. Jedini neophodan uslov jeste da je telo sve vreme u mehaničkoj ravnoteži.

Za termički izolovano telo, promena energije je vezana sa radom. Za termički neizolovana tela, telo osim rada dobija (ili odaje) energiju putem neposrednog prenošenja sa drugih (na druga) tela u dodiru. Taj deo promene energije je *količina toplote* Q :⁶

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \quad (3.35)$$

⁵Videti odeljak 3.1.

⁶U relaciji (3.35) i ovom odeljku R je rad izvršen nad telom, a Q količina toplote koju je telo apsorbavalo. Obe navedene veličine su po ovde usvojenoj konvenciji pozitivne.

Positivnom se smatra količina toplote dobijena spolja. Ovde je E ukupna energija, koja uključuje i kinetičku energiju makroskopskog kretanja. Međutim, kada je od interesa rad vezan sa promenom zapremine nepokretnog tela, pojam energije se svodi samo na unutrašnju energiju.

Dakle:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} - \frac{dR}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt}, \quad (3.36)$$

što predstavlja matematički zapis prvog zakona termodinamike.

Za telo u stanju toplotne i mehaničke ravnoteže na osnovu termodinamičkog identiteta

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} \quad (3.37)$$

dobija se:

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}. \quad (3.38)$$

Veličine dR i dQ pri beskonačno maloj promeni stanja tela nisu totalni diferencijali termodinamičkih veličina. Jedino je veličina $dQ + dR$, tj. promena energije E , totalni diferencijal. Zato se i može govoriti o energiji u datom stanju, ali ne i o količini toplote u datom stanju. Zapravo, podela energije tela na toplotnu i mehaničku je samo uslovna podela, koja zavisi od karaktera procesa, a ne samo od početnog i krajnjeg stanja tela. Drugim rečima, količina toplote i rad su funkcije procesa. Tako, kod kružnog procesa su početno i krajnje stanje tela isti, pa je i $dE = 0$. Međutim, telo ipak može dobiti (ili predati) neku količinu toplote (rada).

Količina toplote, za čije se dobijanje temperatura tela povisi za jedinicu skale temperature, naziva se *specifična toplota*. Specifične toplote pri konstantnoj zapremini ili pritisku date su relacijama:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (3.39)$$

Postoje procesi u kojima telo nije u toplotnoj ravnoteži iako su $T = \text{const.}$ i $P = \text{const.}$, npr. hemijske reakcije u homogenoj smeši supstanci koje interaguju. Zahvaljujući postojanju reverzibilnog procesa (hemijske reakcije), entropija se povećava i nezavisno od toplote koju telo dobija. Može se pisati:

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (3.40)$$

3.4.1 Maksimalan rad

U ovom delu se posmatra termički izolovan sistem sastavljen od nekoliko tela, koja nisu u međusobnoj ravnoteži. U toku procesa uspostavljanja ravnoteže sistem može da vrši rad. Zapravo, prelaz u ravnotežno stanje može se obaviti na različite načine, pa je i krajnje ravnotežno stanje drugačije, a time i njegova energija i entropija.

Postavlja se pitanje kom prelazu odgovara maksimalan izvršeni rad na račun neuravnoteženosti? Poslednji iskaz pretpostavlja konstantnost zapremine, $V = \text{const}$.

Neka je E_0 početna energija sistema, a $E(S)$ energija sistema u stanju ravnoteže. Tada važi relacija:

$$|R| = E_0 - E(S). \quad (3.41)$$

Temperatura krajnjeg stanja se dobija iz izraza:

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = -T, \quad (3.42)$$

odakle sledi da se apsolutni rad $|R|$ smanjuje sa povećanjem S . S druge strane, entropija termički izolovanog sistema ne može opadati. Zato se najveći rad $|R|$ dobija za $S = \text{const}$, što odgovara reverzibilnom procesu prelaska u ravnotežno stanje.

U sledećem koraku se posmatraju dva tela (delovi termički izolovanog sistema od interesa) temperatura T_1 i T_2 ($T_2 > T_1$). Neka ova tela mogu da razmene male količine energije. Kada bi prenos energije bio izvršen neposrednim dodirom, ne bi bilo vršenja rada i proces bi bio ireverzibilan. Dakle, neophodna reverzibilnost procesa prenosa energije zahteva uvođenje još jednog tela (tzv. *radno telo*) u sistem, koje će vršiti reverzibilni kružni proces. Pomenuti kružni proces podrazumeva jednaku temperaturu tela između kojih se odvija prenošenje toplote dodirom. Zapravo, između radnog tela i tela na višoj temperaturi T_2 – kada oboja imaju temperaturu T_2 , i između radnog tela i hladnijeg tela, T_1 – kada oboja imaju temperaturu T_1 . Tada, redom, toplije telo izotermički predaje energiju radnom telu, radno telo se adijabatski hladi do temperature T_1 i predaje pri toj temperaturi (izotermički proces) energiju hladnijem telu, čija je temperatura T_1 . Na kraju se radno telo adijabatski vraća u prvobitno stanje. Pri širenjima, koja su povezana sa opisanim procesima, radno telo vrši rad nad okolnim objektima. Opisani proces je poznat pod nazivom *Karnoov (Carnot) ciklus*.

Prethodno se matematički može sistematizovati na sledeći način. Zagrejano telo u procesu gubi količinu energije

$$dQ_2 = -dE_2 = -T_2 dS_2, \quad (3.43)$$

a prvo telo dobija količinu energije

$$dQ_1 = dE_1 = T_1 dS_1. \quad (3.44)$$

Zbog reverzibilnosti procesa:

$$dS_1 = -dS_2. \quad (3.45)$$

Izvršeni rad je jednak:

$$\begin{aligned} |dR|_{max} &= dE_1 + dE_2 = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 \\ &= (T_2 - T_1) dS_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |dE_2|, \end{aligned} \quad (3.46)$$

gde je odnos izvršenog rada i količine utrošene energije tzv. *koeficijent korisnog dejstva* ν :

$$\nu_{max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (3.47)$$

Koeficijent iskorišćenja je odnos izvršenog i maksimalnog rada:

$$n = \frac{\nu}{\nu_{max}}. \quad (3.48)$$

Nemoguće je dobiti $\nu_{max} = 1$. Zapravo, *nemoguć je ciklični proces čiji bi rezultat bio dobijanje rada na račun toplote uzete od jednog rezervoara*. Ili, nemoguć je ciklični proces čiji bi jedini rezultat bio prenos toplote sa tela niže na telo više temperature. Navedeni iskazi su različite formulacije tzv. *II principa termodinamike*.

3.5 Termodinamički potencijali

Termodinamičko stanje sistema je određeno poznavanjem nekoliko makroskopskih veličina, npr. temperature, pritiska i zapremine. Jednačina koja povezuje P, V i T predstavlja *jednačinu stanja* datog tela. Ukoliko je poznata neka funkcija makroskopskog stanja, npr. energija ili entropija, dovoljno je znati vrednosti dve od tri termodinamičke veličine. Treća se može dobiti iz poznate veze funkcije stanja i tražene veličine pri zadatim vrednostima preostale dve termodinamičke veličine. Termodinamički potencijali su analogno energiji i entropiji, funkcije stanja termodinamičkog sistema. Zapravo, u opštem slučaju se energija i entropija mogu posmatrati kao termodinamički potencijali.

3.5.1 Nezavisne promenljive S i p

Ukoliko je pri određenom procesu⁷ zapremina konstantna $dV = 0$, promena količine toplote jednaka je promeni energije: $dQ = dE$. Ako je pritisak konstantan, $dP = 0$, promena količine toplote jednaka je $dQ = d(E + PV) = dW$, gde je $W = E + PV$ i naziva se *toplotna funkcija* ili entalpija tela. To je jedan od termodinamičkih potencijala.

Totalni diferencijal toplotne funkcije je:

$$dW = dE + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP, \quad (3.49)$$

odakle slede relacije:

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (3.50)$$

Za termički izolovano telo, $dQ = 0$ i toplotna funkcija postaje konstantna: $W = \text{const}$. Specifične toplote se mogu izraziti kao:

$$C_v = T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P. \quad (3.51)$$

⁷Uvek kada se govori o termodinamičkom procesu ima se na umu kvazistacionarni proces (odeljak 3.1.4).

Pri $P = \text{const.}$ toplotna funkcija W ima svojstva analogna E pri $V = \text{const.}$

3.5.2 Nezavisne promenljive T i V

Rad izvršen nad telom pri beskonačno maloj izotermičkoj reverzibilnoj promeni njegovog stanja je:

$$dR = dE - dQ = dE - TdS = d(E - TS), \quad \text{ili} \quad dR = dF, \quad (3.52)$$

gde je $F = E - TS$ nova funkcija stanja – *slobodna energija*.

Zamenom: $dE = TdS - PdV$ u izraz $dF = dE - SdT - TdS$, dobija se:

$$dF = -SdT - PdV, \quad (3.53)$$

odakle slede relacije

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (3.54)$$

Kako je $E = F + TS$, može se pisati:

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V. \quad (3.55)$$

Dakle, moguće je odrediti sve termodinamičke veličine ako se zna bilo koja od veličina E, W ili F . Zato se E, W i F nazivaju termodinamički potencijali ili karakteristične funkcije i to: E u odnosu na promenljive S i V ; W u odnosu na S i P ; F u odnosu na V i T .

3.5.3 Nezavisne promenljive p i T

Nedostaje termodinamički potencijal u odnosu na promenljive P i T . Zato se u $dF = -SdT - PdV$ uz $PdV = d(PV) - VdP$ i prebacivanjem na levu stranu člana $d(PV)$, dobija

$$d\phi = -SdT + VdP, \quad (3.56)$$

gde je ϕ novi termodinamički potencijal, tzv. *Gibsova slobodna energija*:

$$\phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS. \quad (3.57)$$

Iz relacije (3.57) sledi:

$$S = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \phi}{\partial P} \right)_T$$

$$W = \phi - T \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\phi}{T} \right)_P. \quad (3.58)$$

3.5.4 Dodatni komentari o termodinamičkim potencijalima

Osim zapremine, postoje i drugi parametri koji definišu stanje sistema, tako da termodinamički identitet postaje:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (3.59)$$

gde je Λ_i neka funkcija stanja tela. Tada svi termodinamički potencijali sadrže dodatni član $\sum_i \Lambda_i d\lambda_i$. Npr. slobodna energija postaje:

$$dF = -SdT - PdW + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (3.60)$$

Ako se vrednosti λ_i malo promene, E, F, W, ϕ će se takođe malo promeniti. Njihove promene su međusobno jednake ako su za svaki od termodinamičkih potencijala (E, F, W, ϕ) preostale dve termodinamičke veličine konstantne, tj.:

$$(dE)_{S,V} = (dF)_{T,V} = (dW)_{S,P} = (d\phi)_{T,P}. \quad (3.61)$$

Slobodna energija i Gibsova slobodna energija imaju važna svojstva, koja određuju orijentaciju njihove promene pri različitim ireverzibilnim procesima. Npr. iz $dQ/dt < TdS/dt$ i $dQ/dt = dE/dt + PdV/dt$ sledi $dE/dt + PdV/dt < TdS/dt$. Uz $T = \text{const.}$ i $V = \text{const.}$, važiće $d(E - TS)/dt = dF/dt < 0$. Ireverzibilni proces se pri konstantnoj temperaturi i zapremini odvija uz smanjenje slobodne energije. Analogno, pri $T = \text{const.}$ i $P = \text{const.}$ biće $d\phi/dt < 0$.

Stanje sistema određeno termodinamičkim potencijalom F ili ϕ je stanje toplotne ravnoteže kada je, redom, F minimalno u odnosu na promenu stanja pri $T, V = \text{const.}$, ili ϕ minimalno u odnosu na promenu stanja pri $T, P = \text{const.}$

Na kraju ovog dela treba navesti da striktno dobijanje toplotne ravnoteže iz uslova maksimalne entropije zahteva poznavanje prvih i drugih izvoda entropije. U dosadašnjem izlaganju samo je prva od pomenutih veličina tretirana. Ovde će biti navedene samo termodinamičke nejednakosti koje su posledice negativnosti drugog izvoda entropije⁸. Prva nejednakost pokazuje da je specifična toplota tela uvek pozitivna $C_v > 0$, a druga pokazuje da je povećanje zapremine pri konstantnoj temperaturi praćeno smanjenjem pritiska: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$. *Stanja sistema u kojima termodinamičke nejednakosti ne važe su nestabilna stanja.*

3.6 Nernstova teorema

Činjenica da je $C_v = (\partial E/\partial T)_V > 0$ pokazuje da je energija monotono rastuća funkcija temperature. Odatle sledi da pri snižavanju temperature energija mora monotono da opada.

⁸Detaljno izvođenje je dato u knjizi [1].

Telo i njegovi delovi u stanju okarakterisanom apsolutnom nulom temperature $T = 0\text{K}$ imaju najmanju moguću energiju. Navedeno povlači iskaz da pri apsolutnoj nuli svaki deo tela mora da se nalazi u osnovnom kvantnom stanju. Statističke težine tih delova su tada jednake jedinici, a njihov proizvod, tj. statistička težina makroskopskog tela, takođe je jednak jedinici. Entropija tela je tada nula (entropija je logaritam statističke težine).

Tvrđenje da je *entropija svakog tela jednaka nuli na apsolutnoj nuli temperature* naziva se Nernstova teorema ili III princip termodinamike⁹.

Posledica apsolutne definicije entropije sadržane u Nerstovoj teoremi je mogućnost da se odredi jednoznačno entropija proizvoljnog stanja u odnosu na referentno stanje koje odgovara $T \rightarrow 0$. Na primer, ako je poznata specifična toplota tela u celom dijapazonu promene temperature, entropija se izračunava integracijom:

$$S = \int_0^T dT \frac{C_p}{T}. \quad (3.62)$$

Nernstova teorema omogućuje nalaženje konstante integracije u tom izrazu.

3.7 Zavisnost termodinamičkih veličina od broja čestica

Neka se tela sastoje od jednakih čestica. Aditivne termodinamičke veličine tela, kao što su F , ϕ i W , tada će biti homogene funkcije prvog reda u odnosu na aditivne promenljive.

Pri izmeni broja čestica aditivne termodinamičke veličine se menjaju proporcionalno promeni broja čestica, N . S druge strane, promena N odgovara izmeni količine supstancije. Posledica je promena zapremine V i to srazmerno promeni N , dok srednja gustina čestica, $n = N/V$, ili koncentracija, ostaje nepromenjena. Pošto je u makroskopskim telima $N \gg 1$, moguće je u mnogim slučajevima razmatranja izvesti u takozvanoj *termodinamičkoj granici*¹⁰ kada:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad n = \frac{N}{V} = \text{const}. \quad (3.63)$$

Ova pretpostavka omogućuje zanemarivanje fluktuacija, odnosno odstupanja od srednjih vrednosti termodinamičkih veličina [11].

Nekoliko primera aditivnih termodinamičkih veličina je navedeno u nastavku. Energija tela kao funkcija entropije S , zapremine V i broja čestica N , od kojih su sve tri aditivne veličine, može se napisati u obliku:

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (3.64)$$

⁹Ostali uslovi u kojima se telo nalazi su konstantni.

¹⁰Ponovo će biti reči o termodinamičkoj granici u delu o neravnotežnoj statističkoj fizici.

Slobodna energija F kao funkcija N , T i V , pri čemu je $T = \text{const.}$ i V je aditivna veličina, postaje:

$$F = Nf\left(\frac{S}{N}, T\right). \quad (3.65)$$

Toplotna funkcija i Gibsova slobodna energija su, po analogiji sa prethodnim veličinama, date kao:

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right), \quad \phi = Nf(P, T). \quad (3.66)$$

Posmatrajući formalno N kao nezavisnu promenljivu, termodinamičkom identitetu se dodaje još jedan član:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (3.67)$$

gde je $\mu = (\partial E / \partial N)_{S,V}$ tzv. hemijski potencijal tela. Po analogiji, izrazima za termodinamičke potencijale dodaje se član srazmeran dN :

$$\begin{aligned} dW &= TdS + VdP + \mu dN, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ d\phi &= -SdT + VdP + \mu dN. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Odavde se hemijski potencijal može izraziti kao:

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial N}\right)_{P,T}. \quad (3.69)$$

Diferenciranjem ϕ po N :

$$\mu = \frac{\partial \phi}{\partial N} = f(P, T), \quad \text{tj.} \quad \phi = N\mu. \quad (3.70)$$

Dakle, μ je zapravo potencijal tela u odnosu na jedan molekul. Pošto je μ funkcija P i T , može se pisati:

$$d\mu = -sdT + vdP, \quad (3.71)$$

gde su s i v entropija i zapremina jednog molekula, respektivno.

Kada se posmatra određena količina supstance, broj čestica u njoj je konstantan, a zapremina joj je promenljiva. Izdvajanjem male zapremine iz tela, za količinu supstance u njoj može se pisati:

$$dF = -SdT + \mu dN, \quad (3.72)$$

gde je sada N promenljiva, a V konstanta. Nezavisno promenljive u (3.72) su T i N . Od interesa je uvesti termodinamički potencijal sa nezavisno promenljivim μ umesto N . U tu svrhu zapisuje se $\mu dN = d(\mu N) - Nd\mu$, pa je $d(F - \mu N) = -SdT - Nd\mu$. Kako je $\phi = \mu N$ i $F - \phi = -PV$, dobija se novi termodinamički potencijal, $\Omega = -PV$, za koji važi:

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu. \quad (3.73)$$

Tada je:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (3.74)$$

U stanju toplotne ravnoteže Ω ima minimalnu vrednost u odnosu na svaku promenu stanja pri konstantnim T, V i μ .

3.8 Ravnoteža tela u spoljašnjem polju

Neka se telo nalazi u konstantnom (stacionarnom) spoljašnjem polju, dok se različiti delovi tela nalaze pod različitim uslovima. Jedan od uslova ravnoteže tela je konstantnost temperature tela, dok pritisak može biti različit u raznim tačkama tela.

Drugi uslov ravnoteže se dobija izdvajanjem dve dodirne zapremine iz tela i nalaženjem uslova maksimuma njihovih entropija: $S = S_1 + S_2$. Smatra se da su ostali parametri u telu nepromenljivi u ovom razmatranju. Jedan od neophodnih uslova za maksimalnost entropije je $\partial S / \partial N_1 = 0$. Kako je $N = N_1 + N_2 = \text{const.}$, sledi:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0. \quad (3.75)$$

Iz $dE = TdS + \mu dN$ sledi $dS = dE/T - \mu/N dN$ i

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,T} = -\frac{\mu}{T}. \quad (3.76)$$

Dakle,

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}, \quad (3.77)$$

pa se iz $T_1 = T_2$ dobija jednakost hemijskih potencijala: $\mu_1 = \mu_2$.

Konačno, uslovi ravnoteže u stacionarnom spoljašnjem polju su:

$$T_1 = T_2 = \text{const.}, \quad \mu = \text{const.} \quad (3.78)$$

U odsustvu polja automatski je i pritisak konstantan, $P = \text{const.}$

3.9 TEST 2

1. Da li je u stanju termodinamičke ravnoteže moguće makroskopsko kretanje? Obrazložite odgovor.
2. Napišite izraz za termodinamički identitet.
3. Maksimalni rad na račun neuravnoteženosti mnogočestičnog sistema odgovara:

- a) ireverzibilnom procesu prelaska u ravnotežno stanje,
 - b) reverzibilnom procesu prelaska u ravnotežno stanje,
 - c) adijabatskom prelasku u ravnotežno stanje.
4. Iskažite rečima Nernstovu teoremu.
 5. Šta predstavlja hemijski potencijal?
 6. Koji je smisao termodinamičkih potencijala?
 7. Da li se može definisati termodinamička temperatura jednog atoma ili molekula?
 8. Idealna Karnoova mašina radi kao hladnjak: uzima energiju od rezervoara na temperaturi od 280 K i predaje energiju okolini na temperaturi od 340 K. Koliko energije predaje okolini po džulu energije dobijene od rezervoara? Skicirajte proces.
 9. Koji tipovi interakcije između termodinamičkih sistema postoje?
 10. Objasnite pojam kvazistacionarni proces.

Glava 4

Gibsova statistika

Makrostanje sistema, čije fazne tačke pripadaju mikrokanonskom ansamblu, definisano je njegovim brojem čestica N , zapreminom V i ukupnom energijom E , koja je strogo određena. Opisano makrostanje (N, V, E) može biti realizovano na vrlo veliki broj načina, odnosno posmatrani sistem može biti u jednom od više mikrostanja (odjeljak 2).

Sistemi sa velikim brojem čestica i konstantnom energijom su veoma retki i teško ih je održavati na određenoj energiji. Zato se, umesto zatvorenog (izolovanog) sistema definisanog parametrima N, V i E , posmatra sistem koji sa okolinom razmenjuje energiju pri konstantnoj temperaturi, koja se kao parametar direktno određuje. Ovakav sistem je definisan parametrima N, V i T , a njegova mikrostanja (fazne tačke) obrazuju takozvani *kanonski ansambl*. Kontrola takvog sistema se ostvaruje smeštanjem sistema u toplotni rezervoar ili termostat beskonačno velikog toplotnog kapaciteta, tako da izmene energije između sistema i rezervoara ne utiču na temperaturu celokupnog sistema.

Toplotni rezervoar se može predstaviti kao sistem čiji delovi predstavljaju posmatrani fizički sistem u različitim realizacijama istog makrostanja, određenog parametrima N, V i T . Na primer u ovoj glavi analiziraće se telo (makroskopski sistem) koje je mali deo velikog zatvorenog sistema, pri čemu telo i njegova okolina (rezervoar) mogu da interaguju.

Delimična otvorenost fizičkog sistema prema okolini čini ga realnijim od prethodnog. Da bi se ovakav sistem mogao posmatrati kao termodinamički, odnosno kao sistem u ravnoteži¹, promene moraju biti dovoljno spore da se po prelasku iz jednog u drugo makroskopsko stanje može ponovo postići termodinamička ravnoteža. Na primer u slučaju idealnog gasa (videti odeljak 4.2), pod uravnoteženjem se podrazumeva izjednačavanje gustine i temperature po celoj zapremini gasa, kao i uspostavljanje Maksvelove raspodele po brzinama. Vreme uspostavljanja ovakve ravnoteže je reda srednjeg vremena između sudara koje predstavlja recipročnu vrednost broja sudara po molekulu u sekundi. Pri standardnim uslovima ($P \approx 101$

¹Ravnotežna termodinamika proučava makroskopske osobine sistema u ravnoteži.

kPa, $T \approx 298$ K) to vreme iznosi oko 10^{-10} s. Sistem koji ispunjava navedene uslove je termodinamički i menja se kvazistacionarno (odjeljak 3.1.4).

U kanonskom anasamblu energija E sistema je promenljiva. Postavlja se pitanje kolika je verovatnoća w_n da će sistem, u bilo kom trenutku t , biti u jednom od svojih mikroskopskih stanja čija je energija E_n , ili kolika je verovatnoća $dw(q_1, \dots, p_s)$ da će sistem u trenutku t biti u jednom od svojih mikroskopskih stanja određenih skupom koordinata položaja i impulsa u faznom prostoru.

Veliki kanonski ansambl se definiše kao skup faznih tačaka koje reprezentuju različita stanja sistema takvih da sa okolinom razmenjuju i energiju i čestice. On se dobija kao generalizacija formalizma kanonskog ansambla. Ravnoteža se tada definiše odgovarajućim skupom termodinamičkih veličina, temperaturom T i hemijskim potencijalom μ (odjelci 3.7 i 3.8). Energija E i broj čestica N se posmatraju kao promenljive veličine sistema, a njihove srednje vrednosti se povezuju sa odgovarajućim termodinamičkim veličinama.

4.1 Gibsova raspodela

Cilj ovog odeljka je nalaženje funkcije raspodele makroskopskog tela koje je mali deo proizvoljno velikog zatvorenog sistema (podsystema). U tu svrhu se iz zatvorenog sistema izdvaja telo od interesa, a sistem se tretira kao da je sastavljen iz tog tela i njegove okoline.

Mikrokanonska raspodela celog sistema je:

$$dw = \text{const.} \delta(E + E' - E^{(0)})d\Gamma d\Gamma', \quad (4.1)$$

gde se E , $d\Gamma$ i E' , $d\Gamma'$ odnose, respektivno, na telo i na okolinu, a $E^{(0)}$ je zadata vrednost energije zatvorenog sistema²: $E^{(0)} = E + E'$.

U sledećem koraku se postavlja pitanje kolika je verovatnoća w_n stanja celog sistema kada se dato telo nalazi u kvantnom stanju sa energijom E_n , tj. u stanju opisanom na mikroskopski način? Pri tome se smatra da je okolina u jednom određenom makroskopskom stanju, zapravo nije od interesa njeno mikroskopsko stanje.

Neka je $\Delta\Gamma'$ statistička težina makroskopskog stanja okoline, a $\Delta E'$ interval vrednosti energije okoline (koji odgovara intervalu $\Delta\Gamma'$ kvantnih stanja). Tražena verovatnoća w_n je:

$$w_n = \text{const.} \int \delta(E_n + E' - E^{(0)})d\Gamma'. \quad (4.2)$$

Odgovarajuća verovatnoća po energetske nivoima se može napisati u obliku:

$$w_n = \text{const.} g(E_n) \int \delta(E_n + E' - E^{(0)})d\Gamma', \quad (4.3)$$

²Prećutno je startovano sa kvantnim prilazom.

gde statistička težina stanja tela $g(E_n) \equiv d\Gamma$, odnosno broj načina da se energija E_n realizuje, predstavlja stepen degeneracije toga stanja.

Označavajući sa $\Gamma'(E')$ ukupan broj kvantnih stanja okoline sa energijom manjom ili jednakom E' , može se predstaviti izrazom:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE' = \frac{e^{\sigma'(E')}}{\Delta E'} dE' = \frac{e^{S'(E')/k_B}}{\Delta E'} dE', \quad (4.4)$$

gde je $S'(E')$ entropija okoline, a k_B Bolcmanova (Boltzmann) konstanta. Tada je verovatnoća po energetskim nivoima:

$$w_n = g(E_n) \int \frac{e^{S'/k_B}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE', \quad (4.5)$$

odnosno:

$$w_n = \text{const.} \cdot g(E_n) \left(\frac{e^{S'/k_B}}{\Delta E'} \right)_{E'=E^{(0)}-E_n}. \quad (4.6)$$

Odgovarajuća verovatnoća po stanjima tela data je izrazom:

$$w_n = \text{const.} \cdot \left(\frac{e^{S'/k_B}}{\Delta E'} \right)_{E'=E^{(0)}-E_n}, \quad (4.7)$$

u kome je stepen degeneracije $g = 1$.

Telo je mali deo sistema, a time je i njegova energija mala u odnosu na energiju sistema, $E_n \ll E^{(0)}$. Veličina $\Delta E'$ se menja relativno malo pri nezatnoj promeni E' , tako da se može uzeti $E' \approx E^{(0)}$. Uz prethodne konstatacije, u eksponencijalnom činiocu $\exp(S'/k_B)$ može se razviti $S'(E^{(0)} - E_n)$ u red po E_n :

$$S'(E^{(0)} - E_n) \approx S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}. \quad (4.8)$$

Izvod entropije po energiji se može izraziti kao recipročna vrednost temperature sistema³ T : $dS'/dE^{(0)} = 1/T$. Relacija (4.6) dobija oblik:

$$w_n = Ag(E_n) e^{-E_n/(k_B T)}, \quad (4.9)$$

gde je A konstanta normiranja (koja ne zavisi od E_n):

$$A = \text{const.} \cdot e^{S'(E^{(0)})/k_B} / \Delta E'.$$

Funkcija raspodele w_n je takozvana *Gibsova (Gibs) ili kanonska raspodela*⁴.

³Pojam temperature je uveden u odeljku koji opisuje termodinamiku. Ovde je korisno napomenuti da je temperatura tela i okoline ista, jer je sistem telo – okolina u ravnoteži.

⁴Klasični analogon kanonske raspodele je izveo 1891. godine Gibs.

Gibsova raspodela definiše statističku raspodelu makroskopskog tela, koje je relativno mali deo jednog velikog zatvorenog sistema. Ona je normirana na jedinicu: $\sum_n w_n = 1$. Sumiranje se vrši po svim energetske nivoima tela, gde svaki nivo može biti realizovan na $g(E_n)$ načina, odakle se može napisati još jedan izraz za konstantu norme A :

$$A^{-1} = \sum_n g(E_n) e^{-E_n/(k_B T)}. \quad (4.10)$$

Ovaj izraz predstavlja broj svih različitih stanja posmatranog sistema i naziva se *statistička suma* Z .

Na ovom mestu je korisno pomenuti razliku sumiranja po energetske stanjima i nivoima. Imajući u vidu tu razliku, statistička suma posmatranog sistema se može napisati izrazima:

$$Z = \sum_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}} = \sum_i g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}, \quad (4.11)$$

gde je prva suma (indeks j) po stanjima tela, a druga (indeks i) po energetske nivoima. Tada je verovatnoća da se telo nalazi u energetske nivou E data relacijom:

$$w(\text{nivoa}) = \frac{g e^{-E/(k_B T)}}{Z} = g w(\text{stanja}). \quad (4.12)$$

Oznake i i j su privremeno uvedene radi objašnjenja razlike. Prepoznavanje sumacije u izrazu za statističku sumu se vrši na osnovu postojanja (po nivoima) ili nepostojanja (po stanjima) stepena degeneracije nivoa g kao funkcije koja pokazuje statističku težinu faktora $\exp(-E/(k_B T))$.

Srednja vrednost fizičke veličine y koja karakteriše odabrano telo je:

$$\bar{y} = \sum_n w_n y_{nn} = \frac{\sum_n y_{nn} g(E_n) e^{-E_n/(k_B T)}}{\sum_n g(E_n) e^{-E_n/(k_B T)}}. \quad (4.13)$$

U klasičnoj statistici se za funkciju raspodele u faznom prostoru dobija izraz:

$$f(p, q) dq dp = A e^{-E(p, q)/(k_B T)} \frac{dq dp}{h^s}, \quad (4.14)$$

gde je $E(p, q)$ energija tela izražena kao funkcija koordinata i impulsa, s je broj stepena slobode, a h^s je zapremina fazne ćelije. Ovaj izraz se može transformisati u izraz za verovatnoću da se sistem nađe u određenom intervalu energije E i $E + dE$. Tada se element zapremine faznog prostora formalno može napisati u obliku $dq dp = \Pi(E) dE$ gde je $\Pi(E)$ hiperpovršina sa energijom E , a dE debljina odgovarajuće ljuske (odjeljak 2.1). Uvođenjem stepena degeneracije $g(E)$, koji se može identifikovati sa gustinom stanja, relacijom $\Pi/h^s dE = g(E) dE$, izraz (4.14) postaje ekvivalentan izrazu (4.9):

$$f(E) dE = A g(E) e^{-E/(k_B T)} dE. \quad (4.15)$$

Konstanta A se određuje iz uslova normiranja:

$$\int f dE = Ag(E) e^{-E/(k_B T)} dE = 1. \quad (4.16)$$

Statistička suma je ovde zamenjena statističkim integralom:

$$Z = \int g(E) e^{-E/(k_B T)} dE. \quad (4.17)$$

U praksi se često ne tretira kao kvaziklasično ukupno mikroskopsko kretanje čestica, nego samo kretanje koje odgovara delu stepena slobode (npr. translatorno kretanje molekula je kvaziklasično, dok se kretanje atoma u molekulu opisuje kvantnim formalizmom). Tada se nivoi energije tela mogu napisati kao funkcija koordinata i impulsa: $E_n = E_n(p, q)$, gde je n skup svih kvantnih brojeva koji određuju posmatrano stanje sistema. Gibsova raspodela postaje:

$$dw_n(p, q) = Ag(E_n) e^{-E_n(p, q)/(k_B T)} dp_{kl} dq_{kl} / \hbar^s, \quad (4.18)$$

gde je $dp_{kl} dq_{kl}$ proizvod diferencijala koordinata i impulsa.

Gibsova raspodela je uvedena kao statistička raspodela za podsistem (malo telo izdvojeno iz zatvorenog sistema). S druge strane, svojstva tela, npr. vrednosti njegovih termodinamičkih veličina ili raspodele verovatnoće za koordinate i brzine pojedinih čestica, ne zavise od toga da li se telo posmatra kao izolovano ili smešteno u zamišljeni 'sistem'. Razlika između izolovanog i neizolovanog tela prilikom primene Gibsove raspodele se zapravo javlja samo pri posmatranju fluktuacija ukupne energije tela, koje pak u blizini ravnotežnog stanja nisu značajne (pogledati odeljak 3.7). Odnosno, s obzirom na to da se takvo makroskopsko telo posmatra u termodinamičkoj granici, fluktuacije svih termodinamičkih veličina su jednake nuli. Prema tome, Gibsova raspodela se može primeniti u opštem slučaju i na zatvoreni sistem kao celinu.

Mogućnost primene (u gore navedenom smislu) Gibsove raspodele na izolovana tela može se nazreti i kroz činjenicu da se ova raspodela malo razlikuje od mikrokanonske. Grubo govoreći, mikrokanonska raspodela je izvedena na osnovu postulata o jednakoj verovatnoći svih mikrostanja tela, kojima odgovara zadata vrednost energije tela. Kanonska (Gibsova) raspodela je pak 'razmazana' po nekom intervalu energije (čija širina je reda veličine srednje fluktuacije energije), koji je neznatno mali za makroskopsko telo.

4.2 Statistički integral sistema od N neinteragujućih čestica

Sistem neinteragujućih čestica se često predstavlja modelom *idealnog gasa*. Idealni gas se sastoji od nezavisnih tačkastih molekula čiji su međusobni sudari, kao i sudari sa zidovima

suda, idealno elastični. Fizički, u konkretnim uslovima, ovo je ostvareno kada je interakcija čestica na proizvoljnim rastojanjima mala, ili razređenjem gasa. U ovom odeljku polazna razmatranja kreću od sistema neinteragujućih čestica u opštijem smislu. U ovim sistemima neinteragujuće čestice mogu imati i složenu strukturu sa različitim vidovima unutrašnjih kretanja, pri čemu delovi složene čestice mogu i interagovati.

Ukupna energija sistema (tela) od N neinteragujućih čestica se može napisati u obliku sume:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (4.19)$$

gde je sa ε_i obeležena energija i -te čestice,

$$\varepsilon_i = \varepsilon(q_1^{(i)}, q_2^{(i)}, q_3^{(i)}, p_1^{(i)}, p_2^{(i)}, p_3^{(i)}).$$

Smenom ovog izraza za energiju u statistički integral (sumu) vidi se da je on jednak proizvodu statističkih integrala pojedinih neinteragujućih čestica:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{(6N)} e^{-E(q_1, \dots, p_{3N})/(k_B T)} dq_1 \dots dp_{3N} \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{(6)} e^{-\varepsilon_1/(k_B T)} dq_1^{(1)} dq_2^{(1)} dq_3^{(1)} dp_1^{(1)} dp_2^{(1)} dp_3^{(1)} \dots \\ &\quad \int \dots \int_{(6)} e^{-\varepsilon_1/(k_B T)} dq_1^{(N)} dq_2^{(N)} dq_3^{(N)} dp_1^{(N)} dp_2^{(N)} dp_3^{(N)} \\ &= z_1 z_2 \dots z_N = \prod_{i=1}^N z_i, \end{aligned} \quad (4.20)$$

gde je z_i oznaka za statistički integral jedne čestice. Ovaj zaključak je opšti za sve sisteme kod kojih se ukupna energija može napisati u obliku sume pojedinih energija, bilo da se radi o sumi energija nezavisnih podsistema ili o različitim vidovima nezavisnih kretanja jednog sistema.

U slučaju sistema sastavljenog od identičnih čestica važna je sledeća okolnost koja nije bitna dok se funkcija raspodele posmatra kao takva i koeficijent normiranja ne dovodi u vezu sa kvantitativnim karakteristikama sistema. Mikrostanja sistema se prikazuju različitim faznim tačkama kada dve čestice sistema zamene svoja mesta, na primer zamene se koordinate impulsa jedne čestice sa koordinatama impulsa druge čestice. S druge strane, ta dva stanja sistema (tela) su identična jer su i čestice identične. Tako, jednom istom fizičkom mikrostanju sistema u faznom prostoru odgovara čitav niz faznih tačaka.

Ukoliko se sistem sastoji od N identičnih čestica, onda postoji $N!$ identičnih stanja, nastalih kao posledica zamena mesta ovih čestica. Zbog toga se statistički integral sistema mora podeliti sa $N!$:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int_{(6N)} e^{-E(q_1, \dots, p_{3N})/(k_B T)} dq_1 \dots dp_{3N}. \quad (4.21)$$

Ovaj izraz nakon zamene (4.19) i integracije po svim vrednostima koordinata faznog prostora ima oblik:

$$Z = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \left(\int \dots \int_{(6)} e^{-\varepsilon(q_1, \dots, p_3)/(k_B T)} dq_1 \dots dp_3 \right)^N, \quad (4.22)$$

odnosno

$$Z = \frac{z^N}{N!}. \quad (4.23)$$

Isti izraz bi se dobio da se odmah pretpostavilo da su energije svih identičnih čestica, odnosno konstituenata sistema, izražene istom funkcijom generalisanih koordinata i njima konjugovanih impulsa.

Drugim rečima, pogodno je pri izračunavanju statističkog integrala proširiti oblast integracije uvođenjem činioca popravke. U slučaju gasa od N identičnih atoma, prethodno znači da se može vršiti integracija po koordinatama svakog atoma nezavisno po celoj zapremeni koju zauzima gas, ali rezultat treba podeliti brojem mogućih međusobnih promena mesta N atoma, odnosno sa $N!$. Prethodno se može zapisati izrazom:

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma, \quad (4.24)$$

gde je $d\Gamma = dq_1 \dots dp_{3N} / \hbar^{3N}$.

Na kraju, pri opisivanju sistema od N identičnih neinteragujućih čestica pogodno je uvesti pojam jednočestične funkcije raspodele u faznom prostoru:

$$\begin{aligned} f(x^{(i)}) &= \int_{3(N-1)} dx^{(1)} \dots dx^{(i-1)} dx^{(i+1)} \dots dx^{(N)} \times \\ &\times f(x^{(1)}, \dots, x^{(i-1)}, x^{(i)}, x^{(i+1)}, \dots, x^{(N)}), \end{aligned} \quad (4.25)$$

gde $x^{(i)} = (q_1^{(i)}, q_2^{(i)}, q_3^{(i)}, p_1^{(i)}, p_2^{(i)}, p_3^{(i)})$ označava koordinate i njima konjugovane impulse jedne, ovde i -te, čestice.

4.2.1 Statistički integral idealnog gasa sa translacionim stepenima slobode

U ovom pododeljku se posmatra idealni gas sastavljen od N identičnih, međusobno neinteragujućih čestica, koje poseduju isključivo translacionu energiju, a nalaze se unutar suda zapremine V . Odnosno, figurativno čestice idealnog gasa se kreću u specijalnom potencijalu tipa 'klasične potencijalne jame': potencijal unutar suda je nulti, ali je beskonačan kada čestica pokuša da napusti sud. Tada je ukupna energija sistema:

$$E = N\varepsilon, \quad \varepsilon = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m}, \quad (4.26)$$

gde je ε energija jedne od čestica, a p_i su komponente impulsa jedne čestice.

Statistički integral je dat jednačinom (4.22), dok je statistički integral jedne čestice koji figuriše u jednačini (4.23) oblika:

$$z = \frac{1}{\hbar^3} \int \dots \int_{(6)} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mk_B T}} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3. \quad (4.27)$$

Razdvajanjem promenljivih i integracijom tri integrala po prostornim koordinatama po celoj zapremini sistema, dobija se izraz:

$$z = \frac{V}{\hbar^3} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mk_B T}} dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{V}{\hbar^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \right)^3. \quad (4.28)$$

Integrali po komponentama impulsa su ekvivalentni, a podintegralna funkcija je parna po integracionoj promenljivoj. Smenom $p^2/(2mk_B T) = x$, statistički integral jedne čestice idealnog gasa sa isključivo translacionim stepenima slobode je jednak:

$$z = \frac{V}{\hbar^3} (2\pi mk_B T)^{3/2}, \quad (4.29)$$

a odgovarajući statistički integral za ceo sistem od N čestica je:

$$Z = \frac{V^N}{N! \hbar^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2}. \quad (4.30)$$

Sve termodinamičke funkcije idealnog gasa se mogu odrediti znajući statistički integral po relacijama iz odeljka 3⁵.

Na primer, srednja energija i pritisak sistema su definisani relacijama:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -k_B \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V}, \\ P &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Izraz $\ln Z$ se nalazi iz jednačine (4.30) i može se nakon primene Stirlingove formule $N! \approx N \ln N - N$ napisati u obliku:

$$\ln Z = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2\pi k_B T m) - 3N \ln \hbar - N \ln N + N. \quad (4.32)$$

Diferenciranjem $\ln Z$ po T , odnosno V srednja energija i pritisak idealnog gasa postaju jednaki:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{3}{2} N k_B T, \\ P &= k_B T \frac{N}{V}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

⁵U opštem slučaju idealnog gasa dobijanje statističke sume (integrala) je skicirano u odeljku 13.

Poslednji izraz predstavlja termičku jednačinu stanja idealnog gasa:

$$PV = Nk_B T. \quad (4.34)$$

Na kraju ovog odeljka je data procena fluktuacije energije za idealni gas. Fluktuacija energije je data izrazom:

$$\frac{\sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}}}{\bar{E}}, \quad (4.35)$$

gde je $\overline{(E - \bar{E})^2} = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$.

Srednja vrednost \bar{E}^2 se izračunava po definiciji:

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \int E^2 e^{\frac{-E}{k_B T}} dE = k_B T^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial T} (\bar{E} Z) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) + \bar{E}^2. \quad (4.36)$$

Odatle sledi da je:

$$\bar{E}^2 - \bar{E}^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right), \quad (4.37)$$

a fluktuacija energije nakon smene \bar{E} iz (4.33) postaje jednaka:

$$\frac{\sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}}}{\bar{E}} = \frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.38)$$

Iz poslednjeg izraza sledi da su za posmatrani makroskopski sistem, kada je $N \gg 1$, relativne fluktuacije energije jako male, dok su u termodinamičkoj granici ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$) jednake nuli.

4.3 Maksvelova raspodela

Energija $E(p, q)$ u formuli za Gibsovu raspodelu (u klasičnom prilazu) može se predstaviti kao zbir kinetičke i potencijalne energije⁶:

$$E(p, q) = K(p) + U(q), \quad (4.39)$$

tako da verovatnoća može da se predstavi u obliku:

$$dw = A \exp \left(-\frac{U(q)}{k_B T} - \frac{K(p)}{k_B T} \right) dp dq. \quad (4.40)$$

Ovo je lako rastaviti na dva nezavisna činioca, od kojih jedan zavisi samo od impulsa dw_p , a drugi samo od koordinata dw_q ⁷:

$$\begin{aligned} dw_p &= a_p e^{-\frac{K(p)}{k_B T}} dp, \\ dw_q &= a_q e^{-\frac{U(q)}{k_B T}} dq. \end{aligned}$$

⁶Ovde je $q = (q_1, \dots, q_{3N})$ i $p = (p_1, \dots, p_{3N})$.

⁷Nezavisnost u smislu da određenost vrednosti impulsa nikako ne utiče na verovatnoću vrednosti koordinate, i obrnuto.

Kako suma verovatnoća svih mogućih vrednosti impulsa (isto važi za koordinate) mora biti jednaka jedinici, to dw_p i dw_q , ponaosob, moraju biti normirani na jedinicu.

Po klasičnoj statistici, dw_p ne zavisi od vrste interakcije čestica unutar sistema niti od vrste spoljašnjeg polja. S druge strane, kinetička energija celog tela $K(p)$ je suma kinetičkih energija svih atoma (delića) tela od kojih svaka zavisi od impulsa samo jednog atoma. Odatle sledi da verovatnoće impulsa različitih atoma međusobno ne zavise i dw_p se može izraziti kao proizvod činilaca od kojih svaki zavisi samo od impulsa jednog od atoma tela:

$$dw_p = dw_{p1}dw_{p2}...dw_{pN}, \quad (4.41)$$

gde je N ukupan broj čestica u posmatranom telu. Tada se primenom definicije (4.25), uz komentar iz predhodnog paragrafa o normiranosti svih dw_{pi} , posmatra verovatnoća u odnosu na jednu česticu u impulsnom prostoru.

Drugim rečima, ukoliko je od interesa samo verovatnoća da uočena čestica ima komponente impulsa između (p_x, p_y, p_z) i $(p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$, izraz za dw_p , koji se može napisati u razvijenom obliku:

$$dw(p) = \frac{e^{-(K(p_1)+K(p_2)+...+K(p_N))/(k_B T)} dp_1...dp_N}{Z_p} \quad (4.42)$$

gde je Z_p deo ukupne statističke sume (integrala) (odeljak 4.2) koji potiče od kinetičke energije i $p_i \equiv (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$, $i = 1, \dots, N$, može se prointegraliti po svemu ostalom. Identični integrali u brojiocu i imeniocu se mogu pokratiti i kao rezultat se dobija jednočestična verovatnoća:

$$dw(p) = \frac{e^{-K(p)/(k_B T)} dp}{z_p}, \quad (4.43)$$

u kojoj se p , $K(p)$ i z_p odnose na jednu česticu.

Za jedan atom mase m , kinetička energija se može napisati kao:

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (4.44)$$

pa raspodela verovatnoće (jednočestična raspodela) po impulsima postaje:

$$dw_p = a_p \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z. \quad (4.45)$$

Konstanta a_p se određuje iz uslova normiranja $\int dw_p = 1$:

$$a_p = (2\pi mk_B T)^{-3/2},$$

i raspodela po impulsima postaje:

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z. \quad (4.46)$$

U brzinskom prostoru ($\vec{p} = m\vec{v}$), raspodela po brzinama je oblika:

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z. \quad (4.47)$$

Ova raspodela se naziva *Maksvelova (Maxwell) raspodela*. Teorijski je predviđeno i eksperimentalno potvrđeno da je raspodela molekula u realnom gasu koji je dovoljno redak (ili pod niskim pritiskom) Maksvelova raspodela. Ova činjenica je omogućila da se odrede makrokarakteristike takvog realnog gasa.

U prostoru brzina, prelaskom sa pravougljih Dekartovih (*Decart*) koordinata na sferne koordinate, dobija se izraz za Maksvelovu raspodelu po intenzitetima brzina:

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv. \quad (4.48)$$

Gustina verovatnoće da molekul ima brzinu intenziteta v je:

$$f(v) = \frac{dw(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2. \quad (4.49)$$

Primenom formule za srednju vrednost (4.13) i relacije (4.48), srednja vrednost kinetičke energije jednog atoma se dobija kao:

$$\overline{K}_{at}(p) = \frac{m\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle}{2} = 3\frac{k_B T}{2}. \quad (4.50)$$

Srednja kinetička energija svih atoma (čestica) tela je tada jednaka:

$$\overline{K}(p) = N \int K(p) dw(p) = \frac{3Nk_B T}{2}, \quad (4.51)$$

gde je N broj atoma.

Karakteristične brzine Maksvelove raspodele

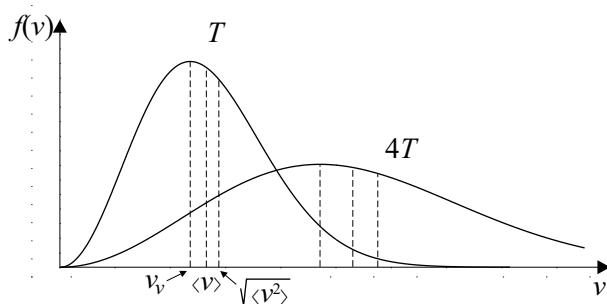
Karakteristične brzine Maksvelove raspodele su:

- *najverovatnija brzina* v_v , koja se dobija iz uslova ekstremuma gustine verovatnoće $df(v)/dv = 0$ i iznosi:

$$v_v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}};$$

- *srednja brzina*:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}};$$



Slika 4.1.

- kvadratni koren srednje vrednosti kvadrata brzine:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Karakteristične brzine se odnose međusobno kao (Slika 4.1):

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} v_v. \quad (4.52)$$

U izračunavanjima je često potrebno poznavati broj molekula ili koncentraciju molekula u nekom intervalu brzina. Pretpostavljajući da su molekuli homogeno raspoređeni u prostoru, broj molekula u jediničnoj zapremini sa brzinom intenziteta iz intervala $[v, v + dv]$ dat je izrazom:

$$dn(v) = n_0 dw(v), \quad (4.53)$$

gde je $n_0 = N/V$ koncentracija molekula.

Frekvencija udara molekula o zid suda

Često je u eksperimentu od interesa odrediti broj čestica gasa koji napuštaju sud kroz otvor na njemu. Veličina od interesa je tada frekvencija udara čestica o zid suda.

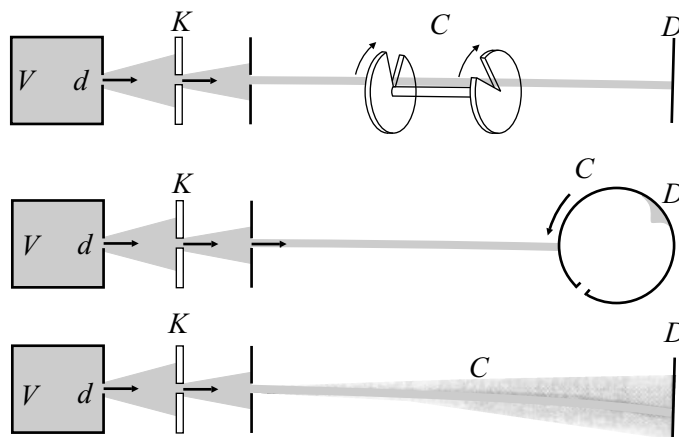
Da bi se izračunala frekvencija udara, prethodno je potrebno odrediti gustinu struje čestica u pravcu normale na zid suda. Na slici 5 to je pravac x - ose. Pretpostavljajući da je raspodela čestica po brzinama Maksvelova, za gustinu struje čestica u željenom pravcu dobija se:

$$n_0 f(v_x^{(+)}, v_y, v_z) v_x^{(+)} dv_x^{(+)} dv_y dv_z, \quad (4.54)$$

gde je n_0 koncentracija čestica.

Frekvencija udara čestica po jedinici površine zida suda je tada:

$$\begin{aligned} \nu &= n_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m(v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_y dv_z \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} v_x dv_x \\ &= n_0 \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (4.55)$$



Slika 4.3. Skice aparature u eksperimentima za proveru Maksvelove raspodele čestica idealnog gasa. Slika je preuzeta iz reference [13].

odnosno:

$$\nu = n_0 \frac{\langle v \rangle}{4}. \quad (4.56)$$

Broj molekula u delu Maksvelove raspodele

Broj molekula po jedinici zapremine u delu Maksvelove raspodele $[v_1, v_2]$ se izračunava po obrascu:

$$N(v_1, v_2) = n_0 \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{v_1/v_v}^{v_2/v_v} e^{-u^2} u^2 du, \quad (4.57)$$

gde je uvedena smena $u = v/v_v$. Vrednosti integrala $\phi(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-u^2} u^2 du$, tabelirane su u literaturi [12]. Kondizniji zapis traženog broja molekula po jedinici zapremine je:

$$N(v_1, v_2) = n_0 \left[\phi\left(\frac{v_2}{v_v}\right) - \phi\left(\frac{v_1}{v_v}\right) \right]. \quad (4.58)$$

Na primer:

Slika 4.2.

$$N(v_v, \infty) = 0.572n_0,$$

$$N(0.5 v_v, 1.5 v_v) = 0.7063n_0,$$

$$N(2 v_v, \infty) = 0.0460n_0 \dots$$

Dakle, najveći broj molekula ima brzinu u relativno uskom intervalu oko najverovatnije brzine.

Eksperimentalna provera Maksvelove raspodele

Postavka eksperimenata za određivanje raspodele molekula u sudu data je na slici 4.3. Pre početka merenja gas se nalazi u sudu zapremine V pod konstantnim niskim pritiskom p

u stacionarnom ravnotežnom stanju. Otvaranjem otvora d na sudu, deo molekula izlazi is suda (snop molekula na slici 4.3). Dimenzija otvora je $d \approx 0.01\text{mm} \ll \langle l \rangle$, gde je $\langle l \rangle$ srednja dužina slobodnog puta molekula, odnosno srednja vrednost rastojanja koje molekuli idealnog gasa prodju između dva uzastopna sudara sa drugim molekulima gasa.

Da bi se na izlasku iz suda sprečila interakcija između molekula (zapravo, da bi se obezbedio jedan od uslova idealnosti gasa), na izlasku iz suda se pravi visoki vakuum. Ista raspodela molekula gasa u sudu pre i posle otvaranja otvora na sudu obezbeđuje se eliminisanjem hidrodinamičkog napona pri isticanju gasa. To se upravo postiže smanjivanjem mogućnosti za sudare molekula u oblasti otvora. Drugim rečima, usled isticanja broj molekula u sudu se stalno smanjuje, ali im raspodela ostaje ista.

Kolimator K izdvaja iz snopa molekula gasa samo molekule koji se kreću paralelno osi sistema, dok sistem kolektora C sortira molekule po brzinama. Na slici 4.3 su prikazana tri sistema za sortiranje molekula: sistem sa rotirajućim diskovima, rotirajućom komorom sa otvorom i pomoću gravitacionog efekta.

Sistem sa diskovima sačinjen je od dva paralelna rotirajuća diska sa prorezima. Diskovi se okrenu za ugao α za interval vremena $\delta t = \alpha/\omega$. Kroz oba diska proleću samo molekuli sa brzinama: $v = l/\Delta t = l\omega/\alpha$ i $v_n = l\omega/(\alpha + 2\pi n)$.

Kod sistema sa rotirajućom komorom koja ima otvor na sebi molekuli ulaze u šupljinu komore kada im putanja nije prekinuta zidovima komore (kada nalete na otvor). Molekuli različitih brzina dostižu različita mesta na unutrašnjem zidu komore jer različito kasne u odnosu na moment kada je otvor na njihovoj putanji – time se vrši sortiranje molekula po intenzitetima brzinama.

Treći sistem za sortiranje koristi Zemljinu težu, koja više skreće sporije molekule.

Ovim i sličnim eksperimentima potvrđeno je da je raspodela molekula po brzinama u (idealnom) gasu Maksvelova raspodela.

Princip detaljne ravnoteže

Maksvelova raspodela je stacionarna i ravnotežna. Dakle, broj čestica (molekula) u svakom elementu zapremine $dv_x dv_y dv_z$ se ne menja tokom vremena. Kako je u gasu koji se klasifikuje kao idealni dopuštena interakcija čestica samo prilikom sudara, sledi da čestice stalno ulaze u elementarnu zapreminu i izlaze iz nje. Dakle, menja se sastav čestica u elementarnoj zapremini gasa, ali im broj ostaje približno konstantan. To znači da je u proseku broj čestica koje usled sudara napuštaju elementarnu zapreminu jednak broju čestica koje ulaze u elementarnu zapreminu. Princip detaljne ravnoteže tvrdi da se ravnoteža u gasu uspostavlja detaljno, tj. između svih parova elementarnih delića zapremine.

4.4 Raspodela čestica u prisustvu spoljašnjih sila

Ako se posmatrana čestica idealnog gasa nalazi u spoljašnjem polju sila sa potencijalom $u(x, y, z)$, njegoa energija (hamiltonijan) se može napisati u obliku:

$$E(q_1, \dots, p_{3N}) = u(x, y, z) + E'(q^{3N-3}, p^{3N}), \quad (4.59)$$

gde član⁸ $E'(q^{3N-3}, p^{3N})$ uključuje kinetičku energiju čestice, kao i ostale oblike energije (ne uključujući energiju interakcije među česticama), a N je ukupan broj čestica u gasu. Odsustvo koordinata položaja (x, y, z) u drugom sabirku s desne strane obezbeđeno je činjenicom da je gas idealan i položaj čestica nije funkcija interakcija među njima.

Kao rezultat prethodnih razmatranja u posmatranom slučaju se izraz za Gibsovu raspodelu može zapisati u razvijenom obliku:

$$dw(q_1, \dots, p_{3N}) = \frac{e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} dx dy dz e^{-E'(q^{3N-3}, p^{3N})/k_B T} d^{3N-3} q d^{3N} p}{Z}. \quad (4.60)$$

Integracijom ovog izraza po verovatnoćama koje nisu od interesa, dobija se verovatnoća da se posmatrana čestica idealnog gasa, pod dejstvom spoljašnjeg polja $u(x, y, z)$, nalazi u elementu zapremine $dx dy dz$ u okolini tačke definisane koordinatama x, y, z :

$$dw(x, y, z) = \frac{e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} dx dy dz}{\int e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} dx dy dz}. \quad (4.61)$$

Često se traži broj čestica koje se nalaze u istom delu zapremine. Odgovarajuća verovatnoća je tada:

$$dN(x, y, z) = N dw(x, y, z) = \frac{N e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} dx dy dz}{\int e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} dx dy dz}. \quad (4.62)$$

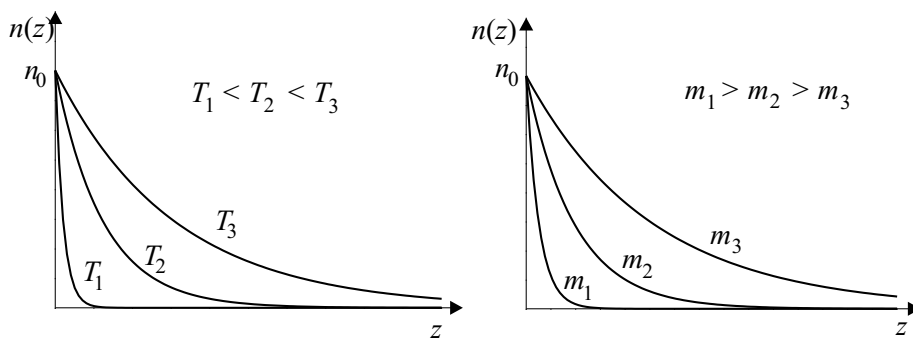
Za broj čestica u jedinici zapremine u okolini određene tačke prostora (odnosno njihovu koncentraciju, ili gustinu broja čestica) dobija se izraz:

$$n(x, y, z) = \frac{dN}{dV} = \frac{N e^{-u(x,y,z)/(k_B T)}}{\int e^{-u(x,y,z)/(k_B T)} dx dy dz}. \quad (4.63)$$

Ako je n_0 koncentracija, odnosno broj čestica u delu prostora gde potencijal spoljašnjeg polja ima strogo definisanu vrednost $u_0(x_0, y_0, z_0)$, tada se definiše broj čestica u jedinici zapremine u okolini neke tačke u odnosu na broj n_0 :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-(u(x,y,z) - u_0(x_0, y_0, z_0))/(k_B T)}. \quad (4.64)$$

⁸Gornji indeksi označavaju redom: energija E' je funkcija $3N - 3$ koordinata i $3N$ konjugovanih impulsa. To su koordinate $N - 1$ čestica i impulsi svih čestica sistema N .



Slika 4.4.

Kada se uzme da je potencijal spoljašnjeg polja $u_0(x_0, y_0, z_0) = 0$, dolazi se do izraza za Bolcmanovu raspodelu čestica u polju spoljašnjih sila:

$$n(x, y, z) = n_0 \exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{k_B T}\right). \quad (4.65)$$

U njemu je n_0 broj čestica po jedinici zapremine na mestu na kome je potencijal spoljašnjeg polja sile uzet za nulu.

Specijalno, u slučaju homogenog polja Zemljine teže orijentisanog duž z-ose, potencijalna energija molekula je $u = mgz$ i raspodela gustine gasa se dobija po poznatoj *barometarskoj formuli*:

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right), \quad (4.66)$$

gde je $n_0 = n(0)$ (videti sliku 4.4).

Na velikim rastojanjima od Zemlje gravitaciono polje nije homogeno i potencijalna energija molekula se adekvatnije opisuje Njutnovim izrazom $u(r) = -\gamma m/r^2$ (γ je gravitaciona konstanta), pri čemu se uzima da je nulti nivo potencijalne energije u beskonačnosti: $u(\infty) = 0$. Po raspodeli (4.65), gustina gasa bi u beskonačnosti imala konačnu vrednost. Međutim, konačna količina gasa se ne može rasporediti po beskonačnoj zapremini tako da gustina svugde bude konačna. Prethodno znači da u gravitacionom polju gas ne može biti u ravnoteži, već se stalno rasipa u prostor.

Eksperimentalna provera Bolcmanove raspodele molekula

U ovom odeljku je kratko izložen primer eksperimenta za određivanje raspodele težih čestica sa visinom.

Pri izvođenju relacije (4.66), nije postavljena nikakva granica za masu čestica. Dakle, u principu jednačina (4.66) važi i za teške čestice, npr. zrnca peska. U sudu se čestice peska raspoređuju u sloju blizu dna suda, što je strogo govoreći Bolcmanova raspodela. Kako je masa m zrnaca peska velika, eksponencijalni član u (4.66) brzo opada sa visinom i teži nuli na

graničnom sloju peska. Da bi se čestice peska rasporedile u dovoljno velikom sloju po visini i time bila olakšana procedura određivanja statističke raspodele zrnaca peska, potrebno je da potencijalna energija zrnaca bude dovoljno mala. To se može postići mešanjem peska sa tečnošću čija gustina je bliska gustini peska. Neka su ρ i τ gustina i zapremina čestica peska, a ρ_0 gustina tečnosti. Potencijalna energija je:

$$u(h) = \frac{\tau(\rho - \rho_0)gh}{k_B T}, \quad (4.67)$$

dok je raspodela koncentracije čestica peska po visini:

$$n_0(h) = n_0(0) \exp\left(-\frac{\tau(\rho - \rho_0)gh}{k_B T}\right). \quad (4.68)$$

Da bi efekat bio dovoljno uočljiv, čestice treba da budu male. Njihov broj na raznim visinama u sudu može se naći pomoću mikroskopa. Eksperimente takvog tipa prvi je vršio Ž. B. Peren. Merenjima je ustanovio da se koncentracija zaista menja sa visinom po eksponencijalnom zakonu. Znajući raspodelu čestica peska i mereći nezavisno njihovu gustinu i zapreminu, Peren je odredio vrednost Bolcmanove konstante k_B .

4.5 Slobodna energija u Gibsovoj raspodeli

Entropija tela (koje je deo velikog zatvorenog sistema) može se odrediti kao srednja vrednost logaritma njegove funkcije raspodele (odeljak 2.3):

$$\sigma = -\overline{\ln w_n}, \quad \text{ili} \quad S = -\overline{k_B \cdot \ln w_n}. \quad (4.69)$$

Za Gibsovu raspodelu $w_n = A \exp(-E_n/(k_B T))$, koja predstavlja verovatnoću da se sistem nađe u jednom od svojih stanja sa energijom E_n , dobija se, nakon nekoliko koraka, izraz za entropiju:

$$\begin{aligned} S &= -k_B A \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \ln \left(A e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \right) \\ &= -k_B A \sum_n \left(\ln A - \frac{E_n}{k_B T} \right) e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \\ &= -k_B \sum_n \left(\ln A - \frac{E_n}{k_B T} \right) w_n, \\ S &= -k_B \ln A + \frac{\overline{E}}{T}. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Odavde je:

$$k_B \ln A = \frac{\overline{E} - TS}{T} \quad (4.71)$$

Srednja energija \bar{E} je upravo energija u termodinamičkom smislu, a veličina $\bar{E} - TS = F$ je tzv. slobodna energija, pa se jednačina (4.71) može zapisati kao $k_B \ln A = F/T$. Zapravo, konstanta normiranja A se neposredno izražava preko slobodne energije tela. Eksplicitnom zamenom A u izraz za Gibsovu raspodelu dobija se:

$$w_n = e^{\frac{F - E_n}{k_B T}}, \quad (4.72)$$

dok u aproksimaciji klasične statističke fizike:

$$f = (\hbar)^{-s} e^{\frac{F - E(p,q)}{k_B T}} dpdq, \quad (4.73)$$

gde je sa s označen broj stepena slobode.

Iz uslova normiranja:

$$\sum_n w_n = e^{\frac{F}{k_B T}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = 1, \quad (4.74)$$

gde je n kvantni broj (ili skup kvantnih brojeva) koji određuje stanje sistema, sledi da je:

$$e^{-\frac{F}{k_B T}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}. \quad (4.75)$$

Odatle izraz za slobodnu energiju glasi⁹:

$$F = -k_B T \ln \left(\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \right). \quad (4.76)$$

Veličina u izrazu (4.76) je već pomenuta u odeljku 4.1 kao statistička suma:

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \text{Tr} \left(e^{-\frac{\hat{H}}{k_B T}} \right). \quad (4.77)$$

U slučaju kada su energetske nivou degenerisani, odnosno jednoj energiji odgovara više stanja, uvodi se stepen degeneracije g u izraz (4.77):

$$Z = \sum_n g(E_n) e^{-\frac{E_n}{k_B T}}. \quad (4.78)$$

U ovom slučaju od interesa je verovatnoća da sistem ima energiju E_n . Kao što je specificirano u odeljku 4.1, stepen degeneracije g u slučaju bliskih energija, odnosno u slučaju kvazi-kontinualnog energetskeg spektra, zamenjuje se gustinom stanja. U opštem slučaju, uvek kada se sumira po stanjima sistema, mora se imati na umu ova popravka, koja za nede-
generisana stanja ima vrednost jedan. Ovo će postati očiglednije na primerima u narednom odeljku (glava 5).

⁹Formula (4.76) je osnovna za termodinamičke primene Gibsove raspodele.

Slobodna energija u slučaju raspodele (4.73) data je izrazom:

$$F = -k_B T \ln \int' e^{-\frac{E(p,q)}{k_B T}} d\Gamma, \quad (4.79)$$

gde je $d\Gamma = dpdq/\hbar^s$. Statistička suma je zamenjena statističkim integralom:

$$Z = \ln \int' e^{-\frac{E(p,q)}{k_B T}} d\Gamma, \quad (4.80)$$

gde je apostrofom (videti odeljak 4.1.1) naznačeno da se integracija vrši samo po različitim stanjima.

U slučaju kanonske raspodele, ulogu koju je za mikrokanonsku raspodelu imala energija kao funkcija stanja sistema ima slobodna energija (takođe funkcija stanja sistema). Tako je ravnotežno stanje za mikrokanonsku i kanonsku raspodelu određeno minimalnom vrednošću energije i slobodne energije, respektivno¹⁰.

4.6 Gibsova raspodela sa promenljivim brojem čestica

U slučaju tela¹¹ sa promenljivim brojem čestica (identične čestice), funkcija raspodele zavisi ne samo od energije kvantnog stanja nego i od broja čestica N , pri čemu su energetske nivoi E_{nN} različiti za različita N . Entropija okoline je, u ovom slučaju, funkcija E' i N' : $S'(E', N')$. Uz smenu: $E' = E^{(0)} - E_{nN}$ i $N' = N^{(0)} - N$ ($N^{(0)}$ je broj čestica u celom zatvorenom sistemu), funkcija raspodele tela postaje jednaka:

$$w_{nN} = A \exp\left(\frac{1}{k_B} S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\right). \quad (4.81)$$

Ako telo sa energijom E_{nN} i brojem čestica N može biti u $g(E_{nN}, N)$ različitih stanja, koja pripadaju istom energetskom nivou definisanom upravo energijom E_{nN} i brojem čestica N , verovatnoća da će se sistem naći u stanju sa tom energijom i brojem čestica biće data izrazom:

$$w_{nN} = A g(E_{nN}, N) \exp\left(\frac{1}{k_B} S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\right). \quad (4.82)$$

Veličina $g(E_{nN}, N)$ je statistička težina energetskog nivoa.

Posmatra se sada (4.81). Nakon razvoja S' u red po E_{nN} i N u okolini $E^{(0)}$ i $N^{(0)}$ i zadržavajući samo članove do prvog reda, dobija se:

$$\begin{aligned} S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) &\approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \\ &- E_{nN} \left(\frac{\partial S'}{\partial E_{nN}}\right)_{V,N} - N \left(\frac{\partial S'}{\partial N}\right)_{E,V}, \end{aligned} \quad (4.83)$$

¹⁰U delu koji razmatra osnove termodinamike ove dve funkcije stanja su nazvane termodinamički potencijali i iz njih se izvode relevantni termodinamički – makroskopski parametri sistema npr. temperatura, pritisak, zapremina, itd.

¹¹Pomenuto telo je deo velikog zatvorenog sistema.

što uz smene $\left(\frac{\partial S'}{\partial E_{nN}}\right)_{V,N} = 1/T$ i $\left(\frac{\partial S'}{\partial N}\right)_{E,V} = -\mu/T$, gde je μ hemijski potencijal (termodinamička veličina, odeljci 3.7 i 3.8), postaje:

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - E_{nN} \frac{1}{T} + \frac{\mu N}{T}. \quad (4.84)$$

Uz prethodno razmatranje, raspodela w_{nN} se dobija u obliku:

$$w_{nN} = A e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_B T}}. \quad (4.85)$$

Entropija tela je:

$$S = -\overline{k_B \ln w_{nN}} = -k_B \ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T}, \quad (4.86)$$

pa je:

$$k_B T \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}. \quad (4.87)$$

U termodinamici slobodna energija je definisana izrazom $F = \bar{E} - TS$, dok je izrazom:

$$\Omega = F - \mu \bar{N}, \quad (4.88)$$

uveden termodinamički potencijal Ω (odeljak 3.7), pa se jednačina (4.87) može prepisati u obliku:

$$k_B T \ln A = \Omega. \quad (4.89)$$

Odatle izračunata konstanta normiranja A zamenjuje se u izraz (4.85) i rezultat piše kao:

$$w_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{k_B T}}, \quad (4.90)$$

odnosno u slučaju kada se stanje sa energijom E_{nN} i brojem čestica N može realizovati na $g(E_{nN}, N)$ načina:

$$w_{nN} = g(E_{nN}, N) e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{k_B T}}. \quad (4.91)$$

Poslednje dve relacije prikazuju tzv. Gibsovu raspodelu sa promenljivim brojem čestica (velika kanonska raspodela).

Ansambli identičnih čestica sa Gibsovom (kanonskom) raspodelom, odnosno velikom kanonskom raspodelom, nazivaju se kanonski ansambli, odnosno veliki kanonski ansambli, respektivno.

Eksplicitan oblik termodinamičkog potencijala Ω može se naći iz uslova normiranja

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\frac{\Omega}{k_B T}} \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \sum_n e^{\frac{-E_{nN}}{k_B T}} = 1, \quad (4.92)$$

kao:

$$\Omega = -k_B T \ln \left(\sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \sum_n e^{\frac{-E_{nN}}{k_B T}} \right). \quad (4.93)$$

U slučaju degeneracije sva sumiranja vrše se po svim energetskim nivoima sistema, pri čemu svaki nivo može biti realizovan na $g(E_{nN}, N)$ načina.

Treba navesti da veličina $e^{-\frac{\Omega}{k_B T}}$, koja je dobijena normiranjem verovatnoće (4.92) po stanjima sistema $\sum_{stanja} w_{nN} = 1$, predstavlja takozvanu veliku statističku sumu:

$$Z = \sum_{stanja} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_B T}} = e^{-\frac{\Omega}{k_B T}}. \quad (4.94)$$

Pošto su verovatnoće po energetskim stanjima sistema i energetskim nivoima vezane relacijom (odeljak 4.1):

$$w_{stanja} = g w_{nivoi},$$

velika statistička suma se može napisati u obliku:

$$Z = \sum_{nivoi} g e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_B T}}. \quad (4.95)$$

Sada se velika kanonska raspodela može zapisati u obliku:

$$w_{nN} = \frac{g e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_B T}}}{Z}, \quad (4.96)$$

gde je u slučaju $g = 1$ velika statistička suma Z definisana relacijom (4.94), a u slučaju $g > 1$ relacijom (4.95).

U slučaju kada je broj čestica u sistemu konstantan, velika statistička suma je proporcionalna statističkoj sumi (4.77):

$$Z_{vel.kan.} = e^{\mu N / (k_B T)} Z_{kan.}$$

U klasičnoj statistici funkcija raspodele tela je:

$$dw_N = f_N \frac{dp^{(N)} dq^{(N)}}{\hbar^s}, \quad f_N = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N(p,q)}{k_B T}}. \quad (4.97)$$

Promenljiva N je napisana kao indeks u funkciji raspodele¹². Isti takav indeks se piše za element faznog prostora, pri čemu svakoj vrednosti N odgovara njena fazna zapremina (sa svojim brojem dimenzija $2s = 2 \cdot 3N$). Vodeći računa o različitosti mikrostanja, odgovarajući termodinamički potencijal Ω postaje:

$$\Omega = -k_B T \ln \left(\sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \int' e^{\frac{-E_N(p,q)}{k_B T}} \right) d\Gamma_N. \quad (4.98)$$

Treba imati na umu da su često razmatranja u okviru ravnotežne statističke fizike i termodinamike izvodljiva u termodinamičkoj granici (videti odeljak 3.7). To nije posebno

¹²Ukupan broj čestica je N , a svakoj čestici odgovaraju u faznom prostoru 3 prostorne koordinate i 3 koordinate implusa. Ovo treba imati na umu kada se vrši integracija.

naglašavano u ovom odeljku, ali upravo to omogućuje anuliranje fluktuacija termodinamičkih veličina makroskopskih sistema. Za veliki kanonski ansambl se može pokazati, analognom procedurom kao u odeljku 4.2.1, da su u termodinamičkoj granici fluktuacije energije i broja čestica jednake nuli. Time, zapravo, razmatranja u ovom odeljku dobijaju svoj potpuni smisao.

Konačno, može se rezonovati na sledeći način: kanonska (Gibsova) raspodela je dobijena za telo koje razmenjuje samo energiju sa okolinom, a velika (Gibsova) kanonska raspodela za telo koje može razmenjivati i energiju i čestice sa okolinom. S druge strane, mikrokanonska raspodela tela pretpostavlja zatvorenost tela, odnosno konstantnu energiju i broj čestica. Formalno se onda može reći da opisivanje tela (podsystema) mikrokanonskom raspodelom ne uračunava fluktuacije energije, dok opisivanje tela kanonskom raspodelom ne uračunava fluktuacije broja čestica. Slikovito, ako se kanonska raspodela tretira kao 'mikrokanonska po broju čestica', tada je velika kanonska raspodela 'kanonska po energiji i broju čestica'. Produžujući razmatranje s kraja odeljka 4.1, može se konstatovati da ulogu energije i slobodne energije, redom, za mikrokanonsku i kanonsku raspodelu, preuzima termodinamički potencijal Ω za slučaj velike kanonske raspodele. Tako je ravnotežno stanje za veliku kanonsku raspodelu određeno minimalnošću Ω s obzirom na relevantne makroskopske parametre.

4.7 Bolcmanova raspodela u kvantnoj statistici

Kvantnomehanički problem određivanja nivoa energija idealnog gasa ili jako razređenog realnog gasa je u celini sveden na određivanje nivoa energije pojedinačnih molekula ε_k , gde je k skup svih kvantnih brojeva koji određuju stanja pojedinačnih molekula. Tada je energija celog gasa E_n jednaka sumi energija svih molekula. Bitno je konstatovati da i pri potpunom odsustvu interakcija između molekula kvantnomehanički efekat 'izmene' ('interakcije') identičnih čestica ostaje i čestice se opisuju odgovarajućim kvantnim raspodelama¹³.

Neka je n_k broj čestica u gasu u k -tom kvantnom stanju, odnosno 'broj popunjenosti' k -tog stanja gasa. Od interesa je srednja vrednost broja popunjenosti $\overline{n_k}$, posebno slučaj vrlo malih srednjih vrednosti $\overline{n_k} \ll 1$. Praktično, od interesa je slučaj kada se u svakom kvantnom stanju nalazi ne više od jedne čestice i time je moguće zanemariti sve interakcije među molekulima, uključujući i kvantne efekte izmene. Verovatnoća da se molekul nalazi u k -tom kvantnom stanju tada je data Gibsovom raspodelom:

$$n_k = a e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}, \quad (4.99)$$

¹³Fermi-Dirakovom ili Boze-Ajnštajnovom statistikom koje su izvedene u glavi 5.

gde je a konstanta određena uslovom normiranosti Gibsove raspodele:

$$\sum_k \overline{n_k} = N$$

(N je broj čestica idealnog gasa). Raspodela molekula idealnog gasa po različitim stanjima naziva se Bolcmanova (Boltzmann) raspodela. Ona je ekvivalent Bolcmanove raspodele, koja je bila uvedena u klasičnoj statistici za opisivanje sistema neinteragujućih identičnih čestica u spoljašnjem polju sila (odeljak 4.4).

Odgovarajuća raspodela po energetskim nivoima se može napisati u obliku:

$$n_k = a g(\varepsilon_k) e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}, \quad (4.100)$$

gde je $g(\varepsilon_k)$ statistička težina stanja sa energijom ε_k (videti odeljak 4.1).

Koeficijent a se može izraziti pomoću termodinamičkih veličina gasa, što se može pokazati primenom Gibsove raspodele na sve čestice gasa koje se nalaze u posmatranom kvantnom stanju. Pojedinačni molekuli mogu 'prelaziti' iz jednog u drugo kvantno stanje idealnog gasa u celini, pa se polazi od Gibsove raspodele sa promenljivim brojem čestica (4.96) u kojoj su učinjene smene $E = n_k \varepsilon_k$ i $N = n_k$:

$$w_{n_k} = \frac{e^{\frac{n_k(\mu - \varepsilon_k)}{k_B T}}}{\sum_{i=0}^{n_k} e^{\frac{i(\mu - \varepsilon_k)}{k_B T}}}. \quad (4.101)$$

Uz $\overline{n_k} \ll 1$, odnosno kada se praktično u svakom kvantnom stanju nalazi ne više od jedne čestice, suma u (4.101) - statistička suma - svodi se na jedinicu. Formalno se tada w_{n_k} svodi na verovatnoću w_1 , koja se može predstaviti kao verovatnoća da se u datom kvantnom stanju gasa nalazi samo jedna čestica:

$$w_1 = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right). \quad (4.102)$$

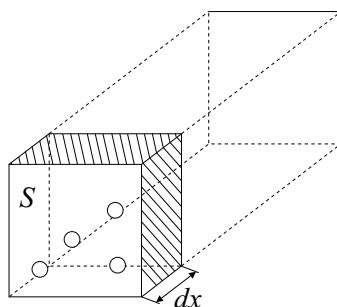
Ograničenje postavljeno za broj čestica po kvantnom stanju gasa može se ekvivalentno interpretirati iskazom da je verovatnoća dobijanja stanja sa velikim srednjim vrednostima ($\overline{n_k} \gg 1$) jednaka nuli. Odatle sledi:

$$\overline{n_k} = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = 0 \cdot w_0 + 1 \cdot w_1 = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right), \quad (4.103)$$

odnosno

$$\overline{n_k} = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right). \quad (4.104)$$

Dobijena je Bolcmanova raspodela (4.104) molekula idealnog gasa po različitim stanjima.



Slika 4.5.

4.8 Kinematičke osobine kretanja molekula

Poprečni presek sudara

Pri kretanju molekula u gasu, on se neprekidno sudara sa drugim molekulima gasa menjajući pravac svog kretanja pri elastičnim sudarima. Mogući su i drugi ishodi sudara, npr. jonizacija, zahvat čestica, itd. Sve te mogućnosti se mogu predvideti samo sa određenom verovatnoćom.

Verovatnoća sudara (rasejanja) sa konkretnim rezultatom opisuje se uvođenjem pojma poprečnog preseka sudara (rasejanja) σ . Za određivanje poprečnog preseka sudara pogodno je upadnu česticu smatrati tačkastom. Površina poprečnog preseka skupa čestica mete je izabrana tako da njena maksimalna vrednost bude jednaka σ . To je zamišljena a ne geometrijska površ, koja se bira tako da verovatnoća posmatranog rezultata sudara bude jednaka verovatnoći da upadna čestica, koja se kreće pravolinijski, bez interakcija (sudara) padne na površ σ .

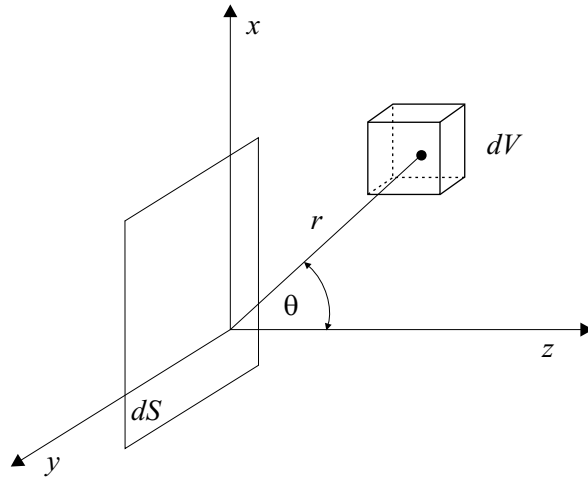
Neka upadna čestica pada u prostor zapremine dV i prolazi kroz graničnu normalnu površ S (Slika 4.5). Neka je n_0 koncentracija čestica u posmatranoj zapremini. U sloju debljine dx nalazi se $n_0 S dx$ čestica mete, a suma njihovih poprečnih preseka je $dS = \sigma n_0 S dx$. Verovatnoća da se upadna čestica sudari sa jednom od čestica mete iz sloja dx iznosi: $dP = dS/S = \sigma n_0 dx$.

Veličina dP se može u konkretnom primeru izmeriti ili izračunati, pa se prethodni izraz koristi za posredno određivanje σ .

Srednja dužina slobodnog puta

Dužina puta $\langle l \rangle$ pri kojoj je verovatnoća sudara jednaka jedinici naziva se *srednja dužina slobodnog puta*:

$$\sigma n_0 \langle l \rangle = 1 \quad \rightarrow \quad \langle l \rangle = \frac{1}{\sigma n_0}. \quad (4.105)$$



Slika 4.6.

Zapravo, čestica prelazi različite puteve između dva uzastopna sudara sa česticama u telu mete. Srednja vrednost pređenih puteva posle velikog broja sudara predstavlja srednju dužinu slobodnog puta.

Frekvencija sudara

Upadna čestica se kreće srednjom brzinom $\langle v \rangle$ i prelazi $\langle l \rangle$ za vreme $\tau = \langle l \rangle / \langle v \rangle$. Srednja frekvencija sudara je:

$$\nu' = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle v \rangle}{\langle l \rangle} = \sigma n_0 \langle v \rangle. \quad (4.106)$$

Srednja dužina slobodnog puta molekula u datom pravcu posle poslednjeg sudara

Izračunavanje srednje dužine slobodnog puta molekula u datom pravcu posle poslednjeg sudara je kratko izloženo u nastavku i ilustrovano na slici 4.6. Broj molekula u elementarnoj zapremini dV je $n_0 dV$, gde je $n_0 = N/V$ koncentracija molekula. Za vreme dt , ukupno $\nu' dt n_0 dV$ molekula iz dV se rasejava izotropno u svim pravcima. Deo rasejanih molekula ide u pravcu elementarne površine dS , čija normala zaklapa ugao θ sa pravcem rasejanih upadnih čestica. Broj molekula koji preseca dS bez pretrpljenih sudara nakon napuštanja dV je:

$$dN = \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2} \nu' n_0 dV dt e^{-r/\langle l \rangle}. \quad (4.107)$$

Eksponencijalni faktor u prethodnom izrazu uračunava deo molekula koji izleće iz upadnog snopa zbog sudara sa drugim molekulima. Srednje rastojanje duž ose z koje pređu molekuli

koji presecaju dS posle poslednjeg sudara je:

$$\langle z \rangle = \frac{\int z dN}{\int dN} = \frac{2}{3} \langle l \rangle. \quad (4.108)$$

4.9 TEST 3

1. Koliko tipova ansambla postoji u statističkoj mehanici i koje su njihove karakteristike?
2. Prokomentarišite odnos Gibsove, Maksvelove i Bolcmanove raspodele.
3. Kako razumete pojam poprečnog preseka sudara?
4. Definišite pojam srednje dužine slobodnog puta.
5. Napišite izraz za statističku sumu.
6. Slobodna energija u klasičnoj statističkoj fizici data je izrazom:

$$F = -k_B T \ln \int' e^{-\frac{E(p,q)}{k_B T}} d\Gamma.$$

Šta označava apostrof iznad znaka za integraciju?

7. Bolcmanova raspodela čestica idealnog gasa pretpostavlja da je ansambl čestica:
 - mikrokanonski,
 - kanonski,
 - veliki kanonski ansambl?
8. Da li u gravitacionom polju gas može biti u ravnotežnom stanju? Prokomentarišite odgovor.
9. Prokomentarišite izraz (4.12).
10. Pokažite da u termodinamičkoj granici fluktuacije broja čestica u velikom kanonskom ansamblu postaju jednake nuli.

Glava 5

Ansambli identičnih čestica u kontekstu dualizma talas – čestica

5.1 Ansambli identičnih bozona i fermiona

Na dinamičko ponašanje gasa na sobnoj temperaturi ne utiče identičnost njegovih atoma. S druge strane, po Hajzenbergovoj relaciji neodređenosti položaj jednog atoma je 'razmazan' na rastojanje reda termalne De Brojjeve talasne dužine: $\lambda_{db} = h/p \approx \sqrt{\hbar^2/(2mk_B T)}$. Na sobnoj temperaturi razmazanost je reda veličine $\lambda_{dB} < 10^{-4}$. srednje rastojanje između atoma. Dakle, talasi materije individualnih atoma su nekorelisani ili 'neuređeni' i gas se može opisati klasičnom Bolcmanovom statistikom.

Hlađenjem gasa, razmazanost položaja njegovih sastavnih delova raste i može se postići stanje kada se više atoma nalazi u elementarnoj kocki stanice λ_{dB} . Tada se talasne funkcije susednih atoma gasa 'preklapaju' i atomi gube svoju individualnost (Slika 5.1). Ponašanje gasa se može tretirati samo u okviru kvantne statistike.

S obzirom na ponašanje talasne funkcije ansambla identičnih čestica, sve čestice u prirodi – elementarne i kompozitne – mogu biti svrstane u dve velike grupe: bozone i fermione. Talasna funkcija ansambla identičnih bozona je simetrična u odnosu na zamenu mesta dvaju proizvoljnih bozona:

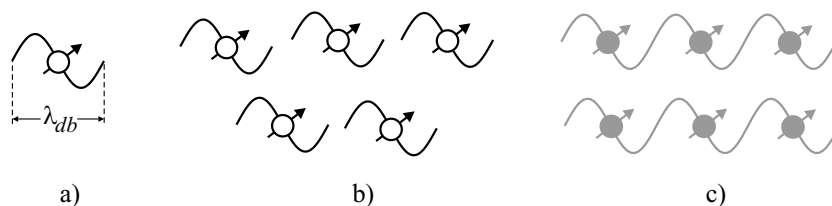
$$\psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots) = \psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots),$$

dok je talasna funkcija identičnih fermiona antisimetrična:

$$\psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots) = -\psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots).$$

Pri tome je amplituda verovatnoće u oba slučaja nezavisna od pomenutih transformacija:

$$|\psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots)|^2 = |\psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)|^2.$$



Slika 5.1.

Pokazano je da čestice sa celobrojnim spinom, $s = n$, $n = 0, 1, \dots$ (odnosno angularnim spinskim momentom jednakim celobrojnoumnošku Plankove konstante \hbar), pripadaju grupi bozonskih čestica, a sa polucelom spinom, $s = n + 1/2$ (odnosno angularnim spinskim momentom jednakim poluceloumnošku Plankove konstante), pripadaju grupi fermionskih čestica. Primeri za bozone su kvanti polja – foton, graviton, vektorski i skalarni bozoni, zatim neutralni atom sa parnim brojem elektrona, jezgro helijuma, itd; dok u fermione spadaju: elektron, nukleoni, kvarkovi, itd. Bozoni se opisuju Boze-Ajnštajnovom (Bose-Einstein), a fermioni Fermi-Dirakovom (Fermi-Dirac) statistikom. Ovde će samo biti napometuno da je posledica simetrizacije ili antisimetrizacije talasnih funkcija kvantnih čestica pojava dodatnog člana u energiji sistema takvih čestica čiji znak zavisi od simetrije. To se naziva interakcija (efekat) izmene¹.

Posledica antisimetrizacije talasne funkcije za fermione je da važi Paulijev princip isključenja, po kome svakom fermionu odgovara različito kvantno stanje (jedinstven skup kvantnih brojeva saglasno specifičnostima posmatranog problema). Drugim rečima, broj popunjenosti fermionskih stanja je jednak 0 ili 1. S druge strane, identični bozoni mogu imati iste sve kvantne brojeve, tj. brojevi popunjenosti bozonskih stanja su proizvoljni (za sistem od N bozona brojevi popunjenosti su $n = 0, 1, \dots, N$). Štaviše, bozoni teže 'agregaciji'. Prvi primer je dao Boze ukazujući na navedenu tendenciju fotona na visokim temperaturama, tzv. zračenje crnog tela. Ajnštajn je generalizovao osnovne Bozeove postavke za agregate fotona na proizvoljni sistem bozona, odakle je rezultirala Boze-Ajnštajnova raspodela za ovaj tip čestica.

Boze-Ajnštajnova statistika dramatično povećava šansu da se nađe više od jednog atoma u istom kvantnom stanju, kada se bozoni ponašaju više kao 'talasi' nego čestice. Rezultat je Boze-Ajnštajnova kondenzacija i makroskopska popunjenost osnovnog stanja bozonskog idealnog gasa. Dobijen je kondenzat – kvantni objekat makroskopskih dimenzija. Zapravo, talasi materije pridruženi bozonima u jednom određenom kvantnom stanju² mogu se posmatrati kao koherentni talasi. Ovakve mogućnosti nema kod fermiona. Proces kondenzacije je Ajnštajn opisao kao kondenzaciju bez interakcija, što je čini važnom paradigmatom

¹Detaljnije o ovom fenomenu se može naći u udžbenicima iz kvantne mehanike [5, 6, 7].

²Saglasno De Broljevoj hipotezi.

kvantne statističke mehanike.

Gustina distribucione funkcije kondenzata je predstavljena jednom makroskopskom talasnom funkcijom dobro definisane amplitude i faze, analogno klasičnom polju. Na ovom mestu treba primetiti da se prelaz sa neuređenih na koherentne talase materije može uporediti sa prelazom sa nekoherentne svetlosti na koherentnu lasersku svetlost³.

5.1.1 Fermi-Dirakova raspodela

Česticama sa polucelom spinom je pridružena antisimetrična talasna funkcija s obzirom na permutaciju bilo kog para čestica. Za sisteme takvih čestica – fermione, važi Paulijev princip isključenja, po kome u jednom istom kvantnom stanju ne može da se istovremeno nađe više od jedne čestice. Statistika zasnovana na Paulijevom principu je Fermijeva ili Fermi-Dirakova statistika.

Ovde se posmatra gas sastavljen od N (identičnih) fermiona. Iako efekti izmene postoje može se primeniti Gibsov formalizam na skup svih čestica gasa koje se nalaze u datom kvantnom stanju⁴. Da bi se izveo izraz za funkciju raspodele fermiona, posmatra se skup fermiona sa energijom ε_f , koji se nalaze na bilo kom mestu u prostoru celog sistema i koji može da razmenjuje sa okolnim delovima sistema čestice, pa samim tim i energiju. Pošto su svi fermioni identični, energija posmatranog skupa od n_f fermiona je $n_f\varepsilon_f$. Ovakav skup fermiona se opisuje velikom kanonskom (Gibsovom) raspodelom.

Stanje skupa (podсистema) fermiona će biti kompletno određeno kada se odredi srednji broj fermiona u njemu definisan relacijom

$$\bar{n}_f = \sum_{n_f=0}^1 n_f w_{n_f}, \quad (5.1)$$

u kojoj je w_{n_f} velika kanonska raspodela (4.96) ($g = 1$), odnosno:

$$\bar{n}_f = \frac{\sum_{n_f=0}^1 n_f \exp\left(\frac{\mu n_f - n_f \varepsilon_f}{k_B T}\right)}{\sum_{n_f=0}^1 \exp\left(\frac{\mu n_f - n_f \varepsilon_f}{k_B T}\right)}. \quad (5.2)$$

Po Paulijevom principu, brojevi popunjenosti kvantnog stanja n_f mogu biti 0 ili 1.

Stanje celog sistema se menja sa promenom broja čestica u jednom kvantnom stanju. Tada energija podсистema (skupa fermiona) zavisi isključivo od broja čestica u njemu i sumiranje se vrši samo po broju čestica. Relacija (5.2) postaje:

$$\bar{n}_f = \frac{\sum_{n_f=0}^1 n_f \exp\left(\frac{n_f(\mu - \varepsilon_f)}{k_B T}\right)}{\sum_{n_f=0}^1 \exp\left(\frac{n_f(\mu - \varepsilon_f)}{k_B T}\right)}. \quad (5.3)$$

³Pojam atomskih lasera.

⁴Videti komentar u delu 4.6.

Nakon nekoliko elementarnih koraka izraz za \bar{n}_f se može zapisati u obliku:

$$\bar{n}_f = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_f}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_f}{k_B T}\right)}, \quad (5.4)$$

odnosno, u obliku:

$$\bar{n}_f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_f - \mu}{k_B T}\right)}. \quad (5.5)$$

Poslednji izraz je zapravo funkcija raspodele za idealni gas koji se potčinjava Fermi-Dirakovoј statistici. Kada je $(\mu - \varepsilon_f)/(k_B T) \ll 1$, funkcija raspodele se transformiše u Bolcmanovu funkciju raspodele⁵.

Norma Fermi-Dirakove raspodele je data kao:

$$\sum_f \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_f - \mu}{k_B T}\right)} = N, \quad (5.6)$$

gde je N ukupan broj fermiona u gasu.

U opštem slučaju kada postoji g_f kvantnih stanja unutar energetskeg nivoa ε_f , izraz (5.5) postaje:

$$\bar{n}_f = \frac{g_f}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_f - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (5.7)$$

i u sva sumiranja koja se vrše po energetskim nivoima treba uključiti faktor g_f .

5.1.2 Boze-Ajnštajnova raspodela

Čestice sa celim spinom su opisane simetričnim talasnim funkcijama i potčinjavaju se Boze-Ajnštajnoj statistici. Brojevi popunjenosti kvantnih stanja su tada proizvoljni, dok je procedura izvođenja funkcije raspodele analogna proceduri u prethodnom odeljku.

Za dato kvantno stanje srednji broj bozona se može odrediti iz jednačine:

$$\begin{aligned} \bar{n}_f &= \frac{\sum_{n_f=0}^N n_f \exp\left(\frac{n_f(\mu - \varepsilon_f)}{k_B T}\right)}{\sum_{n_f=0}^N \exp\left(\frac{n_f(\mu - \varepsilon_f)}{k_B T}\right)}, \\ &= -k_B T \frac{\partial \ln\left(\sum_{n_f=0}^N \exp\left(\frac{n_f(\mu - \varepsilon_f)}{k_B T}\right)\right)}{\partial \mu} \end{aligned} \quad (5.8)$$

gde je N ukupan broj bozona u posmatranom sistemu. Izraz (5.8) pod logaritmom je geometrijski red, koji konvergira ako i samo ako je $\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_f}{k_B T}\right) < 1$. Ispunjenost tog uslova mora da važi i za $\varepsilon_f = 0$. Kako je to ispunjeno samo uz $\mu < 0$, konvergencija geometrijskog reda u (5.8) za sva ε_f povlači $\mu < 0$. Nakon uvrštavanja sume geometrijskog reda, srednji

⁵Kada je $(\mu - \varepsilon_f)/(k_B T) \ll 1$, eksponencijalni deo u Fermi-Dirakovoј funkciji raspodele (5.4) je mnogo manji od 1 i relacija (5.4) se može zapisati u obliku $\bar{n}_f \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_f}{k_B T}\right)$.

broj popunjenosti stanja bozona, odnosno srednji broj bozona u posmatranom stanju je dat jednačinom:

$$\bar{n}_f = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_f - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (5.9)$$

Izraz (5.9) predstavlja funkciju raspodele idealnog Bozeovog gasa. U graničnom slučaju, kada je $\exp((\mu - \varepsilon_f)/(k_B T)) \ll 1$, Boze-Ajnštajnova funkcija raspodele (5.9) prelazi u Boltzmanovu funkciju raspodele⁶.

Ukupan broj čestica u bozonskom gasu je:

$$N = \sum_f \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_f - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (5.10)$$

Kao i u slučaju fermiona kada postoji g_f kvantnih stanja unutar energetskog nivoa ε_f , izraz (5.9) postaje:

$$\bar{n}_f = \frac{g_f}{\exp\left(\frac{\varepsilon_f - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (5.11)$$

i u sva sumiranja koja se vrše po energetskim nivoima treba uključiti faktor g_n .

5.2 Fermionski i bozonski gas

Za izračunavanja je često potrebno izraziti raspodelu čestica u funkciji energije ili intenziteta impulsa, odnosno funkciju raspodele tipa klasične Maksvelove raspodele. U tu svrhu u ovom odeljku se posmatraju idealni bozonski i fermionski gas.

Energija neinteragujuće elementarne čestice (bozona ili fermiona) mase m je jednaka njenoj kinetičkoj energiji. Razmak između energetskih nivoa translacionog kretanja čestice jako je mali u poređenju sa energijom termalnog kretanja $k_B T$ i energetski spektar se može smatrati kontinualnim, što omogućava da se kinetička energija može tretirati kvaziklasično:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (5.12)$$

Sada se umesto srednjeg broja čestica u k -tom mikrostanju traži broj čestica u intervalu faznog prostora koji odgovara željenom intervalu energije između ε i $\varepsilon + d\varepsilon$, odnosno

$$dN = \frac{dg(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} \pm 1}, \quad (5.13)$$

gde je $dg(\varepsilon) = g(\varepsilon)d\varepsilon$ i gornji znak u \pm se odnosi na Fermi-Dirakovu, a donji na Boze-Ajnštajnovu statistiku. Ovaj broj je jednak proizvodu srednjeg broja fermiona (5.5) ili

⁶Matematički se gore navedeno dokazuje u nekoliko prostih algebarskih koraka. U graničnom slučaju član $\exp((\varepsilon_f - \mu)/(k_B T)) - 1$ postaje $\exp((\varepsilon_f - \mu)/(k_B T))$. Relacija (5.9) se svodi na: $\bar{n}_f \approx \exp((\mu - \varepsilon_f)/(k_B T))$.

bozona (5.9) u jednom kvantnom stanju i broja kvantnih stanja dg , odnosno broja elementarnih faznih ćelija u posmatranoj zapremini faznog prostora. Veličina dg se može zapisati izrazom

$$dg = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{\hbar^3} (2s + 1), \quad (5.14)$$

u kome je $dx dy dz dp_x dp_y dp_z / \hbar^3$ broj elementarnih faznih ćelija u faznom prostoru jedne čestice, gde nisu bile definisane koordinate za opisivanje unutrašnjeg ugaonog momenta (spina). Član $2s + 1$, gde je s spinski kvantni broj, uvodi efekat orijentacije spina na stanje čestice. Srednji broj čestica u elementu zapremine faznog prostora postaje jednak:

$$dN = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} \pm 1} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{\hbar^3} (2s + 1). \quad (5.15)$$

Broj čestica sa intenzitetom impulsa između p i $p + dp$, pogodno je naći prelaskom u sferni koordinatni sistem po impulsima. Nakon integracije po uglovima i po zapremini $dV = dxdydz$, relacija (5.15) se transformiše u izraz:

$$dN(p) = (2s + 1) \frac{4\pi V}{\hbar^3} \frac{p^2 dp}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} \pm 1}. \quad (5.16)$$

Raspodela čestica po energijama dobija se korišćenjem relacije $\varepsilon = p^2/(2m)$ i ima oblik

$$dN(\varepsilon) = (2s + 1) \frac{2^{2/5} \pi m^{3/2} V}{\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} \pm 1}. \quad (5.17)$$

Ove jednačine u kvantnoj statistici igraju ulogu analognu Maksvelovoj raspodeli u klasičnoj statistici (odjeljak 4.3).

Ukupan broj čestica u sistemu, N , se dobija integracijom jednačine (5.17) po energijama

$$N = (2s + 1) \frac{2^{2/5} \pi m^{3/2} V}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/(k_B T)} \pm 1}. \quad (5.18)$$

Na sličan način se mogu odrediti sve termodinamičke veličine po relacijama karakterističnim za veliki kanonski ansambl. Takođe se može pokazati da za idealni fermionski i bozonski gas važi relacija izvedena za slučaj klasičnog idealnog gasa [14]:

$$pV = \frac{2}{3} \bar{E}. \quad (5.19)$$

5.3 Zračenje crnog tela

Telo koje apsorbuje svu energiju zračenja koje pada na njegovu površinu naziva se crno (apsolutno crno) telo. Njegova apsorpciona moć ne zavisi od temperature tela, talasne dužine, polarizacije i pravca prostiranja upadnog zračenja (svetlosti).

Zračenje *crnog tela* se može posmatrati kao 'gas' identičnih fotona. Linearnost jednačina elektrodinamike odražava činjenicu da fotoni ne interaguju, pa je fotonski gas idealan. Kako je fotonski moment količine kretanja ceo broj, fotonski gas se opisuje Boze-Ajnštajnovom statistikom.

Ako se zračenje ne nalazi u vakuumu, nego u supstancijalnoj sredini, uslov idealnosti dopušta malo uzajamno dejstvo zračenja sa supstancijom, što realno i jeste slučaj (u celom spektru izuzev apsorpcionih frekvencija). Za vrlo velike gustine supstancije prethodno je ispunjeno samo za jako visoke temperature.

Mehanizam koji obezbeđuje uspostavljanje ravnoteže u fotonskom gasu je upravo apsorpcija i emisija fotona od strane supstancije: broj čestica gasa N je promenljiv i može se odrediti samo u toplotnoj ravnoteži. U ravnoteži slobodna energija sistema je konstantna, kao što je pokazano u odeljku 3. Iz uslova minimalnosti slobodne energije dobija se da je: $\partial F/\partial N = 0$, što kao posledicu ima da je hemijski potencijal jednak nuli, zapravo, $\mu = (\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$.

Raspodela fotona po različitim kvantnim stanjima sa energijom $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$, gde je ω_k svojstvena frekvencija zračenja u datoj zapremini V , jeste

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_k/(k_B T)) - 1} \quad (5.20)$$

i naziva se Plankova raspodela.

Uz dovoljno veliku zapreminu V prelazi se na kontinualnu raspodelu po frekvencijama. Uz napomenu da je energija fotona $\varepsilon = pc$, odnosno $\hbar\omega = pc$, broj svojstvenih oscilacija sa frekvencijama u elementu zapremine $d\omega_x d\omega_y d\omega_z$ je po jednačini (5.14) dat izrazom:

$$dg(\omega) = \frac{V d\omega_x d\omega_y d\omega_z}{c^3}. \quad (5.21)$$

Prelaskom u sferni koordinatni sistem u prostoru frekvencija dobija se ekvivalentna relacija:

$$dg(\omega) = \frac{8\pi V \omega^2 d\omega}{c^3}, \quad (5.22)$$

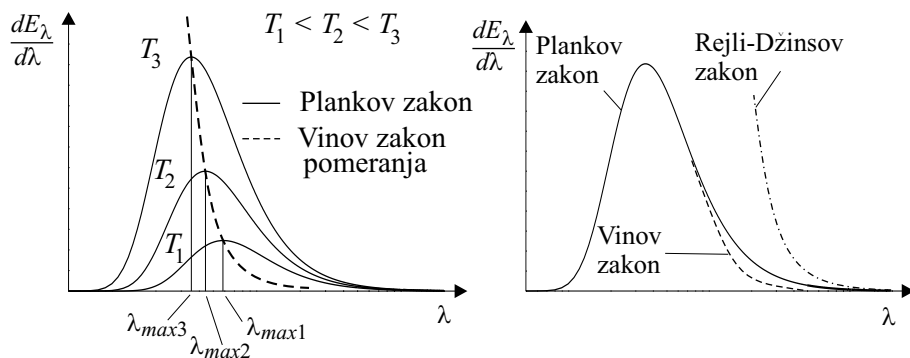
gde je izvršena integracija po uglovima i uračunata mogućnost dve orijentacije polarizacije fotona (stepen degeneracije je dva).

Broj kvantnih stanja fotona u delu zapremine prostora frekvenci sa $\omega \subset (\omega, \omega + d\omega)$ je po jednačini (5.13) dat u obliku:

$$dN_\omega = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}. \quad (5.23)$$

Odgovarajuća energija zračenja fotona je tada data izrazom:

$$dE_\omega = \hbar\omega dN_\omega = \frac{8\pi\hbar V}{c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1}, \quad (5.24)$$



Slika 5.2.

što predstavlja formulu za spektralnu raspodelu energije zračenja crnog tela ili Plankovu formulu. Izražena preko talasne dužine $\lambda = 2\pi c/\omega$, spektralna raspodela energije postaje jednaka:

$$dE_\lambda = \frac{4(2\pi)^5 c \hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi \hbar c / (k_B T \lambda)} - 1}. \quad (5.25)$$

Za $\hbar\omega \ll k_B T$ se dobija :

$$dE_\omega = \frac{8\pi V k_B T}{c^3} \omega^2 d\omega, \quad (5.26)$$

tzv. Rejli-Džinsova (Rayleigh-Jeans) formula (pogledati sliku 5.2).

Za velike frekvencije, $\hbar\omega \gg k_B T$, dobija se Vinova (Wien) formula:

$$dE_\omega = \frac{8\pi V \hbar \omega^3}{c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} d\omega. \quad (5.27)$$

Gustina raspodele ima maksimum ($dE_\omega/d\omega = 0$) u $\omega = \omega_m$, gde je $\hbar\omega_m/k_B T = 2.822$ (Slika 5.2). Pri porastu temperature polažaj maksimuma gustine raspodele pomera se ka većim frekvencijama (Vinov zakon pomeraja).

Za $\mu = 0$ slobodna energija (4.79) je data izrazom:

$$F = \frac{4\pi k_B T V}{c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\hbar \frac{\omega}{k_B T})) d\omega, \quad (5.28)$$

što uz smenu $x = \hbar\omega/(k_B T)$ postaje:

$$F = -4\pi V \frac{(k_B T)^4}{3\hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp x - 1} = -\frac{4\sigma}{3c} V T^4, \quad (5.29)$$

gde je $\sigma \approx 5.67 \times 10^{-5} \text{gs}^{-2}\text{K}^4$ Štefan-Bolcmanova konstanta.

5.4 Ponašanje čestica pri temperaturama bliskim apsolutnoj nuli

5.4.1 Degenerisani elektronski gas

Svi elektroni⁷ u prirodi imaju spinski kvantni broj $s = 1/2$. Ukupan broj različitih spinskih stanja elektrona je tada određen kao $g = 2s + 1 = 2$. Radi opštosti, u ovom odeljku je nadalje korišćena oznaka g umesto konkretne vrednosti 2 za elektrone.

Na temperaturi apsolutne nule elektronski gas je 'potpuno degenerisan' Fermijev gas. Zapravo, identični elektroni su raspoređeni po različitim kvantnim stanjima, tako da ukupna energija gasa bude minimalna. Broj kvantnih stanja čestica koje mogu translatorno da se kreću i imaju intenzitet impulsa u intervalu $[p, p + dp]$ je:

$$g \frac{4\pi p^2 dp V}{\hbar^3}. \quad (5.30)$$

Broj elektrona koji popunjavaju sva stanja sa impulsima od 0 do p_0 jednak je:

$$N = \frac{g4\pi V}{\hbar^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{g4\pi p_0^3 V}{3\hbar^3}, \quad (5.31)$$

odakle je:

$$p_0 = \left(\frac{3}{g4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar \quad \text{i} \quad \varepsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \left(\frac{3}{g4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (5.32)$$

Energija ε_0 ima jednostavan termodinamički smisao. Funkcija Fermijeve raspodele pri infinitezimalno malim T postaje:

$$\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu \\ 0, & \varepsilon > \mu \end{cases} \quad (5.33)$$

i vrednost energije ε_0 odgovara energiji poslednjeg popunjenog kvantnog stanja elektrona na temperaturi apsolutne nule. Drugim rečima, ε_0 je tzv. energija Fermijevog nivoa (Slika 5.3).

Hemijski potencijal fermionskog gasa na temperaturi apsolutne nule je $\mu = \varepsilon_0$.

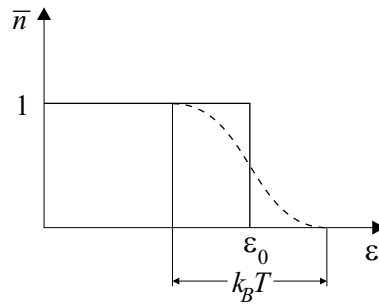
Ukupna energija se dobija množenjem broja stanja sa $p^2/2m$ i integracijom po impulsima p :

$$E = \frac{g4\pi V}{2m\hbar^3} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{g4\pi p_0^5 V}{10m\hbar^3} = \frac{3}{10} \left(\frac{3}{4\pi g}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{m} N. \quad (5.34)$$

Posmatrajući ansambl elektrona kao idealni elektronski gas, iz jednačine $pV = 2/3 \cdot E$ dobija se jednačina stanja elektronskog gasa:

$$p = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{g4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \frac{\hbar^2}{m}. \quad (5.35)$$

⁷Elektron je fermion.



Slika 5.3.

Dakle, pritisak Fermijevog gasa na apsolutnoj nuli je proporcionalan njegovoj gustini na stepen $5/3$.

Formule za energiju E i pritisak P se mogu primeniti i za temperature dovoljno bliske apsolutnoj nuli, gde pojam dovoljnosti zapravo podrazumeva 'jaku degeneraciju' gasa, kada je $kT \ll \varepsilon_0$. Zato se temperatura $kT_0 \approx \varepsilon_0$ naziva 'temperatura degeneracije'.

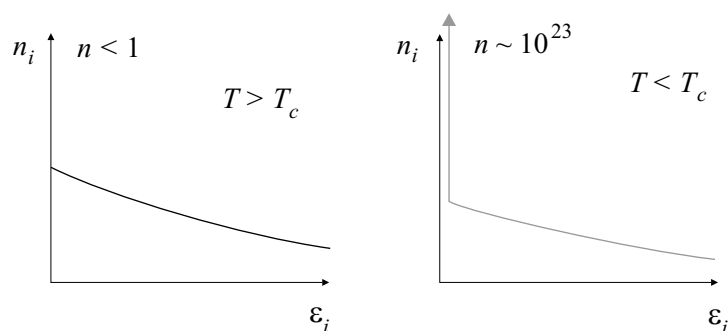
Degenerisani elektronski gas je utoliko više 'idealn' ukoliko je veća njegova gustina. Na temperaturama nižim od T_0 funkcija raspodele ima oblik prikazan isprekidanom krivom na slici 12. Prisutna je uska 'zona razmazanosti' širine reda veličine $k_B T$.

5.4.2 Boze-Ajnštajnova kondenzacija

Ajnštajn je generalizovao Bozeovu teoriju za idealni gas sastavljen od identičnih atoma ili molekula sa konstantnim brojem čestica. Predvideo je da se na dovoljno niskim temperaturama čestice 'smeštaju' ('vezuju') zajedno u najniža kvantna stanja sistema. Ovaj fenomen predstavlja Boze-Ajnštajnovu kondenzaciju (BAK) i javlja se samo za bozone. Od trenutka teorijskog predviđanja fenomen BAK postaje izazov za istraživačke timove širom sveta.

Kao ilustracija formiranja kondenzata može se navesti primer iz rada K. Burneta i njegovih saradnika [15, 16]. Postavlja se pitanje kako rasporediti određeni broj identičnih atoma (bozona) u dato kvantno stanje sa određenom, tačno fiksiranom energijom, tako da taj sistem može da se opiše pravilima statističke fizike. Neophodan uslov je da raspodela bude maksimalno slučajna. Takva raspodela je upravo Boze-Ajnštajnova raspodela iz odeljka 5.1.2, koja je skicirana na slici 5.4.

Figurativno, kada se bozoni na datoj temperaturi T raspoređuju u 'kutiju', najveći broj njih zauzima niža energetska stanja (telo raspodele na slici 5.5(a)), a preostale čestice (mali broj bozona) na višim energetskim nivoima u kutiji prouzrokuju rep raspodele na slici 5.5(a). Ako se sistem malo ohladi, čestice iz repa raspodele 'padaju' u niža energetska stanja. Kada se sistem dovoljno ohladi, dešava se da odjednom ogroman broj čestica zauzima najniže energetske stanje u 'kutiji' u kojoj se nalaze bozoni, što odgovara piknu u raspodeli u



Slika 5.4.

koordinatnom početku (Slika 5.5(b)) – formiran je kondenzat. Tada je proizvod temperature i gustine atomskog gasa jako veliki.

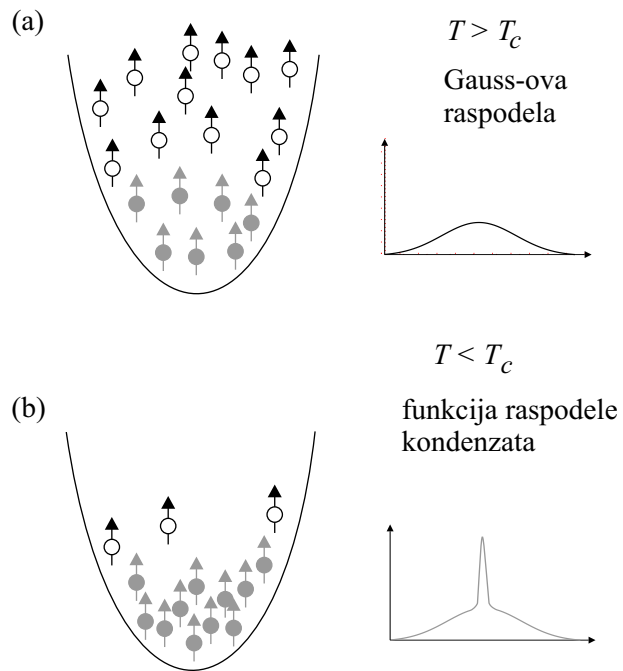
Svakom atomu se može pridružiti talas određene talasne dužine. Hlađenjem talasna dužina atoma (De Brojjeva talasna dužina) raste i atomi teže da se 'kolektivizuju'. Oni gube identitet, odnosno pojavljuje se kondenzat. Ovom momentu odgovara gustina u faznom prostoru reda 1 u jedinicama Plankove konstante \hbar

Kondenzacija posmatrana preko broja čestica u najnižem energetskom stanju posmatranog sistema nastaje kada se odjednom veliki broj bozonskih atoma nađe u datom stanju. Ukoliko je broj atoma u sistemu uporediv sa Avogadrovim brojem $N_A = 6 \times 10^{23}$, koji je karakteristika makroskopskih objekata, tada se nešto ispod kritične temperature značajan broj (oko N_A) čestica isto ponaša. Klasičan primer za BAK je *tečni helijum*. Na prelazu u kondenzat tečni helijum od obične tečnosti postaje superfluid: viskoznost opada i helijum se ponaša kao kvantni fluid, odnosno gustina u faznom prostoru u tački prelaza u superfluidnost je upravo ona koja se očekuje od helijuma kao BAK. Ipak, ovaj sistem nije gas i njegovi atomi snažno interaguju. Zato je teško interpretirati njegovo ponašanje na elementarnom nivou.

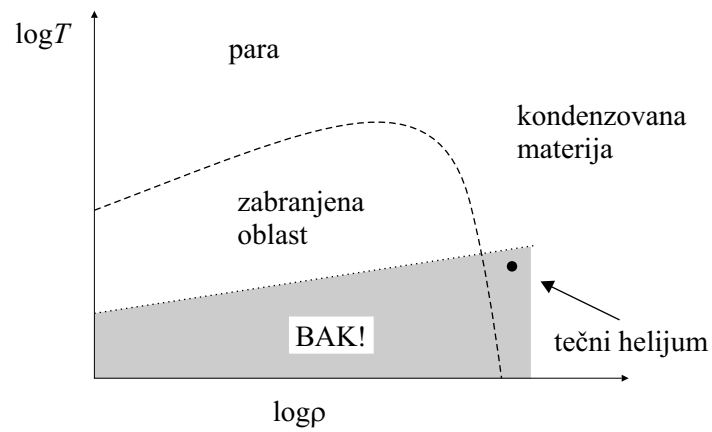
Problem nalaženja BAK se može razumeti pomoću sledećeg rezonovanja.

Vertikalna osa na slici 5.6 predstavlja temperaturu sistema, a horizontalna osa gustinu sistema na logaritamskoj skali. Isprekidana linija približno odgovara granici faza. Na niskim gustinama i visokim temperaturama sve je para. Na visokim gustinama i niskim temperaturama sve je kondenzovano ili u tečnost ili u čvrstu formu. Ispod isprekidane linije je velika oblast u kojoj se ne može postići uslov termalne ravnoteže i zato se naziva zabranjena oblast. Prelaz u BAK je označen tačkastom linijom i pada duboko u zabranjenu oblast⁸ za većinu materijala. Za tečni helijum (pun kružić na slici 5.6) to ipak nije slučaj i zato se pri normalnim uslovima tečni helijum ponaša kao BAK.

⁸Napomena: U Boze-Ajnštajnovom kondenzatu bozoni su 'izgubili' svoj identitet – ponašaju se pre kao talasi nego kao čestice. Kako u čvrstoj fazi supstancije nemaju to svojstvo, nema čvrstih BAK. S druge strane, gasovi pri normalnim uslovima imaju drugačiju raspodelu od BAK.



Slika 5.5.



Slika 5.6.

Kako ući u zabranjenu oblast, odnosno doći do BAK za dati materijal? Neka je u pitanju gas u termalnoj ravnoteži na oko 200K. On nema ni dovoljnu gustinu niti dovoljno nisku temperaturu da bi postao BAK. Da bi se kondenzat dobio, može se poći od guste pare (gasa) na visokoj temperaturi, koja se polako hladi. Uz dovoljno sporo hlađenje može se dobiti gusta para na niskoj temperaturi, bez tečne ili čvrste faze. Razlog je taj što led, kristal ili kap zahtevaju nešto oko čega će se stvoriti. Zato se obično kondenzacija vrši pri zidovima suda ili oko čestica prašine. Bez centra kondenzacije para se može znatno ohladiti i formirati tzv. metastabilno stanje, čime se ulazi u zabranjenu oblast. Svi pokušaji dobijanja BAK upravo se baziraju na težnji da se postigne navedeno metastabilno stanje, pre nego što atomi počnu da se vezuju u molekule. Drugim rečima, treba ostati na vrlo niskim gustinama, tako da troatomski sudari budu jako malo verovatni. Dva atoma sama po sebi ne mogu da stvore molekul jer nema ničega da ih veže; oni prilaze jedan drugom, sudaraju se i razilaze, po zakonu održanja energije i impulsa. Pri interakciji tri atoma, pak, vrlo je verovatno da će se dva od njih pri sudaru vezati u molekul, a treći odleteti noseći višak energije. Kada jednom nastane molekul, on teži da brzo akumulira ostale atome.

Prvi su ekperimentalno dobili BAK u razređenim atomskim gasovima i predvideli njegova neobična svojstva 1995. godine istraživači na JILA (laboratorija pri Nacionalnom Institutu za standarde i tehnologiju Univerziteta u Koloradu) i na MIT-u (Masasučetskom Institutu za Tehnologiju). Na MIT-u su, na primer, pokazali da se kao rezultat Boze-Ajnštajnovе kondenzacije dobijaju koherentni talasi materije (atoma), što navodi na mogućnost konstrukcije i korišćenja tzv. atomskih lasera.

Uslovi za Boze-Ajnštajnovu kondenzaciju su ostvareni kombinacijom različitih tehnika hlađenja. U gore pomenutim laboratorijama proces hlađenja je započeo kaskadnim *hlađenjem laserskim putem*, a zatim *isparavanjem* pare alkalnih atoma (npr. Na). Kao rezultat, visoko energetske atomi su mogli da napuste uzorak smanjujući srednju energiju preostalih atoma. Redistribucija energije preostalih atoma u uzorku je izvršena elastičnim sudarima, tako da je njihova konačna distribucija Maksvel-Bolcmanovog tipa na niskoj temperaturi.

Lasersko hlađenje (optička metoda) je najefikasnije na uzorcima malih gustina, kada laserska svetlost još nije apsorbovana na uzorku. S druge strane, isparavanje pretpostavlja velike gustine da bi se obezbedila dovoljno visoka učestanost elastičnih sudara atoma uzorka. Ovaj proces je efikasniji uz termičku izolovanost uzorka od okoline, što je postignuto elektromagnetnim poljima, npr. metodom magnetnog konfiniranja. Ukratko, elektromagnetno polje zarobljava atome uzorka koji su hlađeni laserima, uređujući njihove magnetne momente. Svetlost lasera je sve više prigušena, oko atoma se formira nehomogeno magnetno polje, čiji potencijal 'zarobljava' atome i konfinira ih u malu oblast prostora.

Hlađenje isparavanjem počinje da funkcioniše samo ukoliko je vreme retermalizacije

mного kraće od vremena života atoma u magnetnoj zamci. To podrazumeva snažnu magnetnu zamku, veliku gustinu atoma i brzu retermalizaciju. Najefikasnije su tzv. 'detelina' zamke, u kojima se koristi efekat elektron-spinske rezonancije. Magnetni momenti zarobljenih atoma se zaokreću primenom radio-frekventnog polja koje je u rezonanciji sa razlikom energija 'spin dole' i 'spin gore' stanja atoma. Deluje se samo na atome na ivici konfiniranog atomskog oblaka, koji imaju i najvišu energiju. Kada su momenti perifernih atoma zaokrenuti, magnetne sile postaju 'anti-zarobljavajuće' i atomi napuštaju zamku. Da bi se prethodni efekat održavao tokom isparavanja, pošto se atomski oblak hlađenjem 'skuplja' ka centru zamke, stalno se podešava frekvencija radio-frekventnog polja.

Kao ilustracija može se navesti primer eksperimenta sa atomskim gasom natrijuma na polaznoj temperaturi $T = 600$ K (brzine reda $v = 800$ m/s) i gustine oko $\rho = 10^{14}$ cm⁻³. Atomi gasa su laserski ohlađeni i usporeni do brzina reda $v = 30$ m/s. Kao rezultat u magnetnoj zamci je vezano oko 10^{10} atoma. Dodatnim 'trikovima' sa laserskim hlađenjem postignuta je temperatura reda $100 \mu\text{K}$ na kojoj je bilo moguće efikasno 'zarobiti' atome Na magnetnim poljem. Isparavanjem je tada naknadno temperatura snižena do približno $2 \mu\text{K}$ nakon samo dvadesetak sekundi. Istovremeno gustina Na atoma pri kondenzaciji je ostala reda 10^{14} m⁻³. Dakle, sekvencijom hlađenja koja je snizila temperaturu gasa za 8 do 9 redova veličine, broj atoma je smanjen za iznos reda 10^3 atoma i formiran je kondenzat sa oko 10^7 atoma. U detelina zamci dobijen je kondenzat dužine reda 3mm. Zapravo, dobijen je makroskopski kvantni objekat.

Poseban izazov istraživačima su predstavljale metode posmatranja (opservacije) kondenzata. Prvobitno je korišćena balistička ekspanzija atoma nakon isključivanja zamke. Ozračavanjem laserskim snopom koji je u rezonanciji sa nekim od atomskih prelaza u gasu apsorbovana svetlost je davala 'senku' identifikovanu kamerom. Znak nastanka BAK je nagla pojava oštrog pika na krivoj zavisnosti broja atoma posmatranog gasa od rastojanja unutar zamke. Veća pouzdanost je postignuta tehnikom baziranom na disperziji svetlosti na kondenzatu.

Teorijska istraživanja BAK su započela sredinom prošlog veka radovima Grosa (Gross) i Pitaevskog (Pitaevskii), u kojima su razmatrane makroskopske talasne funkcije kondenzata. Bez obzira na ekspanziju teorijskih istraživanja u ovoj oblasti, ponašanje BAK još nije adekvatno interpretirano.

Teorijska istraživanja BAK se mogu posmatrati sa dva aspekta. Prvi aspekt se može formulisati kao rešavanje problema mnogo tela za slučaj kada veliki broj atoma zauzima osnovno stanje. Osnovni problem je razumeti kako interakcije između atoma modifikuju strukturu, dinamiku i termodinamiku kondenzata. Drugi aspekt je proučavanje efekata koherentnosti i superfluidnih osobina u BAK.

Ekperimentalni rezultati za Bozeov gas sačinjen od atoma alkalnih elemenata omogućili su da se pri teorijskoj interpretaciji strukturalnih promena BAK izazvanih uključivanjem interakcija među atomima kondenzata uzmu u obzir samo parne interakcije. Zapravo, interakcioni efekti su tipa binarnih sudara između atoma kondenzata i mogu se opisati jednim parametrom, nazvanim dužina rasejanja s -talasa. Veličina ovog parametra je u većini slučajeva uporediva sa karakterističnom interakcionom dužinom. Ova okolnost znatno pojednostavljuje tretman BAK u odnosu na slučaj tečnog helijuma kada se kompleksne interakcije ne mogu isključiti iz razmatranja.

Od rezultata dosadašnjih teorijskih istraživanja BAK treba izdvojiti mogućnost nalaženja normalnih oscilatornih moda BAK rešavanjem vremenski zavisne Šredingerove jednačine. Pokazano je da su normalne mode analogne rešenjima tipa fononskih ekscitacija i rotona u suprefluidima. Ova zapažanja su blisko vezana sa svojstvom koherentnosti u osnovnom stanju Bozeovog gasa. Pored ovih rezultata korisno je istaći da je za interpretaciju ponašanja BAK, posebno kolektivnih efekata u BAK, primenjiv i hidrodinamički prilaz.

5.5 TEST 4

1. Koja je granica primenljivosti klasične Bolcmanove statistike pri opisivanju dinamičkog ponašanja idealnog gasa?
2. Da li je moguće dobiti kondenzat fermiona? Obrazložite odgovor.
3. Objasnite pojam Fermijevog nivoa.
4. Ansambl fotona pri razmatranju zračenja crnog tela se tretira kao:
 - a) mikrokanonski ansambl;
 - b) kanonski ansambl;
 - c) veliki kanonski ansambl.
5. Prodiskutujte dijagram na slici 5.6.
6. Izvedite izraz za Vinov zakon pomeranja polazeći od jednačine (5.20) (Plankova raspodela).
7. Čestica se nalazi u kutiji oblika kocke dužine stranice L . Uz multi potencijal unutar kutije i periodične granične uslove ($\psi(0) = \psi(L)$), rešenja Šredingerove jednačine, tj. svojstvene talasne funkcije čestice su oblika ravnih talasa:

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r}) = \exp(i(k_x x + k_y y + k_z z)),$$

gde je k intenzitet talasnog vektora ili talasni broj. Napišite izraz za broj kvantnih stanja ρd^3k čestice u elementu zapremine k -prostora, d^3k .

8. Mnogi organski molekuli mogu formirati velike prstenaste strukture, koje se ponašaju kao jednodimenziona oblast po kojoj se mogu kretati slobodni elektroni. Pretpostavljajući da jedan takav prsten ima N elektrona, nađite Fermijevu energiju elektrona na prstenu kao funkciju N , R i drugih neophodnih fizičkih konstanti (npr. masa elektrona).

Deo II

Neravnotežna statistička fizika

'I am an old man now, and when I die and go to Heaven there are two matters on which I hope for enlightenment. One is quantum electrodynamics and the other is the turbulent motion of fluids. And about the first I am really rather optimistic.'— Sir Horace Lamb

Glava 6

Kinetička teorija

6.1 Opisivanje sistema interagujućih čestica

Ovaj odeljak je pogodno započeti kratkom rekapitulacijom osnova ravnotežne statističke mehanike. U glavi 2 je pokazano da je stanje makroskopskog sistema u okvirima klasične statističke fizike određeno nenegativnom normiranom funkcijom raspodele $f(q, p) (\geq 0)$ u faznom prostoru (odeljak 2.1), ili gustinom verovatnoće nalaženja sistema u infinitezimalno malom domenu faznog prostora. Gustina verovatnoće evoluira u vremenu po linearnom zakonu izraženom Liuvilovom jednačinom (odeljak 2.1.1):

$$\partial_t f(q, p, t) = Lf(q, p, t), \quad (6.1)$$

gde je L linearni Liuvilov operator definisan izrazom:

$$Lf \equiv [H, f] = \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \frac{\partial f}{\partial p_j} - \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial f}{\partial q_j} \right). \quad (6.2)$$

Jednačina (6.1) je linearna parcijalna diferencijalna jednačina prvog reda, čija su rešenja funkcije prvih integrala kretanja (glava 2). Kako su prvi integrali kretanja rešenja odgovarajućih karakterističnih jednačina, koje su pak ekvivalenti Hamiltonovih jednačina, neposredno se dolazi do zaključka da je vremenska evolucija u statističkoj mehanici određena zakonima kretanja klasične (kvantne) mehanike.

U slučaju makroskopskog sistema sa N interagujućih identičnih tačkastih čestica mase m u odsustvu spoljašnjih polja, hamiltonijan sistema H je oblika:

$$H = H^0 + H'. \quad (6.3)$$

Član H^0 opisuje slobodno kretanje neinteragujućih čestica u odsustvu spoljašnjih polja, odnosno to je kinetička energija čestica. Važno svojstvo H^0 je da se može zapisati u obliku

sume N članova, od kojih svaki član zavisi samo od impulsa jedne od čestica:

$$H^0 = \sum_{j=1}^N H_j^0, \quad (6.4)$$

gde je

$$H_j^0 = \frac{p_j^2}{2m}. \quad (6.5)$$

Član H' predstavlja interakcije između čestica. U većini slučajeva od interesa on se može zapisati kao dvostruka suma članova od kojih svaki zavisi neaditivno od kanonskih promenljivih dve čestice:

$$H' = \sum_{j < n} \sum_{n=1}^N V_{jn}. \quad (6.6)$$

U poslednjem izrazu veličina V_{jn} predstavlja potencijalnu energiju interakcije čestica j i n , ili interakcioni potencijal. Sila kojom čestica n deluje na česticu j je tada:

$$\vec{F}_{jn} = -\frac{\partial V_{jn}}{\partial \vec{q}_j}. \quad (6.7)$$

Oblik (6.6) pokazuje da je sila (6.7) između čestica ista nezavisno od toga da li su te čestice izolovane ili okružene drugim česticama. To nije uvek tačno, ali je dobra aproksimacija u velikom broju važnih fizičkih sistema.

Oblik interakcionog potencijala se često može dodatno uprostiti. Na primer, u nerelativističkoj teoriji realna funkcija V_{jn} obično zavisi samo od koordinata \vec{q}_j i \vec{q}_n , a ne i od impulsa. Pokazuje se da ona zapravo zavisi od apsolutne vrednosti rastojanja $\vec{r}_{jn} = \vec{q}_j - \vec{q}_n$:

$$V_{jn} = V(|\vec{q}_j - \vec{q}_n|) = V(r_{jn}). \quad (6.8)$$

Čestice su identične, pa svaki član V_{jn} predstavlja istu funkciju promenljive r_{jn} za svaki par jn . Korisno je navesti da su V_{jn} simetrični, odnosno:

$$V_{jn} = V_{nj}, \quad (6.9)$$

i da važi relacija

$$\frac{\partial V_{jn}}{\partial \vec{q}_j} = -\frac{\partial V_{jn}}{\partial \vec{q}_n}, \quad (6.10)$$

što je izraz za treći Njutnov zakon ili zakon akcije i reakcije [4].

U nekim slučajevima poželjno je koristiti Furijeov transform interakcionog potencijala. Furijeova transformacija [17, 18, 19] se definiše dvema uzajamno inverznim relacijama:

$$\begin{aligned} V(r) &= \int d\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}(\vec{k}), \\ \hat{V}(\vec{k}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(r). \end{aligned} \quad (6.11)$$

Lako je pokazati da važi:

$$\hat{V}(\vec{k}) = \hat{V}(-\vec{k}) = \hat{V}(k), \quad (6.12)$$

odnosno, pokazuje se da je $\hat{V}(\vec{k})$ realna funkcija apsolutne vrednosti k vektora \vec{k} .

Prisustvo spoljašnjeg polja uvodi dodatni član u hamiltonijan, H^F . Za gravitaciono ili elektrostatičko polje sile se izvode iz funkcije potencijala $V^F(\vec{x}; t)$, koja može da zavisi od vremena. Tada je hamiltonijan:

$$H^F = \sum_{j=1}^N V^F(\vec{q}_j; t). \quad (6.13)$$

Ovaj član ima istu strukturu kao H^0 . On je suma članova koji zavise od koordinate samo jedne od čestica i vremena.

Za mnogočestični sistem od N interagujućih čestica u odsustvu spoljašnjih polja L je oblika:

$$\begin{aligned} L = L^0 + L' &= \sum_{j=1}^N L_j^0 + \sum_{j < n=1}^N \sum_{n=1}^N L'_{jn} \\ &= \sum_{j=1}^N (-\vec{v}_j \cdot \nabla_j) + \sum_{j < n=1}^N \sum_{n=1}^N (\nabla_j V_{jn}) \cdot \partial_{jn}, \end{aligned} \quad (6.14)$$

gde je N ukupan broj čestica, $\vec{v}_j = \vec{p}_j/m$ brzina j -te čestice, $\nabla_j = \partial/\partial\vec{q}_j$, $\partial_j \equiv \partial/\partial\vec{p}_j$, $\partial_{jn} \equiv \partial_j - \partial_n$ i V_{jn} interakcija j -te i n -te čestice ($\nabla_j V_{jn}$ je sila).

U prisustvu spoljašnjeg polja Liuvilov operator sadrži jedan dodatni član:

$$L^F = \sum_{j=1}^N L_j^F = \sum_{j=1}^N (\nabla_j V_j^F) \cdot \partial_j. \quad (6.15)$$

U glavi 2 je uvedeno preslikavanje faznog prostora na fizički prostor:

$$b(q, p) \rightarrow B, \quad (6.16)$$

kojim je svakoj dinamičkoj funkciji $b(q, p)$ pridružena jedna makroskopska opservabla B . Suprotno tvrđenje da svakoj makroskopskoj opservabli odgovara jedna mikroskopska dinamička funkcija pogrešno je.

6.1.1 Ravnotežno stanje

U ovom pododeljku su kratko izložena razmatranja iz I dela ovog rukopisa, koja omogućuju da se bolje shvati specifičnost prilaza u neravnotežnoj statističkoj fizici.

Liuvilova jednačina (6.1) povezuje $3N + 1$ varijabla i ne može se rešiti analitički u netrivialnim situacijama. Međutim, stacionarno rešenje (rešenje nezavisno od vremena) je trivijalno:

$$[H(q, p), f^{(0)}(q, p)] = 0 \quad \rightarrow \quad f^{(0)}(q, p) = \phi[H(q, p)], \quad (6.17)$$

gde je izbor $\phi[H]$ neka funkcija hamiltonijana koja zadovoljava uslove $\phi \geq 0$ i $\int dqdp \phi[H(q, p)] = 1$. Nalaženje konkretnog oblika funkcije $\phi[H]$ je statistički problem, čije rešavanje je u slučaju zatvorenog sistema zasnovano na principu jednake verovatnoće mikrostanja sistema (deo I, odeljak 2). U tom slučaju funkcija raspodele je morala da bude uniformna na jednoj energetskej površi, a nula van nje. Takva funkcija raspodele je definisala mikrokanonski ansambl čestica, koji nije od praktične koristi zbog svoje singularne prirode (odeljak 2.1.5).

Najvažniji ravnotežni ansambl je onaj koji dozvoljava razmenu energije sa okolinom (odeljak 4), tzv. kanonski ansambl, sa funkcijom raspodele $f^{(0)}(q, p)$ i statističkom sumom Z^1 :

$$\begin{aligned} f^{(0)}(q, p) &= \frac{1}{\hbar^{3N} N! Z(T, V, N)} \exp\left(-\frac{H(q, p)}{k_B T}\right) \\ Z(T, V, N) &= \frac{1}{\hbar^{3N} N!} \int dqdp \exp\left(-\frac{H(q, p)}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Uz termodinamičku interpretaciju parametra T kao temperature sistema došlo se do fundamentalne relacije ravnotežne statističke fizike (odeljak 4.5):

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N), \quad (6.19)$$

gde je F slobodna energija iz koje su mogle da se izvedu relacije za druge termodinamičke veličine. Tako su pritisak i entropija dobijeni kao:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N}. \quad (6.20)$$

Dakle, poznavanjem statističke sume jednostavno su dobijene sve termodinamičke veličine. Drugim rečima, kao što je pokazano u delu I, *statistička suma je omogućila potpuno rešavanje problema ravnotežne statističke fizike*. Tako je za idealan gas, odnosno gas neinteragujućih čestica mase m , eksplicitno određena funkcija raspodele (odeljak 4.3):

$$f^{(0)}(q, p) = \frac{1}{(2\pi m k_B T V)^N} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}\right). \quad (6.21)$$

¹Treba napomenuti da se integracija u izrazima (6.18) vrši po celom dostupnom faznom prostoru, odnosno po zapremini V za svako \vec{q}_j i u granicama od $-\infty$ do ∞ po svakom \vec{p}_j .

6.2 Formalizam neravnotežne statističke fizike

'Magična formula' tipa (6.19) ne postoji u neravnotežnoj statističkoj fizici.

Neravnotežna statistička fizika proučava ponašanje mnogočestičnih sistema koji nisu u ravnoteži, što se intuitivno interpretira kroz postojanje interakcija između konstituenata sistema. Neuravnoteženost sistema može biti posledica fizičkih procesa u samom sistemu ili spoljašnjih sila (kada sistem interaguje sa okolinom). Da bi se fizika ovako kompleksnog problema opisala, bio je potreban *novi formalizam u neravnotežnoj statističkoj fizici*. Glavna svrha mu je od početka bila eliminisanje nepotrebnih informacija u kontekstu razmatranog problema. Razmatranja koja slede su neizbežna, s obzirom na to da potpunije razumevanje fizičkih procesa u prirodi, posebno u skladu sa zahtevima primene, neizostavno uključuju interakcije između konstituenata fizičkih sistema od interesa.

6.2.1 Ireducibilne dinamičke funkcije*

Neka je dat sistem od N interagujućih identičnih čestica. Hamiltonova funkcija takvog sistema je bila data relacijom (6.2), koju je ovde korisno prepisati u obliku:

$$H(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N H^0(x_j) + \sum_{j < k} \sum_{k=1}^N V(x_j, x_k), \quad (6.22)$$

gde je $x_j = (\vec{q}_j, \vec{p}_j)$, $j = 1, 2, \dots, N$.

Tipičan primer dinamičke funkcije tipa H^0 , odnosno funkcije koja zavisi od samo jedne varijable, jeste gustina mase sistema:

$$f_m(x_1, x_2, \dots, x_N; \vec{x}) = \sum_{j=1}^N m \delta(\vec{q}_j - \vec{x}). \quad (6.23)$$

Ostale lokalne gustine – npr. gustine momenata – istog su oblika, s tim što je masa zamenjena odgovarajućim jednočestičnim dinamičkim funkcijama. Na primer gustina momenta prvog reda se definiše izrazom oblika:

$$\vec{f}_p(x_1, x_2, \dots, x_N; \vec{x}) = \sum_{j=1}^N \vec{p}_j \delta(\vec{q}_j - \vec{x}), \quad (6.24)$$

odnosno smenom mase u izrazu (6.23) sa vektorom impulsa čestice, \vec{p}_j .

U opštem slučaju, proizvoljna dinamička funkcija sistema od N interagujućih identičnih čestica, $b(x_1, x_2, \dots, x_N)$, data je izrazom:

$$\begin{aligned} b(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) &= b(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \\ &= b_0 + \sum_{j=1}^N b_1(x_j) + \sum_{j < k} \sum_{k=1}^N b_2(x_j, x_k) + \dots + b_N(x_1, \dots, x_N), \end{aligned} \quad (6.25)$$

gde su $b_s(x_1, \dots, x_s)$ neaditivne simetrične funkcije promenljivih x_1, \dots, x_s – tzv. *ireducibilne (nesvodljive) s-čestične dinamičke funkcije*. Ekvivalentni oblik dinamičke funkcije b dat je izrazom:

$$\begin{aligned} b(x_1, x_2, \dots, x_N) &= b_0 + \sum_{j=1}^N b_1(x_j) + \frac{1}{2!} \sum_{j \neq k=1}^N \sum_{k=1}^N b_2(x_j, x_k) \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{j \neq k \neq n=1}^N \sum_{k \neq n=1}^N \sum_{n=1}^N b_3(x_j, x_k, x_n) \\ &+ \dots + b_N(x_1, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (6.26)$$

Ovo je drugi način zapisa činjenice da sve sume uključuju interakcione članove samo jednom. U praksi, dinamičke funkcije od interesa sadrže samo konačan, mali broj ireducibilnih dinamičkih funkcija b_0, b_1, \dots, b_s , $s \ll N$.

Makroskopske promenljive, odnosno polja, su kontinualne funkcije u fizičkom prostoru $B(\vec{x}, t)$, definisane kao srednje vrednosti odgovarajućih dinamičkih funkcija:

$$B(\vec{x}, t) \equiv \langle b \rangle = \int dx_1 dx_2 \dots dx_N b(x_1, x_2, \dots, x_N) f(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad (6.27)$$

gde je $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ funkcija raspodele čestica u razmatranom sistemu od N interagujućih identičnih čestica. Zbog identičnosti čestica, funkcija raspodele je simetrična s obzirom na permutaciju argumenata x_i, x_j .

6.2.2 Redukovane funkcije raspodele*

Doprinos jednočestičnih ireducibilnih dinamičkih funkcija određen je izrazom:

$$\begin{aligned} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \left(\sum_{j=1}^N b_1(x_j) \right) f(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \\ &= N \int dx_1 dx_2 \dots dx_N b_1(x_1) f(x_1, x_2, \dots, x_N) \\ &\equiv \int dx_1 b_1(x_1) f_1(x_1). \end{aligned} \quad (6.28)$$

Veličina:

$$f_1(x_1) = N \int dx_2 \dots dx_N f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (6.29)$$

definiše jednočestičnu redukovanu funkciju raspodele. Po analogiji se dobija:

$$\begin{aligned} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N \left(\frac{1}{s!} \sum_{j_1 \neq j_2 \neq \dots}^N \sum_{j_s=1}^N b_s(x_{j_1}, \dots, x_{j_s}) \right) f(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \\ &= \frac{N!}{(N-s)!s!} \int dx_1 dx_2 \dots dx_N b_s(x_1, \dots, x_s) f(x_1, x_2, \dots, x_N) \\ &\equiv \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s), \quad s \leq N. \end{aligned} \quad (6.30)$$

Zapravo, uvode se tzv. s -čestične redukovane funkcije raspodele:

$$f_s(x_1, \dots, x_s) = \frac{N!}{(N-s)!} \int dx_{s+1}, \dots, dx_N f(x_1, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_N), \quad (6.31)$$

koje do na faktor $\frac{N!}{(N-s)!}$ (broj načina izbora s čestica od N) predstavljaju gustine verovatnoće da se istovremeno s čestica nađe u x_1, \dots, x_s . Ove funkcije zadovoljavaju niz relacija:

$$\begin{aligned} f_0 &= 1, \\ \int dx_1 \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s) &= \frac{N!}{(N-s)!}, \\ f_r(x_1, \dots, x_s) &= \frac{(N-s)!}{(N-r)!} \int dx_{r+1} \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s), \quad r < s < N. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Redukovane funkcije raspodele nisu međusobno nezavisne. Takođe, funkcija f_r sadrži manje informacija od f_s kada je $r < s$, pa se f_s ne može izraziti samo preko f_r .

Nakon usrednjenja po faznom prostoru dinamičke veličine b , za makroskopsko polje se dobija izraz:

$$\langle b \rangle = \sum_{s=0}^N \frac{1}{s!} \int dx_1 \dots dx_s b_s(x_1, \dots, x_s) f_s(x_1, \dots, x_s). \quad (6.33)$$

U praksi je obično nekoliko redukovanih funkcija dovoljno za nalaženje svih relevantnih makroskopskih veličina.

6.2.3 Termodinamička granica

Već je pomenuto da statistička fizika proučava velike sisteme. Upravo prednost postojanja velikog broja čestica, a time i velike zapremine sistema u poređenju sa zapreminom molekula, iskorišćena je za pojednostavljenje izračunavanja. U odeljku 3.7 je konstatovano da kad god je takvo pojednostavljenje moguće, ono je maksimalno u termodinamičkoj granici određenoj uslovima $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ i $n = N/V = \text{const}$. Korisno je još jednom napomenuti da fizički to znači da uz uslov da povećanje zapremine uvek prati povećanje broja čestica tako da srednja gustina broja čestica u sistemu ostane konstantna, lokalna svojstva u sistemu se svode na konstantne vrednosti, koje ne zavise od veličine i granica sistema.

Problem nalaženja redukovane funkcije se znatno pojednostavljuje u termodinamičkoj granici. Tada redukovana funkcija zavisi samo od n , a ne od veličina N i V ponaosob. Uz to, kako $N \rightarrow \infty$, može se zameniti $N(N-1)\dots(N-s-1)$ sa N^s , pa relacija za normu redukovane funkcije postaje:

$$N^{-s} \int dx_1 \dots dx_s f_s(x_1, \dots, x_s) = 1. \quad (6.34)$$

Redukovane funkcije u termodinamičkoj granici zadovoljavaju tzv. BBGKY hijerarhiju (Bogolioubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) [2, 20]:

$$\begin{aligned}\partial_t f_0 &= 0, \\ \partial_t f_1(x_1) &= L_1^0 f_1(x_1) + \int dx_2 L'_{12} f_2(x_1, x_2), \\ \partial_t f_s(x_1, \dots, x_s) &= \sum_{j=1}^s L_j^0 f_s(x_1, \dots, x_s) + \sum_{j < n=1}^s \sum_{n=1}^s L'_{jn} f_s + \\ &+ \sum_{j=1}^s \int dx_{s+1} L'_{j,s+1} f_{s+1}(x_1, \dots, x_{s+1}),\end{aligned}\quad (6.35)$$

gde je $s \leq N$. Nalaženje s -čestične funkcije raspodele zahteva poznavanje čestične funkcije $(s+1)$ -og reda, odnosno funkcije višeg reda. U termodinamičkoj granici se tako dolazi do problema nalaženja rešenja beskonačnog skupa integro-diferencijalnih jednačina.

Uvek kada je moguće svesti opis sistema na zatvoren sistem jednačina za jednočestičnu redukovanu funkciju raspodele, za sistem se kaže da je u *kinetičkom režimu*. Jednačina evolucije jednočestične redukovane funkcije se naziva *kinetička jednačina*. Specifična forma kinetičke jednačine je određena prirodom sistema (gas, plazma, čvrsto telo,...), prirodom unutarmolekularnih interakcija (oblik potencijala, intenzitet interakcija,...) i vrednošću parametara koji određuju makroskopsko stanje sistema (temperatura, gustina, ...).

Neka je data s -čestična funkcija raspodele u fiksiranom trenutku t . Za sistem u nekorelisanom stanju ona može biti funkcija proizvoda jednočestičnih funkcija raspodele:

$$f_s^{nekorel.}(x_1, \dots, x_s, t) = \prod_{j=1}^s f_1(x_j, t). \quad (6.36)$$

Čestice su tada nezavisne.

Zbog interakcija između čestica, korelacije ostaju. One mogu biti konačnog ranga, npr. ranga međumolekularnih sila. Međutim, nekada u tzv. kritičnim tačkama, korelacije enormno rastu. Dakle,

$$f_s(x_1, \dots, x_s) = \prod_{j=1}^s f_1(x_j, t) + g'_s(x_1, \dots, x_s), \quad (6.37)$$

gde funkcija g' predstavlja odstupanje stvarne funkcije raspodele od njene nekorelisanе forme. U termodinamičkoj granici je obično:

$$N^{-s} \int dx_1 \dots dx_s g_s(x_1, \dots, x_s) = 0, \quad s > 2, \quad (6.38)$$

tako da ostaju samo korelacije drugog reda i

$$\begin{aligned}f_2(x_1, x_2) &= f_1(x_1)f_1(x_2) + g_2(x_1, x_2), \\ f_3(x_1, x_2, x_3) &= f_1(x_1)f_1(x_2)f_1(x_3) + f_1(x_1)g_2(x_2, x_3) + \\ &+ f_1(x_2)g_2(x_1, x_3) + f_1(x_3)g_2(x_1, x_2),\end{aligned}\quad (6.39)$$

gde su g (ireducibilne) korelacione funkcije. Detaljnije o korelacionim funkcijama i odgovarajućim evolucionim jednačinama se može naći u knjigama navedenim u literaturi [2, 20].

6.2.4 Aproksimacija slabog sprežanja

Generalno su kinetičke jednačine u praksi izvedene primenom neke vrste perturbacione teorije. Osnovna strategija takvog pristupa je dobar izbor polaznog, neperturbovanog ili referentnog stanja i malog parametara ili perturbacije. Pri dobijanju kinetičke jednačine referentno stanje je definisano kao stanje sistema u kome nema interakcija. U sledećem koraku je pretpostavljeno da je interakcioni potencijal uniformno mali na svim rastojanjima, što se može formalizovati uvođenjem malog bezdimenzionog parametra λ :

$$V(r) \equiv \lambda v(r). \quad (6.40)$$

Sistem je *slabo spregnut* ukoliko su ispunjeni sledeći uslovi:

$$\lambda \ll 1, \quad \text{i} \quad \left| \frac{v(r)}{v(r_0)} \right| = O(1), \quad (6.41)$$

gde je sa r_0 označena proizvoljna konačna dužina. Prethodno se može zapisati i u kompaktnoj formi:

$$|V(r)| = O(\lambda). \quad (6.42)$$

Ovom izrazu treba dodati očigledan uslov da je neperturbovani hamiltonijan (tj. kinetička energija) veličina nultog reda po malom parametru,

$$|H^0| = O(\lambda^0). \quad (6.43)$$

Posledica napisanih uslova je:

$$L_j^0 = O(\lambda^0), \quad L'_{jn} = O(\lambda), \quad f_1(x, t) = O(\lambda^0), \quad (6.44)$$

kao i

$$g_2(x_1, x_2, t) = O(\lambda), \quad g_3(x_1, x_2, x_3; t) = O(\lambda^2) \dots \quad (6.45)$$

Iako poslednja dva izraza pokazuju red korelacionih funkcija u svim trenucima vremena, striktno se samo za početni trenutak može red korelacija predvideti. Vrednosti korelacionih funkcija u kasnijim trenucima određene su jednačinama evolucije. Iako se može pokazati da jednačine evolucije upravo daju očekivani red veličine u svim vremenskim trenucima.

Kada je određen intenzitet interakcija i korelacija, potrebno je specificirati i njihov domet. Interakcioni potencijal zavisi od apsolutne vrednosti relativnog rastojanja interagujućih čestica:

$$\vec{r}_{12} \equiv \vec{q}_2 - \vec{q}_1, \quad (6.46)$$

što se zapisuje kao:

$$V(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = V(|\vec{r}_{12}|). \quad (6.47)$$

Korelacione funkcije mogu se uvek predstaviti kao funkcije položaja jedne čestice, recimo \vec{q}_1 , i relativnih rastojanja:

$$\begin{aligned} g_2(x_1, x_2, t) &= g_2(\vec{q}_1, \vec{r}_{21}, \vec{v}_1, \vec{v}_2; t), \\ g_3(x_1, x_2, x_3; t) &= g_3(\vec{q}_1, \vec{r}_{21}, \vec{r}_{31}, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3; t) \dots \end{aligned} \quad (6.48)$$

Dodatna pretpostavka je da interakcioni potencijal ima konačan domet l_0 , što znači da je:

$$V(r) \approx 0, \quad r \gg l_0, \quad (6.49)$$

i da korelacije imaju konačne domete l_{C2}, l_{C3}, \dots . Izuzimajući neposrednu okolinu kritičnih tačaka, gde korelacije mogu biti jako velike, može se pretpostaviti da su sve vrednosti dometa $l_0, l_{C2}, l_{C3}, \dots$ reda jedinstvene korelacione dužine l_C .

U slučaju slobodne čestice

$$\lambda = 0, \quad L'_{jn} = 0 \quad (6.50)$$

i BBGKY sistem je oblika:

$$\begin{aligned} \partial_t f(x_1, t) &= L_1^0 f(x_1, t), \\ \partial_t g_2(x_1, x_2, t) &= (L_1^0 + L_2^0) g_2(x_1, x_2, t). \end{aligned} \quad (6.51)$$

Funkcija raspodele zadovoljava 'zatvorenu' jednačinu, odnosno, jednačinu koja ne uključuje članove višeg reda, a korelacione funkcije su date nizom nespregnutih jednačina. Zato dinamika slobodne čestice ne može ni stvoriti, niti uništiti korelacije.

Jednačina za jednočestičnu redukovanu funkciju raspodele može se lako rešiti uvođenjem jednog neperturbovanog propagatora $U_1^0(t)$, koji delujući na početnu vrednost redukovane funkcije raspodele generiše njenu vrednost u trenutku t :

$$\begin{aligned} f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) &= U_1^0(t) f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; 0) = e^{L_1^0 t} f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; 0) \\ &= e^{-\vec{v}_1 \cdot \nabla_1 t} f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; 0). \end{aligned} \quad (6.52)$$

Uz pretpostavku da je sistem translaciono simetričan i definiciju transformacije translacije $\exp(ad/dx)f(x) = f(x+a)$, rešenje sistema (6.52) za slobodnu česticu je oblika:

$$f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) = f(\vec{q}_1 - \vec{v}_1 t, \vec{v}_1; 0). \quad (6.53)$$

Po analogiji se rešava i jednačina za korelacionu funkciju, uvođenjem odgovarajućeg propagatora:

$$g_2(x_1, x_2, t) = U_{12}^0(t) = e^{(L_1^0 + L_2^0)t} g_2(x_1, x_2, 0). \quad (6.54)$$

6.2.5 Vlasovljeva jednačina

U ovom odeljku razmatra se teorija bazirana na kinetičkoj jednačini čiji je evolucionni operator reda λ .

Kinetička jednačina reda λ dobija se zanemarivanjem članova u kinetičkoj jednačini višeg reda po λ . Na desnoj strani jednačine (6.35) ostaju samo članovi tipa $L'ff$ prvog reda po λ , dok su članovi tipa $L'g_2$ zanemareni kao članovi drugog reda po λ ,

$$\partial_t f(x_1; t) = L_1^0 f(x_1; t) + \int dx_2 L'_{12} f(x_1; t) f(x_2; t), \quad (6.55)$$

odnosno:

$$(\partial_t + \vec{v}_1 \cdot \nabla_1) f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) = \nu\{f, f\}. \quad (6.56)$$

Veličina $\nu\{f, f\}$ je gradijent usrednjenog potencijala i može se zapisati kao:

$$\begin{aligned} \nu\{f, f\} &= \frac{1}{m} \int dx_2 (\nabla_1 V_{12}) \cdot \partial_{12} f(x_1; t) f(x_2; t) \\ &= \frac{1}{m} \left(\nabla_1 \int d\vec{q}_2 d\vec{v}_2 V_{12}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2) f(\vec{q}_2, \vec{v}_2; t) \right) \cdot \partial_1 f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) \\ &= \frac{1}{m} \nabla_1 \bar{V}(\vec{q}_1; t) \partial_1 f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Izostavljajući indeks 1, kinetička jednačina se može zapisati u obliku:

$$(\partial_t + \vec{v} \cdot \nabla) f(\vec{q}, \vec{v}; t) = m^{-1} (\nabla \bar{V}(\vec{q}; t)) \cdot \partial f(\vec{q}, \vec{v}; t). \quad (6.58)$$

To je takozvana Vlasovljeva jednačina.

Vlasovljeva jednačina je nelinearna jednačina po redukovanim funkcijama, čiji je oblik analogan Liuvilovoj jednačini za skup neinteragujućih čestica koje se kreću pod dejstvom spoljašnjeg polja. Zapravo, efekat interakcije je uračunat kroz usrednjeno polje – tzv. *aproksimacija usrednjenog polja*. Primer sistema u kojima Vlasovljeva jednačina determiniše netrivialnu evoluciju su prostorno nehomogeni sistemi.

6.2.6 Karakteristična vremena i dužine. Sudari.

Iz razmatranja u prethodnom odeljku jasno je da se redukovano opisivanje neravnotežnog sistema, s obzirom na fiziku problema od interesa, svodi na zanemarivanje interakcija višeg reda u sistemu. S druge strane, svaka interakcija je posledica nekog fizičkog procesa u sistemu koji se odvija nekom brzinom, tj. koji se može okarakterisati vremenski i prostorno. Posledica toga je definisanje za dati makroskopski sistem niza karakterističnih vremena i dužina. Zapravo, svakoj vremenskoj skali T odgovara dužinska skala L , koje su vezane izrazom $L = VT$, gde je V tipična brzina čestica – npr. termalna brzina. U zavisnosti od važnosti pojedinačnih procesa u datim uslovima, odnosno od karakteristične dužine i vremena procesa,

neka dešavanja u sistemu se mogu ostaviti po strani i tako problem pojednostaviti. Zapravo, dolazi se do neke vrste 'slojevitog' opisivanja neravnotežnog makroskopskog sistema.

U aproksimaciji Vlasova kada su u kinetičkoj jednačini zadržani samo članovi do prvog reda po malom parametru λ , individualnost čestica je potpuno iščezla uvođenjem usrednjenog polja. Uključivanjem efekata drugog reda po malom parametru λ , evolucija je vođena sukcesivnim interakcionim događajima, koji su lokalizovani u prostoru i vremenu. Figuratивно, čestica P, inicijalno daleko od ostalih čestica sistema, kreće se uniformno duž prave linije dok ne priđe drugoj čestici Q. Interakcija Q i P prinuđuje P da skrene sa svog prvobitnog pravca u putanju čiji oblik zavisi od položaja Q. Drugim rečima, kretanje P je korelisano sa kretanjem Q. Taj uzajamni uticaj deluje samo dok su Q i P dovoljno blizu, na rastojanju manjem od *interakcione (korelacione) dužine* l_c . Ovaj događaj se naziva *sudar*. *Karakteristično vreme sudara* τ_c je srazmerno interakcionoj dužini, $\tau_c = l_c/v$, gde je v termalna brzina čestice pre sudara. Pri sudaru dve čestice (binari sudar) od korelacionih funkcija samo je korelaciona funkcija drugog reda g_2 bitna.

Posle sudara P nastavlja kretanje duž nove putanje (prava linija) do interakcije sa novom česticom Q, kada nastupa novi sudar. Srednja dužina puta između sudara je vrlo velika kada su gustina i jačina interakcije male. Kao nova karakteristična dužina se zato uvodi *srednji slobodni put* $\langle l \rangle$ koji zavisi od λ . Odgovarajuće karakteristično vreme je *relaksaciono vreme*, $\tau_R \approx \nu^{-1}$, a veličina ν je tzv. frekvencija sudara.

Prethodno rezonovanje ima smisla kada je sistem vrlo veliki, pa se ponovni susret dve iste čestice praktično isključuje.

Treća karakteristična dužina je l_H , koja predstavlja meru prostorne promene redukovane funkcije raspodele u nehomogenom sistemu:

$$l_H^{-1} \approx \max(f^{-1} \nabla f).$$

Ona je vezana sa gradijentima gustine, temperature itd., zavisi od makroskopske preparacije sistema i naziva se *hidrodinamička dužina*. Odgovarajuće karakteristično vreme je *hidrodinamičko vreme* t_H .

U *hidrodinamičkom režimu*, koji obuhvata važan opseg eksperimentalnih situacija i dovodi do klasične teorije transporta, važi sledeće uređenje karakterističnih veličina:

$$\frac{l_c}{\langle l \rangle} \approx O(\lambda^2), \quad \frac{\langle l \rangle}{l_H} \equiv \lambda_H \ll 1, \quad (6.59)$$

$$\frac{\tau_c}{\tau_R} \approx O(\lambda^2), \quad \frac{\tau_R}{\tau_H} \equiv \lambda_H \ll 1. \quad (6.60)$$

U aproksimaciji slabog sprezanja u hidrodinamičkom režimu:

$$l_c \ll \langle l \rangle \ll l_H, \quad \tau_c \ll \tau_R \ll \tau_H. \quad (6.61)$$

U kinetičkoj teoriji od interesa su vremena t : $\tau_c \ll t$.

U homogenim sistemima relaksacija u ravnotežno stanje se odvija za vremenski interval $t \sim \tau_R$, a u transportnim fenomenima $t \sim \tau_H$.

Uključivanjem sudarnih fenomena, asimptotska jednačina evolucije dobija oblik:

$$(\partial_t + \vec{v}_1 \cdot \nabla_1) f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) = \nu \{f, f\} + K \{ff\}, \quad (6.62)$$

gde drugi član sa desne strane predstavlja tzv. *Landauov sudarni član*. Jednačina (6.62) je konačni oblik kinetičke jednačine za slabo spregnut sistem do drugog reda po malom parametru, $O(\lambda^2)$, poznat pod nazivom *Landau-Vlasovljeva kinetička jednačina*.

Za prostorno homogene sisteme može se uvesti smena $f(\vec{q}, \vec{v}; t) = n\phi(\vec{v}; t)$ i Landau-Vlasovljeva jednačina postaje:

$$\partial_t \phi(\vec{v}; t) = K \{\phi\phi\}, \quad (6.63)$$

pri čemu se sudarni član može napisati u eksplicitnom obliku kao:

$$K \{\phi\phi\} = \frac{n}{m^2} \int d\vec{v}_2 d\vec{r} \int_0^t d\tau \partial_{12} \cdot [\nabla_1 V(\vec{r})][\nabla_1 V(\vec{r} - \vec{g}\tau)] \cdot \partial_{12} \phi(\vec{v}_1, t) \phi(\vec{v}_2, t), \quad (6.64)$$

gde je \vec{g} relativna brzina dve čestice. Za nehomogeni slučaj se prosto $\phi(\vec{v}; t)$ zamenjuje sa $f(\vec{q}, \vec{v}; t)$.

U ovom odeljku je bilo reći samo o fenomenološkom prikazu interakcija čestica u mnogočestičnom sistemu. Čitaoci zainteresovani za detaljniju sliku ponašanja čestica mogu konsultovati knjigu [20].

6.3 Bolcmanova kinetička jednačina

Proučavanje neravnotežnih makroskopskih sistema je složen problem. Zato je radi ilustracije metoda neravnotežne statističke fizike pogodno poći od prostog primera idealnog gasa u kome se efekti interakcije čestica mogu zanemariti. Zapravo, u pitanju je realni, jako razređen gas, odnosno, gas u *graniči velikog razređenja* određenoj malim parametrom oblika: $\lambda \equiv nl_c^3 \ll 1$, gde je n gustina gasa, a l_c korelaciona dužina.

Bolcman je predložio da se funkcija raspodele $f(\vec{r}, \vec{p})$, zapravo koncentracija čestica u faznom prostoru $dn = f(\vec{r}, \vec{p})d\gamma$, gde je $d\gamma$ elementarna fazna zapremina, u slučaju jako razređenog gasa izvede iz jednačine analogne jednačini neprekidnosti (kontinuiteta) napisanoj u faznom prostoru [21].

Promena broja čestica u $d\gamma$ je uslovljena kretanjem čestica, koje menjaju svoje koordinate ili vrednosti impulsa – jedne ulaze u elementarnu zapreminu, dok druge izlaze iz nje. Za svaku od čestica sistema ponaosob, jednačine kretanja u Hamiltonovom formalizmu su:

$$\dot{x}_i = \frac{p_i}{m}, \quad \dot{p}_i = F_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (6.65)$$

gde su $F_i = -\sum_n \nabla_i \bar{V}_n$ komponente vektora rezultujuće sile koja deluje na posmatranu česticu sistema, tako da Bolcmanova jednačina može da se zapiše kao:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{m} \left(\frac{\partial(f p_1)}{\partial x_1} + \frac{\partial(f p_2)}{\partial x_2} + \frac{\partial(f p_3)}{\partial x_3} \right) - \frac{\partial(f F_1)}{\partial p_1} - \frac{\partial(f F_2)}{\partial p_2} - \frac{\partial(f F_3)}{\partial p_3}. \quad (6.66)$$

Ukoliko sile ne zavise od brzine čestice, uz smene:

$$\begin{aligned} \text{grad}_{\vec{r}} f &= \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \frac{\partial f}{\partial x_3} \right\} \equiv \nabla_{\vec{r}} f \\ \text{grad}_{\vec{p}} f &= \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_1}, \frac{\partial f}{\partial p_2}, \frac{\partial f}{\partial p_3} \right\} \equiv \partial_{\vec{p}} f, \end{aligned} \quad (6.67)$$

Bolcmanova jednačina za nalazjenje funkcije raspodele čestica postaje:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f - \vec{F} \text{grad}_{\vec{p}} f. \quad (6.68)$$

Liuvilova teorema se jednostavno dobija iz relacije (6.68) napisane u sledećem obliku:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{x}_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dot{x}_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \dot{x}_3 \frac{\partial f}{\partial x_3} + \dot{p}_1 \frac{\partial f}{\partial p_1} + \dot{p}_2 \frac{\partial f}{\partial p_2} + \dot{p}_3 \frac{\partial f}{\partial p_3} = \frac{df}{dt} = 0. \quad (6.69)$$

Neka je N čestica ravnomerno raspoređeno po nekoj zapremini faznog prostora $\Delta\gamma$. Tada je funkcija raspodele različita od nule samo u tom delu zapremine i $f = N/\Delta\gamma$. Kako je $df/dt = 0$, sledi da se vrednost funkcije raspodele ne menja nakon proizvoljno dugog intervala vremena t :

$$\frac{N}{\Delta\gamma} = \frac{N}{\Delta\gamma'} \rightarrow \Delta\gamma = \Delta\gamma'. \quad (6.70)$$

Drugim rečima, pri premeštanju fazne zapremine njena se vrednost održava, što i jeste tvrđenje Liuvilove teoreme.

6.3.1 Interakcija sa termostatom

U sledećoj aproksimaciji dopušta se da na sistem sačinjen od neinteragujućih čestica deluje okolina. Na primer, posmatra se ponašanje elektrona u plazmi gasnog pražnjenja. Elektronski gas se smatra klasičnim i idealnim tako da se interakcije između elektrona unutar gasa zanemaruju, ali se računa interakcija sa spoljašnjim električnim poljem, sa jonima i neutralnim molekulima okoline. Bez prisustva spoljašnjih polja, sa jonima i neutralima u ravnoteži, i elektroni su u ravnotežnom stanju. Štaviše, ako su elektroni na neki način izvedeni iz ravnoteže, sudarima s jonima i molekulima oni se vraćaju u ravnotežu. Na taj način joni i molekuli se posmatraju kao termostat. Dakle, na račun interakcije sa termostatom elektronski gas se vraća u ravnotežno stanje koje se karakteriše temperaturom termostata.

Član koji opisuje interakciju sa termostatom u Bolcmanovoj jednačini ima oblik:

$$\vec{F}\text{grad}_{\vec{p}}f = \vec{F}_{sp}\text{grad}_{\vec{p}}f + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sud.}, \quad (6.71)$$

gde su \vec{F}_{sp} spoljašnje sile (npr. električna sila $-e\vec{E}$), a $(\partial f/\partial t)_{sud.}$ član koji označava sudare elektrona sa molekulima i jonima, tj. interakciju sa termostatom. Bez obzira o kakvim se interakcijama sa termostatom radi, ukoliko su odstupanja od ravnoteže mala, očekuje se da brzina povratka u ravnotežno stanje bude proporcionalna otklonu od ravnotežnog stanja, odnosno:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sud.} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (6.72)$$

gde je f_0 ravnotežna funkcija raspodele, f neravnotežna funkcija raspodele, a τ vreme relaksacije. Dakle, *sudari ne treba da narušavaju ravnotežu, jer se ona njima i uspostavlja.*

Parametar τ je veličina poznata iz eksperimenta. Na primer, za raspodelu čestica homogenu u prostoru a neravnotežnu po impulsima u odsustvu spoljašnjih sila je $(\vec{p}/m)\text{grad}_{\vec{r}}f = 0$ i $\vec{F}\text{grad}_{\vec{p}}f = 0$, pa se Bolcmanova jednačina svodi na izraz:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (6.73)$$

Rešenje ove jednačine je oblika:

$$f(t) = f_0 + (f(0) - f_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6.74)$$

gde je $f(0)$ vrednost neravnotežne funkcije raspodele u trenutku $t = 0$. Očigledno je da $\Delta f = (f(0) - f_0) \exp(-t/\tau)$ određuje otklon funkcije raspodele od ravnotežnog stanja. Otklon je eksponencijalno opadajuća funkcija u vremenu, sa karakterističnim relaksacionim vremenom τ . Konačno, Bolcmanova jednačina koja uzima u obzir interakciju sa termostatom zapisuje se u obliku:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\vec{p}}{m}\text{grad}_{\vec{r}}f - \vec{F}\text{grad}_{\vec{p}}f - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (6.75)$$

6.3.2 Bolcmanova jednačina u kvantnom slučaju

U strogo kvantnomehničkom prilazu Bolcmanov metod je neprimenljiv, jer i sama predstava funkcije raspodele kao funkcije koordinata i impulsa posebnih čestica nema fizičkog smisla. Razlog je princip neodređenosti, po kome čestica ne može istovremeno imati tačan položaj i vrednost impulsa:

$$\Delta p_i \Delta x_i \geq \hbar, \quad i = 1, 2, 3. \quad (6.76)$$

U kvaziklasičnoj granici je ipak moguće iskoristiti klasičnu predstavu o funkcijama raspodele uz uračunavanje kvantnih efekata. Tada se stanje čestice opisuje koordinatom i impulsom u

meri koju dopušta princip neodređenosti. Kao primer se može navesti jednodimenziono kretanje čestica u poljima koja se vrlo slabo menjaju u toku vremena, kada se čestici pridružuje impuls sa tačnošću Δp , koja je mnogo manja od srednje vrednosti modula impulsa čestica sistema, i koordinata sa tačnošću $\Delta x \sim \hbar/\Delta p$. Pošto se polja vrlo sporo menjaju, to se potencijalna energija, koja je funkcija samo koordinata, na rastojanju reda Δx praktično može smatrati konstantnom. U ovom slučaju kvantne karakteristike, kao diskretnost vrednosti impulsa i energije, identičnost čestica i Paulijev princip ostaju da važe.

U trodimenzionom slučaju, u gore uvedenoj aproksimaciji sistem se opisuje funkcijom raspodele $f(\vec{r}, \vec{p})$, čiji se oblik može izvesti sledećim rezonovanjem. Zapremina faznog prostora $\Delta\gamma = \Delta\tau\Delta\Omega$ ($\Delta\tau = \Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3$, $\Delta\Omega = \Delta p_1\Delta p_2\Delta p_3$) se podeli na dovoljno veliki broj delova s obzirom na relaciju neodređenosti i dovoljno mali broj delova da bi kvaziklasična funkcija raspodele bila konstantna u takvim delovima faznog prostora. Srednji broj čestica u $\Delta\gamma$ je $\langle\Delta N\rangle = \sum\langle n_i\rangle$, gde je sumiranje izvedeno po svim stanjima u izabranoj zapremini. Kako je broj stanja u $\Delta\gamma$ (odeljak 2.2)

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta\gamma}{\hbar^3}, \quad (6.77)$$

srednji broj čestica u posmatranoj zapremini postaje jednak:

$$\langle\Delta N\rangle = \langle n_i\rangle\Delta\Gamma = \langle n_i\rangle\frac{\Delta\gamma}{\hbar^3}, \quad (6.78)$$

gde je $\langle n_i\rangle$ srednji broj čestica u jednom od stanja. Tada ravnotežna funkcija raspodele može da se napiše kao:

$$f_0 = \frac{\langle\Delta N\rangle}{\Delta\gamma} = \frac{\langle n_i\rangle}{\hbar^3}, \quad (6.79)$$

ili

$$f_0 = \frac{1}{\hbar^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) \pm 1}, \quad (6.80)$$

gde znak "+" odgovara fermionima, a znak "-" bozonima. Drugim rečima, u okviru ovde uvedene aproksimacije, kvaziklasična funkcija raspodele se određuje iz Bolcmanove kinetičke jednačine, u kojoj se u članu koji opisuje sudare (radi uračunavanja kvantnih efekata) kao ravnotežna funkcija raspodele uzima Fermi-Dirakova ili Boze-Ajnštanova raspodela, za fermione ili bozone respektivno. Ukoliko je vrednost spina bitna, ravnotežna funkcija f_0 se množi faktorom $g = 2s + 1$, gde je s vrednost spina.

6.3.3 Bolcmanov sudarni član

U dosadašnjem razmatranju je evolucionni proces predstavljan kao niz prelaza iz početnog u krajnje stanje sistema, dok ništa nije rečeno o tome šta se događa tokom interakcije čestica

u oblasti gde su one dovoljno blizu da 'osećaju' međusobne uticaje. Da bi detaljnije opisao interakcije između čestica razređenog gasa, Bolcman je posmatrao samo binarne sudare, odnosno sudare dve čestice. Sudari su opisani kao slučajni, trenutni događaji tokom kojih neke čestice gasa napuštaju okolinu date tačke faznog prostora, a neke dolaze u nju.

U ovom odeljku je predstavljen pojednostavljen postupak izvođenja Bolcmanovog sudarnog člana kojim se u Bolcmanovoj kinetičkoj jednačini opisuju binarne interakcije između čestica gasa. Kao primer binarnih sudara posmatraju se sudari elektrona i molekula gasa. Neka su $f_1(q, p)$ funkcija raspodele elektrona i $f_2(q, p)$ funkcija raspodele molekula gasa. U nastavku veličine označene indeksom 1 odnose se na elektrone, a one označene indeksom 2 na molekule.

Postavka problema

Na početku posmatranja izdvoji se element zapremine koordinatnog prostora $d\tau$, mnogo veći od srednjeg rastojanja između čestica, ali i dovoljno mali da funkcije raspodele elektrona i molekula gasa ne zavise od koordinata u njemu. Zatim se posmatraju elektroni impulsa \vec{p}_1 , odnosno iz dela zapremine impulsnog prostora $d\Omega_1$, i molekuli impulsa \vec{p}_2 , odnosno iz dela zapremine $d\Omega_2$. Za svaki par elektron – molekul veže se sistem centra mase, koji se u odnosu na laboratorijski kreće brzinom \vec{v}_c :

$$\vec{v}_c = \frac{d\vec{r}_c}{dt}, \quad (6.81)$$

gde je \vec{r}_c vektor položaja centra mase

$$\vec{r}_c = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}. \quad (6.82)$$

Iz mehanike je poznato da se centar mase zatvorenog sistema kreće konstantnom brzinom, jer proces sudara ne utiče na to kretanje [4]. Takođe, kako su vrednosti brzine svih posmatranih elektrona iste, što važi i za brzine svih molekula, centri masa sudarajućih parova čestica u novom koordinatnom sistemu su nepokretni. Oni kao i sudarajući parovi elektron-molekul uniformno su raspoređeni u elementu prostora $d\tau$.

Paru elektron – molekul se pridružuje efektivna čestica u sistemu centra mase, čija masa je data izrazom:

$$m_0 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (6.83)$$

a brzina je jednaka relativnoj brzini para elektron-molekul:

$$\vec{v}_0 = \vec{v}_1 - \vec{v}_2. \quad (6.84)$$

Pošto su sudari u posmatranom gasu elastični, pri sudarima se održava ukupni impuls sudarajućih čestica

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 = \vec{p}_0 = \text{constant}. \quad (6.85)$$

Odatle sledi da brzine čestica nisu nezavisne. U sistemu centra mase brzine elektrona i molekula su date jednačinama:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \vec{v}_c + \frac{m_0}{m_1}\vec{v}_0 \\ \vec{v}_2 &= \vec{v}_c - \frac{m_0}{m_2}\vec{v}_0.\end{aligned}\quad (6.86)$$

S druge strane, impuls elektrona \vec{p}_1 i molekula \vec{p}_2 se mogu izraziti preko impulsa centra mase

$$\vec{p}_c = \vec{v}_c(m_1 + m_2) \quad (6.87)$$

i impulsa efektivne čestice

$$\vec{p}_0 = m_0\vec{v}_0, \quad (6.88)$$

kao

$$\begin{aligned}\vec{p}_1 &= m_1\vec{v}_1 = m_1\frac{\vec{p}_c}{m_1 + m_2} + \vec{p}_0 \\ \vec{p}_2 &= m_2\vec{v}_2 = m_2\frac{\vec{p}_c}{m_1 + m_2} - \vec{p}_0.\end{aligned}\quad (6.89)$$

Iz prethodnih jednačina koje pokazuju kako se menjaju koordinate i impulsi para sudarajućih čestica pri prelasku iz laboratorijskog u sistem centra mase može se naći veza između odgovarajućih elemenata zapremine u impulsnom prostoru:

$$d\Omega_1 d\Omega_2 = |J| d\Omega_0 d\Omega_c \quad (6.90)$$

gde su redom $d\Omega_0$ i $d\Omega_c$ elementi zapremine u prostoru impulsa efektivne čestice i centra mase, a J je Jakobijan prelaza iz laboratorijskog sistema u sistem centra mase:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_c} & \frac{\partial p_1}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p_2}{\partial p_c} & \frac{\partial p_2}{\partial p_0} \end{bmatrix} = -1. \quad (6.91)$$

Prema tome

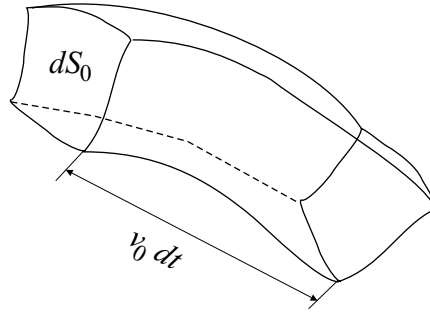
$$d\Omega_1 d\Omega_2 = d\Omega_0 d\Omega_c \quad (6.92)$$

Sledeći korak je izbor intervala vremena dt , koji je dovoljno mali da se mogu zanemariti promene broja čestica u $d\tau$ usled sudara, ali koji je dovoljno veći od vremena sudara.

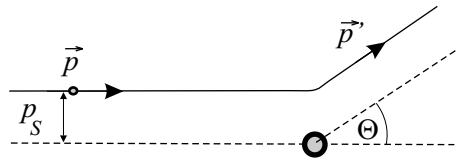
Određivanje sudarnog člana

Postavlja se pitanje kolika je verovatnoća da se efektivna čestica proizvoljnog para elektron – molekul raseje u prostorni ugao $d\omega$ za vreme dt ?

Veličina koja se traži je, zapravo, verovatnoća da efektivna čestica iz dela zapremine $d\tau$ prođe za vreme dt kroz površinu dS_0 , koja odgovara rasejanju u $d\omega$. Drugim rečima, traži



Slika 6.1.

Slika 6.2. Šematski prikaz rasejanja čestice impulsa \vec{p} u odnosu na nepokretnu česticu. Parametar p_s je parametar sudara, a θ je ugao rasejanja.

se verovatnoća da se efektivna čestica nađe u cilindru čija je osnova dS_0 i visina $v_0 dt$, gde je v_0 intenzitet brzine efektivne čestice (Slika 6.1). Ona je jednaka odnosu zapremine cilindra $dS_0 v_0 dt$ i elementa zapremine $d\tau$.

Površina dS_0 sada označava diferencijalni efikasni presek rasejanja (videti odeljak 4.3 i [4, 21]) i određena je izrazom:

$$dS_0 = p_s dp_s d\omega, \quad (6.93)$$

gde je $d\omega$ prostorni ugao, a p_s je parametar sudara, odnosno rastojanje između prvobitnog pravca kretanja efektivne čestice i paralelne prave koja prolazi kroz centar rasejanja (Slika 6.2). Ukupni efikasni presek rasejanja je

$$\sigma = \int dS_0. \quad (6.94)$$

Srednji broj efektivnih čestica rasejanih u $d\omega$ se može naći množenjem gore određene verovatnoće i broja parova u $d\tau$. Ukoliko je $n_1 = f_1 d\Omega_1$ koncentracija elektrona, a $n_2 = f_2 d\Omega_2$ koncentracija molekula, onda je broj parova elektron – molekul u $d\tau$ jednak proizvodu broja elektrona $n_1 d\tau$ i broja molekula $n_2 d\tau$. Izraz za dN može se napisati u sledećem obliku:

$$dN = \frac{dS_0 v_0 dt}{d\tau} n_1 d\tau n_2 d\tau = n_1 n_2 v_0 dS_0 dt d\tau, \quad (6.95)$$

odnosno u obliku

$$dN = f_1 f_2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dS_0 d\Omega_1 d\Omega_2 dt d\tau. \quad (6.96)$$

U (6.96) relativna brzina je izražena preko impulsa elektrona i molekula:

$$\vec{v}_0 = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = \vec{p}_1/m_1 - \vec{p}_2/m_2. \quad (6.97)$$

Smenom (6.92) u (6.96) srednji broj efektivnih čestica rasejanih u $d\omega$ se može izraziti u sistemu centra masa kao:

$$dN = f_1 f_2 v_0 dS_0 d\Omega_0 d\Omega_c dt d\tau. \quad (6.98)$$

Posle sudara impuls elektrona je \vec{p}'_1 , molekula \vec{p}'_2 , impuls centra mase se nije promenio, $\vec{p}'_c = \vec{p}_c$, a impuls efektivne čestice je promenjen samo po pravcu, $\vec{p}'_0 = -\vec{p}_0$ ($p'_0 = p_0$), pa je

$$d\Omega'_c = d\Omega_c, \quad \text{i} \quad d\Omega'_0 = d\Omega_0. \quad (6.99)$$

Ovde treba napomenuti da iako su \vec{p}'_0 i \vec{p}_0 suprotnih smerova, kada se \vec{p}_0 promeni za $d\vec{p}_0$, impuls posle sudara \vec{p}'_0 je promenjen za istu veličinu pod uslovom da je parametar sudara ostao nepromenjen: $d\vec{p}'_0 = d\vec{p}_0$.

Konačno se dobija:

$$d\Omega_0 d\Omega_c = d\Omega'_0 d\Omega'_c, \quad d\Omega'_1 d\Omega'_2 = d\Omega'_0 d\Omega'_c, \quad d\Omega_1 d\Omega_2 = d\Omega'_1 d\Omega'_2. \quad (6.100)$$

Prethodne relacije se mogu izvesti postupkom analognim onom pri određivanju veze u jednačini (6.92).

Izraz (6.98) određuje broj elektrona sa impulsom \vec{p}_1 , koji, nakon sudara sa molekulima impulsa \vec{p}_2 , imaju impuls \vec{p}'_1 . Drugim rečima, prema izrazu (6.98), broj elektrona sa impulsom \vec{p}_1 iz elementa zapremine $d\tau$ za vreme dt smanjuje se za dN , a broj elektrona sa impulsom \vec{p}'_1 raste za taj isti iznos. Da bi se uračunala ukupna promena broja elektrona, neophodno je uzeti u obzir da, takođe, elektroni sa početnim impulsom jednakim \vec{p}'_1 , pri sudarima sa molekulima impulsa \vec{p}'_2 , mogu nakon sudara da promene impuls u \vec{p}_1 i \vec{p}_2 , redom. Broj tih elektrona je, po analogiji sa izrazom (6.98), jednak:

$$dN' = f'_1 f'_2 v'_0 dS_0 d\Omega'_1 d\Omega'_2 dt d\tau. \quad (6.101)$$

Ukupan broj sudara nakon kojih se smanjuje broj elektrona sa impulsom \vec{p}_1 i molekula sa impulsom \vec{p}_2 praćen je sudarima pri kojima se broj istih povećava, tako da konačno promena broja elektrona i molekula sa navedenim vrednostima impulsa može da se izrazi kao:

$$dN - dN' = (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) v_0 dS_0 d\Omega_1 d\Omega_2 dt d\tau. \quad (6.102)$$

Da bi se napisala Boltzmanova jednačina za elektrone, nije bitno s kojim se molekulom pojedinačni elektron sudara, ni kakvo je konačno stanje elektrona. Zato treba prointegraliti izraz (6.102) po svim mogućim vrednostima impulsa molekula i svim odgovarajućim

konačnim stanjima elektrona. Poslednja integracija, zapravo, znači da treba prointegraliti po svim mogućim uglovima rasejanja. U Bolcmanovu jednačinu se unosi izmena broja elektrona koji su u početnom trenutku pripadali jediničnoj zapremini faznog prostora $d\Omega_1 d\tau$ i da je vreme posmatranja dt jedinično vreme:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sud.} = - \int (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dS_0 d\Omega_2. \quad (6.103)$$

Ovaj izraz predstavlja *Bolcmanov sudarni član*, koji uračunava interakcije između čestica gasa u aproksimaciji parnih sudara.

Prethodno izloženom procedurom dobijena je potpuna Bolcmanova kinetička jednačina za elektrone oblika:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = - \frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f_1 - \vec{F}_{sp} \text{grad}_{\vec{p}} f_1 - \int (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dS_0 d\Omega_2, \quad (6.104)$$

pod pretpostavkom da je funkcija raspodele molekula f_2 poznata.

Ukoliko se sistem nalazi u ravnoteži, sudari ne menjaju ravnotežno stanje i sudarni član je jednak nuli. Ovo je posledica detaljne ravnoteže u gasu. Pomenuta činjenica se može pokazati zamenjivanjem funkcija f_1 , f'_1 , f_2 i f'_2 u (6.104) odgovarajućim ravnotežnim Maksvel-Bolcmanovim funkcijama.

Ukratko o uticaju identičnosti čestica pri sudarima

Ako je koncentracija elektrona velika i treba uzeti u obzir indentičnost svih elektrona i činjenicu da pripadaju grupi fermiona (dakle, da važi Paulijev princip), rezultat izveden u prethodnom odeljku će biti malo drugačiji. Pri nalaženju verovatnoće rasejanja efektivne čestice, konačna stanja, odnosno stanja u koja će preći elektroni moraju biti slobodna. Zato se verovatnoća otklona elektrona u prostorni ugao $d\omega$ mora pomnožiti sa verovatnoćom da je konačno stanje slobodno, $1 - W$, gde je W verovatnoća da je konačno stanje zauzeto. U konačnom stanju se po Paulijevom principu može naći jedan ili nijedan elektron, pa je srednji broj elektrona u konačnom stanju jednak: $\langle n \rangle = 1 \cdot W + 0 \cdot (1 - W) = W$. Dakle, može se pisati $1 - W = 1 - \langle n \rangle$. S druge strane iz jednačine (6.79) sledi: $1 - \langle n \rangle = 1 - \hbar^3 f_{01}$, gde je f_{01} ravnotežna funkcija elektrona. Za neravnotežni slučaj, po analogiji se može pisati: $1 - \langle n \rangle = 1 - \hbar^3 f_1$, i sudarni član postaje:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sud.} = - \int \{f_1 [1 - \hbar^3 f'_1] f_2 - f'_1 [1 - \hbar^3 f_1] f'_2\} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dS_0 d\Omega_2. \quad (6.105)$$

Kada je podintegralni član u (6.105) jednak nuli, dobija se ravnotežna Fermi-Dirakova funkcija raspodele za elektrone.

Bolcmanova jednačina se može prepisati u obliku:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} &= -\frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f_1 - \vec{F}_{sp} \text{grad}_{\vec{p}} f_1 - \\ &- \int \{f_1[1 - \hbar^3 f'_1]f_2 - f'_1[1 - \hbar^3 f_1]f'_2\} |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dS_0 d\Omega_2. \end{aligned} \quad (6.106)$$

6.3.4 Bolcmanova jednačina u difuzionoj aproksimaciji

Bolcmanova jednačina je teško rešiva u analitičkoj formi. Zbog toga, da bi se našla funkcija raspodele gasa interagujućih čestica, neophodno je uvesti dodatne aproksimacije koje se tiču interakcije čestica. S druge strane, vreme relaksacije² je parametar koji je vezan posredno sa intenzitetom interakcije, u smislu da jača interakcija znači kraće vreme relaksacije. Neka je sistem od interesa u interakciji sa termostatom (kao u odeljku 6.2.1). Uključivanje u razmatranje slabih spoljašnjih sila ne narušava značajno ravnotežu za kratko vreme relaksacije τ_R i funkcija raspodele se smatra jako bliskom ravnotežnoj funkciji raspodele.

Bolcmanova jednačina, napisana u obliku:

$$f = f_0 - \tau_R \frac{\partial f}{\partial t} - \tau_R \frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f - \tau_R \vec{F}_{sp} \text{grad}_{\vec{p}} f, \quad (6.107)$$

za malo τ_R postaje:

$$f = f_0 - \tau_R \frac{\partial f_0}{\partial t} - \tau_R \frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f_0 - \tau_R \vec{F}_{sp} \text{grad}_{\vec{p}} f_0 + O(\tau_R^2), \quad (6.108)$$

i kako je $\partial f_0 / \partial t = 0$, dobija se:

$$f = f_0 - \tau_R \frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f_0 - \tau_R \vec{F}_{sp} \text{grad}_{\vec{p}} f_0. \quad (6.109)$$

Primena rešenja (6.109) dolazi u pitanje kada koncentracija idealnog gasa različita od ravnotežne nije konstantna u prostoru. U maloj oblasti prostora, okarakterisanoj lokalnom koncentracijom, ravnotežna raspodela se brzo uspostavlja. Međutim, vreme uspostavljanja ravnoteže u celoj zapremini gasa se odvija sporo, difuzionim putem i rešenje dato relacijom (6.109) ne daje u dobroj aproksimaciji raspodelu u celom gasu. Oblast primene te relacije je, zapravo znatno šira ukoliko se razmatra njena primenljivost lokalno. Odnosno, rešenje (6.109) je primenljivo za relativno male oblasti prostora i pri tome ravnotežna raspodela s desne strane nije jednaka u svim malim oblastima, pošto zavisi od koncentracije. Sve dok je zakon promene koncentracije nepoznat, jednačina (6.109) se ne može smatrati rešenjem kinetičke jednačine.

Zbog interakcije sa termostatom može se smatrati da je temperatura idealnog gasa konstantna u celoj zapremini i jednaka temperaturi termostata. Pošto koncentracija sada

²Vreme relaksacije je vreme neophodno da se sistem izveden iz ravnotežnog stanja vrati u ravnotežno stanje.

nije konstantna u celoj zapremini, ravnotežna funkcija raspodele može implicitno zavisiti od vremena (preko koncentracije), tako da je: $\tau_R \partial f_0 / \partial t = \tau_R (\partial f_0 / \partial n) (\partial n / \partial t)$. U sledećem odeljku biće pokazano da je brzina promene koncentracije $\partial n / \partial t$, mala veličina srazmerna τ_R , tako da je $\tau_R \partial f_0 / \partial t$ reda veličine τ_R^2 i može biti izuzeta iz razmatranja. Ovakav prilaz se naziva difuziona aproksimacija.

Ponekad se susreće sa problemima u kojima se spoljašnja sila \vec{F}_{sp} brzo menja u vremenu. Ako je brzina te promene uporediva sa τ_R , neophodno je uključiti u razmatranje član $\tau_R \partial f / \partial t$. Kao primer može se navesti uticaj infracrvenog zračenja na elektronski gas u plazmi.

Jednačina difuzije

Za neravnotežni sistem u difuzionoj aproksimaciji može se izvesti jednačina difuzije, čije rešenje je koncentracija čestica u funkciji koordinata. To će biti pokazano u nastavku ovog odeljka.

Polazi se od Bolcmanove jednačine (6.75) koja uključuje interakciju sa termostatom:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f - \vec{F}_{sp} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f - \frac{f - f_0}{\tau_R}. \quad (6.110)$$

Koncentracija čestice je po definiciji data relacijom:

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\Omega, \quad (6.111)$$

gde se integracija vrši po zapremini celog prostora impulsa.

Nakon integracije izraza (6.110) po impulsnom prostoru dobija se:

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = -\frac{1}{m} \int \vec{p} \text{grad}_{\vec{r}} f d\Omega - \int \vec{F}_{sp} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f d\Omega - \int \frac{f - f_0}{\tau_R} d\Omega. \quad (6.112)$$

Operacije diferenciranja po vremenu i integracije po impulsnom prostoru su nezavisne pa se redosled njihovog dejstva može menjati. Tako integral na levoj strani jednačine (6.112) postaje

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = \frac{\partial}{\partial t} \int f d\Omega = \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (6.113)$$

gde je u poslednjem redu primenjena definicija (6.111).

Integracija člana koji sadrži vreme relaksacije, odnosno opisuje sudare daje:

$$\int \frac{f - f_0}{\tau_R} d\Omega = \frac{1}{\tau_R} \left(\int f d\Omega - \int f_0 d\Omega \right) = 0, \quad (6.114)$$

gde nula potiče od toga što su integrali u zagradi jednaki istoj veličini – lokalnoj koncentraciji čestica oko tačke \vec{r} . Uopšte, ako je uključen bilo koji sudarni član $\int (\partial f / \partial t)_{sud} d\Omega = 0$.

Zapravo, ako je interakcija takva da je broj čestica u datoj oblasti prostora konstantan, važi gornje rezonovanje.

Integral člana koji opisuje efekat spoljašnih sila može se zapisati na sledeći način:

$$\begin{aligned} \int \vec{F}_{sp} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f d\Omega &= F_{sp,x} \int \frac{\partial f}{\partial p_x} dp_x dp_y dp_z + F_{sp,y} \int \frac{\partial f}{\partial p_y} dp_x dp_y dp_z \\ &+ F_{sp,z} \int \frac{\partial f}{\partial p_z} dp_x dp_y dp_z, \end{aligned} \quad (6.115)$$

jer projekcije spoljašnje sile po pretpostavci ne zavise od brzine čestice. Izraz (6.115) se sastoji od tri ekvivalentna člana pa je dovoljno izračunati samo jedan od njih. Rezultat integracije u prvom članu je pokazan u sledećoj jednačini:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \frac{\partial f}{\partial p_x} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z (f_{p_x=\infty} - f_{p_x=-\infty}) = 0, \quad (6.116)$$

gde je u poslednjem redu iskorišćena činjenica da je broj čestica sa beskonačno velikim vrednostima projekcije impulsa jednak nuli. Prema tome integral (6.115) postaje:

$$\int \vec{F}_{sp} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f d\Omega = 0. \quad (6.117)$$

Ostalo je da se reši integral

$$\int \frac{\vec{p}}{m} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} f d\Omega. \quad (6.118)$$

Prvi korak je zamena redosleda diferenciranja po koordinatama i integracije po impulsima:

$$- \int \frac{\vec{p}}{m} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} f d\Omega = - \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{p_x}{m} f d\Omega - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{p_y}{m} f d\Omega - \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{p_z}{m} f d\Omega. \quad (6.119)$$

Svaki od integrala u (6.119) se odnosi na određeni deo prostora u kome je koncentracija skoro konstantna tako da se funkcija raspodele može izraziti jednačinom (6.109). Prvi od integrala u (6.119) može se zapisati kao:

$$\begin{aligned} \int \frac{p_x}{m} f d\Omega &= \int \frac{p_x}{m} f_0 d\Omega - \int \frac{p_x}{m} \frac{\tau_R \vec{P}}{m} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} f_0 d\Omega - \\ &- \int \frac{p_x}{m} \tau_R \vec{F}_{sp} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f_0 d\Omega. \end{aligned} \quad (6.120)$$

Prvi član sa desne strane u (6.121) se svodi na:

$$\int \frac{p_x}{m} f_0 d\Omega = \langle v_x \rangle = 0, \quad (6.121)$$

jer ima smisao srednje vrednosti x komponente brzine u ravnotežnom stanju. Formalno jednakost nuli je posledica pravila da su integrali tipa $\int_{-\infty}^{\infty} y^{2k+1} dy$, gde je k celi broj i y integraciona promenljiva, jednaki nuli, jer je podintegralna funkcija neparna po y , a oblast integracije je simetrična. Konkretno u (6.121) ulogu y ima promenljiva p_x .

Drugi član s desne strane u (6.121) se može napisati u obliku sume tri integrala:

$$\begin{aligned} \int \frac{p_x}{m} \frac{\tau_R \vec{p}}{m} \text{grad}_{\vec{r}} f_0 d\Omega &= \int \frac{p_x^2 \tau_R}{m^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} d\Omega + \int \frac{p_x p_y \tau_R}{m^2} \frac{\partial f_0}{\partial y} d\Omega + \\ &+ \int \frac{p_x p_z \tau_R}{m^2} \frac{\partial f_0}{\partial z} d\Omega. \end{aligned} \quad (6.122)$$

Poslednja dva integrala su nula jer im je izraz pod integralom neparna funkcija integracione promenljive. Ostaje da se reši prvi integral. Pri njegovom rešavanju primenjena je smena $p_x^2/m^2 = v_x^2$ i implicitna zavisnost f_0 od koordinate kroz koncentraciju n :

$$\int v_x^2 \tau_R \frac{\partial f_0}{\partial x} d\Omega = \int v_x^2 \tau_R \frac{\partial f_0}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x} d\Omega = D_x \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (6.123)$$

gde je

$$D_x = \int v_x^2 \tau_R \frac{\partial f_0}{\partial n} d\Omega = \frac{\partial}{\partial n} \int v_x^2 \tau_R f_0 d\Omega. \quad (6.124)$$

Veličina D_x predstavlja *koeficijent difuzije*.

Poslednji član u izrazu (6.121) postaje:

$$\begin{aligned} \int \frac{p_x}{m} \tau_R \vec{F}_{sp} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} f_0 d\Omega &= \int \frac{p_x}{m} \tau_R F_{sp.x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega + \int \frac{p_x}{m} \tau_R F_{sp.y} \frac{\partial f_0}{\partial p_y} d\Omega + \\ &+ \int \frac{p_x}{m} \tau_R F_{sp.z} \frac{\partial f_0}{\partial p_z} d\Omega. \end{aligned} \quad (6.125)$$

Opet zbog neparnosti podintegralnih funkcija dva poslednja integrala postaju jednaka nuli. Kako sila ne zavisi od impulsa, prvi integral se može napisati u obliku:

$$\int \frac{p_x}{m} \tau_R F_{sp.x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = F_{sp.x} \int \frac{p_x}{m} \tau_R \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega. \quad (6.126)$$

Nakon definisanja *koeficijenta pokretljivosti*:

$$\nu'_x = -\frac{1}{n} \int \frac{p_x \tau_R}{m} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega, \quad (6.127)$$

dobija se:

$$F_{sp.x} \int \frac{p_x \tau_R}{m} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = -\nu'_x F_{sp.x} n. \quad (6.128)$$

Konačno se (6.112) može zapisati u obliku:

$$\int \frac{p_x}{m} f d\Omega = -D_x \frac{\partial n}{\partial x} + \nu'_x F_{sp.x} n. \quad (6.129)$$

Analogno za integrale sa komponentama p_y i p_z dobijaju se izrazi:

$$\int \frac{p_y}{m} f d\Omega = -D_y \frac{\partial n}{\partial y} + \nu'_y F_{sp.y} n \quad (6.130)$$

i

$$\int \frac{p_z}{m} f d\Omega = -D_z \frac{\partial n}{\partial x} + \nu'_z F_{sp.z} n, \quad (6.131)$$

u kojima su odgovarajući koeficijenti difuzije i pokretljivosti dati jednačinama:

$$D_y = \frac{\partial}{\partial n} \int v_y^2 \tau_R f_0 d\Omega, \quad D_z = \frac{\partial}{\partial n} \int v_z^2 \tau_R f_0 d\Omega, \quad (6.132)$$

$$\nu'_y = -\frac{1}{n} \int \frac{p_y \tau_R}{m} \frac{\partial f_0}{\partial p_y} d\Omega, \quad \nu'_z = -\frac{1}{n} \int \frac{p_z \tau_R}{m} \frac{\partial f_0}{\partial p_z} d\Omega. \quad (6.133)$$

Pošto f_0 i τ_R zavise samo od modula impulsa, dobija se veza difuzionih koeficijenata $D_x = D_y = D_z$ i koeficijenata pokretljivosti $\nu'_x = \nu'_y = \nu'_z$. U nastavku će koeficijent difuzije biti označen sa D , a koeficijent pokretljivosti sa ν' .

Kao konačni rezultat izračunavanja u ovom odeljku dobijena je jednačina difuzije, koja može da se zapiše u obliku:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial n}{\partial x} + \nu' n F_{sp.x} \right] - \frac{\partial}{\partial y} \left[-D \frac{\partial n}{\partial y} + \nu' n F_{sp.y} \right] - \\ & -\frac{\partial}{\partial z} \left[-D \frac{\partial n}{\partial z} + \nu' n F_{sp.z} \right], \end{aligned} \quad (6.134)$$

ili u oznakama iz vektorske analize

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} \left(-D \text{grad} n + \nu' n \vec{F}_{sp.} \right). \quad (6.135)$$

Iz definicionih relacija za koeficijente difuzije i pokretljivosti sledi da je $\partial n / \partial t$ reda τ_R . Time je pokazana ispravnost tvrđenja pri postavljanju difuzione aproksimacije u uvodnim razmatranjima ovog odeljka.

Dobijanje Ajnštajnovne relacije

Ovde se posmatra difuzija u gasu koji je sastavljen od naelektrisanih čestica, na primer elektrona, u spoljašnjem električnom polju jačine \vec{E} . Na čestice gasa polje deluje silom $\vec{F}_{sp.} = e\vec{E}$, gde je e naelektrisanje elektrona. Koeficijent pokretljivosti se uvodi u obliku $\nu = \nu' e$ i jednačina difuzije postaje:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} \left(-D \text{grad} n + \nu n \vec{E} \right). \quad (6.136)$$

U sledećem koraku se izračunavaju vrednosti koeficijenata difuzije i pokretljivosti. Ukoliko je gas nedegenerisan, odnosno opisuje se Maksvelovom raspodelom, koeficijent difuzije je:

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_x^2 \tau_R}{m^2} \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp \left(-\frac{p^2}{2m k_B T} \right) d\Omega$$

$$\begin{aligned}
&= \int \frac{p_x^2 \tau_R}{m^2} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) d\Omega \\
&= \frac{\langle p_x^2 \tau_R \rangle}{m^2} = \langle v_x^2 \tau_R \rangle,
\end{aligned} \tag{6.137}$$

i ne zavisi od n . Kako je:

$$\langle v_x^2 \tau_R \rangle = \langle v_y^2 \tau_R \rangle = \langle v_z^2 \tau_R \rangle, \tag{6.138}$$

i

$$\langle v^2 \tau_R \rangle = \langle v_x^2 \tau_R \rangle + \langle v_y^2 \tau_R \rangle + \langle v_z^2 \tau_R \rangle, \tag{6.139}$$

koeficijent difuzije se može zapisati u obliku:

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau_R \rangle. \tag{6.140}$$

U nedegenerisanom gasu koeficijent ν takođe ne zavisi od koncentracije:

$$\begin{aligned}
\nu &= -\frac{e}{n} \int \frac{p_x \tau_R}{m} \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial p_x} e^{-p^2/(2m k_B T)} d\Omega \\
&= -e \int \frac{p_x \tau_R}{m} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial p_x} e^{-p^2/(2m k_B T)} d\Omega.
\end{aligned} \tag{6.141}$$

Nakon diferenciranja pod znakom integrala dobija se izraz:

$$\nu = -\frac{e}{k_B T} \int \frac{p_x^2 \tau_R}{m^2} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/(2m k_B T)} d\Omega = \frac{e}{3k_B T} \langle v^2 \tau_R \rangle. \tag{6.142}$$

U poređivanjem jednačina (6.140) i (6.142) dobija se veza između koeficijenta D i ν :

$$\nu = \frac{e}{k_B T} D. \tag{6.143}$$

Drugim rečima, dobijena je veza između koeficijenta difuzije i pokretljivosti čestica, koje se potčinjavaju klasičnoj statistici. Ova veza je označena kao *Ajnštajnova relacija*.

Za čestice koje se opisuju kvantnom statistikom ne važe gore izvedene jednačine, čime koeficijenti difuzije i pokretljivosti gube svoj smisao.

Funkcija raspodele

Neka je rešavanjem difuzione jednačine određena koncentracija čestica kao funkcija koordinata. Tada se može dobiti izraz za neravnotežnu funkciju raspodele na sledeći način. Pretpostavka je da je ravnotežna raspodela Maksvelova:

$$f_0 = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right). \tag{6.144}$$

U odeljku 6.3.4 izvedena je u difuzionoj aproksimaciji relacija za neravnotežnu funkciju raspodele (6.109). Kako je:

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \left(-\frac{p_x}{m k_B T}\right) = -\frac{p_x f_0}{m k_B T}, \quad (6.145)$$

sledi da su gradijenti ravnotežne funkcije raspodele oblika

$$\text{grad}_{\vec{p}} f_0 = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \left(-\frac{p_x}{m k_B T}\right) = -\frac{\vec{p} f_0}{m k_B T}, \quad (6.146)$$

$$\tau_R \vec{F}_{sp} \text{grad}_{\vec{r}} f_0 = -\tau_R \frac{\vec{p} \cdot \vec{F}_{sp} f_0}{m k_B T}, \quad (6.147)$$

i

$$\text{grad}_{\vec{r}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial n} \text{grad}_{\vec{r}} n. \quad (6.148)$$

Iz relacije (6.144) sledi da je:

$$\frac{\partial f_0}{\partial n} = \frac{f_0}{n}, \quad (6.149)$$

tako da se (6.148) može zapisati u obliku:

$$\tau_R \frac{\vec{p}}{m} \cdot \text{grad}_{\vec{r}} f_0 = \frac{f_0}{n} \frac{\tau_R}{m} (\vec{p} \cdot \text{grad}_{\vec{r}}(n)). \quad (6.150)$$

Uz prethodne transformacije klasična neravnotežna funkcija raspodele u difuzionoj aproksimaciji dobija oblik:

$$f = f_0 - \frac{f_0}{n} \frac{\tau_R}{m} (\vec{p} \cdot \text{grad}_{\vec{r}}(n)) + \tau_R \frac{\vec{p} \cdot \vec{F}_{sp}}{m k_B T} f_0. \quad (6.151)$$

Pomoću relacije (6.151) može se izračunati gustina struje čestica, koja se definiše izrazom:

$$\vec{j} = \int n \omega_p \frac{\vec{p}}{m} d\Omega, \quad (6.152)$$

gde je ω_p gustina raspodele čestica. Po definiciji funkcije raspodele je $f = n \omega_p$ i gustina struje postaje:

$$\vec{j} = \int \frac{\vec{p}}{m} f d\Omega. \quad (6.153)$$

U ravnotežnom stanju, $f = f_0$, gustina struje je nula, jer je podintegralni izraz neparna funkcija p_x, p_y, p_z (f_0 je parna funkcija komponentata impulsa). Inače u neravnotežnom slučaju gustina struje je različita od nule.

Smenom (6.151) u (6.153) dobija se:

$$\vec{j} = \int \frac{\vec{p}}{m} f_0 d\Omega - \int \frac{\vec{p}}{m} \frac{f_0}{n} \frac{\tau_R}{m} (\vec{p} \cdot \text{grad}_{\vec{r}}(n)) d\Omega + \int \frac{\vec{p}}{m} \tau_R \frac{\vec{p} \cdot \vec{F}_{sp}}{m k_B T} f_0. \quad (6.154)$$

Prvi član s desne strane znaka jednakosti je nula zbog neparnosti podintegralne funkcije. Preostala dva člana se prvo zapisuju u koordinatnoj formi, zatim se odbace članovi koji sadrže integrale neparnih funkcija po komponentama impulsa i na kraju funkcije prostornih koordinata se izbace ispred znaka za integraciju po komponentama impulsa. Ovi postupci su već primenjivani u prethodnim izvođenjima. Konačno se dobija izraz za gustinu struje:

$$\vec{j} = - \int \frac{p^2 \tau_R}{3nm^2} f_0 d\Omega \text{grad}(n) + \int \frac{p^2 \tau_R f_0}{3nm^2 k_B T} d\Omega \vec{F}_{sp.n}, \quad (6.155)$$

odnosno:

$$\vec{j} = -D \text{grad}(n) + \nu \vec{F}_{sp.n}, \quad (6.156)$$

gde je

$$\vec{j}_D = -D \text{grad}(n) \quad (6.157)$$

difuziona struja i

$$\vec{j}_\nu = \nu \vec{F}_{sp.n} \quad (6.158)$$

pomerajna struja.

Upoređivanjem jednačine difuzije sa relacijom neprekidnosti može se difuziona relacija interpretirati na sledeći način: promena broja čestica u jedinici zapremine i jedinici vremena je vezana sa činjenicom da je struja čestica koje utiču u posmatranu zapreminu je veća od struje čestica koje iz nje ističu, pri čemu struja ima dve komponente – difuzionu i pomerajnu struju.

Ako je posmatrani gas od naelektrisanih čestica u električnom polju

$$\vec{j}_\nu = \nu' n e \vec{E} = \nu n \vec{E}, \quad (6.159)$$

i gustina struje čestica je data izrazom

$$\vec{i} = e \vec{j} = -e D \text{grad}(n) + e \nu \vec{E} n = \vec{i}_D + \vec{i}_\nu. \quad (6.160)$$

Prvi član predstavlja gustinu difuzione struje, a drugi gustinu pomerajne struje.

U homogenoj sredini i pri konstantnoj koncentraciji čestica difuziona struja je jednaka nuli. Gustina struje je tada određena samo pomerajnom strujom i proporcionalna je jačini polja:

$$\vec{i}_\nu = e \nu n \vec{E}. \quad (6.161)$$

Ovo je izraz za Omov zakon u diferencijalnom obliku, koji se obično zapisuje kao:

$$\vec{i}_\nu = \sigma \vec{E}, \quad (6.162)$$

gde je σ - provodnost.

6.4 Svojstva kinetičkih jednačina

Razmatranja u ovoj glavi pokazuju da se jednačine evolucije redukovane jednočestične funkcije raspodele, odnosno kinetičke jednačine, mogu dobiti iz egzaktne dinamičke Liovilove jednačine, preko BBGKY hijerarhije i korelacione dinamike, uz odgovarajuće aproksimacije. Kao primeri uvedene su aproksimacija slabog sprezanja (odeljak 6.2.4), usrednjenog polja (odeljak 6.2.5.) i razređenog gasa (odeljak 6.3).

Pretpostavke koje omogućuju da se u opštem slučaju dobiju kinetičke jednačine mogu se sumarno navesti u nekoliko tačaka:

- a) termodinamička granica: $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = n = \text{const.};$
- b) postojanje malog karakterističnog parametra u sistemu;
- c) konačan opseg interakcija i korelacija;
- d) specifično uređenje dužinskih i vremenskih skala, npr. $l_c \ll \langle l \rangle \ll l_H, \tau_c \ll \tau_R \ll \tau_H;$
- e) asimptotski tretman evolucije sistema: $t \gg \tau_c.$

Posledica primene pretpostavki (a)-(e) je uvođenje sudarnog člana u zatvorenu jednačinu evolucije redukovane 1-čestične funkcije raspodele $f(\vec{q}, \vec{v}, t)$, odnosno u kinetičku jednačinu (videti odeljak 6.2.6, 6.3.3).

Zajednička svojstva svih kinetičkih jednačina su navedena u narednim paragrafima ovog dela.

Prvo važno svojstvo kinetičkih jednačina je njihova zatvorenost. To svojstvo ih razlikuje od, na primer, BBGKY sistema jednačina, koji je imao hijerarhijsku strukturu i time formirao sistem od beskonačnog broja jednačina u termodinamičkoj granici. Pri dobijanju kinetičkih jednačina hijerarhijska struktura je presečena na nivou dvočestičnih korelacija uvođenjem pretpostavke (b). Zatim su u dobijenom konačnom sistemu jednačina elimini-sane korelacione funkcije drugog reda g_2 time što su izračunate preko funkcije raspodele f . Vrsta zatvaranja kinetičkih jednačina takođe zavisi od izbora malog parametra u sistemu [2, 3, 11].

Drugo svojstvo svih kinetičkih jednačina je njihova nelinearnost u odnosu na funkciju raspodele. Ona odražava neizbežnost uključivanja interakcija u evolucini proces. U teoriji koja uključuje samo jednočestične redukovane funkcije raspodele, s-čestična interakcija je predstavljena funkcionalom proizvoda takvih redukovanih funkcija raspodele. Ovo je druga osobenost koje nema u BBGKY formulaciji evolucije funkcije raspodele. Jednačine u BBGKY su linearne i uključuju veliki broj različitih funkcija raspodele, na primer s-čestični proces

uključuje jednu funkciju, f_s . Međutim, prisustvo interakcija nije dovoljan uslov da bi posmatrana jednačina evolucije mogla da se smatra kinetičkom jednačinom koja opisuje sudarni proces.

Treće zajedničko svojstvo kinetičkih jednačina je posledica jasno razdvojenih prostornih i vremenskih skala navedenih u (a), (c) i asimptotskog tretmana procesa (e) koji se opisuje kinetičkom jednačinom. To se svojstvo sastoji u tome da je promena redukovane funkcije raspodele u trenutku t određena samo njenom vrednošću u tom trenutku, $f(\vec{q}, \vec{p}; t)$, a ne i prethodnom istorijom procesa. Ovakav tip evolucije sistema opisan asimptotskim kinetičkim jednačinama ima dosta zajedničkog sa slučajnim procesima³.

Na kraju treba podvući bitnu osobenost statističke dinamike. Probabilistički, ireverzibilni zakon evolucije mnogočestičnih sistema je dobijen polazeći od reverzibilne, determinističke dinamike konstituenata posmatranog sistema.

Zaključno razmatranje o sudarima

Sudari su definisani kao proces prelaska grupe čestica iz početnog u konačno stanje sa istim impulsom i energijom. Taj proces se odvija tokom zanemarljivo kratkog vremena τ_c i u oblasti zanemarljivo male veličine l_c . *Sudari su, dakle, kvazi-trenutni i kvazi-lokalni događaji.*

U slučaju elastičnih sudara, momenti sudarnih članova, odnosno sudarnih integrala, jesu nula:

$$\int K d^3\vec{v} = 0, \quad \int m\vec{v}K d^3\vec{v} = 0, \quad \int \frac{1}{2}m\vec{v}^2 K d^3\vec{v} = 0, \quad (6.163)$$

gde je K sudarni član. Napisane relacije u izrazu (6.163) pokazuju, redom, promenu broja čestica jedne vrste, promenu impulsa i kinetičke energije po zapremini (koordinatnog) prostora i u jedinici vremena.

Za sisteme od više vrsta čestica (α - vrsta čestica), uz neelastične sudare, održavaju se samo prve dve veličine iz izraza (6.163):

$$\sum_{\alpha} \int m_{\alpha} K_{\alpha} d^3\vec{v} = 0, \quad \sum_{\alpha} \int m_{\alpha} \vec{v} K_{\alpha} d^3\vec{v} = 0. \quad (6.164)$$

Ireverzibilnost i entropija

U odeljku 6.4 je istaknuta ireverzibilnost u procesu evolucije makrosistema koji se opisuju u statističkoj fizici. Bolcman je 1872. godine to svojstvo povezao sa njegovom kinetičkom jednačinom postavivši teoremu danas poznatu pod imenom Bolcmanova H-teorema.

H-teorema se može formulisati na sledeći načina:

³Pogledati dodatke 16 i 17.

Za slabo spregnute, prostorno homogene sisteme čija redukovana funkcija raspodele zadovoljava neku od kinetičkih jednačina, kao što su Bolcmanova, Landauova⁴ itd., postoji funkcional $S(t)$, koji zavisi od vremena preko redukovane funkcije raspodele, a monotonno je rastuća funkcija vremena:

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0. \quad (6.165)$$

Interesantno je prokomentarisati naziv upravo formulisane teoreme. On potiče od činjenice da je Bolcman umesto S koristio funkciju $H = -S$, za koju je dobio da je nerastuća funkcija u vremenu:

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0.$$

Odatle i naziv H-teorema.

Na primeru Bolcmanove kinetičke jednačine biće dokazana H-teorema. Bolcmanova kinetička jednačina (6.104) u slučaju homogene sredine, kada se može uvesti smena $f = n\phi$, i u odsustvu spoljašnjih sila može se zapisati u obliku:

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = -n \int (\phi_1 \phi_2 - \phi'_1 \phi'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dS_0 d\Omega_2. \quad (6.166)$$

Funkcional $S(t)$ je definisan kao:

$$S(t) = -k_B \int d\vec{v} \ln (n\phi(\vec{v}, t)) \phi(\vec{v}, t) + b, \quad (6.167)$$

gde je b konstanta (videti odeljak 15 u dodatku). Veličina $S(t)$ odgovara entropiji u termodinamici.

Diferenciranjem jednačine (6.167) po vremenu dobija se izraz:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k_B \int d\Omega (\ln (n\phi(\vec{v}, t)) + 1) \frac{\partial \phi(\vec{v}, t)}{\partial t}, \quad (6.168)$$

koji nakon unošenja (6.166) u poslednju jednačinu postaje

$$\frac{dS(t)}{dt} = nk_B \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \int dS_0 (\ln (n\phi_1) + 1) (\phi_1 \phi_2 - \phi'_1 \phi'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (6.169)$$

Smena $\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}_2$ je praćena smenom $\phi_1 \rightarrow \phi_2$, odnosno, $\phi_2 \rightarrow \phi_1$, a ne menja član $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$

$$\frac{dS(t)}{dt} = nk_B \int d\Omega_1 d\Omega_2 dS_0 (\ln (n\phi_2) + 1) (\phi_1 \phi_2 - \phi'_1 \phi'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (6.170)$$

Sabiranjem (6.169) i (6.170) i deljenjem sa dva dobija se relacija:

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{nk_B}{2} \int d\Omega_1 d\Omega_2 dS_0 (\ln (n\phi_1) + \ln (n\phi_2) + 2) (\phi_1 \phi_2 - \phi'_1 \phi'_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (6.171)$$

⁴Pogledati reference [2, 11, 20].

Na isti način, smene $\vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}'_1$ i $\vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_2$ praćene su smenama $\phi_1 \rightarrow \phi'_1$, $\phi_2 \rightarrow \phi'_2$, $d\Omega_1 \rightarrow d\Omega'_1$, $d\Omega_2 \rightarrow d\Omega'_2$, dok se ne menja član $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$. Kako je pokazano u odeljku 6.3.2, $d\Omega_1 d\Omega_2 = d\Omega'_1 d\Omega'_2$, pa se (6.171) transformiše u jednačinu

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{nk_B}{2} \int d\Omega_1 d\Omega_2 dS_0 (\ln(n\phi'_1) + \ln(n\phi'_2) + 2)(\phi'_1 \phi'_2 - \phi_1 \phi_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (6.172)$$

Sumiranjem (6.171) i (6.172) i deljenjem sa dva dobija se relacija:

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= \frac{nk_B}{4} \int d\Omega_1 d\Omega_2 dS_0 (\ln(n\phi'_1) + \ln(n\phi'_2) - \ln(n\phi_1) - \ln(n\phi_2)) \\ &\quad \times (\phi'_1 \phi'_2 - \phi_1 \phi_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|, \end{aligned} \quad (6.173)$$

odnosno

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{nk_B}{4} \int d\Omega_1 d\Omega_2 dS_0 \ln\left(\frac{\phi'_1 \phi'_2}{\phi_1 \phi_2}\right) (\phi'_1 \phi'_2 - \phi_1 \phi_2) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \geq 0. \quad (6.174)$$

Nenegativnost dS/dt je posledica sledećeg identiteta, koji važi za sve pozitivne vrednosti x i y

$$(x - y) \ln\left(\frac{x}{y}\right) \geq 0. \quad (6.175)$$

Dokaz se može skicirati u nekoliko redova. Za $x > y$, sledi da je $(x/y) > 1$ i $\ln(x/y) > 0$ tako da identitet važi. S druge strane, kada je $x < y$, a time $(x/y) < 1$ i $\ln(x/y) < 0$, identitet takođe važi.

Tvrđenje H-teoreme je pokazano.

Iz H-teoreme se pokazuje da je $S(t)$ monotono rastuća funkcija u vremenu i da dostiže maksimalnu konačnu vrednost u granici $t \rightarrow \infty$. U tom konačnom stanju evolucija se zaustavlja i redukovana funkcija raspodele dostiže stacionarno stanje. Oblik stacionarne raspodele ne zavisi od polazne funkcije raspodele. U klasičnom slučaju stacionarno rešenje kinetičke jednačine je Maksvelova funkcija raspodele. Drugim rećima, Maksvelova raspodela predstavlja redukovanu funkciju raspodele u termalnoj ravnoteži. Dakle, H-teorema pokazuje da kinetička jednačina opisuje jedan ireverzibilni evolucionni proces tokom koga redukovana funkcija raspodele monotono teži raspodeli u termalnoj ravnoteži. Generator ovakve evolucije su sudari.

6.5 TEST 5

1. Na kojoj pretpostavci je zasnovan formalizam neravnotežne statističke mehanike?
2. Prokomentarišite pojam termodinamičke granice.
3. Napišite izraz koji opisuje interakciju sa termostatom u Bolcmanovoj kinetičkoj jednačini.

4. Kako se interpretiraju sudari u kinetičkoj teoriji?
5. Formulirajte Bolcmanovu H-teoremu.
6. Pokažite da je Maksvelova raspodela rešenje kinetičke Bolcmanove jednačine u slučaju termalne ravnoteže.
7. Pod kojim pretpostavkama se dobija izraz za Omov zakon:

$$\vec{j}_\nu = \sigma \vec{E}?$$

8. Navedite i prokomentarišite osnovna svojstva kinetičkih jednačina?
9. Koji je fizički smisao uvođenja različitih prostornih i vremenskih skala u formalizmu neravnotežne statističke fizike?

Glava 7

Hidrodinamička teorija

Statistička fizika uspostavlja vezu između mikrosveta i makrosveta. Mikrosvet se sastoji od ogromnog broja (reda veličine Avogardovog broja) čestica koje se opisuju nalaženjem funkcije raspodele iz odgovarajuće kinetičke jednačine. S druge strane, makrosvet čine makroskopski objekti koji su sastavljeni od ogromnog broja čestica ali se u posmatranim okolnostima ponašaju kao jedinstvena celina – kontinuum (videti deo 2). Opisivanje makrosveta se zasniva na rešavanju evolucionih jednačina konačnog broja tzv. hidrodinamičkih veličina.

Cilj statističke dinamike se može formulisati kroz nekoliko stavova.

- Izvođenje makroskopskih jednačina mehanike kontinuuma (npr. jednačine hidrodinamike, elektrodinamike,...) na osnovu mikroskopskih zakona evolucije delića kontinuuma, odnosno kinetičkih jednačina.
- Generalizacija i definisanje granica primenljivosti prethodno izvedenih jednačina kontinuuma, koje će nadalje biti imenovane terminom *hidrodinamičke jednačine*.
- Nalaženje fenomenoloških konstanti u hidrodinamičkim jednačinama, odnosno izračunavanje transportnih koeficijenata, saglasno mikroskopskim svojstvima molekula (ili opštije, konstituenata makroskopskog sistema) i zakonima međumolekularnih interakcija.

7.1 Hidrodinamičke i nehidrodinamičke veličine

Hidrodinamičke veličine su lokalne veličine tipa polja, koje su definisane u svakoj tački \vec{x} trodimenzionog fizičkog prostora i svakom trenutku vremena t . Zapravo, hidrodinamičke veličine su po definiciji gustine konzervisanih veličina, kao što su masa, impuls i energija.

Svaka lokalna veličina (gustina) u statističkoj mehanici se dobija usrednjavanjem odgovarajuće dinamičke funkcije stanja sistema u obliku:

$$B(\vec{x}, t) = \int d\vec{v} \int d\vec{q} \beta(\vec{v}) \delta(\vec{x} - \vec{q}) f(\vec{v}, \vec{x}; t), \quad (7.1)$$

ili

$$B(\vec{x}, t) = \int d\vec{v} \beta(\vec{v}) f(\vec{v}; \vec{x}, t), \quad (7.2)$$

gde je $f(\vec{v}; \vec{x}, t)$ lokalna redukovana funkcija raspodele:

$$f(\vec{v}; \vec{x}, t) = \int d\vec{q} \delta(\vec{x} - \vec{q}) f(\vec{q}, \vec{v}; t). \quad (7.3)$$

Razlika između lokalne redukovane funkcije raspodele $f(\vec{v}; \vec{x}, t)$ i redukovane funkcije raspodele iz odeljka 6, $f(\vec{q}, \vec{v}; t)$, gde su \vec{q} koordinate u faznom prostoru sistema je trivijalna. Ipak usrednjavanja po funkciji $f(\vec{v}; \vec{x}, t)$ uključuju samo brzine što znatno pojednostavljuje izračunavanja. Lokalna redukovana funkcija raspodele se može interpretirati kao funkcija koja svakoj tački (\vec{x}, t) fizičkog prostor-vremena pridružuje funkciju promenljive \vec{v} i često se naziva 'polje funkcija raspodele'.

Hidrodinamičke veličine se dobijaju nakon odgovarajućeg izbora dinamičke funkcije $\beta(\vec{v})$. Osnovne hidrodinamičke veličine su:

- gustina mase:

$$\rho(\vec{x}, t) = m \int d\vec{v} f(\vec{v}; \vec{x}, t); \quad (7.4)$$

- gustina momenta i lokalna brzina $\vec{u}(\vec{x}, t)$:

$$\rho(\vec{x}, t) \vec{u} = m \int d\vec{v} \vec{v} f(\vec{v}; \vec{x}, t); \quad (7.5)$$

- gustina unutrašnje energije:

$$\rho(\vec{x}, t) e(\vec{x}, t) = \frac{1}{2} m \int d\vec{v} |\vec{v} - \vec{u}|^2 f(\vec{v}; \vec{x}, t). \quad (7.6)$$

Treba zapaziti da je termodinamička unutrašnja energija definisana kao razlika ukupne energije (srednja vrednost $mv^2/2$) i srednje makroskopske kinetičke energije $m\vec{u}^2/2$. Odatle je jasno da termodinamička unutrašnja energija nije konzervisana veličina.

Dodatne hidrodinamičke veličine su:

- gustina broja čestica:

$$n(\vec{x}, t) = \int d\vec{v} f(\vec{v}; \vec{x}, t); \quad (7.7)$$

- fluks čestica:

$$\vec{\Gamma}(\vec{x}, t) \equiv n(\vec{x}, t) \int d\vec{v} \vec{v} f(\vec{v}; \vec{x}, t); \quad (7.8)$$

- pritisak $P(\vec{x}, t)$ i temperatura $T(\vec{x}, t)$:

$$P(\vec{x}, t) \equiv n(\vec{x}, t)T(\vec{x}, t) = \frac{1}{2} \int d\vec{v} |\vec{v} - \vec{u}|^2 f(\vec{v}; \vec{x}, t), \quad (7.9)$$

što je zapravo jednačina stanja idealnog gasa. Temperatura $T(\vec{x}, t)$ (kinetička temperatura) je na neki način generalizacija pojma termodinamičke temperature, koja je definisana samo u stanju ravnoteže.

Može se pokazati da je:

$$\rho(\vec{x}, t)e(\vec{x}, t) = \frac{3}{2}n(\vec{x}, t)T(\vec{x}, t), \quad (7.10)$$

što se može interpretirati kao jednačina stanja za unutrašnju energiju idealnog gasa.

Nadalje u ovoj glavi T je izražena u energetske jedinice: $T = k_B \tilde{T}$, gde je \tilde{T} temperatura u kelvinima.

Važnu ulogu u hidrodinamici imaju nehidrodinamičke veličine, tenzor (disipativnog) pritiska i fluks toplote, koji se mogu uvesti sledećim relacijama:

- tenzor disipativnog pritiska:

$$\pi_{rs}(\vec{x}, t) = m \int d\vec{v} (v_r - u_r)(v_s - u_s) f(\vec{v}; \vec{x}, t) - \delta_{rs} P(\vec{x}, t); \quad (7.11)$$

- fluks toplote:

$$q_r(\vec{x}, t) = \frac{1}{2} m \int d\vec{v} (v_r - u_r) |\vec{v} - \vec{u}|^2 f(\vec{v}; \vec{x}, t). \quad (7.12)$$

Na kraju ovog odeljka pogodno je zapisati kinetičku jednačinu u obliku koji odgovara lokalnoj funkciji raspodele. Uz oznaku $\nabla = \frac{\partial}{\partial \vec{x}}$, kinetička jednačina za $f(\vec{v}, \vec{x}, t)$ se zapisuje u obliku:

$$\partial_t f(\vec{v}, \vec{x}, t) = -\vec{v} \cdot \nabla f(\vec{v}, \vec{x}, t) + K\{f, f\}. \quad (7.13)$$

Kinetičkoj jednačini treba dodati i pet sudarnih invarijanata:

$$\int d\vec{v} K = 0, \int d\vec{v} v_r K = 0, \int d\vec{v} v^2 K = 0, r = 1, 2, 3$$

i time upotpuniti kinetički formalizam iz prethodne glave.

Dakle, stanje sistema je definisano lokalnom funkcijom raspodele, dinamičke funkcije su funkcije brzine i zakon evolucije je dat kinetičkom jednačinom (7.13).

7.2 Hidrodinamičke balansne jednačine

U ovom odeljku je skicirano izvođenje osnovnih hidrodinamičkih relacija u makroskopskoj fizici, koje su posledica održanja mase, impulsa i energije.

Hidrodinamičke veličine ρ, \vec{u}, e su momenti lokalne funkcije raspodele, dobijene usrednjavanjem dinamičkih funkcija, koje su po funkcionalnom obliku polinomi komponentata brzine \vec{v} čestica. Da bi se dobile jednačine evolucije momenata, dovoljno je pomnožiti obe strane kinetičke jednačine (7.13) odgovarajućim polinomom i integraliti po brzinama. Na primer, kako je:

$$\rho(\vec{x}, t) = m \int d\vec{v} f(\vec{v}, \vec{x}, t), \quad (7.14)$$

množenjem kinetičke jednačine (7.13) sa m i integracijom po brzinama dobija se:

$$\partial_t \int d\vec{v} m f(\vec{v}, \vec{x}, t) = - \int d\vec{v} m \vec{v} \cdot \nabla f(\vec{v}, \vec{x}, t) + \int d\vec{v} m K\{f, f\}, \quad (7.15)$$

odnosno:

$$\partial_t \rho(\vec{x}, t) = - \int d\vec{v} m \vec{v} \cdot \nabla f(\vec{v}, \vec{x}, t). \quad (7.16)$$

S druge strane:

$$- \int d\vec{v} m \vec{v} \cdot \nabla f(\vec{v}, \vec{x}, t) = - \nabla \cdot \int d\vec{v} m \vec{v} f(\vec{v}, \vec{x}, t) = - \nabla \cdot (\rho \vec{u}). \quad (7.17)$$

Konačna jednačina je *jednačina kontinuiteta*:

$$\partial_t \rho(\vec{x}, t) = - \nabla \cdot (\rho \vec{u}). \quad (7.18)$$

Da bi se dobila hidrodinamička jednačina za impuls, polazi se od momenta prvog reda $m v_r$, koji je koliziona invarijanta $\int d\vec{v} v_r K = 0$. Nakon nekoliko elementarnih algebarskih koraka dobija se:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho u_r &= \partial_t \int d\vec{v} m v_r f(\vec{v}; \vec{x}, t) = \int m d\vec{v} v_r \partial_t f(\vec{v}; \vec{x}, t) \\ &= - \int m d\vec{v} v_r v_s \nabla_s f(\vec{v}; \vec{x}, t) + \int m d\vec{v} v_r K \\ &= - \nabla_s \int m d\vec{v} v_r v_s f(\vec{v}; \vec{x}, t). \end{aligned} \quad (7.19)$$

U sledećem koraku podintegralnom izrazu je dodat i oduzet član $m u_r u_s$ s ciljem da se odvoji konvektivni deo izraza:

$$\begin{aligned} \partial_t \rho u_r &= - \nabla_s \left(\int d\vec{v} (m(v_r - u_r)(v_s - u_s)) f \right) - \\ &\quad - \nabla_s \left(\int d\vec{v} m u_r u_s f + \int d\vec{v} m v_r u_s f + \int d\vec{v} m u_r v_s f \right) \\ &= - \nabla_s [\rho u_r u_s + P \delta_{rs} + \pi_{rs}]. \end{aligned} \quad (7.20)$$

U poslednjem koraku su iskorišćene definicije nehidrodinamičkih veličina (7.11) i (7.12). Hidrodinamička jednačina za unutrašnju energiju se dobija na sličan način.

Kinetička jednačina (7.13) se pomnoži članom $m|\vec{v} - \vec{u}|^2/2$, odnosno $m(v_r - u_r)(v_r - u_r)/2$, gde se podrazumeva sumiranje po ponovljenom indeksu $r = 1, 2, 3$, i prointegrirali po brzinskom prostoru:

$$\begin{aligned} \frac{m}{2} \int d\vec{v}(v_r - u_r)(v_r - u_r)\partial_t f &= -\frac{m}{2} \int d\vec{v}(v_r - u_r)(v_r - u_r)\vec{v} \cdot \nabla f + \\ &+ \frac{m}{2} \int d\vec{v}(v_r - u_r)(v_r - u_r)K. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Odmah se na osnovu osobina sudarnog člana može zaključiti da je poslednji integral na desnoj strani jednačine (7.21) jednak nuli.

Član na levoj strani u (7.21) se primenom parcijalne integracije svodi na izraz:

$$\partial_t \left[\frac{m}{2} \int d\vec{v}(v_r - u_r)(v_r - u_r)f \right] - \frac{m}{2} \int d\vec{v}\partial_t[(v_r - u_r)(v_r - u_r)]f, \quad (7.22)$$

koji se transformiše u oblik:

$$\partial_t \left[\frac{m}{2} \int d\vec{v}(v_r - u_r)(v_r - u_r)f \right] - \partial_t u_r \left[m \int d\vec{v}(v_r - u_r)f \right], \quad (7.23)$$

budući da je $\vec{u}(\vec{x}, t)$ funkcija vremena. U nekoliko koraka elementarnim algebarskim operacijama i na osnovu definicija (7.4) i (7.5) dobije se:

$$\partial_t u_r [m \int d\vec{v}(v_r - u_r)f] = 0. \quad (7.24)$$

Prvi član sa desne strane jednačine (7.21) se primenom parcijalne integracije svodi na

$$\nabla_s \left[\frac{m}{2} \int d\vec{v}(v_r - u_r)(v_r - u_r)v_s f \right] - \frac{m}{2} \int d\vec{v}\nabla_s[(v_r - u_r)(v_r - u_r)]v_s f, \quad (7.25)$$

odnosno, nakon smene v_s sa $v_s - u_s + u_s$ i definicija (7.6) i (7.12) u prvi član prethodnog izraza dobija se:

$$\nabla_s [q_s + \rho e u_s], \quad (7.26)$$

dok drugi istom smenom i uz definicije (7.4) i (7.5) postaje:

$$\frac{m}{2} \int d\vec{v}\Delta_s[(v_r - u_r)(v_r - u_r)]v_s f = \nabla_s v_r [\pi_{rs} + \delta_{rs}P] + \nabla_s v_r [\rho u_s - \rho u_s]. \quad (7.27)$$

Konačno (7.21) ima oblik:

$$\partial_t(\rho e) = -\nabla \cdot (\vec{q} + \rho e \vec{u}) - \pi : \nabla \vec{u} - P \nabla \cdot \vec{u}, \quad (7.28)$$

gde je uvedena smena $\pi : \nabla \cdot \vec{u} = \pi_{rs} \partial_s u_r$. Ovo je hidrodinamička jednačina za unutrašnju energiju.

Prema tome, kinetička jednačina (7.13) direktno vodi do hidrodinamičkih balansnih jednačina:

$$\partial_t \rho = -\nabla \cdot (\rho \vec{u}) \quad (7.29)$$

$$\partial_t \rho \vec{u} = -\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u} + P\hat{I} + \hat{\pi}) \quad (7.30)$$

$$\partial_t \rho e = -\nabla \cdot (\rho e \vec{u} + \vec{q}) - P\nabla \cdot \vec{u} - \hat{\pi} : \nabla \vec{u}, \quad (7.31)$$

koje ne čine zatvoren skup jednačina. Zapravo, jednačina evolucije nekog momenta reda n uključuje i moment reda $n + 1$, što čini hijerarhijsku strukturu. Za razliku od BBGKY sistema jednačina čija hijerarhijska struktura je posledica prisustva interakcija, hijerarhijska struktura balansnih jednačina je posledica uključivanja dodatnog faktora \vec{v} pri svim usrednjavanjima (tzv. efekat slobodne struje). Interakcija će ipak dati svoj doprinos: viši momenti koji se dodaju hijerarhijskom nizu jednačina nisu više sudarne invarijante. Odnosno, sudarni član uključuje dodatne više momente u jednačine evolucije.

Osnovni problem hidrodinamike je: *kako i pod kojim uslovima se mogu nehidrodinamičke veličine (π, q) izraziti kao funkcije hidrodinamičkih veličina ρ, \vec{u}, T ?*

Na makroskopskom nivou osnovni problem se rešava koristeći osobine simetrije i eksperimentalno nađene veze među veličinama od interesa u procesu koji se opisuje. Rezultat je dobijanje transportnih jednačina koje uključuju neodređene konstantne transportne koeficijente. Određivanje transportnih koeficijenata podrazumeva poznavanje osobina mikro konstituenta makro sistema, što opet aktuelizuje kinetički pristup. Sve ovo spada u domen kompleksne i važne naučne discipline *teorije transportnih procesa*.

U narednom odeljku izvedene su osnovne transportne jednačine u okviru formalizma lokalne teorije transporta.

7.3 Difuzija i provođenje toplote*

U višekomponentnom fluidu (smeša gasova, elektron-jonska plazma, itd.) nehomogenost raspodele gustina, pritiska ili hemijskog potencijala između različitih vrsta konstituenata inicira ireverzibilni difuzioni proces. Prostiji problem je difuzija u jednokomponentnom sistemu, tzv. samodifuzija.

U jednokomponentnom fluidu izdvaja se jedna populacija čestica (tzv. *probne čestice*) koje su mehanički identične sa česticama okoline, ali se mogu razlikovati od nje neznatno drugačijom raspodelom u faznom prostoru. Pretpostavka je da su čestice okoline u lokalnoj ravnoteži i da je broj probnih čestica jako mali u poređenju sa ukupnim brojem čestica okolnog fluida. Posledica je da se sudari između probnih čestica mogu zanemariti i uzimaju se u razmatranje samo sudari probnih čestica sa česticama okoline. Nakon svega nekoliko

sudara čestica okoline sa probnim česticama lokalna ravnoteža okoline neće biti značajno narušena. Postavlja se problem opisivanja evolucije probnih čestica, kojim se može pridružiti lokalna redukovana funkcija raspodele $f(\vec{v}, \vec{x}, t)$, u ravnotežno stanje.

Kinetička jednačina probnih čestica je:

$$\partial_t f + \vec{v} \cdot \nabla f = K\{f f_b\}, \quad (7.32)$$

gde je f_b redukovana funkcija raspodele čestica okoline za koju se pretpostavlja da je lokalna Maksvelova funkcija raspodele:

$$f_b(\vec{v}, \vec{x}, t) = n_b(\vec{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi T(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2T(\vec{x}, t)} \right]. \quad (7.33)$$

Funkcija raspodele probnih čestica je neravnotežna i može se predstaviti u obliku:

$$f(\vec{v}, \vec{x}, t) = n(\vec{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi T(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2T(\vec{x}, t)} \right) (1 + \chi(\vec{v}, \vec{x}, t)). \quad (7.34)$$

Problem se pojednostavljuje uvođenjem dodatne pretpostavke o linearnosti sudarnog člana $K\{f, f_b\}$ po funkcijama raspodele f . Tom pretpostavkom integral sudara nije više simetričan po dvema vrstama čestica, zapravo po probnim česticama i česticama okoline.

Makroskopske balansne jednačine za gustinu mase (7.29) i gustinu energije (7.31), tj. za $n(\vec{x}, t) = \int d\vec{v} f(\vec{v}, \vec{x}, t)$ i $n(\vec{x}, t)e(\vec{x}, t) = 1/2 \int d\vec{v} |\vec{v} - \vec{u}|^2 f(\vec{v}, \vec{x}, t)$, mogu se napisati u obliku:

$$\partial_t n = -\nabla \cdot (n\vec{u}) = -\nabla \cdot \Gamma \quad (7.35)$$

$$\partial_t ne = -\nabla \cdot (ne\vec{u} + P\vec{u} + \vec{q}) - \vec{u} \cdot \nabla P + \overline{Q}^{(2)}, \quad (7.36)$$

gde je neznatno izmenjen redosled članova u (7.31) uvođenjem člana $P\vec{u}$ u fluks energije. Izvorni član $-\vec{u} \cdot \nabla P$ sada jasno daje rad izvršen silom pritiska $-\nabla P$. Disipativni član π je zanemaren, dok novi član $\overline{Q}^{(2)}$ opisuje izmenu unutrašnje energije zbog sudara (interakcije) probnih čestica sa molekulima sredine.

Uz $P = nT$ i $ne = 3/2nT$, jednačina (7.36) postaje:

$$\partial_t \frac{2}{3} nT = -\nabla \cdot \left(\frac{5}{2} T\vec{\Gamma} + \vec{q} \right) - \vec{u} \cdot \nabla P + \overline{Q}^{(2)}. \quad (7.37)$$

Invarijantne veličine su samo ukupna energija i ukupni impuls sistema. Direktna posledica je postojanje samo jedne sudarne invarijante probnih čestica: $n(\vec{x}, t)$.

Sledeći korak je određivanje nehidrodinamičkih veličina – vektora fluksa čestica $\vec{\Gamma}$ i fluksa toplote \vec{q} . Jedna od metoda je metoda Ermitovih (Hermite) momenata¹, koja je slična

¹Osnove metode Ermitovih momenata su objašnjene u referenci [2, 11].

perturbacionoj teoriji kvantne mehanike. Mali parametar - perturbacioni parametar - ovde je λ_H definisan kao²

$$\lambda_H = \langle l \rangle / l_H, \quad l_H = \min(l_T, l_n), \quad l_T^{-1} = |\nabla T| / T, \quad l_n^{-1} = |\nabla n| / n.$$

ili analogno:

$$\lambda_H = \tau_R / \tau_H, \quad \tau_T^{-1} = \left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \frac{|\nabla T|}{T}, \quad \tau_n^{-1} = \left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \frac{|\nabla n|}{n}, \quad \tau_H = \min(\tau_T, \tau_n).$$

Takozvani hidrodinamički režim je tada određen uslovom $\lambda_H \ll 1$.

Jednačina evolucije za Γ_r dobija se iz jednačine (7.30) uz $\rho \rightarrow n$. Dodaje se i član koji opisuje promenu impulsa probnih čestica usled sudara, pošto ta veličina nije sudarna invarijanta. Jednačina za q_r se dobija iz $q_r = 1/2m \int d\vec{v} (v_r - u_r) |\vec{v} - \vec{u}|^2 f$, istom procedurom kao i za ostale balansne jednačine. Do reda λ_H jednačine za promenu flukseva imaju oblik:

$$\partial_t \Gamma_r = -m^{-1} \nabla_r P + \overline{Q}^{(1)} \quad (7.38)$$

$$\partial_t q_r = -\frac{5}{2} n \frac{T}{n} \nabla_r T + \overline{Q}^{(3)}. \quad (7.39)$$

Promena fluksa čestica i toplote u vremenu je posledica nadmetanja gradijenata dve hidrodinamičke veličine P i T i efekata sudara određenim tzv. generalisanim silama trenja (dissipacije) $\overline{Q}^{(1)}$ i $\overline{Q}^{(3)}$. Gradijenti daju takozvane generalisane termodinamičke sile. Prvi članovi u gornjim formulama su proporcionalni τ_H^{-1} , a drugi τ_R^{-1} , gde je $\tau_R / \tau_H = \lambda_H$.

Ovde će biti skicirano rešavanje sistema (7.38) i (7.39) metodom momenata, dok se zainteresovani čitalac upućuje na knjige [2, 3, 11].

Polazni sistem je definisan raspodelama (7.33) i (7.34). Prvi korak je uvođenje bezdimenzionih promenljivih \vec{c} :

$$c_r = \left(\frac{m}{T(\vec{x}, t)}\right)^{1/2} v_r, \quad r = 1, 2, 3 \quad (7.40)$$

i definicije referentne funkcije raspodele $\phi^0(c)$ izrazom:

$$\phi^0(c) = (2\pi)^{-2/3} \exp\left(-\frac{1}{2}c^2\right). \quad (7.41)$$

Referentna funkcija je normirana na jedinicu:

$$\int d\vec{c} \phi^0(c) = 1. \quad (7.42)$$

Funkcije raspodele (7.33) i (7.34) mogu se zapisati u obliku:

$$f_b(\vec{v}, \vec{x}, t) = n_b(\vec{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi T(\vec{x}, t)}\right)^{3/2} \phi_0(c) \quad (7.43)$$

²Videti odeljak 6.2.6.

i

$$f(\vec{v}, \vec{x}, t) = n(\vec{x}, t) \left(\frac{m}{2\pi T(\vec{x}, t)} \right)^{3/2} \phi_0(c) (1 + \chi(\vec{c}, \vec{x}, t)). \quad (7.44)$$

Po pretpostavci funkcija raspodela je bliska ravnotežnoj, odnosno, $\chi(\vec{c}, \vec{x}, t)$ je mala veličina reda $O(\lambda_H)$. Dobra definisanost jednačine (7.44) podrazumeva dodatne informacije o funkcijama $n(\vec{x}, t)$ i $T(\vec{x}, t)$. U lokalnom ravnotežnom stanju te veličine u potpunosti odgovaraju gustini čestica i temperaturi, koje su definisane relacijama (7.4), (7.9). Međutim, u neravnotežnom stanju nije tako, sve dok se dodatno ne specificiraju sledeći uslovi:

$$\begin{aligned} \int d\vec{v} f(\vec{v}, \vec{x}, t) &= \int d\vec{v} f_0(\vec{v}, \vec{x}, t) = n(\vec{x}, t), \\ \frac{m}{2} \int d\vec{v} |\vec{v} - \vec{u}|^2 f(\vec{v}, \vec{x}, t) &= \frac{m}{2} \int d\vec{v} |\vec{v} - \vec{u}|^2 f_0(\vec{v}, \vec{x}, t) = n(\vec{x}, t) T(\vec{x}, t). \end{aligned} \quad (7.45)$$

Ovo je dozvoljeno jer n i T su proizvoljne konstante u redukovanoj funkciji raspodele (videti odeljak 6). Jednačine (7.46) izražavaju sledeća ograničenja za funkciju χ :

$$\int d\vec{c} \phi^0 \chi = 0, \quad \int d\vec{c} c^2 \phi^0 \chi = 0. \quad (7.46)$$

Funkcija χ se u sledećem koraku razvija po bazu ortogonalnih Ermitovih polinoma [2, 11], pošto je referentna funkcija raspodele (7.41) Gausovog tipa. Ermitov polinom stepena n sa tri promenljive c_1, c_2, c_3 označava se sa $H_{i_1, \dots, i_n}^{(n)}(\vec{c})$, gde $i_1, \dots, i_n = 1, 2, 3$. Drugim rečima, to je tenzor n -tog ranga. Izraz za Ermitove polinome je:

$$H_{i_1, \dots, i_n}^{(n)}(\vec{c}) = (-1)^n \exp\left(\frac{c^2}{2}\right) \frac{\partial^n}{\partial c_1 \dots \partial c_n} \exp\left(-\frac{c^2}{2}\right). \quad (7.47)$$

Zbog ilustracije nekoliko prvih Ermitovih polinoma se može eksplicitno zapisati:

$$\begin{aligned} H^{(0)} &= 1, & H_i^{(1)} &= c_i, \\ H_{ij}^{(2)} &= c_1 c_2 - \delta_{ij}, & H_{ijk}^{(3)} &= c_1 c_2 c_3 - \delta_{ij} c_k - \delta_{jk} c_i - \delta_{ik} c_j \dots \end{aligned} \quad (7.48)$$

Uslov ortonormiranosti Ermitovih polinoma se može zapisati kao:

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \exp\left(-\frac{c^2}{2}\right) H_{i_1, \dots, i_n}^{(n)}(\vec{c}) H_{j_1, \dots, j_m}^{(m)}(\vec{c}) d\vec{c} = \delta_{nm} \delta_{i_1 \dots i_n j_1 \dots j_n}, \quad (7.49)$$

gde je $\delta_{i_1 \dots i_n j_1 \dots j_n}$ jednaka jedinici ukoliko skup indeksa $j_1 \dots j_n$ može da se dobije permutacijama $i_1 \dots i_n$, a u suprotnom je nula. Iz prethodnog sledi ortogonalnost Ermitovih polinoma različitih stepena. Uzimajući u obzir da Ermitovi polinomi čime potpun ortonormirani sistem funkcija, može se funkcija χ zapisati u obliku:

$$\begin{aligned} \chi(\vec{c}, \vec{x}, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} [h^{(2n)}(\vec{x}, t) H^{(2n)}(\vec{c}) + h_r^{(2n+1)}(\vec{x}, t) H_r^{(2n+1)}(\vec{c})] \\ &+ \sum_{n=0}^{\infty} [h_{rs}^{(2n+2)}(\vec{x}, t) H_{rs}^{(2n+2)}(\vec{c}) + \dots]. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Koeficijenti $h_{rs\dots}^p(\vec{x}, t)$ su tenzorki Ermitovi momenti. Treba napomenuti da je razvoj (7.50) primenljiv za sve funkcije raspodele koje kao funkcije brzine (impulsa) opadaju sa porastom istih brže od funkcije $\exp(-\epsilon v^2/(2mT))$, gde je ϵ proizvoljan pozitivan broj. Ovaj uslov zadovoljava Maksvelova raspodela i svi drugi oblici neravnotežnih funkcija raspodele koji će ovde biti pominjani.

Ovde je cilj da se odrede vektorske veličine fluks čestica Γ_r i fluks toplote q_r . U okviru linearne teorije to znači da su samo vektorski momenti funkcije raspodele potrebni za određivanje vektorskih flukseva i u izrazu (7.50) je dovoljno zadržati samo takve momente, odnosno:

$$\chi(\vec{c}, \vec{x}, t) = h^{(1)}(\vec{x}, t)H_r^{(1)}(\vec{c}) + h_r^{(3)}(\vec{x}, t)H_r^{(3)}(\vec{c}). \quad (7.51)$$

Kako ovde nije bitna preciznost, ova dva člana su dovoljna za razmatranja koja slede. U suprotnom potrebno je zadržati više momenata u jednačini (7.50).

Koeficijenti razvoja $h^{(1)}$ i $h^{(3)}$ se mogu naći množenjem (7.51) sa $m^{1/2} T^{3/2}/n \cdot H_s^{(j)}$, integracijom po \vec{c} i primenom relacije ortonormiranosti (7.49), koja se u razmatranom slučaju može zapisati u obliku:

$$\int \phi^0(c)H_r^{(2n+1)}(\vec{c})H_s^{(2m+1)}(\vec{c})d\vec{c} = \delta_{nm}\delta_{rs}. \quad (7.52)$$

Nakon nekoliko elementarnih algebarskih koraka dobija se da je fluks probnih čestica:

$$\Gamma_r = n\left(\frac{T}{m}\right)^{(1/2)}h_r^{(1)}(\vec{x}, t). \quad (7.53)$$

Da bi se odredio toplotni fluks, neophodno je prvo izraziti ukupni fluks energije koji se može napisati u obliku:

$$\phi_r = \left(\frac{T}{m}\right)^{3/2} n \frac{m}{2} \int d\vec{c} c_r c^2 \phi^{(0)} \chi, \quad (7.54)$$

što je lako proveriti koristeći kinetičku jednačinu. Vektor ukupnog fluksa energije figuriše u (7.37) i predstavlja sumu konvektivnog fluksa energije $(5/2)T\vec{\Gamma}$ i konduktivnog fluksa toplote \vec{q} . Tražena relacija se može zapisati u obliku:

$$\begin{aligned} \phi_r &= \sqrt{10} \left(\frac{T}{m}\right)^{3/2} n \frac{m}{2} \int d\vec{c} \left[\frac{1}{\sqrt{10}} c_r (c^2 - 5) + \frac{5}{\sqrt{10}} c_r \right] \phi^{(0)} \chi \\ &= \sqrt{\frac{5}{2}} nm \left(\frac{T}{m}\right)^{3/2} h_r^{(3)} + \frac{5}{2} T \Gamma_r. \end{aligned} \quad (7.55)$$

Upoređenjem sa (7.37) pokazuje se da je Ermitov moment trećeg reda srazmeran traženom fluksu toplote (konduktivni fluks):

$$q_r = \sqrt{\frac{5}{2}} nm \left(\frac{T}{m}\right)^{3/2} h_r^{(3)}. \quad (7.56)$$

Polazeći od relacija (7.35) i (7.39) dobijaju se jednačine evolucije Ermitovih momenata:

$$\begin{aligned}\partial_t h_r^{(1)}(\vec{x}, t) &= -\left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{nT} \nabla_r(nT) + Q_r^{(1)}, \\ \partial_t h_r^{(3)}(\vec{x}, t) &= -\sqrt{\frac{5}{2}} \left(\frac{T}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{T} \nabla_r(T) + Q_r^{(3)}.\end{aligned}\quad (7.57)$$

Disipativni članovi su definisani kao:

$$Q_r^{(2n+1)} = \frac{1}{n} \int d\vec{v} H_r^{(2n+1)} \left[\left(\frac{m}{T}\right)^{1/2} \vec{v} \right] K\{f, f_b\}. \quad (7.58)$$

Rezultati izloženi do sada su opšteg karaktera. Eksplicitni oblik disipativnih članova zavisi od oblika sudarnog člana, odnosno razmatranog sistema. U nastavku, po proceduri iz [2], problem koji se razmatra je slabo spregnuti sistem opisan Landauovom kinetičkom jednačinom (6.62).

Disipativni član ili generalizovana sila trenja $Q_r^{(1)}$ se dobijaju polazeći od oblika Landauvog sudarnog člana (videti dodatak 14 i izraz (6.63)):

$$\begin{aligned}Q_r^{(1)} &= \frac{n_b}{m^{1/2} T^{3/2}} \int d\vec{c}_1 d\vec{c}_2 c_{1r} \partial_{1m} G_{mn}(\gamma) (\partial_{1n} - \partial_{2n}) \exp\left(-\frac{1}{2}(c_1^2 + c_2^2)\right) \times \\ &\quad \left[1 + h_s^{(1)} c_{1s} + h_s^{(3)} \frac{1}{\sqrt{10}} c_{1s} (c^2 - 5) \right],\end{aligned}\quad (7.59)$$

gde je $\vec{\gamma} = \vec{c}_1 - \vec{c}_2$ i $\partial_{1m} = \partial/\partial c_{1m}$. Takođe važi identitet:

$$\gamma_m G_{mn}(\gamma) = G_{nm}(\gamma) \gamma_n = 0. \quad (7.60)$$

Posle parcijalne integracije i eksplicitnog ispisivanja parcijalnih diferencijala $(\partial_{1n} - \partial_{2n})$ dolazi se do izraza:

$$\begin{aligned}Q_r^{(1)} &= -\frac{n_b}{m^{1/2} T^{3/2}} \int d\vec{c}_1 d\vec{c}_2 G_{rn}(\gamma) \exp\left[-\frac{1}{2}(c_1^2 + c_2^2)\right] \times \\ &\quad \times \left[h_s^{(1)} \delta_{ns} + h_s^{(3)} \frac{1}{\sqrt{10}} [(c^2 - 5)\delta_{ns} + 2c_{1n}c_{1s}] \right].\end{aligned}\quad (7.61)$$

Smenom integracionih promenljivih sa γ i $\Gamma = (c_1^2 + c_2^2)/2$, koja transformiše izraze pod integralom u (7.61) na sledeći način:

$$\begin{aligned}\vec{c}_1 &= \vec{\Gamma} + \frac{1}{2}\vec{\gamma}, \quad \vec{c}_2 = \vec{\Gamma} - \frac{1}{2}\vec{\gamma}, \quad c_1^2 = \Gamma^2 + \vec{\gamma} \cdot \vec{\gamma} + \frac{1}{4}\gamma^2 \cdot \vec{\Gamma}, \\ c_{1n}c_{1s} &= \Gamma_n \Gamma_s + \frac{1}{2}(\gamma_n \Gamma_s + \gamma_s \Gamma_n) + \frac{1}{4}\gamma_n \gamma_s,\end{aligned}\quad (7.62)$$

primenom jednačina za momente funkcija Gausovog tipa:

$$\begin{aligned}(2\pi)^{-3/2} \int d\vec{\Gamma} e^{-\Gamma^2} \Gamma^{2k} &= \frac{3 \cdot 5 \dots (2k+1)}{2^{k+3/2}}, \\ (2\pi)^{-3/2} \int d\vec{\Gamma} e^{-\Gamma^2} \Gamma^{2k} \Gamma_m \Gamma_n &= \frac{5 \cdot 7 \dots (2k+3)}{2^{k+5/2}} \delta_{mn}, \\ (2\pi)^{-3/2} \int d\vec{\Gamma} e^{-\Gamma^2} \Gamma^{2k} \Gamma_m \Gamma_n \Gamma_p \Gamma_q &= \frac{7 \cdot 9 \dots (2k+5)}{2^{k+7/2}} \times \\ &\quad (\delta_{nm} \delta_{pq} + \delta_{mp} \delta_{nq} + \delta_{mq} \delta_{np}),\end{aligned}$$

i integrala

$$(2\pi)^{-3/2} d\vec{\Gamma} e^{-\Gamma^2/4} G_{rs}(\gamma) \gamma^{2k} = \frac{2^{2k+1} k!}{3\sqrt{2\pi}} B \delta_{rs}, \quad (7.63)$$

$$(2\pi)^{-3/2} d\vec{\Gamma} e^{-\Gamma^2/4} G_{rs}(\gamma) \gamma^{2k} \gamma_m \gamma_n = \frac{2^{2k+2} (k+1)!}{15\sqrt{2\pi}} B \delta_{rs} \times$$

$$(4\delta_{nm} \delta_{rs} - \delta_{mr} \delta_{ns} - \delta_{rn} \delta_{ms}),$$

gde je faktor B definisan relacijom (14.12), dobijaju se sledeće dve jednačine:

$$Q_r^{(1)} = -\frac{Bn_b}{3\sqrt{\pi} m^{1/2} T^{3/2}} \left[h_r^{(1)} - h_r^{(3)} \frac{3}{2\sqrt{10}} \right] \quad (7.64)$$

i

$$Q_r^{(3)} = -\frac{Bn_b}{3\sqrt{\pi} m^{1/2} T^{3/2}} \left[-\frac{3}{2\sqrt{10}} h_r^{(1)} + h_r^{(3)} \frac{75}{40} \right]. \quad (7.65)$$

Prema tome, disipativni članovi su linearne kombinacije Ermitovih momenata. Faktori uz te koeficijente imaju dimenzije 1/vreme i mogu se identifikovati sa relaksacionim vremenom τ_R^{-1} ili sudarnom frekvencijom:

$$\frac{1}{\tau_R} \approx \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \frac{Bn_b}{m^{1/2} T^{3/2}}. \quad (7.66)$$

Treba imati na umu da je frekvencija sudara funkcija gustine broja čestica okoline, a ne probnih čestica. Takođe su numerički faktori u gornjim relacijama donekle proizvoljni, što je vezano sa različitim karakterističnim vremenima procesa uključenih u razmatranje.

Prvi članovi sa desne strane jednačina evolucije Ermitovih koeficijenata (7.57) su identifikovani kao izvorni članovi i obeležavaju se na sledeći način:

$$g_r^{(1)}(\vec{x}, t) = -\tau_R \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{nT} \nabla_r (nT),$$

$$g_r^{(3)}(\vec{x}, t) = -\tau_R \sqrt{\frac{5}{2}} \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{T} \nabla_r (T). \quad (7.67)$$

Jednačine evolucije (7.57) se sada mogu prepisati u obliku:

$$\tau_R \partial_t h_r^{(p)}(\vec{x}, t) + \sum_{q=1,3} c_{pq} h_r^{(q)} = g_r^{(p)}, \quad p = 1, 3. \quad (7.68)$$

Koeficijenti $c^{(pq)}$ su matični elementiu operatora sudara $K\{ff_b\}$ izraženog u Ermitovoj reprezentaciji:

$$c_{11} = 1, \quad c_{13} = c_{31} = -\frac{3}{2\sqrt{10}}, \quad c_{33} = \frac{75}{40}. \quad (7.69)$$

Matrica sudara je simetrična, zapravo sudarni operator je Ermitski (videti odeljak 10 u dodatku). Pokazano je da su svojstvene vrednosti operatora sudara realne i negativne, što je manifestacija ireverzibilnosti, koja je inherentno svojstvo sudara [2].

Ostaje da se prokomentariše nalaženje rešenja evolucione jednačine (7.68) koja predstavlja linearnu diferencijalnu jednačinu sa konstantnim koeficijentima. Uz specificirane početne uslove rešenja se mogu zapisati preko propagatora (odjeljak 2):

$$h_r^{(p)} = \sum_{q=1,3} \left[G^{(pq)}(t) h_r^{(q)}(0) + \frac{1}{\tau_R} \int_0^1 d\theta G^{(pq)}(\theta) g_r^{(q)}(t - \theta) \right]. \quad (7.70)$$

Elementi propagatora su:

$$\begin{aligned} G^{(11)}(t) &= \frac{1}{r_1 - r_2} \left((c_{11} - r_2) \exp\left(-\frac{r_1 t}{\tau_R}\right) + (-c_{11} + r_1) \exp\left(-\frac{r_2 t}{\tau_R}\right) \right) \\ G^{(13)}(t) &= G^{(31)} = \frac{c_{12}}{r_1 - r_2} \left(\exp\left(-\frac{r_1 t}{\tau_R}\right) - \exp\left(-\frac{r_2 t}{\tau_R}\right) \right) \\ G^{(33)}(t) &= \frac{1}{r_1 - r_2} \left((-c_{11} + r_1) \exp\left(-\frac{r_1 t}{\tau_R}\right) + (c_{11} - r_2) \exp\left(-\frac{r_2 t}{\tau_R}\right) \right). \end{aligned} \quad (7.71)$$

Ovim je dobijeno potpuno rešenje problema transporta, odnosno dobijeni su izrazi za fluks čestica i toplote.

Dve važne i nove okolnosti su se pojavile tokom skicirane procedure. Prva je da vrednosti vektorskih momenata u trenutku t zavise od vremenske predistorije preko člana koji uključuje izraz tipa $g^{(q)}(t - \theta)$ (videti odeljak 16 u dodatku). Druga okolnost je da Ermitovi koeficijenti zavise od početne vrednosti, što kada se uvrsti u odgovarajuće hidrodinamičke relacije implicira da rešenje zavisi od početnih uslova. Drugim rečima, da bi se rešio sistem hidrodinamičkih relacija, potrebno je poznavati ne samo početne vrednosti hidrodinamičkih veličina nego i nehidrodinamičkih. Ove nove okolnosti se mogu formalno povezati sa korelacionim efektima pominjanim u odeljku o kinetičkim jednačinama. Međutim, posmatranje događaja na skalama $t \gg \tau_R$ omogućuje da se posledice konstatovanih okolnosti zanemare. Matematički to se može izraziti izjednačavanjem prvog člana u jednačini (7.70) sa nulom i svođenjem člana $g^{(q)}(t - \theta)$ na $g^{(q)}(t)$. U integralima po t se tada gornja granica izjednačava sa ∞ . Uvođenjem konstanti:

$$\overline{G}^{(pq)} = \frac{1}{\tau_R} \int_0^\infty d\theta G^{(pq)}(\theta), \quad (7.72)$$

asimptotski oblik evolucione jednačine za Ermitove koeficijente postaje:

$$h_r^{(p)} = \sum_{q=1,3} \overline{G}^{(pq)} g_r^{(q)}(t), \quad p = 1, 3. \quad (7.73)$$

Ove relacije uspostavljaju linearnu vezu između flukseva $h_r^{(p)}(t)$ i termodinamičkih sila $g_r^{(p)}(t)$. U eksplicitnom obliku prethodna jednačina se može zapisati:

$$\begin{aligned} h_r^{(1)} &= \frac{1}{\Delta} (c_{33} g_r^{(1)}(t) - c_{13} g_r^{(3)}(t)), \\ h_r^{(3)} &= \frac{1}{\Delta} (-c_{13} g_r^{(1)}(t) + c_{11} g_r^{(3)}(t)), \end{aligned} \quad (7.74)$$

gde je:

$$\Delta = c_{11}c_{33} - c_{13}^2 = \frac{33}{20}. \quad (7.75)$$

Prepisujući numeričke vrednosti (7.70) matrice sudara dobijaju se relacije:

$$\begin{aligned} h_r^{(1)} &= \frac{25}{22}g_r^{(1)}(t) + \frac{\sqrt{10}}{11}g_r^{(3)}(t), \\ h_r^{(3)} &= \frac{\sqrt{10}}{11}g_r^{(1)}(t) + \frac{25}{33}g_r^{(3)}(t). \end{aligned} \quad (7.76)$$

Kombinacijom jednačina (7.54), (7.68) i prve jednačine u (7.77) dobija se izraz za fluks čestica:

$$\vec{\Gamma} = -\frac{25}{32}\frac{\tau_R}{m}\nabla(nT) - \frac{5}{11}n\frac{\tau_R}{m}\nabla T. \quad (7.77)$$

Nadalje se uzima da τ_R uključuje i faktor 25/22, tako da je:

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{22}{75\sqrt{\pi}}\frac{Bn_b}{m^{1/2}T^{3/2}}. \quad (7.78)$$

Transportne jednačine u dimenzionom obliku se konačno mogu zapisati relacijom:

$$\Gamma_r = -\frac{\tau_R}{m}\nabla_r(nT) - \frac{5}{2}n\frac{\tau_R}{m}\nabla_r T \quad (7.79)$$

$$q_r = -\frac{2}{5}T\frac{\tau_R}{m}\nabla_r(nT) - \frac{4}{3}nT\frac{\tau_R}{m}\nabla_r T. \quad (7.80)$$

Transportne jednačine su linearne i povezuju flukseve Γ_r, q_r sa konjugovanim termodinamičkim silama $-\nabla_r(nT), -\nabla_r T$, redom, preko transportne matrice čiji elementi su transportni koeficijenti.

Usvajajući oznake iz neravnotežne termodinamike, fluksevi se označavaju sa J_A , a termodinamičke sile sa X_A , $A = 1, 2$. Tako je:

$$J_1 = \vec{\Gamma}, \quad X_1 = -\nabla \ln(nT) \quad (7.81)$$

$$J_2 = \frac{1}{T}\vec{q}, \quad X_2 = -\nabla \ln(T). \quad (7.82)$$

Transportna jednačina glasi:

$$J_A = \sum_{B=1,2} L_{AB}X_B. \quad (7.83)$$

Elementi transportne matrice su vezani sa 'standardnim' transportnim koeficijentima [2, 11]:

$$L_{11} = nD, \quad L_{22} = \kappa, \quad L_{12} = \alpha, \quad L_{21} = \alpha', \quad (7.84)$$

gde je D difuzioni koeficijent, κ termalna provodnost, α termodinamički koeficijent i α' Dufurov (Dufour) koeficijent. Pri tome:

$$D = \frac{T}{m}\tau_R, \quad \kappa = \frac{4}{3}\frac{nT}{m}\tau_R, \quad \alpha = \alpha' = \frac{2}{5}\frac{nT}{m}\tau_R. \quad (7.85)$$

Uz nehomogenu raspodelu pritiska i temperature procesi difuzije i provođenja toplote su spregnuti, pa transportna matrica sadrži nedijagonalne elemente:

$$\vec{\Gamma} = -nD\nabla \ln P - \alpha\nabla \ln T \quad (7.86)$$

$$\frac{\vec{q}}{T} = -\alpha'\nabla \ln P - \kappa\nabla \ln T. \quad (7.87)$$

Tako gradijent temperature može proizvesti fluks čestica čak i kada je raspodela pritiska homogena (termodifuzija ili Soretov efekat). Takođe, gradijent pritiska proizvodi fluks toplote i u odsustvu gradijenta temperature (Dufourov efekat).

Transportna matrica je simetrična:

$$L_{12} = L_{21} \rightarrow \alpha = \alpha', \quad (7.88)$$

što je označeno kao *Onsagerov princip simetrije*. Svojstvo neposredno odgovorno za ovu simetriju je simetrija matrice sudara, odnosno svojstvo samoadjugovanosti operatora sudara, što omogućuje monotoni prilaz ravnotežnom stanju.

U specijalnom slučaju kada je temperatura homogena ali postoji gradijent pritiska:

$$\vec{\Gamma} = -\frac{D}{T}\nabla \ln T. \quad (7.89)$$

Ako je sistem idealni gas, dobija se poznati Fikov zakon za difuziju:

$$\vec{\Gamma} = -D\nabla \ln n. \quad (7.90)$$

Ako je raspodela pritiska homogena ali postoji gradijent temperature, dobija se Fikov zakon za provođenje toplote:

$$\vec{q} = -\kappa\nabla T. \quad (7.91)$$

Veličina τ_R , navedena gore u najopštijem obliku za neutralni razređeni gas tretiran Bolcmanovom jednačinom, može se napisati kao:

$$\tau_R^{B_0} = \frac{m^{1/2}}{n_b l_c^2 T^{1/2}}, \quad (7.92)$$

ili za dvokomponentnu (elektron-jonsku) plazmu:

$$\tau_R^{Pl} = \frac{m^{1/2} T^{3/2}}{e^4 n_b \ln \Lambda}, \quad (7.93)$$

gde je $\ln \Lambda$ Kulonov (Coulomb) logaritam [2].

Zaključci:

Lokalna teorija transporta opisuje ponašanje sistema koji je u blizini ravnotežnog stanja.

Mali odklon od ravnoteže je okarakterisan takozvanim termodinamičkim silama $X_i(\vec{x})$, $i = 1, 2, \dots, n$ (npr. $\nabla T/T$).

Sistem odgovara na prisustvo sila generacijom niza flukseva $J_i = \Gamma_i(\vec{x})$, što se matematički opisuje transportnom relacijom:

$$J_A = \sum_{B=1}^n L_{AB} X_B, \quad (7.94)$$

gde su L_{AB} transportni koeficijenti.

Teorija transporta ima zadatak da identifikuje flukseve koji odgovaraju specifičnim termodinamičkim silama i da izračuna iz kinetičke jednačine transportne koeficijente.

Teorija lokalnog transporta je aproksimativna teorija, koja podrazumeva postojanje malog parametra u makroskopskom sistemu i sporu evoluciju sistema u vremenu.

7.4 Entropija i transport (fenomenološki pristup)*

Sve jednačine balansa ili momenata mogu se izvesti iz iste relacije. Neka je G neka makroskopska fizička veličina (broj čestica, energija, itd.) i $g(\vec{x}, t)$ njena gustina: $G = \int d^3x g$. Tada g evoluira po zakonu:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\Gamma}_g + \Delta G, \quad (7.95)$$

gde je $\vec{\Gamma}_g$ gustina fluksa G , a ΔG lokalni stepen izmene veličine G u interakciji sa drugim entitetima u sistemu. Dugim rečima, evolucija je posledica superpozicije reverzibilnog procesa: fluks posmatrane veličine, i ireverzibilnog procesa: sudara.

Konkretno, ukoliko se relacija (7.95) primeni na entropiju, može se pisati u obliku:

$$\frac{\partial [n(\vec{x}, t)S(\vec{x}, t)]}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{\Gamma}_S(\vec{x}, t) + \sigma(\vec{x}, t). \quad (7.96)$$

Prvi član sa desne strane (7.96) je divergencija fluksa entropije i opisuje promenu entropije zbog razmene sa okolinom. Drugi član predstavlja stepen proizvodnje entropije i generisan je sudarnim članom iz odgovarajuće kinetičke jednačine. On opisuje proizvodnju entropije (ili gubitak entropije) u jedinici zapremine sistema.

Izračunavanja u prethodnom odeljku su izvršena za Landauovu kinetičku jednačinu (6.62) sa sudarnim članom oblika (6.63), koja je za potrebe hidrodinamičkih razmatranja modifikovana tako da uključuje lokalne redukovane funkcije raspodele. Od interesa je ponašanje probnih čestica opisanih funkcijom raspodele (7.44). U eksplicitnom obliku, nakon duže algebarske procedure detaljno izložene u knjizi [2] koju prate izlaganja u ovom delu, stepen

proizvodnje entropije se može napisati u obliku:

$$\sigma(\vec{x}, t) = \frac{4\pi^4}{m^2} \int d\vec{v}_b d\vec{v} \int d\vec{k} \hat{V}^2(k) \delta(\vec{k} \cdot \vec{g}) \frac{(\vec{k} \cdot (\partial_{\vec{v}} - \partial_{\vec{v}_b}) f(\vec{v}, \vec{x}, t) f_b(\vec{v}_b, \vec{x}, t))^2}{f_b(\vec{v}_b, \vec{x}, t) f(\vec{v}, \vec{x}, t)}, \quad (7.97)$$

gde je $\vec{g} = \vec{v} - \vec{v}_b$ relativna brzina para probna čestica – čestica okoline, $\hat{V}(k)$ Furijeov transform usrednjenog potencijala u Landauovoj kinetičkoj jednačini (6.62), f_b jeste funkcija raspodele čestica okoline (7.43), a f funkcija raspodele probnih čestica (7.44).

Gustina entropije probnih čestica se može po jednačini (6.167) napisati u obliku:

$$nS = - \int f \ln f d^3v + nb, \quad (7.98)$$

gde je b konstanta (videti glavu 15) i veličine su napisane u jedinicama k_B . U oznakama iz prethodnog odeljka (7.98) prepisuje se u obliku:

$$nS = -n \int d\vec{c} \phi^0(c) (1 + \chi(\vec{c})) \ln \left[\frac{\hbar^3 n}{em^3} \left(\frac{m}{T} \right)^{3/2} \phi^0(c) (1 + \chi(\vec{c})) \right]. \quad (7.99)$$

Entropija S se može razviti po funkcijama χ : $S = S^{[0]} + S^{[1]} + \dots + S^{[n]}$. Član nultog reda je tada oblika:

$$\begin{aligned} S^{[0]} &= - \ln \left(\frac{\hbar^3 n}{em^3} \left(\frac{m}{T} \right)^{3/2} \right) + 1 + \frac{1}{2} \int d\vec{c} \phi^0(c) c^2 \\ &= - \ln \left(\frac{\hbar^3 n}{em^3} \left(\frac{m}{T} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2}, \end{aligned} \quad (7.100)$$

i predstavlja entropiju po čestici u stanju lokalne ravnoteže. S druge strane, član prvog reda $S^{[1]}$ je nula zbog ograničenja datih uslovom (7.46). Prema tome, do drugog reda po funkciji χ , koja meri otklon funkcije raspodele probnih čestica od ravnotežnog stanja, funkcionalna zavisnost entropije od položaja i vremena je sadržana u gustini čestica i temperaturi. Od ove činjenice se polazi pri određivanju entropije u neravnotežnoj termodinamici.

Ukupni fluks entropije $\vec{\Gamma}_S$ se može definisati kao

$$\Gamma_{Sr} = -n \int d\vec{c} \phi^0(c) (1 + \chi(\vec{c})) \ln \left[\frac{\hbar^3 n}{em^3} \left(\frac{m}{T} \right)^{3/2} \phi^0(c) (1 + \chi(\vec{c})) \right], \quad (7.101)$$

odnosno

$$\Gamma_{Sr} = \frac{n}{2} \left(\frac{T}{m} \right)^{1/2} \int d\vec{c} c_r \left[c^2 + \ln \left(\frac{\hbar^3 n}{em^3} \left(\frac{m}{T} \right)^{3/2} \right) \right] \phi^0 \chi. \quad (7.102)$$

U (7.102) se mogu odvojiti kondukcioni i konvektivni deo fluksa entropije:

$$\Gamma_{Sr} = \sqrt{\frac{5}{2}} nm \left(\frac{T}{m} \right)^{3/2} h_r^3 + S\Gamma_r. \quad (7.103)$$

Drugim rečima, kondukcioni deo fluksa entropije (prvi član u poslednjoj jednačini) je srazmeran fluksu toplote:

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{q}}{T}, \quad (7.104)$$

dok je konvektivni deo srazmeran fluksu čestica:

$$S\Gamma_r. \quad (7.105)$$

Stepen proizvodnje entropije se može kombinacijom (7.44), (7.51) i (7.97) zapisati u obliku:

$$\sigma = \frac{n}{\tau_R} \sum_{p=1,3} \sum_{q=1,3} c_{pq} h_r^{(p)} h_r^{(q)}, \quad (7.106)$$

gde su c_{pq} matricni elementi operatora sudara (7.70). Stepenn proizvodnje entropije ima kvadratnu formu po Ermitovim momentima čiji su koeficijenti određeni sudarnim članovima. Iz vrednosti c_{pq} se zaključuje da je $\sigma \geq 0$.

Stepen proizvodnje entropije se može zapisati u ekvivalentnom obliku:

$$\sigma = -n \sum_{p=1,3} h_r^{(p)} Q_r^{(p)}, \quad (7.107)$$

gde su kombinovane relacije (7.65), (7.66) i (7.70), ili

$$\sigma = \frac{n}{\tau_R} (h_r^{(1)} g_r^{(1)} + h_r^{(3)} g_r^{(3)}), \quad (7.108)$$

posle kombinacije (7.68) i (7.75). Konačno se iz veze (7.81) i (7.82) može dobiti poznat izraz za proizvodnju entropije:

$$\sigma = -\vec{\Gamma} \cdot \nabla \ln P - \frac{1}{T} \vec{q} \cdot \nabla \ln T. \quad (7.109)$$

u ovom izrazu σ je bilinearna forma po fluksevima čestica i toplote i odgovarajućim termodinamičkim silama.

Uz oznake iz (7.83-7.87) sledi da je:

$$\vec{J}_A = \sum_{B=1,2} L_{AB} \vec{X}_B, \quad (7.110)$$

odakle relacija (7.109) može da se predstavi u obliku:

$$\sigma = \sum_A \sum_{B=1,2} \vec{X}_A L_{AB} \vec{X}_B. \quad (7.111)$$

To je takozvani *transportni oblik proizvodnje entropije*³. On je kvadratne forme po termodinamičkim (generalisanim) silama. Veličina L_{AB} je transportna matrica. Pozitivnost

³Zainteresovani čitaoci se upućuju na knjigu [22].

proizvodnje entropije uvodi sledeća ograničenja za transportne koeficijente koji figurišu u izrazima za flukseve (7.88,7.89):

$$D > 0, \quad \kappa > 0, \quad nD\kappa - \alpha^2 > 0. \quad (7.112)$$

Dakle, drugi zakon termodinamike (videti odeljak 3.2) uslovljava pozitivan znak dijagonalnih transportnih koeficijenata D i κ .

7.5 Izbor flukseva i termodinamičkih sila

Pri izboru flukseva i termodinamičkih sila treba obezbediti jednakost dimenzija sa obe strane transportne jednačine:

$$\sigma \equiv \left(\frac{dS}{dt} \right)_{pr.} = \sum_B J_B X_B, \quad (7.113)$$

odnosno,

$$\frac{[S]}{[L]^3[t]} = [J][X], \quad [S] = \frac{[U]}{[T]}. \quad (7.114)$$

U ovom odeljku se navode dva primera određivanja flukseva. Prvi je fluks toplote $J = q$. Dimenziona relacija (7.114) se može zapisati u obliku:

$$[X_q] = \frac{[U]}{[T][L]^3[t][q]}. \quad (7.115)$$

Iz definicije fluksa toplote kao količine toplote koja u jedinici vremena protekne kroz jediničnu površinu sistema sledi:

$$[q] = \frac{[U]}{[L]^2[t]}. \quad (7.116)$$

Smenom (7.116) u (7.115) dobija se izraz za dimenziju odgovarajuće termodinamičke sile:

$$[X_q] = \frac{1}{[T][L]}, \quad (7.117)$$

odakle je termodinamička sila koja proizvodi fluks toplote data izrazom:

$$X_q = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (7.118)$$

Drugi primer pokazuje određivanje termodinamičke sile koja proizvodi električni fluks u sistemu naelektrisanih čestica. Tada je $J = j$, gde je j fluks struje. Analogno prethodnom postupku dobijaju se redom relacije:

$$[X_j] = \frac{[U]}{[L][T][L]^2[t][j]}, \quad (7.119)$$

i

$$[X_j] = \frac{[\chi]}{[L][T]}, \quad (7.120)$$

gde je χ potencijal električnog polja u sistemu. Konačno termodinamička (generalisana) sila ima oblik:

$$X_j = -\frac{1}{T} \frac{\partial \chi}{\partial x}. \quad (7.121)$$

7.6 Jednačina transporta za termoelektrične pojave

U ovom odeljku je kratko skicirano izvođenje transportne jednačine za termoelektrične pojave. Drugim rečima, ovde je od interesa naći vezu između električnog fluksa i toplotnog fluksa. Pomenuti fluksevi i odgovarajuće termodinamičke sile su određene u prethodnom odeljku i mogu se označiti na sledeći način:

$$\begin{aligned} J_A &= q, & X_A &= \frac{1}{T} \nabla \ln T = \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \\ J_B &= j, & X_B &= \frac{1}{T} \chi = \frac{\partial \chi}{\partial x}. \end{aligned} \quad (7.122)$$

Iz transportne jednačine u opštem obliku (7.111) može se odmah napisati sistem jednačina koje opisuju termoelektrične pojave:

$$\begin{aligned} q &= -L_{qq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{qe} \frac{1}{T} \frac{\partial \chi}{\partial x}, \\ j &= -L_{eq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{ee} \frac{1}{T} \frac{\partial \chi}{\partial x}, \end{aligned} \quad (7.123)$$

gde su L_{ij} , $i, j = q, e$ elementi transportne matrice.

Kada bi q i j bili nezavisni, jednačine (7.123) bi imale oblik:

$$\begin{aligned} q &= -L_{qq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \equiv -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \rightarrow \kappa = \frac{L_{qq}}{T^2}, \\ j &= -L_{ee} \frac{1}{T} \frac{\partial \chi}{\partial x} \equiv -\gamma \frac{\partial \chi}{\partial x} \rightarrow \gamma = \frac{L_{ee}}{T}, \end{aligned} \quad (7.124)$$

odnosno, dobila bi se jednačina provođenja toplote (7.94) i jednačina za gustinu struje. Iz tih relacija se onda mogu odrediti elementi transportne matrice preko transportnih koeficijenata κ (termalna provodnost) i γ (električna provodnost).

Neka je $j = 0$. Tada druga jednačina u (7.123) postaje:

$$0 = -L_{eq} \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{j=0} - L_{ee} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_{j=0}, \quad (7.125)$$

odakle se dobija veza termodinamičkih sila:

$$\left(\frac{\partial\chi/\partial x}{\partial T/\partial x}\right)_{j=0} = \left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_{j=0} = -\frac{L_{eq}}{L_{ee}T}. \quad (7.126)$$

Drugim rečima, gradijent temperature dovodi do postanka električnog polja. Ova pojava se naziva *Zebekov efekat*.

Često se veličina

$$\epsilon_T = -\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_{j=0} = \frac{L_{eq}}{L_{ee}T} \quad (7.127)$$

označava terminom *termoelektromotorna sila*.

Iz (7.126) sledi da je:

$$\left(\frac{\partial\chi}{\partial x}\right)_{j=0} = -\frac{L_{eq}}{L_{ee}T} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{j=0}, \quad (7.128)$$

i time jednačina za toplotnu provodnost u (7.123) postaje:

$$q = -L_{qq}\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x} - L_{qe}\frac{1}{T} \left(-\frac{L_{eq}}{L_{ee}T}\right)\frac{\partial T}{\partial x}. \quad (7.129)$$

Pošto je transportna matrica simetrična, odnosno, $L_{qe} = L_{eq}$, može se pisati:

$$q = -\lambda_T\frac{\partial T}{\partial x}, \quad (7.130)$$

gde je λ_T toplotna provodnost data izrazom:

$$\lambda_T = \frac{L_{qq}L_{ee} - L_{eq}^2}{L_{ee}T^2}. \quad (7.131)$$

S druge strane iz (7.127) L_{eq} postaje:

$$L_{eq} = \epsilon_T T L_{ee} = \epsilon_T T^2 \gamma. \quad (7.132)$$

Prema tome, transportne jednačine se mogu zapisati u obliku:

$$q = -(\lambda_T + \epsilon_T T^2 \gamma)\frac{\partial T}{\partial x} - \epsilon_T T \gamma \frac{\partial\chi}{\partial x}, \quad (7.133)$$

$$j = -\epsilon_T T \gamma \frac{\partial T}{\partial x} - \gamma \frac{\partial\chi}{\partial x}. \quad (7.134)$$

Eliminacijom $\frac{\partial\chi}{\partial x}$ iz izraza za q pomoću relacije za j može se pisati da je:

$$\frac{\partial\chi}{\partial x} = -\frac{j}{\gamma} - \epsilon_T T \gamma \frac{\partial T}{\partial x}$$

i

$$q = -\lambda_T\frac{\partial T}{\partial x} + \epsilon_T T j. \quad (7.135)$$

U nekoliko redova biće pokazano šta se događa na spoju između dva različita provodnika a i b u izotermnim uslovima: $\partial T/\partial x = 0$.

Tada je struja kroz spoj:

$$j = -\gamma \frac{\partial \chi}{\partial x}, \quad (7.136)$$

a toplotni fluksevi s obe strane spoja na osnovu (7.135) su:

$$q_a = \epsilon_{T_a} T j, \quad q_b = \epsilon_{T_b} T j. \quad (7.137)$$

Prema tome, zbog postojanja flukseva toplote pri proticanju električne struje kroz spoj između dva različita provodnika dolazi ili do hlađenja ili do zagrevanja prelaza – *Peltijev efekat*.

Količina toplote koja se tom prilikom oslobodi ili emituje na spoju je:

$$I_{qab} = A(q_b - q_a) = AT(\epsilon_{T_b} - \epsilon_{T_a})j = A\pi_{ab}j, \quad (7.138)$$

gde je $\pi_{ab} = T(\epsilon_{T_b} - \epsilon_{T_a})$ Peltijev koeficijent.

7.7 TEST 6

1. Navedite osnovne hidrodinamičke veličine.
2. Prokomentarišite odnos lokalne redukovane funkcije raspodele $f(\vec{v}; \vec{x}, t)$ i redukovane funkcije raspodele $f(\vec{q}, \vec{v}; t)$ (odeljak 6).
3. Izvedite jednačinu (7.39).
4. Objasnite smisao uvođenja probnih čestica u odeljku 7.3.
5. Navedite smisao Onsagerovog principa.
6. Prokomentarišite izraz za proizvodnju entropije dat jednačinom (7.98).
7. Napišite osnovnu jednačinu lokalne teorije transporta i objasnite značenje svih članova u njoj.
8. Objasnite pojam Peltijevog efekta.

Glava 8

Intuitivno opisivanje neravnotežnih pojava

Pojava braunovskog kretanja, koju je opisao 1827. godine botaničar Braun (Brown) posmatrajući neprekidno haotično kretanje malih čestica polena u tečnosti, predstavlja klasičan problem neravnotežne statističke mehanike. Ovo kretanje je objašnjeno sudarima braunovske čestice (male, ali makroskopske čestice) sa atomima i molekulima okolne sredine. U svakom trenutku na kretanje braunovske čestice utiču interakcije sa atomima sredine u kojoj se braunovska čestica kreće. Kako je kretanje atoma sredine haotično, kretanje braunovske čestice je komplikovano.

Pojava braunovskog kretanja je poslužila kao osnova teorije fluktuacija i delom je objašnjena u pionirskim radovima Pola Lanževena (Paul Langevin), Alberta Ajnštajna (Albert Einstein) i Mariana Smoluhovskog (Marian Smoluchowski). Štaviše, pokazano je da ona igra osnovnu ulogu u objašnjenju formiranja oscilatornih spektara u generatorima svih tipova (elektronskim, poluprovodničkim, laserskim itd.), u fizici faznih prelaza i uopšte u intuitivnom razumevanju neravnotežnih procesa.

Komplikovanost braunovskog kretanja je izvan domena determinističkih, makroskopskih teorija. Prigodno objašnjenje je postalo moguće tek nakon uvođenja u razmatranje fluktuacija funkcije raspodele.

8.1 Lanževenova jednačina

Braunovska čestica se može posmatrati kao mala lopta radijusa R i mase m , čija je relativna brzina u tečnosti \vec{v} . Makroskopsko razmatranje kretanja u okvirima hidrodinamike (makroskopska teorija) pokazuje da braunovska čestica, pri kretanju kroz tečnost, oseća silu

trenja (uslovljenu viskoznošću tečnosti) koja je proporcionalna brzini čestice \vec{v} ¹. Jednačina kretanja čestice se tada zapisuje u obliku:

$$\vec{F} = -m\gamma\vec{v}, \quad (8.1)$$

gde je $\gamma = 6\pi R\nu/m$ koeficijent trenja, a sila \vec{F} je tzv. Stoksova sila. Međutim, jednačina kretanja (8.1) ne opisuje haotično kretanje braunovske čestice. Zbog toga je Lanževen uneo u jednačinu kretanja dopunsku silu $m\vec{y}(t)$, koja opisuje interakcije svih pojedinačnih čestica tečnosti sa braunovskom česticom:

$$\vec{F} = -m\gamma\vec{v} + m\vec{y}(t). \quad (8.2)$$

Jednačina kretanja braunovske čestice (8.2) se može zapisati u obliku sistema dve vektorske diferencijalne jednačine prvog reda po vremenu:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} + \gamma\vec{p} = m\vec{y}(t), \quad (8.3)$$

gde je $\vec{p} = m\vec{v}$ impuls braunovske čestice.

Pojam Lanževenovog izvora se može intuitivno predstaviti na sledeći način. Pri svakom pojedinačnom sudaru braunovske čestice sa nekom od čestica sredine, braunovska čestica je malo 'skrenuta' sa svoje makroskopske putanje. Sudari su mnogobrojni i jako neregularni, odnosno, braunovska čestica skreće više ili manje i u različitim pravcima. Ova okolnost ostavlja mogućnost da se kretanje braunovske čestice opiše primenom teorije verovatnoće [23, 24]. Lanževenov izvor se ne može smatrati zadatom funkcijom vremena, ali se uticaj sudara može predstaviti kao rezultat usrednjenja efekata velikog broja sudarnih događaja s obzirom na veliki broj makroskopski identičnih situacija, tj. kao rezultat usrednjavanja po ansamblu. Generički u kontekstu braunovskog kretanja je primenljiva ergodička hipoteza, te je korisno ovde konstatovati da su rezultati usrednjenja po ansamblu ekvivalentni rezultatima usrednjenja po vremenu.

Takođe se ne mogu predvideti položaj i brzina braunovske čestice u svakom trenutku t , već samo srednji rezultat velikog broja sudarnih događaja braunovskih čestica sa kontituentima sredine, koji se odvijaju pod identičnim uslovima. Ovakav način rešavanja jednačina kretanja braunovske čestice je drugačiji od standardnog načina rešavanja diferencijalnih jednačina, koji je određen zadavanjem početnih uslova. Jednačine kretanja braunovske čestice su takozvane stohastičke (slučajne) jednačine kretanja (videti dodatak 16).

Drugim rečima, *Lanževenova sila ili Lanževenov izvor, koja je slučajna funkcija vremena, ne figuriše u zakonima hidrodinamike, već je posledica postojanja fluktuacija hidrodinamičkih (makroskopskih) funkcija, koje kao što je gore naznačeno potiču od atomsko-molekularne strukture sredine oko braunovske čestice.* Odnosno, sredina (tečnost) nije neprekidna,

¹Ovo razmatranje ima smisla pri malim vrednostima Rejnoldsovog broja, $Re = vR/\nu \ll 1$, gde je ν kinematički koeficijent viskoznosti sredine u kojoj se čestica kreće.

već diskretna, korpuskularna i upravo se to svojstvo manifestuje preko kretanja braunovskih čestica.

Ako je sredina u ravnoteži i rezultanta spoljašnjih sila jednaka nuli, posmatrani slučajni procesi su stacionarni. Za svaku komponentu sile $my_i(t)$ oba pravca (napred – nazad) su jednako verovatna, pa je srednja vrednost po ansamblu braunovskih čestica, koje u trenutku $t = 0$ imaju brzinu v_0 , ili prvi moment Lanževenove sile dat izrazom:

$$\langle y_i(t) \rangle = 0, \quad (8.4)$$

gde y_i označava i -tu komponentu $\vec{y}(t)$.

Ideja o neregularnosti sudara može se izraziti pretpostavkom da su vremenski udaljeni sudarni događaji statistički nezavisni. Odnosno, vremenske korelacije između vrednosti $y_i(t)$ u dva različita vremenska trenutka t i t' različite su od nule samo za vremenske intervale reda karakterističnog vremena sudara $\tau_{kor.}^l \approx \tau_c^2$:

$$\langle y_i(t)y_i(t') \rangle = \phi(t - t'), \quad (8.5)$$

gde je $\phi(t)$ funkcija koja ima oštar pik u $t = 0$ i praktično je jednaka 0 za $|t| > \tau_c$. Korelacije tipa $\langle y_i(t)y_i(t') \rangle$ su zapravo momenti drugog reda posmatrane slučajne promenljive $y_i(t)$, a označavaju se i terminom autokorelacione funkcije [23, 24]. Pri ispitivanjima karakteristika fizičkih procesa različite prirode, od rasejanja laserske svetlosti pri prolasku kroz različite sredine do proučavanja ponašanja bakterija u nekim biofizičkim procesima, upravo je cilj iz niza rezultata sakupljenih u serijama merenja proračunati autokorelacione funkcije. Često se ovi proračuni dobijaju numeričkim modelovanjem ispitivanih procesa.

Dodatno se može pretpostaviti da su svi momenti višeg reda slučajne veličine $y_i(t)$ izraženi preko momenata drugog reda:

$$\begin{aligned} \langle y_i(t_1)y_i(t_2)\dots y_i(t_{2n+1}) \rangle &= 0, \\ \langle y_i(t_1)y_i(t_2)\dots y_i(t_{2n}) \rangle &= \sum \langle y_i(t_{i_1})y_i(t_{i_2}) \rangle \langle y_i(t_{i_3})y_i(t_{i_4}) \rangle \dots \\ &\quad \langle y_i(t_{i_{2n-1}})y_i(t_{i_{2n}}) \rangle, \end{aligned} \quad (8.6)$$

gde je n ceo broj i svaki od indeksa i_1, i_2, \dots, i_{2n} može imati vrednosti $1, 2, \dots, n$. Ova pretpostavka je ekvivalentna pretpostavci da se raspodela slučajne veličine $y_i(t)$ može opisati Gausovom raspodelom (dodatak 11.2.3).

Uz pretpostavku da je τ_c praktično nula (odeljak 6) i time znatno manje od vremena korelacije Stoksove sile $1/\gamma$, funkcija $\phi(t)$ se može predstaviti Dirakovom delta funkcijom $\delta(t)$, odnosno funkcijom koja izdvaja jednu određenu vrednost promenljive u svom argumentu, ovde $t = 0$. O osobinama δ funkcije se više može saznati iz knjiga [9, 17].

²Videti odeljak 6.1.

Momenti drugog reda izvora $\vec{y}(t)$ za sve moguće parove komponentata y_i i y_j dati su izrazom oblika:

$$\langle y_i(t)y_j(t') \rangle = 2D\delta_{ij}\delta(t-t'), \quad (8.7)$$

gde je $2D$ intenzitet Lanževenovog izvora, a prvi simbol δ_{ij} znači nekorelisanost (statističku nezavisnost) različitih komponentata \vec{y} .

U opštem slučaju, vremenska korelacija dve proizvoljne slučajne funkcije $x_i(t), x_j(t')$ označava se sa:

$$K_{ij}(t, t') = \langle x_i(t)x_j(t') \rangle. \quad (8.8)$$

Za stacionarni slučajni proces vremenska korelacija ima oblik:

$$K_{ij}(t, t - \tau) = K_{ij}(t + \tau, t) = K_{ij}(\tau), \quad (8.9)$$

odnosno zavisi samo od vremenskog intervala koji razdvaja dva trenutka posmatranja, a ne od tih trenutaka ponaosob.

Pri razmatranju slučajnih (stohastičkih) događaja primenjuje se *Furijeova, odnosno spektralna analiza* [17, 19, 23]. Spektar slučajne promenljive $x(t)$, na primer vremenskog signala dobijenog pri merenju neke fizičke veličine, dobija se u dva koraka. Prvo se definiše:

$$x(\omega) = \int_0^T dt e^{-i\omega t} x(t), \quad (8.10)$$

Furijeov transform, a zatim spektar:

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} |x(\omega)|^2, \quad (8.11)$$

gde je T vremenski interval, a ω frekvencija. Spektar je blisko povezan sa momentima drugog reda. Ovo se može ilustrovati prepisujući (8.11) u obliku:

$$S(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\pi} \int_0^T \cos(\omega\tau) d\tau \frac{1}{T} \int_0^{T-\tau} x(t)x(t+\tau) dt \right]. \quad (8.12)$$

Odavde se dobija izraz:

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos(\omega\tau) d\tau K(\tau). \quad (8.13)$$

Ovaj rezultat se može zapisati i u obliku:

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{-i\omega\tau} d\tau K(\tau), \quad (8.14)$$

ukoliko se ima u vidu da je:

$$\begin{aligned} K(-\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y(t)y(t-\tau) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\tau}^{T-\tau} y(t+\tau)y(t) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T y(t)y(t+\tau) dt = K(\tau). \end{aligned} \quad (8.15)$$

Inverzna Furijeova transformacija izraza (8.14) daje:

$$K(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} S(\omega) d\omega \quad (8.16)$$

Posledica ovih transformacija je da se može direktno meriti korelacija nekog vremenskog signala, ili njegov spektar, a iz njih da se onda mogu proračunati odgovarajući spektar, ili vremenska korelacija, respektivno.

Prethodno se može napisati s obzirom na proizvoljni moment drugog reda $K_{ij}(\tau)$. Furijeova transformacija kao rezultat daje izraz:

$$\langle x_i x_j \rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i x_j)_\omega e^{-i\omega\tau} d\omega, \quad (8.17)$$

dok njoj inverzna transformacija daje izraz oblika:

$$(x_i x_j)_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x_i x_j \rangle_\tau e^{i\omega\tau} d\tau \equiv \int_{-\infty}^{\infty} K_{ij}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad (8.18)$$

i definiše *spektralnu gustinu* slučajne veličine x .

Iz osobine da je $K_{ij}(0) = K_{ji}(0)$, dobija se relacija:

$$(x_i x_j)_\omega = (x_j x_i)_{-\omega}, \quad (8.19)$$

koja izražava simetričnost spektralne gustine u odnosu na promenu znaka promenljive ω u Furijeovom prostoru.

Ovde će biti ispisane još dve korisne relacije za vremensku korelaciju i odgovarajuću spektralnu gustinu stacionarnih slučajnih procesa. Pri $\tau = 0$:

$$\langle x_i x_j \rangle_{\tau=0} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (x_i x_j)_\omega d\omega, \quad (8.20)$$

a pri $\omega = 0$:

$$(x_i x_j)_{\omega=0} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x_i x_j \rangle_\tau d\tau. \quad (8.21)$$

Pri razmatranju kretanja braunovske čestice od interesa je spektralna gustina Lanževenovog izvora. Ona je po relaciji (8.18) data izrazom:

$$(y_i y_j)_\omega = 2D\delta_{ij}, \quad (8.22)$$

i ne zavisi od frekvencije. Odnosno, spektralna gustina Lanževenovog izvora ima spektar koji se naziva *beli šum* [23, 24].

8.1.1 Spektralna gustina koordinate i brzine braunovske čestice

U ovom odeljku se izračunavaju spektralne gustine koordinate i brzine braunovske čestice. Prvi korak u toj proceduri je priprema za prelaz u Furijeov prostor svih relevantnih veličina. Tako je primenom Furijeove transformacije na slučajnu koordinatu položaja braunovske čestice $x_i(t)$:

$$x_i(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} x_{i\omega} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (8.23)$$

dobijen njen Furijeov transform $x_{i\omega}$, koji se pak može definisati preko odgovarajuće inverzne Furijeove transformacije:

$$x_{i\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} x_i(t) e^{i\omega t} dt. \quad (8.24)$$

U sledećem koraku se primenom Furijeove transformacije na jednačine kretanja braunovske čestice (8.3) dobija sistem algebarskih jednačina u Furijeovom prostoru, koji se može zapisati u obliku:

$$-i\omega \vec{x}_\omega = \vec{v}_\omega, \quad -i(\omega + i\gamma)\vec{v}_\omega = \vec{y}_\omega. \quad (8.25)$$

U njemu figurišu Furijeovi transformi koordinata i brzina braunovskih čestica. Ovde je korisno napomenuti da se Furijeova transformacija često koristi za prevođenje diferencijalnih u algebarske jednačine, koje je uglavnom lakše rešiti. Onda ostaje problem kako izvršiti inverznu transformaciju i dobijeno rešenje u Furijeovom prostoru (prostoru frekvencija) vratiti u fizički prostor (prikazati rezultat evolucije u vremenu) [19].

Konačno, vremenska korelacija koordinata primenom Furijeove transformacije se može zapisati u obliku:

$$\langle x_i(t) x_j(t - \tau) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{x_{i\omega} x_{j\omega'}^*} e^{-i(\omega - \omega')t - i\omega'\tau} d\omega d\omega'. \quad (8.26)$$

Kombinacijom relacija (8.18) i (8.26) dobija se:

$$\overline{x_{i\omega} x_{j\omega'}^*} = (x_i x_j)_\omega 2\pi \delta(\omega - \omega'), \quad (8.27)$$

gde je primenjena relacija:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t}, \quad (8.28)$$

koja predstavlja Furijeov transform kompleksne eksponencijalne funkcije [9, 17]. Relacija (8.27) pokazuje da stacionarnost procesa podrazumeva nekorelisanost $x_i(\omega)$ i $x_j^*(\omega')$, pošto je član $\delta(\omega - \omega')$ dobijen kao posledica zavisnosti $\langle x_i(t) x_j(t - \tau) \rangle$ samo od intervala τ .

Nakon što su izražene sve relevantne veličine u Furijeovom prostoru, kombinacijom (8.25), (8.26) i (8.27) dobijaju se izrazi za spektralne gustine koordinate i brzina braunovskih

čestica:

$$(v_i v_j)_\omega = \delta_{ij} \frac{2D}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (x_i x_j)_\omega = \frac{(v_i v_j)_\omega}{\omega^2} \quad (8.29)$$

$$(x_i v_j)_\omega = \frac{i(v_i v_j)_\omega}{\omega}, \quad (v_i x_j)_\omega = -\frac{i(v_i v_j)_\omega}{\omega}. \quad (8.30)$$

Iz prethodnih relacija se može zaključiti da su spektralne gustine položaja i brzina realne, a 'mešovite' spektralne gustine, koje povezuju položaj i brzinu, imaginarne.

U najjednostavnijem slučaju, kada je proces braunovskog kretanja stacionaran, dobija se pri $\tau = 0$ izraz:

$$\langle \bar{v}^2 \rangle = \frac{3D}{\gamma}, \quad (8.31)$$

koji pokazuje vezu spektralne gustine brzine i parametara u sistemu (intenziteta Lanževenovog izvora i koeficijenta trenja). Pošto je kinetička energija u ravnotežnom stanju za čestice proizvoljne mase, $3k_B T/2 = (m/2)\langle \bar{v}^2 \rangle$, sledi veza:

$$D = \frac{1}{3} \gamma \langle \bar{v}^2 \rangle = \gamma \frac{k_B T}{m}. \quad (8.32)$$

Ovo je tzv. Ajnštajnova relacija (videti odeljak 6.3.4), u kojoj D ima smisao difuzionog koeficijenta. Prema tome, intenzitet Lanževenovog izvora je određen trenjem (disipacijom) i temperaturom po Ajnštajnovoj formuli³. Iz prethodnog sledi da se spektralna gustina Lanževenovog izvora može izraziti formulom:

$$(y_i y_j)_\omega = 2\gamma \frac{k_B T}{m} \delta_{ij}, \quad (8.33)$$

što je jedan primer *fluktuaciono-disipacione teoreme* koja povezuje spektralnu gustinu izvora sa disipativnim faktorima γ i T .

8.1.2 Vremenske korelacije brzine braunovske čestice

Nakon što su određene spektralne gustine koordinate i brzine braunovske čestice, ovde je kratko prokomentarisano nalaženje vremenske korelacije brzine. Ona se može dobiti primenom Furijeove transformacije na poznatu spektralnu gustinu brzine braunovske čestice:

$$\langle v_i v_j \rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (v_i v_j)_\omega e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (8.34)$$

Odavde, uz spektralnu gustinu izvora datu izrazom (8.33), sledi tražena relacija za vremensku korelaciju brzina⁴:

$$\langle v_i v_j \rangle_\tau = \frac{1}{2\pi} 2D \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega^2 + \gamma^2} d\omega = \delta_{ij} \frac{D}{\gamma} e^{-\gamma|\tau|}. \quad (8.35)$$

³Ovaj iskaz važi samo za slučaj linearne Lanževenove jednačine.

⁴Način rešavanja integrala u relaciji (8.35) može se naći literaturi [25, 26].

Imajući u vidu izraz (8.32), jednačina (8.35) može se prepisati u obliku:

$$\langle \vec{v}^2 \rangle_\tau = \langle \vec{v}^2 \rangle e^{-\gamma|\tau|}. \quad (8.36)$$

Može se odmah videti da je nađena korelacija rešenje jednačine:

$$\left(\frac{d}{d\tau} + \gamma \right) \langle \vec{v}^2 \rangle_\tau = 0, \quad \tau > 0 \quad (8.37)$$

uz početni uslov: $\langle \vec{v}^2 \rangle_{\tau=0} = 3D/\gamma = 3k_B T/m$.

Razmatranja u poslednja dva odeljka pokazuju da je statističke karakteristike (vremenske korelacije, spektralne gustine) braunovskog kretanja moguće generisati iz Lanževenove jednačine, prethodno specificirajući statističke karakteristike Lanževenovog izvora $y(t)$, ili odgovarajućeg korelatora pri $\tau = 0$.

8.2 Foker-Plankova jednačina

Iz Lanževenove jednačine za slučajne funkcije vremena - \vec{x} -vektor položaja i \vec{v} -brzinu braunovske čestice (8.3) – može se doći do jednačine za funkciju raspodele braunovskih čestica po koordinatama i brzinama $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$. Jedan od načina je prikazan u ovom odeljku.

Fazna gustina za braunovske čestice u šestodimenzionom prostoru koordinata i brzina je:

$$N(\vec{x}, \vec{v}, t) = \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(\vec{x} - \vec{x}_i(t)) \delta(\vec{v} - \vec{v}_i(t)), \quad (8.38)$$

gde je N ukupan broj braunovskih čestica. Neka je N fiksiran i poznat broj. Tada je fazna gustina normirana na broj čestica:

$$\int N(\vec{x}, \vec{v}, t) d\vec{x} d\vec{v} = N = \text{const}. \quad (8.39)$$

i odgovarajuća jednačina neprekidnosti (kontinuiteta) u faznom prostoru ima oblik:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial N}{\partial \vec{x}} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} [(-\gamma \vec{v} + \vec{y}) N] = 0. \quad (8.40)$$

Funkcija raspodele je po definiciji vezana sa srednjom faznom gustinom čestica relacijom⁵:

$$nf(\vec{x}, \vec{v}, t) = \langle N(\vec{x}, \vec{v}, t) \rangle, \quad (8.41)$$

i normirana je na jedinicu $\int f d\vec{x} d\vec{v} / V = 1$.

Usrednjavanjem jednačine (8.40) i korišćenjem veze (8.41), dobija se jednačina za funkciju raspodele u obliku:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\gamma \vec{v} f) - \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial v_i} (\langle y_i \delta N \rangle), \quad (8.42)$$

⁵Usrednjavanje u formuli (8.40) se vrši po fluktuacijama usrednjavane slučajne veličine.

gde se u poslednjem članu podrazumeva sumiranje po indeksu i i gde je $\langle y_i \delta N \rangle = \langle y_i N \rangle$. Poslednja jednakost se može pokazati u nekoliko koraka. Ukupan broj čestica se može napisati u obliku:

$$N = \langle N \rangle + \delta N, \quad (8.43)$$

gde je δN - fluktuacija broja čestica. Smenom (8.43) u izraz $\langle y_i N \rangle$ dobija se:

$$\langle y_i N \rangle = \langle y_i (\langle N \rangle + \delta N) \rangle = \langle y_i \rangle \langle N \rangle + \langle y_i \delta N \rangle,$$

što uz (8.4) daje traženu vezu.

Smenom (8.43) u jednačinu (8.40) direktno se može pisati:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) (\langle N \rangle + \delta N) - \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\gamma \vec{v} (\langle N \rangle + \delta N)) = - \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (y_j (\langle N \rangle + \delta N)). \quad (8.44)$$

Kombinacijom (8.41) i (8.42) izvodi se relacija:

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\gamma \vec{v} \langle N \rangle) - \frac{\partial}{\partial v_i} (\langle y_i \delta N \rangle). \quad (8.45)$$

Oduzimanjem (8.45) od (8.44) dobija se jednačina za fluktuacije δN :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) \delta N - \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\gamma \vec{v} \delta N) = - \frac{\partial}{\partial v_j} (y_j n f) - \frac{\partial}{\partial v_j} (y_j \delta N - \langle y_j \delta N \rangle). \quad (8.46)$$

Da bi se odredile fluktuacije δN , potrebno je uprostiti jednačinu (8.46). Prva pretpostavka je da su fluktuacije male. To omogućuje da se mogu odbaciti svi članovi u (8.46) nelinearni po malim veličinama. Takođe je tada moguće izabrati fizički beskonačno malu zapreminu V_f i odgovarajući interval vremena u kojima se mikroskopske funkcije mogu smatrati homogenim. Tako se odbacuje pretposlednji član sa desne strane pomenute jednačine jer sadrži proizvod fluktuacije δN i Lanževenovog izvora y . Drugo, pošto je slučajni proces $y(t)$ δ -korelisan, mogu se u jednačini (8.46) odbaciti drugi i treći član s leva jer ne uspevaju da 'deluju' za to vreme. Prema tome,

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta N = - \frac{\partial}{\partial v_j} (y_j n f), \quad (8.47)$$

odakle je:

$$\delta N(\vec{x}, \vec{v}, t) = - \frac{\partial}{\partial v_j} \int_0^\infty y_j(t - \tau) n f(\vec{x}, \vec{v}, t - \tau) d\tau. \quad (8.48)$$

Zamenom (8.48) u poslednjem članu s desne strane jednačine (8.46), nakon proste procedure, dobija se izraz:

$$- \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial v_i} \langle y_i \delta N \rangle = D \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2}, \quad (8.49)$$

gde je $D = \gamma k_B T / m$. Konačno, jednačina za funkciju raspodele braunovskih čestica ima oblik:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} = D \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} + \frac{\partial}{\partial v} (\gamma \vec{v} f) \equiv I_{FP}(\vec{x}, \vec{v}, t). \quad (8.50)$$

Ova jednačina je poznata pod imenom Foker-Plankova jednačina. Sledeći terminologiju kinetičke teorije, član I_{FP} je *integral sudara* i opisuje difuziju braunovskih čestica u prostoru brzina. Parametar D je identifikovan kao koeficijent difuzije.

Rešenje Foker-Plankove jednačine za ravnotežno stanje, kada funkcija raspodele zavisi samo od brzine, jeste Maksvelova funkcija raspodele. Ravnoteža se uspostavlja dejstvom Lanževenove sile, što je ekvivalentno dejstvu termalnog kretanja atoma sredine.

Kada je f prostorno homogena funkcija (ne zavisi od \vec{x}), vreme koje karakteriše uspostavljanje ravnoteže, tj. vreme relaksacije je $\tau_{rel} = 1/\gamma$.

Interesantno je napomenuti da se teorija braunovskog kretanja može izvesti i bez uvođenja Lanževenove jednačine. Na primer, polazeći od Foker-Plankove jednačine za dvovremensku funkciju raspodele $f(\vec{x}, \vec{v}, t, \vec{x}', \vec{v}', t - \tau)$, $\tau > 0$ uz date vrednosti parametara $\vec{x}', \vec{v}', t - \tau$, dobija se, nakon proste procedure⁶ jednačina za korelator brzine braunovskih čestica oblika:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \gamma \right) \langle \vec{v}^2 \rangle_\tau = 0. \quad (8.51)$$

Početni uslovi ($\tau = 0$) su: $\langle \vec{v}^2 \rangle = \int \vec{v}^2 f d\vec{p} = 3k_B T / m$ i $f \equiv f_M^{(0)}$.

8.3 Difuzija braunovskih čestica

Pored 'unutrašnjih' vremenskih parametara τ_{kor}^l i $\tau_{rel.} = 1/\gamma$ procesa braunovskog kretanja, bitan je i vremenski parametar τ_D koji karakteriše proces difuzije braunovskih čestica u prostoru, a zavisi od dimenzije sistema L . Pretpostavljajući da je Lanževenov izvor δ korelisano, tj. $\tau_{kor}^l = 0$, ostaju kao parametri $\tau_{rel.}$ i τ_D . Ukoliko važi:

$$\tau_{rel.} \ll \tau_D, \quad (8.52)$$

može se Foker-Plankova jednačina za funkciju raspodele $f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ zameniti jednačinom za funkciju raspodele $f(\vec{x}, t)$.

Neka je t_0 početni trenutak posmatranja braunovskog kretanja i neka je ukupno vreme posmatranja braunovskog kretanja t mnogo veće od vremena relaksacije τ_R : $t - t_0 \gg \tau_{rel.}$ (odnosno, $|d\vec{p}/dt| \ll \gamma|\vec{p}|$). Tada sistem Lanževenovih jednačina ima oblik:

$$\gamma \vec{v} = \vec{y}(t), \quad \text{odnosno} \quad \frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{\vec{y}(t)}{\gamma} \equiv \vec{y}_x(t), \quad (8.53)$$

⁶Foker-Plankova jednačina za $f(\vec{x}, \vec{v}, t, \vec{x}', \vec{v}', t - \tau)$ se množi izrazom $\vec{v}(t)\vec{v}'(t - \tau)$ i usrednjava, uz granične uslove da je $f(\dots) = 0$ u $\vec{x} \rightarrow \infty$ i $\vec{v} \rightarrow \infty$.

gde je $\vec{y}_x(t)$ Lanževenov izvor, čiji momenti su:

$$\langle \vec{y}_x(t) \rangle = 0, \quad \langle \vec{y}_x(t) \vec{y}_x(t') \rangle = 6D_x \delta(t - t'), \quad (8.54)$$

a $D_x = k_B T / (m\gamma)$ je koeficijent difuzije u koordinatnom prostoru.

Odgovarajuća Foker-Plankova jednačina postaje⁷:

$$\frac{\partial f(\vec{x}, t)}{\partial t} = D_x \Delta_x f(\vec{x}, t), \quad (8.55)$$

gde je $\Delta_x f \equiv \partial^2 f / \partial \vec{x}^2$. Ovo je jednačina za difuziju u prostoru braunovskih čestica, ili jednačina Ajnštajn-Smoluhovskog (AS). Funkcija $f(\vec{x}, t)$ je normirana na jedinicu: $\int f(\vec{x}, t) d\vec{x} / V = 1$. Drugim rečima, odgovarajuća gustina čestica (koncentracija) $n(\vec{x}, t)$ normirana je na broj čestica: $\int n(\vec{x}, t) d\vec{x} = N$.

Ukoliko su u početnom trenutku $t = t_0$ sve čestice specificirane sa \vec{x}_0 (nalaze se u fizički beskonačno maloj zapremini oko \vec{x}_0), početna koncentracija je data izrazom:

$$n(\vec{x}, t_0) = N \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (8.56)$$

i rešenje difuzione jednačine postaje:

$$n(\vec{x}, t | \vec{x}_0, t_0) = \frac{N}{(4\pi D_x (t - t_0))^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{x} - \vec{x}_0)^2}{4D_x (t - t_0)}\right). \quad (8.57)$$

Ovaj izraz opisuje vremensku evoluciju prostorne raspodele braunovskih čestica, odnosno njihovu difuziju.

Pomoću funkcije f mogu se odrediti momenti vektora pomeraja:

$$\langle \vec{x} - \vec{x}_0 \rangle = 0, \quad \langle (\vec{x} - \vec{x}_0)^2 \rangle = 6D_x (t - t_0). \quad (8.58)$$

Dakle, *srednji kvadrat pomeraja je proporcionalan vremenu*. Ovu vezu je prvi ustanovio Ajnštajn.

U savremenoj teoriji braunovskog kretanja difuzioni proces je generalizacija relaksacionog procesa okarakterisanog relacijom:

$$\langle (\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^2 \rangle \sim t^\alpha, \quad (8.59)$$

gde je α realni broj, tzv. difuzioni parametar (zbog jednostavnosti je uzeto $t_0 = 0, \vec{x}_0 = 0$). Tada je proces okarakterisan parametrom $\alpha = 1$ standardna difuzija, odnosno difuzija u Ajnštajnovom smislu, $\alpha < 1$ subdifuzioni proces i $\alpha > 1$ super-difuzioni proces (videti dodatak 17).

⁷Primenom procedure iz prethodnog odeljka.

Za potpuno opisivanje procesa difuzije, u sistemu sa konačnim dimenzijama, neophodno je rešiti AS jednačinu uz odgovarajuće granične uslove. Proces difuzije se završava pri $\langle (\vec{x} - \vec{x}_0)^2 \rangle \sim L^2$, kada je $t - t_0 \sim \tau_D$, odakle je $\tau_D \sim L^2/D_x$.

Teorija braunovskog kretanja u gasovima i tečnostima posmatra kretanje braunovske čestice po harmonijskom zakonu, jer je sila kojom sredina deluje na braunovsku česticu složenija od Stoksove sile. Zato je Foker-Plankova jednačina dobijena iz Lenževenove jednačine fenomenološkog tipa, dok je AS jednačina doslednija.

8.4 Braunovsko kretanje harmonijskog oscilatora

U ovom odeljku će ukratko biti ispisane karakteristične relacije i veličine za harmonijsko kretanje braunovske čestice.

Lanževenova jednačina jednodimenzionog linearnog harmonijskog oscilatora je oblika:

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} + \gamma v + \omega_0^2 x = y_v(t), \quad (8.60)$$

gde je γ koeficijent trenja, ω_0 svojstvena frekvencija oscilatora i y_v Lanževenov izvor. Statistička svojstva δ korelisanog izvora se mogu napisati u obliku:

$$\langle y_v(t) \rangle = 0., \quad \langle y_v(t)y_v(t') \rangle = 2D_v\delta(t-t'). \quad (8.61)$$

Odgovarajuća Foker-Plankova jednačina za funkciju raspodele se dobija postupkom analognim izloženom u prethodnom odeljku i može se napisati kao:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\frac{\partial f}{\partial x} - \omega_0^2 x\frac{\partial f}{\partial v} = D_v\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} + \frac{\partial}{\partial v}(\gamma v f), \quad (8.62)$$

gde D_v -intenzitet Lanževenovog izvora dobija smisao difuzionog koeficijenta u prostoru brzina.

Iz Foker-Plankove jednačine za ravnotežni slučaj ($\partial f/\partial t = 0$) dobija se funkcija raspodele:

$$f(x, v, t) = C \exp\left(-\frac{mv^2 + m\omega_0^2 x^2}{2k_B T}\right), \quad (8.63)$$

koja je normirana na jedinicu. Koeficijent difuzije je tada $D_v = \gamma k_B T/m$.

Uporedo sa jednačinom (8.62) može se koristiti odgovarajuća jednačina za dvovremensku funkciju raspodele:

$$f(x, v, t, x', v', t'), \quad t' = t - \tau, \tau > 0. \quad (8.64)$$

Dvovremenski momenti

Dvovremenski momenti koordinate i brzine braunovskog linearnog harmonijskog oscilatora se mogu definisati pomoću funkcije raspodele (8.64) na sledeći način:

$$\begin{aligned}\langle xx \rangle_{t,t'} &= \int xx' f dx dx' dv dv', \\ \langle vv \rangle_{t,t'} &= \int vv' f dx dx' dv dv'.\end{aligned}\quad (8.65)$$

Ukoliko je sistem u ravnotežnom stanju, svi dvovremenski momenti zavise samo od $\tau = t' - t$ i funkcija raspodele je određena relacijom (8.63).

Jednačina za dvovremenski moment brzine za sistem u ravnoteži ima oblik:

$$\left(\frac{d}{d\tau} + \gamma\right) \langle vv \rangle_{\tau} + \omega_0^2 \langle xv \rangle_{\tau} = 0, \quad (8.66)$$

a može se dobiti iz jednačine za dvovremensku funkciju raspodele (8.64). Ova jednačina je analogna Foker-Planokovoj jednačini u kojoj se prosto uzima da su $x', v', t - \tau$ u $f(x, v, t; x', v', t - \tau)$ konstante. Jednačina (8.66) nije zatvorena, jer u njoj figuriše i funkcija $\langle xv \rangle_{\tau}$. Odgovarajuća jednačina za nju je:

$$\frac{d}{d\tau} \langle xv \rangle_{\tau} - \langle vv \rangle_{\tau} = 0. \quad (8.67)$$

Time je dobijen zatvoren sistem od dve jednačine za dve funkcije $\langle xv \rangle_{\tau}$ i $\langle vv \rangle_{\tau}$. Konkretna vrednost tih funkcija se određuje specificiranjem početnih uslova, npr.

$$\langle xv \rangle_{\tau=0} = 0, \quad \langle vv \rangle_{\tau=0} = \omega_0^2 \langle xx \rangle_{\tau=0} - k_B T / m. \quad (8.68)$$

Spektralne gustine

Spektralna gustina se može naći polazeći od sistema Lanževenovih jednačina (8.60) koje se nakon Furijeove transformacije (8.23) svode na sistem algebarskih jednačina u Furijevom prostoru:

$$-i\omega x_{\omega} = v_{\omega}, \quad (-i\omega + \gamma)v_{\omega} + \omega_0^2 x_{\omega} = y_{\omega}. \quad (8.69)$$

Odavde se nalaze x_{ω} i v_{ω} . Primenom (8.27) se dolazi do izraza za spektralnu gustinu:

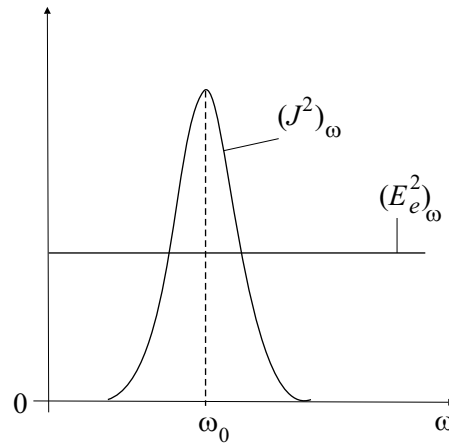
$$(vv)_{\omega} = \frac{2\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0^2/\omega)^2} (yy)_{\omega} \quad (8.70)$$

i

$$(yy)_{\omega} = 2\gamma \frac{k_B T}{m} = 2D_v. \quad (8.71)$$

Treba napomenuti da se spektralne gustine mogu odrediti iz sistema jednačina (8.66) i (8.67) koje opisuju evoluciju dvovremenskih korelacija (videti [11]).

8.4.1 Toplotne oscilacije u električnoj konturi



Slika 8.1.

Konkretan primer braunovskog linearnog harmonijskog kretanja je toplotno kretanje nosilaca naelektrisanja u električnoj konturi, kada je analogon prostorne koordinate x – naelektrisanje q , analogon brzine – jačina struje J , mase – induktivnost konture L , koeficijenta trenja – odnos termogenog otpora i induktivnosti R/L , Lanževenove sile – odnos elektromotorne sile u strujnom kolu i induktivnosti $\varepsilon/L \equiv E_e$, a sopstvene frekvencije – $(LC)^{-1/2}$ (C je kapacitivnost strujne konture).

Polazna pretpostavka je da nema izvora elektromotorne sile i da svi elementi električnog kola imaju istu temperaturu T , odnosno slikovito se smatra da je kontura smeštena u termostatu. Zbog toplotnog kretanja naelektrisanih čestica u konturi nastaju toplotne oscilacije, koje se mogu predstaviti kao braunovsko kretanje naelektrisanih čestica.

Lanževenova jednačina braunovskih čestica u električnoj konturi se može napisati u obliku:

$$\frac{dq}{dt} = J, \quad L \frac{dJ}{dt} + RJ + \frac{1}{C}q = E_e, \quad (8.72)$$

koji je ekvivalentan (8.60). Lanževenov izvor je E_e , koji se može formalno smatrati elektromotornom silom izazvanom toplotnim kretanjem naelektrisanih braunovskih čestica u strujnom kolu.

Primenom rezultata prethodnog pododeljka može se odrediti spektralna gustina fluktuacija struje. Smenama veličina u (8.70) ekvivalentnim veličinama u električnoj konturi dobija se izraz:

$$(J^2)_\omega = \frac{2Rk_B T}{R^2 + (L\omega - 1/(C\omega))^2} \equiv \frac{2Rk_B T}{|Z(\omega)|^2}, \quad (8.73)$$

gde je uvedena nova veličina $Z(\omega) = R - i(L\omega - 1/(C\omega))$ koja predstavlja kompleksnu impedansu električnog kola [11].

Spektralna gustina struje se može zapisati i u drugom obliku:

$$(J^2)_\omega = \frac{(E_e^2)_\omega}{|Z(\omega)|^2}, \quad (8.74)$$

uzimajući u obzir relaciju (8.71). Poređenjem (8.73) i (8.74) može se spektralna gustina elektromotorne sile zapisati kao:

$$(E_e^2)_\omega = 2Rk_B T, \quad (8.75)$$

što je tzv. Najkvistova formula. Iz ove formule se vidi da spektralna gustina elektromotorne sile ne zavisi od frekvencije, odnosno predstavlja beli šum. S druge strane, spektralna gustina struje ima maksimalnu vrednost za $\omega = \omega_0$ (Slika 8.1).

Najkvistova formula ima značajnu ulogu pri određivanju fluktuacija u različitim fizičkim sistemima, u kojima se srednja energija može predstaviti sumom srednjih energija pojedinačnih oscilatora [11].

8.5 Izdvajanje sporih procesa pri braunovskom kretanju oscilatora

U realnosti kretanje braunovskih čestica je višestruko uslovljeno sredinom. Do sada je pored Lanževenove (slučajne) sile, uzrokovane korpuskularnom prirodom sredine, na braunovsku česticu uticala viskoznost sredine (Stoksova disipativna sila) i elastične sile. Svaki konkretan slučaj može da uvede i neki drugi tip interakcije – koja može biti nelinearna funkcija koordinate i/ili brzine čestice. To kao posledicu ima pojavu nelinearnih Lanževenovih jednačina. U takvim slučajevima, međutim, svaka od interakcija uvodi svoje karakteristične parametre – vremenske i prostorne skale (npr. neke interakcije su brze, neke spore, neke kratkodometne itd.). Ukoliko su karakteristični parametri veoma različiti, mogu se, u svakom konkretnom problemu, neki od efekata zanemariti.

Kao primer, ovde će biti razmatrane slabo prigušene sopstvene oscilacije braunovskog linearnog oscilatora. Tada se karakteristični parametri odnose kao: $\gamma \ll \omega_0$ (brzo oscilovanje). Ova relacija omogućuje da se problem opisivanja braunovskog oscilatora pojednostavi usrednjavanjem Lanževenove jednačine (8.60) po periodu oscilovanja. Matematička procedura usrednjavanja je šematski predstavljena u nastavku ovog odeljka.

Korisno je pre usrednjavanja uvesti nove promenljive \tilde{x}, \tilde{v} :

$$x = \tilde{x} \cos(\omega_0 t) + \frac{\tilde{v}}{\omega_0} \sin(\omega_0 t) \quad (8.76)$$

$$v = \tilde{v} \cos(\omega_0 t) - \omega_0 \tilde{x} \sin(\omega_0 t). \quad (8.77)$$

Nakon jednostavnih algebarskih relacija dobijaju se Lanževenove jednačine za nove promenljive:

$$\frac{d\tilde{x}}{dt} = \frac{1}{\omega_0} [\gamma(\tilde{v} \cos(\omega_0 t) - \omega_0 \tilde{x} \sin(\omega_0 t)) - y(t)] \sin(\omega_0 t) \quad (8.78)$$

$$\frac{d\tilde{v}}{dt} = -[\gamma(\tilde{v} \cos(\omega_0 t) - \omega_0 \tilde{x} \sin(\omega_0 t)) - y(t)] \cos(\omega_0 t). \quad (8.79)$$

Promenljive \tilde{x} , \tilde{v} se malo menjaju za period $2\pi/\omega_0$, pa se usrednjavanjem po periodu oscilovanja izrazi (8.78,8.79) svode na:

$$\frac{d\tilde{x}}{dt} + \frac{1}{\gamma} \tilde{x} = y_{\tilde{x}}(t), \quad y_{\tilde{x}}(t) = \frac{1}{\omega_0} \overline{y(t) \sin(\omega_0 t)}, \quad (8.80)$$

$$\frac{d\tilde{v}}{dt} + \frac{1}{\gamma} \tilde{v} = y_{\tilde{v}}(t), \quad y_{\tilde{v}}(t) = \overline{y(t) \cos(\omega_0 t)}. \quad (8.81)$$

Za prethodna izračunavanja je potrebno navesti činjenicu da pri usrednjavanju po brzim promenljivim (parametar t) spore promenljive nisu efektovane. Od koristi su i sledeće relacije:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi/\omega_0} \sin(\omega_0 t) dt &= \int_0^{2\pi/\omega_0} \cos(\omega_0 t) dt = 0, \\ \int_0^{2\pi/\omega_0} \sin(\omega_0 t) \cos(\omega_0 t) dt &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi/\omega_0} \sin(\omega_0 t) dt = 0, \\ \int_0^{2\pi/\omega_0} \sin(\omega_0 t)^2 dt &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi/\omega_0} (1 - \cos(\omega_0 t)) dt = \frac{1}{2} t \Big|_0^{2\pi/\omega_0} = \frac{\pi}{\omega_0} \\ &\equiv \int_0^{2\pi/\omega_0} \cos(\omega_0 t)^2 dt. \end{aligned}$$

Procedurom iz ove glave može se pokazati da su izrazi za korelacije Lanževenovih članova po sporim promenljivima oblika:

$$\omega_0^2 \langle y_{\tilde{x}}(t) y_{\tilde{x}}(t') \rangle = \langle y_{\tilde{v}}(t) y_{\tilde{v}}(t') \rangle = D \delta(t - t'), \quad \langle y_{\tilde{x}}(t) y_{\tilde{v}}(t') \rangle = 0. \quad (8.82)$$

Nadalje se znak " \sim " izosatavlja, a razmatranja se odnose na spore procese.

Za braunovske čestice, opisane Lanževenovim jednačinama (8.80,8.81), može se po proceduri u odeljku 8.2 izvesti Foker-Plankova jednačina:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{D}{2\omega_0^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{v}^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial(\gamma \tilde{x} f)}{\partial \tilde{x}} + \frac{1}{2} \frac{\partial(\gamma \tilde{v} f)}{\partial \tilde{v}}. \quad (8.83)$$

Energetska reprezentacija

U prostoru energija $E = \tilde{v}^2/2 + \omega_0^2 \tilde{x}^2/2$ normirana funkcija raspodele ima oblik:

$$f(E, t) = \int \delta(E - \frac{1}{2}(\tilde{v}^2 + \omega_0^2 \tilde{x}^2)) f(\tilde{x}, \tilde{v}, t) d\tilde{x} d\tilde{v}, \quad (8.84)$$

i rešenje je Foker-Plankove jednačine u prostoru energija:

$$\frac{\partial f(E,t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial E} \left(E \frac{\partial f}{\partial E} \right) + \frac{\partial}{\partial E} (\gamma E f). \quad (8.85)$$

U ravnotežnom stanju ($\partial f/\partial t \equiv 0$), Foker-Plankova jednačina (8.85) se jednostavno rešava. Rešenje je funkcija raspodele $f(E)$ oblika:

$$f(E) = \frac{\gamma}{D} \exp\left(-\frac{\gamma E}{D}\right). \quad (8.86)$$

Momenti n -tog reda ravnotežne funkcije raspodele $f(E)$ se mogu odrediti iz definicije:

$$\langle E^n \rangle = \int E^n f(E) dE, \quad (8.87)$$

gde se integracija vrši u delu prostora energija koje odgovaraju posmatranom sistemu [12, 26]. Nakon smene (8.86) dobijaju se traženi momenti:

$$\langle E^n \rangle = n! \left(\frac{D}{\gamma} \right)^n. \quad (8.88)$$

Pomoću jednačine (8.85) može se pokazati da momenti zadovoljavaju jednačinu:

$$\frac{d\langle E^n \rangle}{dt} = n^2 D \langle E^{n-1} \rangle - n\gamma \langle E^n \rangle. \quad (8.89)$$

Odatle sledi da, na primer, jednačina za srednju energiju ima oblik:

$$\frac{d\langle E \rangle}{dt} + \gamma \langle E \rangle = D. \quad (8.90)$$

Prema tome, u ravnotežnom stanju prvi moment energije je dat kao: $\langle E \rangle = D/\gamma \equiv k_B T/m$.

U opštem slučaju rešenje jednačine (8.90) se može napisati kao:

$$\langle E(t) \rangle = \langle E \rangle e^{-\gamma|t|/2}. \quad (8.91)$$

Furijev spektar energije je dat izrazom:

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle E(t) \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{D}{\omega^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (8.92)$$

gde je $\gamma/2 = \Delta\omega_E$ poluširina energetskeg spektra. Jednostavnim algebarskom procedurom se tada za spektralnu gustinu energije dobija:

$$(\delta E)_\omega^2 = \frac{2D\langle E \rangle}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (8.93)$$

Zbog kompletnosti se može navesti Lanževenova jednačina za energiju:

$$\frac{dE}{dt} + \gamma E = y_E(t), \quad (8.94)$$

gde je y_E Lanževenov izvor:

$$y_E(t) = \omega_0^2 \tilde{x} y_{\tilde{x}}(t) + \tilde{v} y_{\tilde{v}}, \quad (8.95)$$

čiji prvi moment je različit od nule:

$$\langle y_E(t) \rangle = D. \quad (8.96)$$

Dvovremenski korelator fluktuacija Lanževenovog izvora $\delta y_E(t)$ se dobija iz dvovremenskog korelatora Lanževenovog izvora i smene

$$\delta y_E(t) = y_E(t) - \langle y_E(t) \rangle :$$

$$\begin{aligned} \langle y_E(t) y_E(t') \rangle &= \langle (\langle y_E(t) \rangle + \delta y_E(t)) (\langle y_E(t') \rangle + \delta y_E(t')) \rangle \\ &= \langle y_E(t) \rangle \langle y_E(t') \rangle + \langle \delta y_E(t) \delta y_E(t') \rangle + \langle y_E(t) \rangle \langle \delta y_E(t') \rangle + \\ &\quad + \langle \delta y_E(t) \rangle \langle y_E(t') \rangle \\ &= D^2 + \langle \delta y_E(t) \delta y_E(t') \rangle, \end{aligned} \quad (8.97)$$

gde je iskorišćen uslov (8.95). S druge strane (uz (8.82) i (8.95)):

$$\begin{aligned} \langle y_E(t) y_E(t') \rangle &= \langle (\omega_0^2 \tilde{x} y_{\tilde{x}}(t) + \tilde{v} y_{\tilde{v}}(t)) (\omega_0^2 \tilde{x} y_{\tilde{x}}(t') + \tilde{v} y_{\tilde{v}}(t')) \rangle \\ &= (\tilde{v}^2 + \omega_0^2 \tilde{x}^2) D \delta(t - t') = 2 \langle E \rangle D \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (8.98)$$

Prema tome:

$$\langle \delta y_E(t) \delta y_E(t') \rangle = 2 \langle E \rangle D \delta(t - t') + D^2. \quad (8.99)$$

Kako je $D = \gamma k_B T / m$ i $\gamma \ll \omega_0$, to je $D^2 \ll \langle E \rangle$ i fluktuacije Lanževenovog izvora u prostoru energija postaju delta korelisane. Prema tome, konačan izraz za fluktuacije Lanževenovskog izvora je:

$$\langle \delta y_E(t) \delta y_E(t') \rangle = 2 \langle E \rangle D \delta(t - t'). \quad (8.100)$$

Jednačina za fluktuacije energije se dobija iz Lanževenove jednačine (8.94), uz smenu:

$$E = \langle E \rangle + \delta E \quad (8.101)$$

i identitet (8.100):

$$\frac{d}{dt} \delta E + \gamma \delta E = \delta y_E(t). \quad (8.102)$$

8.6 Braunovsko kretanje i H-teorema*

U glavi 2 je pokazano da za zatvoreni sistem ukupna entropija $S(t)$ ili raste ili ostaje nepromenjena. Poslednji slučaj odgovara ravnotežnom stanju makroskopskog sistema. Drugim rečima, entropija zatvorenog sistema je neopadajuća funkcija vremena, odnosno funkcional $H(t) = -S(t)$ (pogledati odeljak 6.3) je nerastuća funkcija vremena.

Pošto se braunovsko kretanje odvija u sredini koja je u ravnotežnom stanju (termostat), umesto entropije se posmatra slobodna energija sistema.

Slobodna energija za sistem u ravnotežnom stanju je definisana jednačinom (3.42) i može se prepisati u obliku:

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z, \quad (8.103)$$

gde je $Z = \int \exp(-H/(k_B T)) dpdq$ statistički integral (3.43). Kako je od interesa vremenska evolucija sistema, uvodi se pojam 'slobodne energije' neravnotežnog stanja. S obzirom na to da je temperatura T zadata stanjem termostata, slobodna energija neravnotežnog stanja se može definisati izrazom:

$$F(t) = U(t) - TS(t), \quad (8.104)$$

gde su $U(t)$ – unutrašnja energija i $S(t)$ – entropija neravnotežnog stanja. U najprostijem slučaju, kada je funkcija raspodele braunovske čestice funkcija u brzinskom prostoru $f = f(\vec{v}, t)$ (homogena raspodela), veličine u izrazu (8.104) su definisane kao:

$$U(t) = N \int \frac{m\vec{v}^2}{2} f(\vec{v}, t) d\vec{v}, \quad S(t) = -k_B N \int \ln f \cdot f d\vec{v}, \quad (8.105)$$

gde je N ukupan broj braunovskih čestica.

U ravnotežnom stanju funkcija raspodele $f(\vec{v})$ je određena izrazom:

$$f_0 = \exp\left(\frac{\frac{F_0}{N} - \frac{mv^2}{2}}{k_B T}\right), \quad (8.106)$$

a odgovarajuća slobodna energija:

$$F_0 = -Nk_B T \ln\left(\int e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d\vec{v}\right), \quad (8.107)$$

gde je indeksom 0 označeno ravnotežno stanje.

Relacija (8.105) za unutrašnju energiju neravnotežnog stanja postaje nakon uvođenja (8.107):

$$U(t) = -k_B T N \int \ln f_0 \cdot f(\vec{v}, t) d\vec{v} + F_0, \quad (8.108)$$

dok slobodna energija neravnotežnog stanja zadovoljava sledeću relaciju:

$$F(t) - F_0 \equiv H_T = k_B T N \int \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \cdot f(\vec{v}, t) d\vec{v}. \quad (8.109)$$

U ravnoteži je $F(t) = F_0$.

Ostaje da se odredi kako se menja funkcija H_T u vremenu. Odnosno, treba naći vrednost izraza:

$$\begin{aligned} \frac{dH_T}{dt} &\equiv \frac{d}{dt}(F(t) - F_0) = k_B T N \int \frac{\partial}{\partial t} \left(f(\vec{v}, t) \ln \left(\frac{f}{f_0} \right) \right) d\vec{v} \\ &= k_B T N \int \left(\ln \left(\frac{f}{f_0} \right) + 1 \right) \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{v}. \end{aligned} \quad (8.110)$$

Iz Foker-Plankove jednačine sledi:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\gamma \vec{v} f), \quad (8.111)$$

gde je:

$$D = \frac{\gamma k_B T}{m}. \quad (8.112)$$

Uvrštavanjem relacije (8.111) u izraz (8.110), dobija se:

$$\frac{dH_T}{dt} = k_B T N \int \left(D \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2} + \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\gamma \vec{v} f) \right) \left(\ln \frac{f}{f_0} + 1 \right) d\vec{v}, \quad (8.113)$$

što se nakon primene parcijalne integracije svodi na izraz oblika:

$$\frac{dH_T}{dt} = -k_B T N \int \left(D \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \gamma \vec{v} f \right) \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} - \frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \right) d\vec{v}, \quad (8.114)$$

odnosno

$$\frac{dH_T}{dt} = -k_B T N \int \left(\frac{D}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right)^2 + \gamma \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} - \frac{D}{f_0} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} - \gamma \vec{v} \frac{f}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \right) d\vec{v}. \quad (8.115)$$

Pomoću relacije (8.106) se nalazi vrednost parcijalnog izvoda f_0 po brzini:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} = -\frac{m}{k_B T} \vec{v} f_0, \quad (8.116)$$

koji se unosi u izraz (8.115). U nekoliko jednostavnih algebarskih koraka imajući u vidu vezu (8.112) dolazi se do relacije:

$$\frac{dH_T}{dt} = -k_B T N \int \frac{D}{f} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right)^2 + 2 \frac{m}{k_B T} \vec{v} f \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \left(\frac{m}{k_B T} \vec{v} f \right)^2 \right) d\vec{v}, \quad (8.117)$$

koja se može prepisati u obliku:

$$\frac{dH_T}{dt} = -k_B T N \int \frac{D}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \frac{m}{k_B T} \vec{v} f \right)^2 d\vec{v} \leq 0, \quad (8.118)$$

iz koga sledi da je H_T nerastuća funkcija vremena. Znak jednakosti se dobija kada je $f = f_0$ i podintegralni izraz u zagradi u poslednjoj relaciji jednak nuli. Ovo tvrđenje predstavlja analogon Bolcmanove H-teoreme za slučaj kretanja braunovskih čestica.

8.7 Završni komentar: difuzioni proces

Deo II koji je posvećen neravnotežnoj statističkoj fizici podeljen je na tri tematske celine: kinetička teorija (odjeljak 6), hidrodinamička teorija (odjeljak 7) i teorija braunovskog kretanja (odjeljak 8). U svakoj od njih razmatran je proces difuzije. Pri tome je teorijsko opisivanje difuzionog procesa bilo zasnovano na analogiji koja se može uspostaviti između transportnih procesa (odjeljak 7.3) i slučajnog kretanja Gausovog tipa (videti dodatke 16,17) ili (standardnog) braunovskog kretanja (videti odeljak 8), i komplementarnog kinetičkog prilaza (odjeljak 6). Kao rezultat je dobijena poznata makroskopska jednačina za difuziju čestica:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (8.119)$$

koja je ovde zapisana u svom najjednostavnijem jednodimenzionom obliku, gde $n(x, t)$ predstavlja koncentraciju čestica i D koeficijent difuzije.

Ovo je ilustracija ispravnosti različitih pristupa pri opisivanju kompleksnih neravnotežnih fenomena. Zašto i pod kojim uslovima upravo proces difuzije povezuje tri različita pristupa, kratko je prokomentarisano u nastavku.

Sistem koji je izveden iz ravnotežnog stanja zbog dejstva unutrašnjih ili spoljašnjih sila (uzroka) teži da relaksira u stanje koje je okarakterisano maksimalnom entropijom pod posmatranim uslovima, saglasno principu minimalne proizvodnje entropije u stacionarnom stanju, ili iskazu H-teoreme. Pomenuti princip je ispoštovan u sva tri gore pomenuta pristupa, kinetičkom (odjeljak 6.4), hidrodinamičkom (odjeljak 7.4) i intuitivnom (odjeljak 8.6). Često se u literaturi u opštem smislu proces relaksacije u ravnotežno stanje interpretira kao spor, difuzioni proces [27]. Međutim, ovde treba naglasiti da striktna i precizna interpretacija, zapravo, poistovećuje difuzioni proces sa završnom etapom procesa relaksacije posmatranog sistema u konačno, ravnotežno stanje. Tom prilikom se mora imati u vidu da odvajanje završne etape relaksacionog procesa neizostavno pretpostavlja da se celokupni relaksacioni proces može opisati kao proces koji se može okarakterisati sa nekoliko jasno odvojenih vremenskih (dužinskih) skala, među kojima je karakteristično vreme difuzije najduže.

Na primer, u kinetičkoj teoriji (odjeljak 6.3.4) je prethodno obezbeđeno pretpostavkom da sistem nije daleko od ravnotežnog stanja i da je brzina promene koncentracije čestica $\partial n/\partial t$ jako mala veličina, uporediva sa vremenom relaksacije sistema u ravnotežno stanje. U hidrodinamičkoj teoriji (odjeljak 7.3), je pak karakteristično vreme za difuziju $\tau_D \equiv \tau_H$ bilo određeno relacijom tipa:

$$\tau_R \ll \tau_D, \quad (8.120)$$

gde je $\tau_R \approx \nu^{-1}$ karakteristično relaksaciono vreme (pogledati odeljak 6.2.6). Konačno pri razmatranju difuzije braunovskih čestica uređenje karakterističnih vremena je bilo predstavl-

jeno odnosom:

$$\tau_{kor}^l \approx 0 \ll \tau_{rel} < \tau_D, \quad (8.121)$$

gde prvo karakteristično vreme τ_{kor}^l odgovara vremenu trajanja sudarnog događaja, a $\tau_{rel} = 1/\gamma$ (odjeljak 8.3). Karakteristično vreme τ_{kor}^l se može identifikovati sa karakterističnim vremenom razvoja dinamičke nestabilnosti (eksponencijalne nestabilnosti) pri kretanju čestice u infinitezimalno maloj zapremini prostora [8]. Na tome se zasniva koncept ireverzibilnosti pri interpretaciji kretanja čestica u mnogočestičnim sistemima. Detaljnije o ovome se može naći u monografiji [8]. Treba pomenuti da je ova ideja već uvedena u delu 6.2, kada su sudarni događaji, inače 'odgovorni' za ireverzibilnost, posmatrani kao kvazilokalni vremenski događaji.

Iz svega prethodno konstatovanog sledi da nema jedinstvene i striktno definicije kada relaksacioni proces može da se smatra difuzionim procesom, odnosno, da aktuelni fizički uslovi određuju kada se dešava prelaz relaksacionog u difuzioni proces.

Na kraju treba pomenuti da je u ovom delu, zapravo, obrađen tzv. standardni difuzioni proces. On predstavlja samo granični slučaj opšteg difuzionog procesa, koji je formulisan sa ciljem interpretacije transportnih fenomena u kompleksnim sredinama, na primer, amorfnim telima, neuređenim sredinama, hemijskim procesima itd. Uvod u opštu teoriju difuzije je predstavljem u dodatku 17 na kraju, dok se opštiji pregled ove intrigantne oblasti može naći u literaturi [2, 27, 28, 29].

8.8 TEST 7

1. Da li su formalizmi kinetičke teorije i hidrodinamike pogodni za objašnjenje kretanja braunovskih čestica? Prokomentarišite odgovor.
2. Objasnite pojam i navedite osobine Lanževenovog izvora u jednačini kretanja braunovske čestice.
3. Da li H-teorema može da se formuliše i za braunovsko kretanje čestica?
4. Lanževenova jednačina 1D linearnog harmonijskog oscilatora može se zapisati u obliku:

$$\frac{dx}{dt} = v, \quad \frac{dv}{dt} + \gamma v + \omega_0^2 x = y_v(t) \quad (8.122)$$
 gde je γ koeficijent trenja, ω_0 svojstvena frekvencija oscilatora i $y_v(t)$ Lanževenov izvor. Kojna su karakteristična vremena u ovom problemu?
5. Odredite numerički koeficijent difuzije ansambla od $N = 1000$ identičnih braunovskih čestica čije jednačine kretanja su date izrazom:

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i, \quad \frac{dy_i}{dt} = y_i, \quad i = 1, N.$$

Smatrati da sve čestice startuju sa iste pozicije $x = 0.1$, bez početne brzine i da su y_i uniformno slučajni brojevi iz intervala $[0, 1]$.

6. Nađite rešenje u ravnotežnom stanju Foker-Plankove jednačine:

$$\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial E} \left(E \frac{\partial f(E, t)}{\partial E} \right) + \frac{\partial}{\partial E} (\gamma E f(E, t)).$$

gde su D i γ konstantni parametri (koeficijent difuzije i drifta).

7. Izračunajte vrednost n -tog momenta energije za dobijenu funkciju raspodele po energijama iz prethodnog zadatka $\langle E^n \rangle$.

Deo III

Dodatak

Glava 9

Opisivanje dinamičkog stanja materijalnih tela u klasičnoj mehanici

U ovom odeljku predstavljene su osnove Njutnovog, Lagranžeovog i Hamiltonovog načina opisivanja dinamičkog stanja materijalnih tela [14].

9.1 Njutnova mehanika

Položaj i kretanje sistema od N neinteragujućih čestica u *Njutnovoj mehanici* određuje se definisanjem $3N$ Dekartovih koordinata (x_i, y_i, z_i) , ($i = 1, \dots, N$), odnosno definisanjem vektora položaja \vec{r}_i za svaku od N čestica sistema. Koordinate, odnosno komponente vektora položaja čestica su rešenja odgovarajućih jednačina kretanja oblika:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}, \quad (9.1)$$

gde je $\vec{F}_i = (F_{ix}, F_{iy}, F_{iz})$ sila koja deluje na i -tu česticu sistema, m_i masa čestice, $\vec{a}_i = (a_{ix}, a_{iy}, a_{iz})$ ubrzanje i -te čestice i $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ vektor položaja i -te čestice. Sistem od N jednačina kretanja može se zapisati u obliku sistema od $3N$ skalarnih diferencijalnih jednačina drugog reda:

$$F_{x_i} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2}, \quad F_{y_i} = m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2}, \quad F_{z_i} = m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2}. \quad (9.2)$$

Da bi se ovaj sistem rešio, potrebno je poznavati $3N$ koordinate i $3N$ brzine čestica sistema u polaznom trenutku.

Ukoliko je rezultat delovanja sile pomeranje sistema iz tačke konfiguracionog prostora $A = (x_{iA}, y_{iA}, z_{iA})$ u tačku $B = (x_{iB}, y_{iB}, z_{iB})$, ($i = 1, \dots, N$), učinjeni rad je definisan

izrazom:

$$R_{AB} = \sum_{i=1}^N \int_A^B \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i = \int_A^B \sum_i (m_i \ddot{x}_i dx_i + m_i \ddot{y}_i dy_i + m_i \ddot{z}_i dz_i). \quad (9.3)$$

Kako je $m_i \ddot{x}_i dx_i = m_i \frac{dx_i}{dt} \dot{x}_i$ što važi i za preostale sabirke, dobija se izraz:

$$\begin{aligned} R_{AB} &= \int_A^B \sum_i m_i (\dot{x}_i d(\dot{x}_i) + \dot{y}_i d(\dot{y}_i) + \dot{z}_i d(\dot{z}_i)) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i (m_i ((x_{iB}^2 + y_{iB}^2 + z_{iB}^2) - (x_{iA}^2 + y_{iA}^2 + z_{iA}^2))) \\ &= K_B - K_A, \end{aligned} \quad (9.4)$$

gde je K kinetička energija sistema čestica. Kada je ukupni rad jednak nuli i komponente sile ne zavise od vremena, za silu i za sistem na koji sila deluje kaže se da su konzervativni. Tada rad ne zavisi od puta integracije i može se izraziti pomoću neke funkcije koja zavisi samo od koordinata čestica. Ova funkcija je potencijalna energija:

$$R_{AB} = -V_B - (-V_A) = V_A - V_B. \quad (9.5)$$

Iz relacija (9.4) i (9.5) sledi da je:

$$K_A + V_A = K_B + V_B. \quad (9.6)$$

Odnosno, ukupna energija konzervativnog sistema je konstantna:

$$E = K + V = \text{const.} \quad (9.7)$$

9.2 Lagranžev priraz

U okviru *Lagranževog* prilaza svaka koordinata čestica sistema se izražava u funkciji novih nezavisnih generalisanih koordinata q_i , ($i = 1, 2, \dots, 3N$)

$$x_i = f_i(q_1, q_2, \dots, q_j), \quad i, j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (9.8)$$

gde je N broj čestica u sistemu. Broj nezavisnih generalisanih koordinata koji definiše makroskopski sistem u prostoru predstavlja broj stepena slobode sistema s . Pri definisanju generalisanih koordinata moraju se unapred sagledati sva propisana ograničenja u pogledu kretanja sistema.

Nezavisne generalisane koordinate q_i i njima pridružene generalisane brzine \dot{q}_i čine *konfiguracioni prostor* u kome se posmatra kretanje sistema.

Neka je m_i masa i -te čestice sistema ($i = 1, 2, \dots, N$). Iz jednačine (9.8) može se napisati da je

$$dx_i = \sum_{j=1}^s \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j, \quad \text{odnosno} \quad \dot{x}_i = \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial q_j} \dot{q}_j. \quad (9.9)$$

Kombinovanjem izraza dobijenih diferenciranjem jednačine (9.9) po \dot{q}_j i po q_k , nakon jednostavne algebarske procedure, sledi izraz:

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial q_k}. \quad (9.10)$$

Rad učinjen nad konzervativnim sistemom može se napisati u obliku:

$$dR_{q_k} = X_k dq_k = \sum_{i=1}^{3N} F_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k} dq_k, \quad k = 1, 2, \dots, 3N, \quad (9.11)$$

gde je X_k generalisana sila koja odgovara generalisanoj koordinati q_k . Na osnovu (9.2) rad se može predstaviti u obliku:

$$dR_{q_k} = \sum_{i=1}^{3N} m_i \ddot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k} dq_k. \quad (9.12)$$

Pošto je:

$$\ddot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \left(\dot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) - \dot{x}_i \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) = \frac{d}{dt} \left(\dot{x}_i \frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) - \dot{x}_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_k}, \quad (9.13)$$

i $\partial x_i / \partial q_k = \partial \dot{x}_i / \partial \dot{q}_k$, što sledi iz (9.9), jednačina (9.13) postaje:

$$dR_{q_k} = \left(\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} \left(\sum_{i=1}^{3N} m_i \frac{\dot{x}_i^2}{2} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\sum_{i=1}^{3N} m_i \frac{\dot{x}_i^2}{2} \right) \right) dq_k. \quad (9.14)$$

Odnosno, sledi da je rad jednak

$$dR_{q_k} = \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial K}{\partial q_k} \right) dq_k = X_k dq_k. \quad (9.15)$$

Predstavljajući sile pomoću potencijala V , koji je funkcija koordinata, dobija se izraz

$$X_k = - \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} = - \frac{\partial V}{\partial q_k}. \quad (9.16)$$

Iz jednačina (9.15) i (9.16) nakon definicije nove funkcije u konfiguracionom prostoru, $L = K - V$, koja se zove lagranžijan, dobijaju se Lagranževе jednačine kretanja:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0. \quad (9.17)$$

One predstavljaju sistem od $s = 3N$ diferencijalnih jednačina drugog reda.

9.3 Hamiltonov prilaz

U prostoru generalisanih prostornih koordinata i generalisanih impulsa $p_i = m_i \dot{q}_i$ kretanje sistema se opisuje *Hamiltonovim jednačinama kretanja*.

Generalisani impulsi su definisani jednačinama

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (9.18)$$

Pošto je kod konzervativnih sistema $L = L(q_i, \dot{q}_i)$, onda je

$$dL = \sum_i^s \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i \right) = \sum_i^s (p_i d\dot{q}_i + \dot{p}_i dq_i), \quad (9.19)$$

gde je poslednji član dobijen iz relacije:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i. \quad (9.20)$$

S druge strane

$$d\left(\sum_{i=1}^s p_i \dot{q}_i\right) = \sum_{i=1}^s (p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i), \quad (9.21)$$

pa se oduzimanjem relacije (9.19) od (9.21) dobija izraz

$$d\left(\sum_{i=1}^s p_i \dot{q}_i - L\right) = \sum_{i=1}^s (q_i dp_i - \dot{p}_i dq_i) \equiv dH, \quad (9.22)$$

gde je sa H definisan *Hamiltonijan* sistema:

$$H = \sum_{i=1}^s p_i \dot{q}_i - L. \quad (9.23)$$

Odavde se dobijaju Hamiltonove jednačine kretanja:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\dot{p}_i, \end{aligned} \quad (9.24)$$

koje čine sistem od $2s = 6N$ diferencijalnih jednačina prvog reda. Jednostavnom algebarskom procedurom iz izraza za kinetičku energiju i generalisani impuls pokazuje se da je hamiltonijan konzervativnog sistema jednak ukupnoj energiji sistema $H = K + V$.

U statističkoj fizici najčeše se koristi Hamiltonov prilaz opisivanja dinamičkog stanja mnogočestičnih sistema.

9.4 Evolucija dinamičke funkcije u Hamiltonovoj mehanici

Za proizvoljnu dinamičku funkciju $b(q, p)$, čija se vrednost menja tokom vremena, u Hamiltonovom formalizmu brzina promene se određuje relacijom:

$$\begin{aligned}\dot{b} &= \sum_{n=1}^s \left(\frac{\partial b}{\partial q_n} \dot{q}_n + \frac{\partial b}{\partial p_n} \dot{p}_n \right) \\ &= \sum_{n=1}^s \left(\frac{\partial b}{\partial q_n} \frac{\partial H}{\partial p_n} - \frac{\partial b}{\partial p_n} \frac{\partial H}{\partial q_n} \right),\end{aligned}\quad (9.25)$$

gde je skup koordinata $(q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$ označen sa (q, p) i iskorišćene su relacije (9.24). Relacija (9.25) može se zapisati u obliku:

$$\dot{b} = [b, H]_{pz}, \quad (9.26)$$

gde je sa $[\dots]_{pz}$ označena *Puasonova zagrada*. To je osnovna relacija Hamiltonove dinamike. Rešenje jednačine (9.26) se može dobiti razlaganjem u red po stepenima t veličine $b(t)$ u okolini $t = 0$:

$$b(t) = b + t\dot{b} + 1/2(t^2\ddot{b}) + \dots, \quad (9.27)$$

gde se zavisnost od q, p veličine b podrazumeva. Pomoću relacije (9.26) zapisane u obliku:

$$\dot{b} = [H]b, \quad (9.28)$$

članovi na desnoj strani izraza (9.27) postaju:

$$\begin{aligned}\ddot{b} &= [\dot{b}, H]_{pz} = [[b, H]_{pz}, H]_{pz} = [H]^2 b \\ b^{(3)} &= [\ddot{b}, H]_{pz} = [[[b, H]_{pz}, H], H]_{pz} = [H]^3 b, \dots \\ b^{(s)} &= [H]^s b.\end{aligned}\quad (9.29)$$

Korišćenjem relacija (9.29) formalno rešenje jednačine evolucije dinamičke funkcije $b(q, p, t)$ može se zapisati u obliku eksponencijalnog niza:

$$b(t) = \sum_{r=0}^{\infty} (r!)^{-1} t^r [H]^r b = e^{t[H]} b = U(t)b, \quad (9.30)$$

gde je sa $U(t)$ označen operator koji definiše transformaciju posmatrane dinamičke funkcije b od vrednosti u početnom trenutku $b(0)$ do vrednosti u posmatranom trenutku vremena $b(t)$. Ovaj operator se često naziva Grinov (Green) operator ili *propagator sistema*.

Pri transformaciji $U(t)$ sve skalarne veličine α ostaju neizmenjene:

$$e^{t[H]}\alpha = \alpha. \quad (9.31)$$

Može se lako pokazati da skup svih transformacija tipa $U(t)$ za sve dozvoljene vrednosti parametra t ima strukturu *grupe*. Zapravo, transformacije $U(t)$ su asocijativne:

$$U(t_1)U(t_2) = e^{t_1[H]}e^{t_2[H]} = e^{t_2[H]}e^{t_1[H]} = U(t_2)U(t_1),$$

za transformacije $U(t)$ definisana je jedinična transformacija $U(0) = 1$:

$$U(t)U(0) = U(0)U(t) = U(t),$$

i definisana je inverzna transformacija $U(-t)$:

$$U(t)U(-t) = e^{t[H]}e^{-t[H]} = 1.$$

Zbog toga skup transformacija $U(t)$ ima svojstva jednoparametarske neprekidne grupe transformacija ili Liouville (Li) grupe. Hamiltonijan H je tada generator grupe.

Važnu ulogu ima pojam infinitezimalne grupe transformacija $U(\delta t)$ gde $\delta t \rightarrow 0$, koja je definisana izrazom:

$$b(\delta t) = b + \delta t [b, H]_{pz}. \quad (9.32)$$

Ova transformacija održava algebarsku strukturu prostora definisanosti D . Drugim rečima, transformacija $U(t)$ je automorfizam. Ova činjenica znači da ako se kao bazis u faznom prostoru uzmu veličine $q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s$, tada transformisane veličine $q_1(t), q_2(t), \dots, q_s(t), p_1(t), p_2(t), \dots, p_s(t)$ čine potpuno ekvivalentan bazis. Posledica ovog svojstva je invarijantnost zakona mehanike u odnosu na evoluciju sistema.

Pokazuje se da svaki element G iz prostora D generiše jednoparametarsku grupu automorfizama:

$$x \rightarrow e^{\alpha[G]}x, \quad (9.33)$$

gde je α realni parametar. Ovakve transformacije čine grupu kanonskih transformacija i svaka od njih ima ista svojstva kao i grupa $U(t)$. Odatle iskaz da je Hamiltonova dinamika invarijantna u odnosu na grupu kanonskih transformacija. Važna posledica ove invarijantnosti je da pri kanonskim transformacijama proizvoljna dinamička funkcija prelazi u tu istu funkciju s obzirom na transformisane promenljive.

Glava 10

Formalizam kvantne mehanike

Pojave fotoelektrični efekat i zračenje crnog tela dovele su do saznanja o čestično-talasnoj prirodi svetlosti, a difrakcija elektrona i drugih čestica do saznanja o čestično-talasnoj prirodi elementarnih čestica. Dualnost je svojstvo svih fizičkih entiteta koje proučava kvantna mehanika.

Dinamika makroskopskih tela, kao i ponašanje mikročestica u nekim eksperimentima opisani su definisanjem pojmova brzine, impulsa, energije itd. Međutim, taj pristup nije mogao da objasni rezultate gore pomenutih pojava, na primer difrakcionu sliku dobijenu prolaskom snopa elektrona kroz neke kristale. Taj problem je, po mišljenju pionira kvantne mehanike Bora (Niels Bohr), moguće razrešiti ako se procesi u atomskoj fizici tumače primenom čestičnog i talasnog prilaza. Odatle potiče tvđenje da se (Dekartova) koordinata položaja elektrona, koja je poznata do na Δq (neodređenost položaja), u trenutku t može posmatrati kao širina *talasnog paketa* pridruženog elektronu. Tada se pod talasnim paketom podrazumeva neki poremećaj talasnog tipa čija se amplituda znatno razlikuje od nule u nekom ograničenom delu prostora. Poremećaj se prostire tokom vremena brzinom koja odgovara brzini elektrona, ali nije joj jednaka zbog efekta difuzije. Odnosno, brzina elektrona je neodređena do na Δv i veličina te neodređenosti brzine može se menjati tokom vremena. U tom kontekstu može se neodređenost položaja shvatiti kao osnovno svojstvo elektrona.

Empirijski je ustanovljeno da se za elektron ili kvantnu česticu čiji je impuls $p = mv$, neodređenost impulsa i neodređenost položaja povezuju korišćenjem izraza za talasnu dužinu talasa pridruženog elektronu

$$\lambda = h/p. \tag{10.1}$$

Ova relacija, koja povezuje čestičnu karakteristiku, impuls p , sa talasnom karakteristikom, talasnom dužinom λ , kvantnog objekta često se navodi kao *princip dualnosti*, ili de Broljeva relacija. S druge strane, veza između neodređenosti koordinate položaja i odgovarajućeg

impulsa kvantne čestice je data *Hajzenbergovom relacijom neodređenosti*:

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar, \quad (10.2)$$

gde je $\hbar = h/2\pi$ Plankova konstanta ili elementarno dejstvo.

Posledica Hajzenbergove relacije je da se koordinata položaja i odgovarajuća koordinata impulsa kvantne čestice nemogu istovremeno potpuno odrediti. Ukoliko je u nekom eksperimentu moguće sa potpunom tačnošću izmeriti koordinatu položaja čestice, potpuno je nepoznat njen implus, a time i energija. Drugim rečima, svako posmatranje položaja čestice utiče na impuls i time onemogućuje njegovo potpuno određivanje.

Iz prethodnih razmatranja sledi da *posmatrač i kvantni objekat čine nerazdvojivu celinu*: ono što se dešava zavisi ne samo od mikroskopskih objekta, već u presudnoj meri i od eksperimentalnog uređaja.

U opštem slučaju eksperiment pokazuje da postoje mnogi aspekti ponašanja kvantnih objekata koji su u takvom odnosu da merenje jednog od njih nužno čini drugi neodređenim. S druge strane, za jedan aspekt ponašanja kvantnog objekta u kvantnom eksperimentu obično postoji više drugih aspekata tako da važi princip neodređenosti. Ali često postoji jedan određeni aspekt koji je na neki način antipod prvog, u smislu da je neodređenost tu naročito izražena. Takva dva aspekta Bor naziva *komplementarnim*.

Postulati kvantne mehanike

Nakon što su izložene ideje koje leže u osnovi interpretacije ponašanja kvantnih čestica, bez ulaženja u detalje biće samo navedeni osnovni postulati kvantne mehanike.

I postulat: Postulat o stanjima

Svako stanje kvantnog sistema predstavlja se u kvantnoj mehanici nekim vektorom jedinične norme u prostoru stanja dotičnog sistema i obratno, svaki vektor jedinične norme iz prostora stanja u principu predstavlja neko moguće stanje kvantnog sistema. Pri tome dva vektora jedinične norme koja se razlikuju samo za fazni faktor predstavljaju isto stanje i obratno. Prostor stanja u kvantnoj mehanici ima strukturu Hilbertovog prostora [5, 17].

Treba imati na umu da stanje znači čisto stanje, odnosno pripadnost kvantnog sistema određenom homogenom kvantnom ansamblu (deo 2.2.2).

Funkcije stanja sistema zadovoljavaju princip superpozicije. Odnosno, ukoliko su ψ_1 i ψ_2 funkcije stanja jednog sistema, tada je svaka njihova linearna kombinacija tipa $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ takođe funkcija stanja posmatranog sistema. Veličine c_1 i c_2 su proizvoljne kompleksne konstante.

II postulat: Postulat o opservablama

Svakoj dinamičkoj (stohastičkoj) promenljivoj kvantnog sistema, odnosno svakoj opservabli, pridružen je linearni, ermitski operator u prostoru stanja i obratno, svaki ermitski operator iz prostora stanja sistema predstavlja neku opservablu. Pri tome različite dinamičke promenljive predstavljaju različiti operatori i obratno.

Neka su \hat{A} jedan ermitski operator pridružen posmatranoj dinamičkoj promenljivoj i $|\psi\rangle$ proizvoljan vektor u Hilbertovom prostoru zapisan u Dirakovoj notaciji (ket vektor, ili vektor kolona – videti tekst u nastavku). Tada rezultat dejstva \hat{A} na dati vektor može biti vektor iz istog prostora: $\hat{A}|\psi\rangle = |\psi'\rangle$.

Na primer, položaju \vec{r} i impulsu čestice \vec{p} pridruženi su ermitski operatori \hat{r} i \hat{p} , hamiltonijanu H je pridružen operator \hat{H} itd.

Ermitivnost znači da su operator i njemu ermitski adjugovani operator identični: $\hat{A} = (\hat{A}^T)^* = \hat{A}^+$, gde je \hat{A}^T operator transponovan u odnosu na operator \hat{A} . Odnosno, ako je matrica pridružena operatoru \hat{A} u izabranom bazu u Hilbertovom prostoru stanja oblika:

$$(A) \equiv \langle \alpha | \hat{A} | \alpha \rangle = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & & & \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{bmatrix}, \quad (10.3)$$

operatoru \hat{A}^+ odgovara ermitski adjugovana matrica:

$$(A)^+ \equiv \langle \alpha | \hat{A}^+ | \alpha \rangle = \begin{bmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & \dots & A_{n1}^* \\ A_{12}^* & A_{22}^* & \dots & A_{n2}^* \\ \dots & & & \\ A_{1n}^* & A_{2n}^* & \dots & A_{nn}^* \end{bmatrix}. \quad (10.4)$$

Svojtvene vrednosti ermitskih operatora, odnosno opservabli, pridruženih dinamičkim promenljivim su realne. Treba napomenuti da skup svih svojstvenih vrednosti opservabli, ili spektar, može biti čisto diskretan, kontinualan, ili mešoviti (diskretne vrednosti i kontinualni opseg svojstvenih vrednosti). Drugim rečima, spektralna forma ermitskog operatora \hat{A} se može izraziti u obliku:

$$\hat{A} = \sum_n a_n |n\rangle \langle n| + \int_p^t |s\rangle s \langle s| ds,$$

koji je napisan pod pretpostavkom da nema degeneracije. Odnosno, spektar je prost: svaka diskretna svojstvena vrednost a_n i kontinualna svojstvena vrednost s definišu jednoznačno odgovarajući svojstveni vektor $|n\rangle$ i $|s\rangle$, respektivno. Vektori su zapisani u Dirakovoj notaciji [5, 7].

Često se u vezi s prethodnim navodi takozvana relacija zatvorenosti:

$$\sum_n |n\rangle\langle n| + \int_p^t |s\rangle\langle s| ds = \hat{I}, \quad (10.5)$$

gde je \hat{I} jedinični operator. Svojstveni vektori $|n\rangle$ i $|s\rangle$ čine svojstveni bazis opservable \hat{A} .

Po teoriji reprezentacija, stanje je prikazano projekcijom, odnosno skalarnim proizvodom vektora stanja sa bazisnim vektorima, pri čemu su bazisni vektori svojstveni vektori nekog operatora od interesa u konkretnom problemu, npr. \hat{A} :

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle + \int_p^t \psi(s) |s\rangle ds,$$

gde su $\psi_n = \langle n|\psi\rangle$ koeficijenti razvoja $|\psi\rangle$ po diskretnom svojstvenom podbazisu \hat{A} , a $\psi(s)$ koeficijenti razvoja po kontinualnom podbazisu \hat{A}^1 . Oni su upravo skalarni proizvodi vektora stanja sa bazisnim vektorima.

Kada je spektar kontinualan, kao kod koordinate čestice, onda su komponente vektora stanja po odgovarajućem kontinualnom bazisu $\{|x\rangle, |-\infty < x < \infty\rangle\}$, u stvari talasne funkcije,

$$\psi(x, t) = \langle x|\psi\rangle. \quad (10.6)$$

Zbog ilustracije ovde se može napisati eksplicitno vektor stanja predstavljen vektorom kolonom ili Dirakovim "ket" vektorom, $|\psi(t)\rangle$, u diskretnom bazisu:

$$|\psi\rangle \equiv \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_n \end{bmatrix}. \quad (10.7)$$

Odgovarajući bra vektor je dat izrazom:

$$\langle\psi| \equiv (\psi_1^* \psi_2^* \dots \psi_n^*). \quad (10.8)$$

Vektori stanja su normirani na jedinicu, odnosno skalarni proizvod $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle$ sa samim sobom jednak je jedinici. U opštem slučaju, prethodno se može zapisati u obliku:

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \sum_n |\psi_n|^2 + \int_p^t |\psi|^2 ds = 1. \quad (10.9)$$

Veličina $|\psi_n|^2$ predstavlja verovatnoću odgovarajućeg stanja sistema koje se može realizovati pri merenju. Po analogiji, $|\psi(s)|^2 ds$ se može interpretirati kao gustina verovatnoće. Ukupna verovatnoća za sva moguća stanja sistema je jednaka jedinici.

¹Koeficijenti razvoja su kompleksni brojevi.

Postulati III i IV se odnose na osnovne pojmove kvantnog merenja i mogu se formulisati na sledeći način:

III postulat. Rezultat merenja dinamičke promenljive A je jedna od svojstvenih, diskretnih vrednosti a_n njoj pridruženog operatora \hat{A} :

$$\hat{A}|\psi\rangle = a_n|\psi\rangle, \quad (10.10)$$

gde je $|\psi\rangle$ vektor stanja.

IV postulat. U nizu merenja dinamičke promenljive A na jednom ansamblu sistema, koji je opisan vektorom stanja $|\psi\rangle$, očekivana ili srednja vrednost te dinamičke promenljive je

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (10.11)$$

gde je simbol $|\psi\rangle$ - ket vektor, a simbol $\langle \psi |$ -bra vektor u Dirakovoj notaciji.

Dva operatora ili observable \hat{A} i \hat{B} su kompatibilne ukoliko je $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, odnosno ukoliko je odgovarajući komutator

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0. \quad (10.12)$$

Samo takve dve observable se mogu istovremeno izmeriti s proizvoljnom tačnošću u odgovarajuće pripremljenom kvantnom eksperimentu.

V postulat: Postulat o kvantizaciji promenljivih

Sa klasičnih promenljivih se prelazi na observable u prostoru stanja kvantnog sistema tako da: linearna kombinacija promenljivih prelazi u istu linearnu kombinaciju odgovarajućih observable; proizvod promenljivih prelazi u simetrizovani proizvod odgovarajućih observable, npr. $AB \rightarrow (\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})/2$; prelaz je neprekidan i svaka Puasonova zagrada prelazi u komutator odgovarajućih operatora pomnožen sa $-i/\hbar$.

VI postulat: Postulat o zakonu kretanja

Stanje kvantnog sistema se unutar prostora stanja sistema menja u vremenu kauzalno. Tom prilikom se održavaju superpozicija stanja i broj fizičkih sistema u kvantnom ansamblu. Promena stanja je kontinualna u vremenu.

Zakon kretanja u diferencijalnom obliku, odnosno Šredingerova jednačina može se napisati za opšti slučaj kvantnog sistema kao:

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle, \quad (10.13)$$

gde je \hat{H} Hamiltonov operator - operator energije.

U nastavku je radi ilustracije skicirano dobijanje Šredingerove jednačine (10.13) u koordinatnoj reprezentaciji. Detaljnije izvođenje može se naći u literaturi [5, 7].

Prvi korak je uvrštavanje relacije zatvorenosti (10.5) oblika:

$$\hat{I} = \int_p^r |x\rangle\langle x| dx, \quad (10.14)$$

gde je \hat{I} jedinični operator u koordinatnom prostoru stanja, u jednačinu (10.13). U tu svrhu se prethodno (10.13) zapisuje u obliku:

$$i\hbar \frac{d\hat{I}|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{I}\hat{H}(t)\hat{I}|\psi(t)\rangle. \quad (10.15)$$

Nakon smene (10.14), relacija (10.15) se transformiše u oblik:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \int_p^r dx |x\rangle\langle x|\psi(t)\rangle &= \int_{p'}^{r'} dx' |x'\rangle\langle x'|\hat{H}(t) \int_p^r dx |x\rangle\langle x|\psi(t)\rangle \\ &= \int_p^r dx \int_{p'}^{r'} dx' |x'\rangle\langle x'|\hat{H}|x\rangle\langle x|\psi(t)\rangle, \end{aligned} \quad (10.16)$$

gde je zamenjen redosled međusobno nezavisnih operacija diferenciranja po vremenu i integracije po koordinati x u prvom redu, i operacija integracije po x i x' u drugom redu. Po relaciji (10.6) izraz $\langle x|\psi(t)\rangle$ predstavlja talasnu funkciju $\psi(x, t)$, dok član $\langle x'|\hat{H}|x\rangle$ označava matrični element hamiltonijana sistema:

$$\langle x'|\hat{K} + \hat{V}|x\rangle = \langle x'|\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})|x\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \langle x'|x\rangle. \quad (10.17)$$

U prethodnoj relaciji je operator hamiltonijana definisan kao zbir operatora kinetičke i potencijalne energije, pri čemu je kinetička energija funkcija operatora impulsa čestice a potencijalna operatora koordinate položaja. Operator impulsa u x -reprezentaciji je diferencijalni operator $\hat{p}|x\rangle = -i\hbar d/dx|x\rangle$, a operator koordinate je multiplikacioni operator $\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle$ [5, 7]. Nakon smene (10.17) u (10.16) i uvrštavanjem relacije ortonormiranosti koordinatnog bazisa $\langle x'|x\rangle \equiv \delta(x' - x)$ [5, 7], dobija se izraz:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_p^r dx |x\rangle\langle x|\psi(t)\rangle &\equiv \\ &\equiv \int_p^r dx \int_{p'}^{r'} dx' |x'\rangle \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \delta(x' - x) \langle x|\psi(t)\rangle, \end{aligned} \quad (10.18)$$

odnosno

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_p^r dx |x\rangle\psi(x, t) = \int_p^r dx |x\rangle \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t). \quad (10.19)$$

odakle sledi jednodimenziona Šredingerova jednačina za talasnu funkciju:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t), \quad (10.20)$$

Ova jednačina se često naziva talasnom jednačinom.

U trodimenzionom slučaju Šredingerova jednačina (10.20) se može zapisati u obliku:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t). \quad (10.21)$$

Glava 11

Kratak osvrt na matematičku statistiku

11.1 Osnovni matematički pojmovi

Probabilistički karakter statističkih pojmova uslovio je primenu matematičke teorije verovatnoće i matematičke statistike u statističkoj fizici [30, 31].

Slučajan događaj se može desiti ali i ne mora u postavljenom eksperimentu za njegovo posmatranje. Kvantitativna karakteristika te mogućnosti je sadržana u pojmu *verovatnoće*.

Verovatnoća ostvarenja događaja A je data kao:

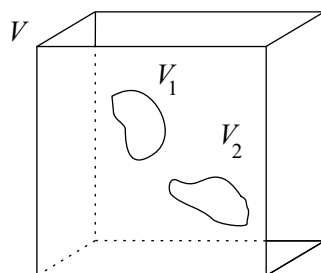
$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}, \quad (11.1)$$

gde je N ukupan broj posmatranja i N_A broj posmatranja u kojima je ostvaren događaj A . Bitno je da se tokom celog eksperimenta uslovi u sistemu ne menjaju.

Umesto ispitivanja jednog sistema, pri neizmenjenim uslovima može se ispitivati veliki broj identičnih sistema, odnosno *ansambl sistema*. Tada je N_A broj sistema u ansamblu u kojem je ostvaren događaj A (na primer u tim sistemima se nalazi neka od čestica).

Uvodi se i pojam *slučajne veličine*, koja može imati različite brojne vrednosti sa određenom verovatnoćom (npr. broj molekula u elementu zapremine $\Delta\tau$). Slučajna veličina je diskretna ako ima vrednosti koje se međusobno razlikuju za konačan iznos (u prethodnom primeru broj molekula je ceo broj $0, 1, 2, \dots, N$).

Kontinualne slučajne veličine imaju neprekidan niz vrednosti (npr. koordinata čestice u sudu zapremine V). Za kontinualne slučajne procese definiše se pojam *gustine verovatnoće*. Ako je verovatnoća nalaženja u zapremini ΔV_i jednaka: $P(\Delta V_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} N_i/N$, tada je



Slika 11.1.

gustina verovatnoće:

$$f(x, y, z) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \frac{P(\Delta V_i)}{\Delta V_i} = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0, N \rightarrow N} \frac{N_i}{\Delta V_i N}. \quad (11.2)$$

Nakon N_0 posmatranja u zapremini dV u okolini tačke (x, y, z) , čestica će biti nađena u dN slučajeva:

$$dN = N_0 f(x, y, z) dV. \quad (11.3)$$

U konačnoj zapremini V_1 :

$$N(V_1) = N_0 \int_{V_1} f(x, y, z) dV, \quad (11.4)$$

pa je verovatnoća data izrazom:

$$p(V_1) = \frac{N(V_1)}{N_0} = \int_{V_1} f(x, y, z) dV. \quad (11.5)$$

Uslov normiranja verovatnoće na jedinicu daje:

$$\int_{V \rightarrow \infty} f(x, y, z) dV = 1. \quad (11.6)$$

Kada je $f = f_0 = \text{const}$, iz relacije (11.6) dobija se da je $f_0 = 1/V$. Ako je $V_1 \subset V$, $N(V_1) = N_0 V_1/V$, onda je verovatnoća $P(V_1) = N(V_1)/N_0 = V_1/V$.

Dva slučajna događaja su uzajamno isključiva ako je pri realizaciji jednog od njih mogućnost realizacije drugog isključena.

Sa slike 11.1 se vidi da je $V_1 \cap V_2 = 0$. Dva isključiva događaja su da se molekul nađe u delu V_1 i da se nađe u delu V_2 . Verovatnoće događaja ponaosob su:

$$P(V_1) = \frac{V_1}{V}, \quad P(V_2) = \frac{V_2}{V}, \quad (11.7)$$

a ukupna verovatnoća da se molekuli nađu u posmatranim zapreminama je zbir verovatnoća pojedinačnih izključivih događaja:

$$P(V_1 + V_2) = P(V_1) + P(V_2) = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V}. \quad (11.8)$$

Uopšte za dva isključiva događaja A i B može se ukupna verovatnoća zapisati u obliku:

$$P(A + B) = P(A) + P(B). \quad (11.9)$$

Za n uzajamno isključivih događaja $(A_i, i = 1, 2, \dots, n)$ važi:

$$P(A_1 + A_2 + \dots + A_n) = \sum_{i=1}^n P(A_i). \quad (11.10)$$

Uslov normiranosti za potpun skup uzajamno isključivih događaja glasi:

$$\sum_{i=1}^n P(A_i) = 1, \quad (N_1 + N_2 + \dots + N_n = N). \quad (11.11)$$

Događaji su jednako verovatni ako su im verovatnoće ostvarenja jednake.

11.1.1 Opšti slučaj slaganja verovatnoća

Neka je N ukupan broj posmatranja, N_A broj realizacija događaja A i N_B ukupan broj realizacija događaja B . U svim ostalim posmatranjima $N - N_A - N_B$ ni A ni B se nisu ostvarili. Uvođenjem N_{AB} kao broja posmatranja kada su realizovana oba događaja A i B , u posmatranjima $N_A + N_B$ takvi ishodi se računavaju dva puta, jednom u vezi sa događajem A a drugi put u vezi sa događajem B . Može se pisati za broj ishoda sa realizacijom događaja A ili B :

$$N_{A+B} = N_A + N_B - N_{AB}. \quad (11.12)$$

Nakon deljenja sa N , verovatnoća ostvarenja događaja A ili B je jednaka:

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB), \quad (11.13)$$

gde je $P(AB) = N_{AB}/N$ verovatnoća dobijanja i A i B . Prethodna relacija u kontinualnom slučaju je:

$$P(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2 - V_{12}}{V} = P(V_1) + P(V_2) - P(V_{12}). \quad (11.14)$$

Uslovna verovatnoća $P(A/B)$ ili verovatnoća ostvarenja A pri uslovu da se B nije dogodio data je izrazom:

$$P(A/B) = \frac{N_{AB}}{N_B} = \frac{P(AB)}{P(B)} \quad \text{ili} \quad P(V_1/V_2) = \frac{V_{12}}{V_2} = \frac{P(V_{12})}{P(V_2)}, \quad (11.15)$$

odakle se dobija izraz za množenje verovatnoća:

$$P(AB) = P(B)P(A/B) = P(A)P(B/A). \quad (11.16)$$

Nezavisni događaji su događaji za koje verovatnoća ostvarenja jednog od njih ne zavisi od toga da li je drugi događaj ostvaren ili ne: $P(A/B) = P(A)$. Tada važi:

$$P(AB) = P(A)P(B). \quad (11.17)$$

Za n nezavisnih događaja ukupna verovatnoća je data izrazom:

$$P\left(\prod_{i=1}^n A_i\right) = \prod_{i=1}^n P(A_i). \quad (11.18)$$

11.1.2 Srednja vrednost i disperzija slučajne veličine

Srednja vrednost diskretne slučajne veličine X date nizom vrednosti x_1, x_2, \dots, x_N jednaka je:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (11.19)$$

odnosno:

$$\langle X \rangle = \sum_j \frac{N_j}{N} x_j = \sum_j P_j x_j, \quad \sum_j N_j = N, \quad (11.20)$$

gde je N_j broj jednakih članova sume $\sum_{i=1}^N x_i$ sa istom vrednošću. Dakle, srednja vrednost slučajne veličine je:

$$\langle X \rangle = \sum_j P_j x_j. \quad (11.21)$$

Po analogiji, srednja vrednost kontinualne slučajne veličine $\phi(t)$ definisane na $t \in [t_0, t_1]$ je:

$$\langle \phi \rangle_t = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} \phi(t) dt, \quad (11.22)$$

ili, označavajući kontinualnu slučajnu veličinu X definisanu na intervalu $x \in [-\infty, \infty]$ i zadajući njenu gustinu verovatnoće sa $f(x)$:

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx. \quad (11.23)$$

'Razmazanost' slučajne veličine oko njene srednje vrednosti se karakteriše disperzijom:

$$D^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2, \quad (11.24)$$

gde je σ standardno ili srednje kvadratno odstupanje. Za diskretnu slučajnu veličinu x standardno odstupanje se može napisati kao:

$$\sigma^2 = \sum_j (x_j - \langle x \rangle)^2 P_j, \quad (11.25)$$

a za kontinualnu slučajnu veličinu x :

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx. \quad (11.26)$$

Veličina \sqrt{D}/\bar{x} se naziva fluktuacija.

11.1.3 Funkcija raspodele verovatnoće

Verovatnoća da diskretna slučajna veličina X uzima vrednosti manje od nekog zadatog broja x_0 je data kao:

$$P(x < x_0) = F(x_0) = \sum_{x_j < x_0} P_j, \quad (11.27)$$

gde je $F(x_0)$ funkcija raspodele verovatnoće.

Za kontinualnu slučajnu veličinu X funkcija raspodele verovatnoće je:

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} f(x) dx. \quad (11.28)$$

Uz ovaj formalizam, verovatnoća da kontinualna slučajna veličina uzima vrednosti iz konačnog intervala $[x_1, x_2]$ je:

$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} dF(x) = F(x_2) - F(x_1). \quad (11.29)$$

U fizici se raspodela verovatnoće karakteriše posredstvom gustine verovatnoće, pri čemu se govori samo o raspodeli.

11.1.4 Verovatnoća kao mera neočekivanosti

Mala verovatnoća događaja znači da se posmatrani događaj retko ostvaruje i suprotno. Dakle, ako je verovatnoća posmatranog događaja bliska jedinici, takav događaj se često ostvaruje. Prvi događaj spada u kategoriju *neočekivanih* događaja, a drugi u kategoriju *očekivanih*.

U teoriji informacija kao mera neočekivanosti nekog događaja uzima se prirodni logaritam verovatnoće događaja, ali sa suprotnim znakom $-\ln f$ ili $-\ln P$. Smisao prethodne konvencije je u tome da ako je $f \leq 1$, to je $-\ln f \geq 0$ i neočekivanost postaje nenegativna veličina.

Za vrlo verovatan događaj $f \approx 1$ i neočekivanost je bliska nuli.

Ako se događaj sastoji od dva nezavisna prosta događaja, njegova verovatnoća je jednaka proizvodu komponentnih verovatnoća, a neočekivanost sumi komponentnih neočekivanosti.

Potpun skup uzajamno isključivih događaja se karakteriše entropijom ili *informacionom entropijom*, koja predstavlja srednju vrednost neočekivanosti celog sistema događaja:

$$S = - \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i. \quad (11.30)$$

Entropija karakteriše stepen neuređenosti ili haotičnosti sistema.

11.2 Neke elementarne raspodele verovatnoće

11.2.1 Binomna raspodela verovatnoće

Neka se u sudu nalazi N molekula gasa. Izdvajanjem dela zapremine suda $\Delta\tau$, postavlja se pitanje kolika je verovatnoća da se u njoj nađe n molekula ($n \leq N$).

Najjednostavnije je startovati sa $N = 2$. Isključivi događaji su:

- (i) molekuli 1 i 2 u $\Delta\tau$;
- (ii) molekul 1 u $\Delta\tau$, 2 van $\Delta\tau$;
- (iii) molekul 2 u $\Delta\tau$, 1 van $\Delta\tau$;
- (iv) oba molekula van $\Delta\tau$.

Verovatnoća da molekul 1 bude u $\Delta\tau$ je tada $P = \Delta\tau/V$, a da 1 bude van $\Delta\tau$, $1 - P = 1 - \Delta\tau/V$. Isto važi i za molekul 2: $P = \Delta\tau/V$ i $1 - P = 1 - \Delta\tau/V$.

Kada su događaji 1 u $\Delta\tau$ i 2 u $\Delta\tau$ nezavisni, dobija se:

$$\begin{aligned} P_i &= \frac{\Delta\tau}{V} \frac{\Delta\tau}{V} = \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^2 = P^2, \\ P_{ii} &= \frac{\Delta\tau}{V} \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = P(1 - P), \\ P_{iii} &= P_{ii}, \\ P_{iv} &= \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^2 = (1 - P)^2. \end{aligned}$$

Od interesa je verovatnoća da se u $\Delta\tau$ nađe n molekula, tj. u razmatranom primeru dva, jedan ili nijedan molekul. Dakle:

$$\begin{aligned} P(2) &= P_i = P^2 \\ P(1) &= P_{ii} + P_{iii} = 2P(1 - P) \\ P(0) &= P_{iv} = (1 - P)^2. \end{aligned} \tag{11.31}$$

Za tri molekula analogno se dobija verovatnoća da se u $\Delta\tau$ nađu tri, dva, jedan i nijedan molekul:

$$\begin{aligned} P(3) &= P^3 \\ P(2) &= 3P^2(1 - P) \\ P(1) &= 3P(1 - P)^2 \\ P(0) &= (1 - P)^3. \end{aligned} \tag{11.32}$$

Nastavljajući proceduru konačno se za N molekula dobija:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} P^n (1 - P)^{N - n}, \tag{11.33}$$

gde je $P^n(1-P)^{N-n}$ verovatnoća da se n određenih molekula nađe u $\Delta\tau$, a ostalih $N-n$ van $\Delta\tau$. Broj odgovarajućih događaja, koji se razlikuju po tome koji n od N molekula se nalazi u $\Delta\tau$, jednak je broju kombinacija od N elemenata reda n :

$$\frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (11.34)$$

Uzajamno isključivi događaji $P(n)$ obrazuju potpun skup:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N P(n) &= \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} P^n (1-P)^{N-n} \\ &= (P + (1-P))^N = 1^N = 1. \end{aligned} \quad (11.35)$$

Odatle i naziv *binomna raspodela*.

11.2.2 Puasonova raspodela

Neka je od interesa nalaženje verovatnoće da se mali broj molekula n u gasu sa velikim brojem molekula N nađe u malom delu zapremine $\Delta\tau$ gasa. Zapravo, pretpostavka je da su velike vrednosti n tako malo verovatne da su njihove verovatnoće praktično zanemarljive¹. To je ostvarljivo samo uz uslov da zapremina $\Delta\tau$ bude takva da srednji broj molekula u njoj $\langle n \rangle = N\Delta\tau/V$ bude manji od odabrane granice, npr. $n = 10$, npr. $\langle n \rangle = 3$.

Tačna vrednost verovatnoće po binarnoj raspodeli je:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}. \quad (11.36)$$

Kada je broj N ogroman, nalaženje faktorijela u binomnoj raspodeli postaje težak zadatak. U tom slučaju se koristi Stirlingova formula:

$$N! = \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N}. \quad (11.37)$$

U nekoliko narednih redova je skicirano dobijanje Stirlingove formule. Pogodno je poći ne od izraza:

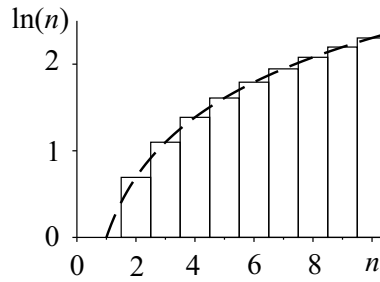
$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \cdot N, \quad (11.38)$$

nego od njegovog prirodnog logaritma:

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln N = \sum_{n=1}^N \ln n. \quad (11.39)$$

Suma u poslednjem izrazu se može grafički predstaviti površinom ispod krive $\ln(n)$ na slici 11.2.

¹Npr. u zapremini suda V sa $N = 10^{10}$ molekula traži se verovatnoća nalaženja $n = 0, 1, 2$ ili 3 molekula u odgovarajućem dovoljno malom delu zapremine gasa $\delta\tau < V$, tako da je $n > 10$ malo verovatno.



Slika 11.2.

Površina svakog stepenika na slici jednaka je širini stepenika (jedinica) pomnoženoj sa njegovom visinom ($\ln n$). Ukupna površina je suma površina svih stepenika: $S = \sum_{n=1}^N \ln n$.

Da bi se procenila vrednost S , na slici 11.2 je nacrtana isprekidanom linijom kriva $y = \ln x$, sa x kao neprekidnom koordinatom na apscisi. Površina ispod te krive je:

$$S' = \int_1^N \ln x dx = x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x \frac{1}{x} dx = N \ln N - (N - 1).$$

Sa slike se vidi da su površine S i S' bliske, $S \approx S'$, ali ipak je $S' < S$.

Odnosno, površina S se približno dobija dodavanjem malih trouglova čija osnova je 1 a visina $\ln(n+1) - \ln n$ površini S' . Površina jednog trougla je $(\ln(n+1) - \ln n)/2$. Suma površina svih trouglova je data izrazom:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} (\ln 3 - \ln 2) + \frac{1}{2} (\ln 4 - \ln 3) + \dots + \frac{1}{2} (\ln N - \ln(N-1)) \\ &= \frac{1}{2} \ln N \\ S &\approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + 1. \end{aligned} \quad (11.40)$$

Pošto je

$$N! = \exp S = \exp \left(N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + 1 \right)$$

dobija se izraz za $N!$ u slučaju velikih N oblika

$$N! = e \cdot N^N e^{-N} \sqrt{N}.$$

To je jedan od oblika Stirlingove formule. Tačniji izraz se može dobiti doslednijom analizom [21] i ima oblik:

$$N! = \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N}. \quad (11.41)$$

U ovom odeljku je cilj procena verovatnoće (11.36) u slučaju vrlo velikih vrednosti N i $N - n$. Pomoću Stirlingove formule tražena verovatnoća se može napisati u obliku:

$$P(n) = \frac{N^N e^{-N} N^{1/2} \sqrt{2\pi}}{n!(N-n)^{N-n} e^{-N+n} (N-n)^{1/2} \sqrt{2\pi}} \left(\frac{\Delta\tau}{V} \right)^n \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right)^{N-n}. \quad (11.42)$$

Elementarnim algebarskim transformacijama (11.42) se može svesti na izraz:

$$P(n) = \frac{N^n \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}}{n!(1 - n/N)^{N-n} e^n (1 - n/N)^{1/2}}. \quad (11.43)$$

Kada $N \rightarrow \infty$ i $n \ll \sqrt{N}$, neki od članova u prethodnoj relaciji se pojednostavljaju:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{N-n} &= \frac{\left(1 - \frac{n}{N}\right)^N}{\left(1 - \frac{n}{N}\right)^n} \rightarrow \exp(-n), \\ \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{1/2} &\approx 1, \\ \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n} &= \frac{\left(1 - \frac{N\Delta\tau}{NV}\right)^N}{\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^n} \rightarrow \exp(-\langle n \rangle), \end{aligned}$$

pa se za verovatnoću dobija:

$$P(n) = \frac{(N\Delta\tau/V)^n e^{-\langle n \rangle}}{n! e^{-n} e^n}, \quad (11.44)$$

odnosno:

$$P(n) = \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}. \quad (11.45)$$

Poslednja jednačina je zapravo izraz za Puasonovu raspodelu. Ona određuje verovatnoću da se u maloj zapremini $\Delta\tau$ nađe n molekula (pri srednjoj vrednosti $\langle n \rangle$), pri uslovu da je ukupni broj molekula u sudu zapremine V mnogo veći od $\langle n \rangle^2$.

Puasonova raspodela je granični slučaj binomne raspodele za $\langle n \rangle^2 \ll N$ ili pri $\langle n \rangle/N = \Delta\tau/V \rightarrow 0$. Disperzija takve veličine je $D^2 = \langle n \rangle$, a fluktuacija $D/\langle n \rangle = \sqrt{\langle n \rangle}/\langle n \rangle = 1/\langle n \rangle$.

11.2.3 Gausova raspodela

Postavlja se pitanje koja raspodela odgovara slučaju kada je veliki ukupan broj molekula N , broj molekula n u $\Delta\tau$ i broj molekula $N - n$ koji ostaje u $V - \Delta\tau$. Takav slučaj se često javlja u praksi, a dovoljno je da srednji broj molekula u $\Delta\tau$, $\langle n \rangle = N\Delta\tau/V$ bude veliki, ali ne i blizak N . Zapravo, $\Delta\tau$ ne treba da bude suviše mali u odnosu na V , ali ni suviše blizak V . Ovi uslovi su ostvarljivi uz $\langle n \rangle > 3$ i $N - \langle n \rangle > 3$ i tim više što su te dve veličine veće. Dobijena raspodela je *Gausova raspodela*:

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}. \quad (11.46)$$

Često je potrebno znati verovatnoću dP da broj molekula iz $(n, n + dn)$ bude u $d\tau$. Ako je dn dovoljno malo ($dn \ll \sqrt{D}$), $P(n)$ za proizvoljno n iz intervala dn je praktično ista:

$$dP = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} dn. \quad (11.47)$$

Pri velikom broju molekula n se može smatrati kontinualnom slučajnom veličinom, čija gustina verovatnoće je:

$$f(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}. \quad (11.48)$$

Smatrajući da su odstupanja (fluktuacije) n od srednje vrednosti malo verovatna, srednja vrednost slučajne kontinualne veličine $F(n)$ je:

$$\langle F(n) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} F(n) \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} dn. \quad (11.49)$$

Pokazuje se u praksi da je Gausova raspodela granični slučaj velikog broja raspodela.

Takozvana *centralna granična teorema* uspostavlja opšte uslove za dobijanje Gausove raspodele kao granične:

Ako se neprekidna (kontinualna) slučajna veličina pokorava Gausovoj (normalnoj) raspodeli, verovatnoća dP da se vrednosti te slučajne veličine x nađu u intervalu od x do $x + dx$ je data formulom:

$$dP(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/(2D)} dx, \quad (11.50)$$

gde je $\langle x \rangle$ srednja vrednost, a D disperzija slučajne veličine x .

Grafički prikazi funkcija gustine verovatnoće

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/(2D)} \quad (11.51)$$

i raspodele verovatnoće

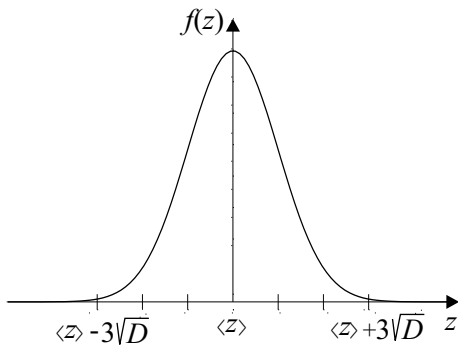
$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \int_{-\infty}^x e^{-(x-\langle x \rangle)^2/(2D)} dx \quad (11.52)$$

izloženi su na slikama 11.3 i 11.4.

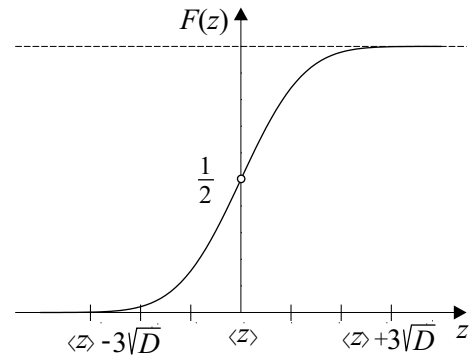
U praksi se standardni oblik normalne raspodele daje kao:

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-x^2/2} dx. \quad (11.53)$$

Fluktuacija u slučaju Gausove raspodele je $D/\langle x \rangle$.



Slika 11.3.



Slika 11.4.

11.3 TEST 8

1. Kolika je verovatnoća da se u 50 bacanja novčića kao rezultat dobije 'pismo'?
2. Raspodela braunovskih čestica (videti odeljak 8) je Gausova:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \exp\left(-\frac{(x-b)^2}{2a}\right),$$

gde su a i b parametri.

- a) Nađite analitički vrednosti prvih četiri kumulanta definisana kao:

$$C_1 = \langle x \rangle, \quad C_n = \langle (x - \langle x \rangle)^n \rangle, \quad n = 2, 3, 4.$$

- b) Problem rešite numerički.
3. Formulirajte iskaz centralne granične teoreme.
 4. Kako se Puasonova i Gausova raspodela izvode iz binomne raspodele?

Glava 12

Postulat jednake verovatnoće mikrostanja i ergodička hipoteza

Sistem koji se nalazi u datom makrostanju neprekidno menja svoja mikrostanja. Kako su mikrostanja klasičnog sistema okarakterisana koordinatama i impulsima čestica sistema, postavlja se pitanje kako treba da se menjaju te veličine da bi se mikrostanje promenilo?

Po kvantnomehaničkom prilazu, zapremina ćelije koju može zauzeti jedna čestica određuje se u prostoru koordinata – impuls (fazni prostor u klasičnoj statističkoj fizici) kao:

$$(\delta x \delta y \delta z)_0 (\delta p_x \delta p_y \delta p_z)_0 = \hbar^3. \quad (12.1)$$

Radi jednostavnosti, u nastavku ćemo se ograničiti na analizu različitih stanja u koordinatnom prostoru. Pri tom se smatra da se cela diskusija može nedvosmisleno preneti i na impulsni prostor, odnosno fazni prostor u celini.

Sve čestice mikrokanonskog ansambla¹, kao i ćelije faznog prostora, mogu se numerisati. Tokom vremena čestica se u različitim trenucima vremena može nalaziti u različitim ćelijama prostora i biti deo različitih podsistema posmatranog mikrokanonskog ansambla. Ako je od početka posmatranja proteklo dovoljno vremena da su svi pod sistemi ansambla 'zaboravili' svoje početno stanje (koje su se čestice nalazile u njima), za konkretnu česticu datog podsistema smatra se da je slučajno u jednoj od ćelija faznog prostora. Sve su ćelije ravnopravne i svi su položaji čestica time jednako verovatni. Ako ansambl ima veliki broj podsistema N_a , broj podsistema u kojima se posmatrana čestica može naći u ćeliji s brojem 1 jednak je broju podsistema u kojima se čestica može naći u ćeliji numerisanoj brojem 2, itd. Zapravo, za datu česticu su svi položaji jednako verovatni.

¹Mikrokanonski ansambl se sastoji od identičnih izolovanih podsistema iste energije.

Mikrostanje se karakteriše položajem svih N čestica koje ulaze u sistem, odnosno njihovom konkretnom raspodelom po ćelijama. Logično sledi da su sve raspodele čestica po ćelijama jednako moguće, pa time i mikrostanja jednako verovatna. *Tvrđenje da su mikrostanja sistema jednako verovatna, naziva se postulatom jednake verovatnoće mikrostanja.*

12.1 Srednja vrednost po ansamblu

Neka je za datu česticu vezana diskretna veličina, recimo x^2 . Numerišući indeksom i koordinate čestice u datom i -tom stanju statističkog ansambla, za srednju vrednost veličine x^2 dobija se:

$$\langle x^2 \rangle_a = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} x_i^2. \quad (12.2)$$

Uz pretpostavku da je broj ćelija u svakom ansamblu N i $N_a \gg N$, može se dopustiti da je broj sistema ansambla N_{aj} , u kojima se nalazi posmatrana čestica u j -toj ćeliji, veliki. Verovatnoća nalaženja čestice u j -toj ćeliji je tada:

$$P_j = \frac{N_{aj}}{N_a}. \quad (12.3)$$

Sledi:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_a} x_i^2 &= \sum_{j=1}^N N_{aj} x_j^2 \\ \langle x^2 \rangle_a &= \frac{1}{N_a} \sum_{j=1}^N N_{aj} x_j^2 = \sum_{j=1}^N P_j x_j^2. \end{aligned} \quad (12.4)$$

12.2 Srednja vrednost po vremenu

Ovde je od interesa nalaženje čestice u jednom od sistema ansambla tokom vrlo dugog vremena ($T \rightarrow \infty$). Modelira se skokovita promena koordinate $x(t)$ pri prelazu čestice iz jedne ćelije u drugu, pa je srednja vrednost odgovarajuće veličine $x^2(t)$

$$\langle x^2(t) \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t) dt. \quad (12.5)$$

Neka je i indeks skoka čestice, x_i koordinata ćelije u koju pređe čestica nakon i -tog skoka, m ukupan broj skokova u vremenu T i Δt_i vreme provedeno u i -toj ćeliji ($\sum_{i=1}^m \Delta t_i = T$). Tada je:

$$\int_0^T x^2(t) dt = \sum_{i=1}^m x_i^2 \Delta t_i. \quad (12.6)$$

Pri $T \rightarrow \infty$, čestica je mnogo puta bila u svakoj od ćelija. U j -toj ćeliji je provela vreme $T_j = \sum \Delta t_i$, pa je $T = \sum_{j=1}^N T_j$ i

$$\langle x^2(t) \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=1}^N T_j x_j^2 = \sum_j \tilde{P}_j x_j^2, \quad (12.7)$$

gde je $\tilde{P}_j = \lim_{T \rightarrow \infty} T_j/T$ -dužina boravka čestice u j -toj ćeliji prema ukupnom vremenu posmatranja, tj. verovatnoća boravka u j -toj ćeliji.

12.3 Ergodička hipoteza

Ergodička hipoteza se može iskazati kao tvrđenje da je srednja vrednost posmatrane fizičke veličine po anasamblu jednaka srednjoj vrednosti po vremenu. Matematički se iskaz ergodičke hipoteze može zapisati u obliku:

$$\tilde{P}_j = P_j, \quad \text{ili} \quad \langle x^2 \rangle_t = \langle x^2 \rangle_a. \quad (12.8)$$

Ergodička hipoteza se može izraziti tvrđenjem da će sistem, koji počinje svoje kretanje iz proizvoljnog početnog stanja dostići stanja iz njegove neposredne okoline tokom dugog vremenskog intervala. Pritom se pretpostavlja da su sva pomenuta stanja dopuštena zakonom održanja energije.

Ergodička hipoteza pretpostavlja važenje postulata jednake verovatnoće mikrostanja sistema.

Na ergodičkoj hipotezi su zasnovani temelji statističke mehanike kao što je pokazano u odeljku 2, ili u delu II kada su opisivane metode neravnotežne statističke mehanike.

Glava 13

Jednačina stanja idealnog gasa

U odsustvu spoljašnjih sila energija jednog molekula idealnog gasa jednaka je

$$\varepsilon_l(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_l, \quad (13.1)$$

gde prvi član predstavlja kvaziklasičnu kinetičku energiju translatornog kretanja molekula, a drugi član predstavlja nivoe energije koji odgovaraju rotaciji molekula i njegovom unutrašnjem stanju. Veličina ε'_l ne zavisi od impulsa i koordinata centra inercije molekula.

Statistička suma idealnog gasa, za koji važi Bolcmanova statistika, data je izrazom:

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}. \quad (13.2)$$

U ovom slučaju je energija datog stanja E_n suma energija ε_l molekula i može se sumiranje po svim stanjima gasa svesti na sumiranje po svim stanjima pojedinačnih molekula. Svako stanje gasa određuje se skupom N (N je broj molekula u gasu) vrednosti ε_l , koje se u Bolcmanovom slučaju mogu smatrati različitim jer u svakom molekularnom stanju nema više od jednog molekula (odjeljak 4.7). Faktor $e^{-E_n/k_B T}$ se može napisati u obliku proizvoda činioaca $e^{-\varepsilon_l/k_B T}$ za svaki molekul i kada bi se sumiralo nezavisno po svim stanjima svakog molekula, dobio bi se izraz:

$$e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \left(\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}} \right)^N. \quad (13.3)$$

Ukupan broj mogućih vrednosti ε_l jednak je za sve molekule, pa su jednake i sume $\sum_l e^{-\varepsilon_l/(k_B T)}$.

Sve kombinacije različitih vrednosti ε_l , koje se razlikuju samo po raspodeli identičnih molekula gasa po nivoima ε_l , odgovaraju jednom istom kvantnom stanju gasa. Uračunavanje svakog stanja samo jednom zahteva deljenje sa $N!$.

Nakon smene (13.1) u (13.2) i prethodnih razmatranja dobija se izraz za statističku

sumu idealnog gasa:

$$Z = \frac{1}{\hbar^{3N} N!} \left(\int_V dV \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} \sum_l e^{-\frac{\epsilon'_l}{k_B T}} \right)^N, \quad (13.4)$$

gde se sumiranje vrši po svim različitim stanjima jednog molekula, a N označava broj (identičnih) molekula u idealnom gasu. Prvi integral s desne strane $\int_V dV$ po zapremini konfiguracionog prostora u kome se može naći čestica idealnog gasa je kompaktno zapisan trostruki integral po svakoj od koordinata konfiguracionog prostora u odgovarajućim granicama.

Nakon integracije statistička suma postaje jednaka:

$$Z = \left(V \left(\frac{mk_B T 2\pi}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l \exp\left(-\frac{\epsilon'_l}{k_B T}\right) \right)^N \frac{1}{N!}. \quad (13.5)$$

Slobodna energija se dobija iz relacije $F = -k_B T \ln Z$, što nakon zamene izraza (13.5) postaje:

$$F = -Nk_B T \ln \left(V \left(\frac{mk_B T 2\pi}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l \exp\left(-\frac{\epsilon'_l}{k_B T}\right) \right) + k_B T \ln N!. \quad (13.6)$$

Za $N \gg 1$ može se aproksimativno uzeti da je $\ln N! \approx N \ln(N/e)$ i slobodna energija se može izraziti kao:

$$F = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T 2\pi}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_l \exp\left(-\frac{\epsilon'_l}{k_B T}\right) \right), \quad (13.7)$$

odnosno:

$$F = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N} \right) + Nf(T). \quad (13.8)$$

Pritisak idealnog gasa se određuje relacijom: $P = -(\partial F / \partial V)_T$. Iz formule (13.8) sledi:

$$P = \frac{Nk_B T}{V}, \quad (13.9)$$

odakle se dobija Klapejronova jednačina stanja idealnog gasa:

$$PV = Nk_B T = RT. \quad (13.10)$$

Veličina R je gasna konstanta i ima vrednost $R = 8.3 \text{ J/K}$.

Uz poznavanje statističke sume i slobodne energije gasa mogu se izračunati vrednosti termodinamičkog potencijala ϕ , entropije sistema S , unutrašnje energije E i specifične toplote¹. Navedene veličine su date izrazima:

$$\phi = F + PV = -Nk_B T \ln \left(\frac{eV}{N} \right) + Nf(T) + PV,$$

¹Videti odeljak posvećen termodinamici.

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk_B \ln\left(\frac{eV}{N}\right) - Nf'(T), \\
E &= F + TS = Nf(T) - NTf'(T), \\
C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P,
\end{aligned}
\tag{13.11}$$

gde je $W = E + PV$. Specifična toplota pri konstantnoj zapremini i specifična toplota pri konstantnom pritisku vezane su relacijom:

$$C_P - C_V = Nk_B.$$

Može se pokazati da *svakoj promenljivoj u energiji $\varepsilon(p, q)$ molekula odgovara jednak deo specifične toplote gasa $k_B/2$, ili jednaka energija $k_B T/2$* . Ovo tvrđenje je poznato pod nazivom *zakon jednake raspodele energije*.

Glava 14

Landauov sudarni član

U ovom odeljku su izložena izvođenja koja mogu olakšati praćenje glavnog teksta u glavi 7.

Landauov sudarni član koji figuriše u Landau-Vlasovljevoj kinetičkoj jednačini (6.62):

$$K\{ff\} = \frac{1}{m^2} \int d\vec{v}_2 d\vec{r} \times \int_0^\infty d\tau \partial_{12} \cdot [\nabla_1 V(\vec{r})][\nabla_1 V(\vec{r} - \vec{g}\tau)] \cdot \partial_{12} f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) f(\vec{q}_1, \vec{v}_2; t), \quad (14.1)$$

može se zapisati u obliku:

$$K\{ff\} = \frac{1}{m^2} \int d\vec{v}_2 \partial_{12} \cdot \mathbf{G}(\vec{g}) \cdot \partial_{12} f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) f(\vec{q}_1, \vec{v}_2; t), \quad (14.2)$$

gde je $\mathbf{G}(\vec{g})$ Landauov tenzor, koji zavisi od brzina \vec{v}_1 i \vec{v}_2 samo preko njihove razlike $\vec{g} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. Ovaj se tenzor obično izračunava koristeći Furijeovu reprezentaciju interakcionog potencijala V :

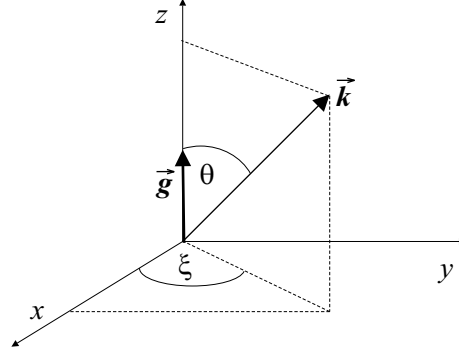
$$\begin{aligned} G(\vec{g}) &= \int d\vec{r} \int_0^\infty d\tau [\nabla_1 V(\vec{r})][\nabla_1 V(\vec{r} - \vec{g}\tau)] \\ &= \int d\vec{r} \int_0^\infty d\tau \int d\vec{k} d\vec{k}' e^{i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r} - i\vec{k}' \cdot \vec{g}\tau} [i\vec{k} \hat{V}(k)][-i\vec{k}' \hat{V}(k')] \\ &= (2\pi)^3 \int d\vec{k} \int_0^\infty d\tau e^{i\vec{k} \cdot \vec{g}\tau} [i\vec{k} \hat{V}(k)][-i\vec{k} \hat{V}(k)] \\ &= 8\pi^4 \int d\vec{k} \delta_+(\vec{k} \cdot \vec{g}) [i\vec{k} \hat{V}(k)][-i\vec{k} \hat{V}(k)]. \end{aligned} \quad (14.3)$$

U drugom redu prethodne procedure iskorišćena je definicija Dirakove δ funkcije:

$$\delta(\vec{k} + \vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}'' e^{i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r}}, \quad (14.4)$$

a u poslednjem redu relacija koja definiše funkciju $\delta_+(x)$:

$$\int_0^\infty dk e^{ikx} = \pi\delta_+ = \pi\delta(x) + iP\left(\frac{1}{x}\right). \quad (14.5)$$



Slika 14.1. Koordinatni sistem za nalaženje sudarnog člana.

Poslednja relacija (14.5) je zapravo jedna od dveju Plemeljovih formula o čijim se osobinama može naći u tablicama integrala [12]. Drugi član u ovoj relaciji je takozvana glavna vrednost integrala na levoj strani. Faktor koji množi δ_+ u (14.3) je parna funkcija argumenta \vec{k} , dok je glavna vrednost P neparna funkcija istog argumenta. Odavde sledi da je Landauov tenzor oblika:

$$\mathbf{G}(\vec{g}) = 8\pi^4 \int d\vec{k} \delta(\vec{k} \cdot \vec{g}) \hat{V}^2(k) \vec{k} \vec{k}. \quad (14.6)$$

Landauov sudarni član se, nakon smene u (14.2) izraza (14.6) za Landauov tenzor, može napisati u obliku:

$$K\{ff\} = \frac{8\pi^4}{m^2} \int d\vec{v}_2 \int \vec{k} \hat{V}^2(k) (\vec{k} \cdot \partial_{12}) \delta(\vec{k} \cdot \vec{g}) (\vec{k} \cdot \partial_{12}) f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) f(\vec{q}_1, \vec{v}_2; t). \quad (14.7)$$

Integracijom po \vec{k} može se dalje transformisati Landauov sudarni član. Izračunavanja se najlakše izvode u sfernim koordinatama u k -prostoru (k, θ, ξ) (Slika 14.1), čija z -osa je paralelna vektoru \vec{g} :

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\vec{g}) &= 8\pi^4 \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\xi k^2 \sin \theta \hat{V}^2(k) \delta(kg \cos \theta) \\ &\times \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \xi \\ \sin \theta \sin \xi \\ \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \xi \\ \sin \theta \sin \xi \\ \cos \theta \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (14.8)$$

Integracijom po ξ pokazuje se da su svi nedijagonalni elementi tenzora G nule u posmatranom koordinatnom sistemu, a da su zz -komponente G nule i xx i yy -komponente jednake zbog osobina delta funkcije. Odnosno, pokazuje se da je Landauov tenzor tipa:

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} G & 0 & 0 \\ 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (14.9)$$

ili

$$\mathbf{G} = (I - \vec{e}_z \vec{e}_z)G, \quad (14.10)$$

gde je I jedinični tenzor, a \vec{e}_z jedinični vektor u pravcu z -ose.

Iz gornjih razmatranja sledi eksplicitni oblik elementa G Landauovog tenzora:

$$G = 8\pi^5 \int_0^\infty d\vec{k} \hat{V}^2(k) k^4 \int_0^\pi d\theta \sin^3 \theta \delta(kg \cos \theta) = \frac{B}{g}, \quad (14.11)$$

gde je:

$$B = 8\pi^5 \int_0^\infty d\vec{k} \hat{V}^2(k) k^3. \quad (14.12)$$

U obliku nezavisnom od izabranog koordinatnog sistema elementi Landauovog tenzora se mogu predstaviti kao:

$$G_{rs} = \left(\delta_{rs} - \frac{g_r g_s}{g^2} \right) \frac{B}{g}, \quad (14.13)$$

i konačan oblik koji ima Landauov sudarni član je:

$$K\{ff\} = \frac{B}{m^2} \int d\vec{v}_2 \partial_1^r \frac{g^2 \delta_{rs} - g_r g_s}{g^2} \partial_{12}^s f(\vec{q}_1, \vec{v}_1; t) f(\vec{q}_1, \vec{v}_2; t). \quad (14.14)$$

U poslednjem izrazu $\partial_1^r \equiv \partial/\partial v_{1r} - \partial/\partial v_{2r}$.

Glava 15

Prikaz određivanja slobodnog člana u izrazu za entropiju

Za klasični idealni gas od N čestica u zapremini V sve termodinamičke funkcije se mogu odrediti ukoliko se poznaje vrednost statističkog integrala (videti odeljak 4):

$$Z_{kl} = \int dqdp e^{-\frac{E(q,p)}{k_B T}} \equiv \int dqdp e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}, \quad (15.1)$$

gde je $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ i $E(q, p) = K(p) = p^2/(2m)$, odnosno ukupna energija je jednaka kinetičkoj energiji molekula idealnog gasa. Pošto je kinetička energija aditivna funkcija broja čestica, može se (15.1) zapisati u obliku:

$$Z_{kl} = \left(\int d\vec{q}d\vec{p} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \right)^N, \quad (15.2)$$

gde su $\vec{q} = (q_1, q_2, q_3)$ i $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$ vektor koordinate i vektor njoj konjugovanog impulsa za jednu česticu gasa. Integral po \vec{q} je jednak zapremini V tako da (15.2) postaje¹:

$$Z_{kl} = V^N \left(\int d\vec{p} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \right)^N = V^N (2\pi mk_B T)^{3N/2}. \quad (15.3)$$

Slobodna energija posmatranog sistema je data izrazom:

$$F_{kl} = -k_B T \ln Z_{kl} = -k_B T N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) \right], \quad (15.4)$$

koji je izveden u odeljku 4.6. Entropija se nalazi iz izraza (3.54), odnosno

$$S_{kl} = - \left(\frac{\partial F_{kl}}{\partial T} \right)_V = k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) + \frac{3}{2} \right]. \quad (15.5)$$

¹Integrali u (15.2) su rešavani u glavi 4. Takođe pogledati [12].

Na osnovu razmatranja u odeljku 3.7 u termodinamičkoj granici, kada $N \rightarrow \infty$ i $V \rightarrow \infty$ ali $n = N/V = \text{const}$, sve termodinamičke veličine, pa time i slobodna energija i entropija treba da budu aditivne funkcije po broju čestica N . Međutim, F_{kl} i S_{kl} definisane jednačinama (15.4) i (15.5) ne zadovoljavaju taj uslov. Drugim rečima, ove veličine se u termodinamičkoj granici aproksimativno daju izrazima:

$$F_{kl} \sim N \ln N, \quad S_{kl} \sim N \ln N. \quad (15.6)$$

Rešenje ovog problema, koji se često označava terminom Gibsov paradoks, predložio je upravo Gibbs, mada više intuitivno. On je skrenuo pažnju na to da je entropija u termodinamici i statističkoj teoriji određena sa tačnošću do neke konstante S_0 , koja ne zavisi od termodinamičkog stanja materije, pa time ni od T i V . Ta konstanta se može naći samo na osnovu kvantne statističke teorije, a Gibbs je pretpostavio da ona zavisi od N na sledeći način:

$$S_0 = -k_B N \ln N + Nb, \quad (15.7)$$

gde je b konstanta. Prema tome entropija idealnog gasa je data izrazom:

$$S_{kl} = k_B N \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + \frac{3}{2} \right] + bN, \quad (15.8)$$

gde umesto člana $\ln V$ figuriše $\ln(V/N) = -\ln(n)$ i u termodinamičkoj granici $S \sim N$.

Vrednost konstante b se može proceniti u tzv. kvaziklasičnom prilazu koji je pomenut u odeljku 4. Pokazano je da se sve termodinamičke veličine za idealni gas mogu odrediti ukoliko se slobodna energija definiše jednačinama (4.76) i (4.79), odnosno jednačinom:

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{\int e^{-\frac{E(p,q)}{k_B T}} d\Gamma}{N!} \right) \quad (15.9)$$

gde je N broj čestica i $d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} / (\hbar^{3N})$ broj čestica po faznoj ćeliji. Faktor \hbar^{3N} je zapremina elementarne fazne ćelije koja dobija smisao pri kvantnom opisivanju čestica gasa, dok je faktor $N!$ posledica računanja samo različitih mikrostanja sistema (videti glavu 4). Izraz (15.9) se u kontekstu razmatranog problema u ovom odeljku može prepisati u obliku:

$$F = -k_B T \left[N \ln \left(\frac{V}{\hbar^3} \right) - \ln(N!) + N \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) \right]. \quad (15.10)$$

Primenom Stirligove relacije (glava 11) $\ln N! = N \ln(N/e)$, gde je e osnova prirodnog logaritma, (15.10) se prepisuje kao:

$$F = -k_B T N \left[\ln \left(\frac{Ve}{N\hbar^3} \right) + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) \right]. \quad (15.11)$$

Entropija posmatranog idealnog gasa se može naći primenom relacije (3.54) i jednaka je:

$$S = k_B N \left[\ln \left(\frac{V e}{N \hbar^3} \right) + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + \frac{3}{2} \right]. \quad (15.12)$$

Upoređivanjem (15.8) i (15.12) sledi da je

$$b = k_B \ln(e/\hbar^3). \quad (15.13)$$

Glava 16

Stohastičke evolucione jednačine

Neka je y promenljiva od interesa, npr. položaj ili brzina čestice. Da je y deterministička veličina, koja zadovoljava dinamičke zakone, mogla bi se konstruisati funkcija $y(t)$ -trajektorija ili orbita čestice – koja determiniše vrednost y u svakom trenutku vremena t - ukoliko je zadata jedna njena vrednost, npr. $y(0) = y_0$. Ovde je pak od interesa slučajna promenljiva y , koja može uzeti bilo koju vrednost iz oblasti definisanosti. Drugim rečima, sistem koji je u eksperimentu startovao iz $y = y_0$, sledi dobro definisanu orbitu $y_1(t)$. Ali, ukoliko se eksperiment ponavlja startujući od iste vrednosti y_0 , realizacija ili orbita čestice će se razlikovati od prethodne. Ipak, u svakom trenutku t postoji određena verovatnoća (broj iz intervala $[0, 1]$) realizacije svake od dopuštenih vrednosti y . Ako je y kontinualna slučajna promenljiva, uvodi se gustina verovatnoće $p(y; t)$ slučajne promenljive y , dok je verovatnoća nalaženja y u intervalu $(y, y + dy)$ jednaka $p(y; t)dy$. Koncept slučajne promenljive uključuje i determinističku promenljivu kao specijalni slučaj. Zaista, ako postoji trajektorija $y(t)$, gustina verovatnoće je $p_D(y; t) = \delta[y - y(t)]$ i ukupna verovatnoća je koncentrisana duž determinističke orbite.

Poznavanje $p(y; t)$ nije dovoljno za potpunu karakterizaciju evolucionog procesa. Zapravo, proces evolucije sistema se može posmatrati kroz niz sukcesivnih vremenskih trenutaka: $t_n \geq t_{n-1} \geq \dots \geq t_1$ i može se okarakterisati gustinom verovatnoće

$$p_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1)$$

da se realizuje vrednost slučajne promenljive y_n u trenutku t_n , y_{n-1} u t_{n-1}, \dots , i y_1 u t_1 . Ova verovatnoća ne isključuje korelisanost događaja u različitim trenucima vremena t_n, t_{n-1}, \dots, t_1 .

Kada su događaji potpuno slučajni, poznavanje $p_1(y_1; t) = p(y, t)$ je dovoljno za određivanje procesa:

$$p_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1) = p_n(y_n; t_n) p_{n-1}(y_{n-1}; t_{n-1}) \dots p_1(y_1; t_1), \quad (16.1)$$

za svako n , ili:

$$p_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1) = \prod_{i=1}^n p_i(y_i; t_i). \quad (16.2)$$

Sledeći po jednostavnosti je *markovski proces* pri kome je ukupna informacija o evoluciji sistema sadržana u dve funkcije verovatnoće:

$$\begin{aligned} p_1(y_1; t_1) &\equiv p(y_1; t_1), \\ p_2(y_2; t_2 | y_1; t_1) &= \omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1) p(y_1; t_1), \end{aligned} \quad (16.3)$$

gde je $\omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1)$ verovatnoća prelaza iz stanja y_1 u trenutku t_1 u stanje određeno sa y_2 u trenutku t_2 . Verovatnoća prelaza zadovoljava sledeće relacije:

$$\begin{aligned} \omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1) &\geq 0 \quad (\text{nenegativnost}), \\ \int dy_2 \omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1) &= 1 \quad (\text{normiranost na jedinicu}), \\ \int dy_2 \omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1) p(y_1; t_1) &= p(y_2; t_2). \end{aligned} \quad (16.4)$$

U opštem slučaju može se definisati verovatnoća prelaza n tog reda:

$$\omega_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1),$$

tzv. *uslovna (kondiciona) gustina verovatnoće* nalaženja y_n u t_n ako je y imala vrednost y_{n-1} u t_{n-1}, \dots, y_1 u t_1 ($t_n \geq t_{n-1} \geq \dots \geq t_1$). Pri tome važi relacija:

$$\begin{aligned} p_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1) &= \\ &= p_{n-1}(y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1) \omega_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1). \end{aligned} \quad (16.5)$$

Markovski proces je okarakterisan uslovom:

$$\omega_n(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1} | \dots | y_1; t_1) = \omega_2(y_n; t_n | y_{n-1}; t_{n-1}), \quad n \geq 2. \quad (16.6)$$

Dakle, verovatnoća prelaza iz stanja određenog y_{n-1}, t_{n-1} u stanje y_n, t_n , zavisi samo od vrednosti promenljive y u prvom od njih (tj. od y_{n-1}), a ne i od predistorije sistema.

Može se pokazati da za markovski proces važi relacija Čepman-Kolmogorova:

$$\omega_2(y_3; t_3 | y_1; t_1) = \int dy_2 \omega_2(y_3; t_3 | y_2; t_2) \omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1), \quad (16.7)$$

koja predstavlja alternativnu definiciju markovskog procesa.

Posmatrajući kao 'početni uslov' za verovatnoću prelaza: $\omega_2(y_2; t_2 | y_1; t_1) = \delta(y_2 - y_1)$, uz pretpostavku da je $t_2 - t_1 = \Delta t$ dovoljno malo, verovatnoća prelaza se može predstaviti u obliku:

$$\omega_2(y_2; t_1 + \Delta t | y_1; t_1) = A\delta(y_2 - y_1) + \Delta t W_{t_1}(y_2 | y_1), \quad (16.8)$$

gde je $W_{t_1}(y_2|y_1)$ verovatnoća prelaza u jedinici vremena. Prvi član u relaciji (16.8) je verovatnoća da slučajna promenljiva ostane u y_1 tokom Δt , a konstanta A se dobija iz uslova normiranosti verovatnoće prelaza:

$$A = 1 - \Delta t \int dy_2 W_{t_1}(y_2|y_1). \quad (16.9)$$

Uz $y_3 = y, t_3 = t + \Delta t, y_2 = y', t_2 = t$ relacija Čepman-Kolmogorova (16.7) postaje:

$$\omega_2(y; t + \Delta t|y_1; t_1) = \int dy' \omega_2(y; t + \Delta t|y'; t) \omega_2(y'; t|y_1; t_1). \quad (16.10)$$

Razvojem obe strane relacije (16.10) u red po malom parametru Δt dobijaju se redom sledeći izrazi:

$$\begin{aligned} & \omega_2(y; t|y_1; t_1) + \Delta t \partial_t \omega_2(y; t|y_1; t_1) + \dots = \\ & = \int dy' (A \delta(y - y') + \Delta t W_t(y|y')) \omega_2(y'; t|y_1; t_1) \\ & = \int dy' \left(1 - \Delta t \int dy W_t(y|y') \right) \delta(y - y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1) \\ & \quad + \Delta t \int dy' W_t(y|y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1) \\ & = \int dy' \delta(y - y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1) - \\ & \quad - \Delta t \int dy' \int dy W_t(y|y') \delta(y - y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1) \\ & \quad + \Delta t \int dy' W_t(y|y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1). \end{aligned} \quad (16.11)$$

Član $\int dy' \delta(y - y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1)$ je identičan sa prvim članom s leve strane u (16.11), pa se konačno dobija relacija:

$$\partial_t \omega_2(y; t|y_1; t_1) = \int dy' \{ W_t(y|y') \omega_2(y'; t|y_1; t_1) - W_t(y'|y) \omega_2(y; t|y_1; t_1) \}. \quad (16.12)$$

Množenjem obe strane jednačine (16.12) sa verovatnoćom $p(y_1, t_1)$, i korišćenjem relacije (16.4), jednačina (16.12) se transformiše u stohastičku jednačinu:

$$\partial_t p(y; t) = \int dy' \{ W_t(y|y') p(y'; t) - W_t(y'|y) p(y; t) \}, \quad (16.13)$$

koja je poznata kao *master jednačina*¹. Ona pokazuje da se verovatnoća nalaženja u stanju y u trenutku t menja iz dva razloga: sistem napušta stanje y i prelazi u stanje y' sa verovatnoćom $W_t(y|y')$ – gubitak u odnosu na stanje y ; i sistem iz stanja y' prelazi u stanje y sa verovatnoćom $W_t(y'|y)$ – dobitak u odnosu na stanje y .

¹Gain-loss ili master jednačina. Detaljniji uvid u stohastičke procese može se naći u [23, 32, 33].

Stohastički proces je stacionaran ukoliko važi relacija:

$$\omega_2(y_2; t + \Delta t | y_1; t_1) = \omega_2(y_2 | y_1; \Delta t). \quad (16.14)$$

Kao primer stohastičke jednačine može se navesti jednačina za evoluciju verovatnoće prelaza, tj. gustinu verovatnoće koja je poznata kao Foker-Plankovu jednačina²:

$$\frac{\partial p(y; t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} [F(y)p(y; t)] + \frac{\partial}{\partial y} [D(y) \frac{\partial}{\partial y} p(y; t)], \quad (16.15)$$

gde su veličine $D(y)$ i $F(y)$ date izrazima:

$$D(y) = \frac{1}{2} \frac{\langle (\Delta y)^2 \rangle}{\Delta \tau}, \quad F(y) = -\frac{\langle y \rangle}{\Delta \tau} + \frac{dD(y)}{dy}.$$

Foker-Plankova jednačina je parcijalna diferencijalna jednačina koja opisuje ireverzibilni monotoni prelaz jedne inicijalne nehomogenosti gustine u ravnotežnu gustinu. Dodatni član prvog reda je tzv. dinamičko trenje (frikcija).

Foker-Plankova relacija se može izvesti na dva načina: direktno iz Čepman-Kolmogorove jednačine (16.7) i iz master jednačine (16.13) [2]. Ovde će biti skiciran drugi način.

Prvi korak je smena promenljivih:

$$\frac{1}{2}(y + y') = Y, \quad y' - y = \Delta y = \eta. \quad (16.16)$$

Verovatnoća prelaza u jedinici vremena postaje:

$$W_t(y' | y) = W(Y + \frac{1}{2}\eta; \eta). \quad (16.17)$$

U nastavku oznaka Y se prepisuje kao y .

U sledećem koraku usvaja se nekoliko pretpostavki: (1) verovatnoća prelaza je nezavisna od vremena; (2) verovatnoća prelaza je parna funkcija promenljive η , odnosno $W(y + 1/2\eta; \eta) = W(y - 1/2\eta; -\eta)$; (3) skokovi pri prelazu su mali u poređenju sa početnom vrednošću y : $\eta \ll y$. Druga pretpostavka znači da su verovatnoće direktnog i inverznog prelaza iste. Po pretpostavkama master jednačina (16.13) se može zapisati u obliku:

$$\partial_t p(y; t) = \int d\eta W(y + \frac{1}{2}\eta; \eta) [-p(y; t) + p(y + \eta; t)]. \quad (16.18)$$

Funkcije $W(y + \frac{1}{2}\eta; \eta)$ i $p(y + \eta; t)$ se mogu razviti u red pod uslovom $\eta \ll y$. Rezultat tog razvoja do drugog reda po η ima oblik:

$$\begin{aligned} \partial_t p(y; t) = & \int d\eta \eta W(y; \eta) \frac{\partial p(y; t)}{\partial y} + \\ & \int d\eta \frac{1}{2} \eta^2 [W(y; \eta) \frac{\partial^2 p(y; t)}{\partial y^2} + \frac{\partial W(y; \eta)}{\partial y} \frac{\partial p(y; t)}{\partial y}] + \dots \end{aligned} \quad (16.19)$$

²Foker-Plankova jednačina je analogna difuzionoj jednačini makroskopske fizike: $\partial n(y; t)/\partial t = D \partial^2 n(y; t)/\partial y^2$. Na primer, Foker-Plankova jednačina je izvedena u kontekstu kretanja braunovske čestice u odeljku 8.2.

Pošto je $W(y; \eta)$ parna funkcija η , prvi član je jednak nuli, dok je drugi član srazmeran momentu prelaza drugog reda:

$$\int d\eta \eta^2 W(y; \eta) = 2D(y). \quad (16.20)$$

Nakon ovoga se treća pretpostavka odozgo može preciznije izraziti: četvrti moment prelaza (odnosno srednja vrednost η^4) je zanemarljiv u poređenju sa drugim momentom.

Konačno se dobija Foker-Plankova relacija (16.15) ($F(y) = 0$) u obliku:

$$\partial_t p(y; t) = \frac{\partial}{\partial y} D(y) \frac{\partial}{\partial y} p(y; t). \quad (16.21)$$

Master i Foker-Plank jednačina su linearne stohastičke jednačine koje se mogu dobiti iz Čepman-Kolmogorove relacije uz različite pretpostavke. One opisuju ireverzibilni prilaz ravnotežnom stanju.

Interesantno je uporediti stohastičke i kinetičke jednačine. Na primer, Bolcmanova kinetička jednačina (6.104) za homogeni gas u odsustvu spoljašnjih sila, može se zapisati u formi koja je analogna master jednačini:

$$\partial_t \phi(\vec{r}; t) = n \int d\vec{v}_2 d\Omega W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2) \{ \phi(\vec{v}'_1; t) \phi(\vec{v}'_2; t) - \phi(\vec{v}_1; t) \phi(\vec{v}_2; t) \}, \quad (16.22)$$

gde je $f \rightarrow \phi$ i $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| S_0 = nW$. Drugi član s leve strane jednačine (16.22) opisuje prelaz para čestica (1,2) iz inicijalnog stanja okarakterisanog brzinama čestica \vec{v}_1, \vec{v}_2 , respektivno, u konačno stanje sa brzinama \vec{v}'_1, \vec{v}'_2 . Tada verovatnoća čestica sa brzinom \vec{v}_1 opada, odatle znak minus ispred pomenutog člana u (16.22). Drugi član s leve strane jednačine (16.22) predstavlja inverzni prelaz i ima pozitivan znak. Totalna promena $\phi(\vec{v}_1, t)$ je dobijena sumiranjem preko svih brzina \vec{v}_2 sudarnog partnera. Za razliku od master jednačine, Bolcmanova jednačina je nelinearna po funkciji verovatnoće.

Drugi primer je Vlasov-Landauova jednačina (6.63) u homogenom medijumu, koja se može svesti na Foker-Plankovu jednačinu:

$$\partial_t \phi(\vec{r}; t) = \partial_1 \cdot D(\vec{v}_1, t) \cdot \partial_1 \phi(\vec{v}_1, t) + \partial_1 \cdot \vec{F}(\vec{v}_1, t) \phi(\vec{v}_1, t), \quad (16.23)$$

gde je $D(\vec{v}_1, t)$ tenzor, a $\vec{F}(\vec{v}_1, t)$ vektor. Ali, za razliku od Foker-Plankove jednačine, Vlasov-Landauova jednačina je nelinearna po ϕ (D i \vec{F} su funkcionali ϕ).

Na kraju, korisno je napomenuti da se transportni procesi u kompleksnim sredinama, npr. fuzionoj plazmi, pokušavaju interpretirati preko hibridno-kinetičkog prilaza. Osnovna jednačina evolucije je kinetička jednačina sa dodatnim stohastičkim izvorom Lanževenovskog tipa [2].

Glava 17

Osnove teorije slučajnog kretanja

Kretanje čestica kroz vrlo nehomogenu, delimično neuređenu ili turbulentnu sredinu ne može se opisati ni Lanževenovom ni hibridnom kinetičkom jednačinom¹. Jedina mogućnost je interpretacija evolucije čestica kao niza pomeraja vođenih potpuno probabilističkim zakonitostima. Da bi se ilustrovaio ovaj pristup na elementarnom nivou, u ovom delu se posmatra problem slučajnog kretanja čestice u nekom d -dimenzionom prostoru [27].

Slučajno kretanje je uvedeno kao diskontinualni proces: postoji neki elementarni vremenski interval ('kvant' vremena) τ . U trenutku $t = \nu\tau$, gde je ν ceo broj, položaj čestice se skokovito menja za vektor pomeraja \vec{r} proizvoljnog intenziteta, pravca i smera. U sledećem trenutku $t = (\nu + 1)\tau$ čestica se ponovo pomera za neko novo \vec{r} i tako redom, pri čemu su svi pomeraji (skokovi) statistički međusobno nezavisni. Funkcija raspodele ili gustina verovatnoće preskoka se označava sa $f(\vec{r})$: ona se smatra zadatom, a zavisi od prirode razmatranog problema.

Neka je $n_\nu(\vec{x})$ gustina verovatnoće da se čestica nađe u položaju \vec{x} nakon ν koraka, ako je u $t = 0$ krenula iz $\vec{x} = 0$: $n_0(\vec{x}) = \delta(\vec{x})$. S obzirom na uzajamnu nezavisnost skokova čestice, gustina verovatnoće se može interpretirati kao:

$$n_{\nu+1}(\vec{x}) = \int d^d \vec{x}' f(\vec{x} - \vec{x}') n_\nu(\vec{x}'), \quad (17.1)$$

gde je $f(\vec{x} - \vec{x}')$ verovatnoća skoka $\vec{x} - \vec{x}'$ i integracija (sumiranje) se vrši preko svih pozicija između \vec{x} i \vec{x}' . Konvoluciona relacija (17.1) se najlakše interpretira u Furijeovom prostoru [18, 19]. Furijeov transform $\tilde{n}_\nu(\vec{k})$ se naziva *karakteristična funkcija gustine verovatnoće* $n(\vec{x})$, dok se karakteristična funkcija verovatnoće prelaza $\tilde{f}(\vec{k})$ naziva *strukturna funkcija slučajnog kretanja*:

$$\tilde{n}_\nu(\vec{k}) = \int d^d \vec{x} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{x}) n_\nu(\vec{x}),$$

¹Kinetička jednačina sa Lanževenovim izvorom uvedena radi interpretacije transportnih fenomena u neuređenim sredinama.

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \int d^d \vec{x} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{x}) f(\vec{x}) \quad (17.2)$$

Pod pretpostavkom da je gustina verovatnoće $n(\vec{x})$ normirana na jedinicu, strukturna funkcija se može interpretirati kao srednja vrednost:

$$\tilde{n}(\vec{k}) = \langle \exp(i \vec{k} \cdot \vec{x}) \rangle. \quad (17.3)$$

Odatle se momenti $n(\vec{x})$ dobijaju kao izvodi $\tilde{n}(\vec{k})$ u $\vec{k} = 0$:

$$\begin{aligned} \langle \vec{x} \rangle &= -i \frac{\partial \tilde{n}(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \Big|_{\vec{k}=0}, \\ \langle \vec{x}_{a_1} \vec{x}_{a_2} \dots \vec{x}_{a_p} \rangle &= i^{-p} \frac{\partial^p}{\partial k_{a_1} \partial k_{a_2} \dots \partial k_{a_p}} \tilde{n}(\vec{k}) \Big|_{\vec{k}=0}, \end{aligned} \quad (17.4)$$

uz uslov normiranosti u $\vec{k} = 0$:

$$1 = \tilde{n}(\vec{k} = 0). \quad (17.5)$$

Od posebnog interesa je srednja vrednost kvadrata pomeraja $r^2 = \sum_{i=1}^d x_i^2$:

$$\langle r^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \tilde{n}(\vec{k}) \Big|_{\vec{k}=0}. \quad (17.6)$$

Nakon svega gore navedenog, relacija (17.1) se može napisati u Furijeovom prostoru kao:

$$\tilde{n}_{\nu+1}(\vec{k}) = \tilde{f}(\vec{k}) n_{\nu}(\vec{k}), \quad (17.7)$$

sa početnim uslovom: $\tilde{n}_0(\vec{k}) = 1$. Iterativnim postupkom se dolazi do relacije:

$$\tilde{n}_{\nu}(\vec{k}) = [\tilde{f}(\vec{x})]^{\nu}. \quad (17.8)$$

Tada je potpuno rešenje klasičnog problema slučajnog kretanja dato izrazom:

$$n_{\nu}(\vec{x}) = (2\pi)^{-d} \int d^d \vec{k} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{x}) [\tilde{f}(\vec{x})]^{\nu}. \quad (17.9)$$

Odavde se može zaključiti da je oblik profila gustine određen strukturnom funkcijom.

Najjednostavnije je simetrično slučajno kretanje: $n(\vec{x}) = n(|\vec{x}|)$ i $\tilde{f}(\vec{k}) = \tilde{f}(k)$. Važna klasa rešenja se dobija kada strukturna funkcija pripada klasi tzv. stabilnih raspodela, definisanih svojstvom invarijantnosti:

$$\tilde{f}(a_1 \vec{k}) \tilde{f}(a_2 \vec{k}) = \tilde{f}(a \vec{k}), \quad (17.10)$$

gde su a_1, a_2 date pozitivne konstante, a a je njihova funkcija². Može se pokazati da su rešenja te jednačine Levijeve raspodele (Levy):

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \exp(-C|k|^{\beta}), \quad 0 < \beta \leq 2. \quad (17.11)$$

²Detaljnije o stabilnim funkcijama raspodele može se naći u literaturi [2, 28, 29].

Treba napomenuti da za vrednosti $\beta > 2$ funkcija raspodele $f(\vec{x})$ ne bi bila nenegativna.

Jednačina (17.10) se može generalizovati:

$$\prod_{m=1}^j \tilde{f}(a_m \vec{k}) = \tilde{f}(a \vec{k}) \quad (17.12)$$

gde je za Levijeve raspodele

$$a = \left(\sum_{m=1}^j a_m^\beta \right)^{1/\beta}. \quad (17.13)$$

Konačno je:

$$[\tilde{f}(\vec{k})]^\nu = \tilde{f}(\nu^{1/\beta} \vec{k}). \quad (17.14)$$

Za slučajno kretanje okarakterisano strukturnom funkcijom (17.11) dobijaju se gustine verovatnoće u Furijeovom prostoru:

$$\tilde{n}_\nu(\vec{k}) = \exp(-\nu C k^\beta), \quad (17.15)$$

koja imaju svojstvo samosličnosti³.

Levijska raspodela za $\beta = 2$ je gausijan koji nakon inverzne Furijeove transformacije postaje:

$$n_\nu(\vec{x}) = \frac{1}{(4\pi\nu C)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4\nu C}\right). \quad (17.16)$$

Odgovarajuća srednja vrednost kvadrata pomeraja je:

$$\langle r^2 \rangle = 2dC\nu, \quad (17.17)$$

dakle raste linearno u vremenu: *slučajno kretanje definisano gausijanskom strukturnom funkcijom pokazuje standardno difuziono ponašanje*. Ovaj tip difuzionog procesa je razmatran kroz deo II ovog rukopisa.

Ovde se može postaviti pitanje da li je prethodno izloženi zaključak o linernom rastu s vremenom srednje vrednosti kvadrata položaja validan i za slučajno kretanje opšteg tipa?

Odgovor se može dati kvalitativno polazeći od strukturne funkcije koja odgovara Levijskoj raspodeli sa $0 < \beta < 2$. Međutim, sem u slučaju $\beta = 1$ koji odgovara Lorencovoj ili Košijevoj raspodeli, inverzni transform strukturne funkcije (17.11) nema jednostavan analitički oblik. Ova okolnost se interpretira kao prisustvo dugačkih 'repova' kod Levijske raspodele. Posledica je da srednja vrednost kvadrata položaja divergira, tj. teži beskonačnosti: $\langle r^2 \rangle \approx k^{\beta-2}|_{\vec{k}=0} \rightarrow \infty$. Upravo je to i razlog da se Levijske raspodele dugo nisu smatrale interesantnim za fiziku. No danas je situacija promenjena, zahvaljujući intrigantnim

³Struktura nekog objekta je okarakterisana samosličnošću ukoliko se ponavlja na svim (manjim i većim) karakterističnim skalama (prostorne i vremenske skale). Na primer, struktura žilica na listu biljke se odlikuje samosličnošću. Kada se deo te strukture posmatra lupom, prepoznaje se osnovna struktura.

problemima transporta u amorfim i kristalnim sredinama sa dislokacijama (ili generalno neuređenim sredinama), problemu turbulencije u fluidima, problemu ostvarenje uslova za kontrolisanu fuziju itd.

17.1 Kratak prikaz standardne difuzije

Neka je od interesa slučajno kretanje određeno proizvoljnom strukturnom funkcijom koja je analitička u okolini $\vec{k} = 0$:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \int d^d \vec{x} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) f(\vec{x}) = \langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) \rangle, \quad (17.18)$$

gde funkcija $f(\vec{x})$ nije specificirana. Razvojem eksponencijalne funkcije u red dobija se:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = 1 + i\vec{k} \cdot \langle \vec{x} \rangle - \frac{1}{2} \vec{k} \vec{k} : \langle \vec{x} \vec{x} \rangle + O(k^3). \quad (17.19)$$

Zbog jednostavnosti, neka je od interesa samo izotropna funkcija prelaza, tj. funkcija raspodele za koju važi relacija

$$\langle x_i x_j \rangle = \delta_{ij} \frac{1}{d} \langle x_n x_n \rangle = \delta_{ij} \frac{1}{d} \langle r^2 \rangle \quad (17.20)$$

i momenti neparnog reda su multi. Tada (17.19) postaje:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = 1 + i\vec{k} \cdot \langle \vec{x} \rangle - \frac{1}{2d} k^2 \langle r^2 \rangle + O(k^3). \quad (17.21)$$

Kako je $\tilde{f}(\vec{k})$ analitička funkcija, koeficijenti razvoja u izrazu (17.21), tj. momenti $f(\vec{x})$, su konačni. Preuređivanjem izraza (17.21) dolazi se do relacije:

$$\tilde{f}(\vec{k}) = \exp [i\vec{k} \cdot \langle \vec{x} \rangle - \frac{1}{2d} k^2 \langle \langle r^2 \rangle \rangle + \dots], \quad (17.22)$$

gde $\langle \langle r^n \rangle \rangle$ predstavlja tzv. kumulante reda n [24, 23]. Drugi kumulant je, tako, definisan kao:

$$\langle \langle r^2 \rangle \rangle = \langle r^2 \rangle - |\langle \vec{x} \rangle|^2 = \langle |\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle|^2 \rangle. \quad (17.23)$$

U granici malih \vec{k} , svaka analitička strukturna funkcija, dakle, ima oblik (17.21).

U sledećem koraku se može uvesti 'prava' – fizička vremenska varijabla $t = \nu\tau$ i profil gustine verovatnoće $n(\vec{x}, t) = n_\nu(\vec{x})$ kombinovanjem (17.9) i (17.22) napisati kao:

$$n(\vec{x}, t) = (2\pi)^{-2d} \int d^d \vec{k} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) \exp [i\nu\tau \vec{k} \cdot \frac{\langle \vec{x} \rangle}{\tau} - \frac{1}{2d} k^2 \nu\tau \frac{\langle \langle r^2 \rangle \rangle}{\tau} + \dots]. \quad (17.24)$$

Uz smene:

$$\vec{V} = \frac{\langle \vec{x} \rangle}{\tau}, \quad D = \frac{\langle \langle r^2 \rangle \rangle}{2d\tau}, \quad (17.25)$$

gde je druga relacija zapravo pominjana u odeljku 6 kao Ajnštajnova relacija (6.143), dobija se:

$$n(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi Dt)^{d/2}} \exp\left[-\frac{|\vec{x} - \vec{V}t|^2}{4Dt}\right], \quad (17.26)$$

tj. Gausov paket. On predstavlja profil gustine raspodele čestica koji je u $t = 0$ bio koncentrisan u koordinatnom početku. Tokom vremena profil se širi (difuzija), a njegov maksimum pomera konstantnom brzinom \vec{V} (advekcija). Oblik profila u različitim vremenskim trenucima je određen Pehletovim brojem $Pe = VL/D$, koji predstavlja meru relativne važnosti advekcije u odnosu na difuziju. Veličina L je karakteristična dužina.

Razmatranja u ovom odeljku se mogu shvatiti kao dokaz centralne granične teoreme (CGT) pomenute u dodatku 11, koja se može sada formulirati na sledeći način: *Svaka funkcija raspodele slučajnog kretanja sa analitičkom strukturnom funkcijom je asimptotski Gausov paket.*⁴

Na kraju može se izvesti:

$$\langle |\vec{x} - \vec{V}t|^2 \rangle = 2dDt. \quad (17.27)$$

17.2 Alternative standardnom difuzionom ponašanju

U skladu sa zamišlju da ova glava pruži samo skicu kompleksnosti teorije slučajnog kretanja, posmatrano je šta se događa kada osnovna pretpostavka CGT o analitičnosti strukturne funkcije ne važi. Tipična neanalitička funkcija može imati sledeći oblik:

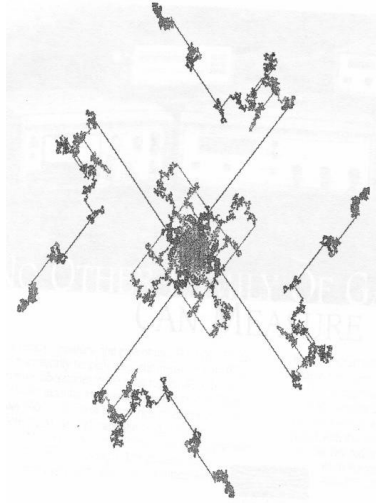
$$\tilde{f}(\vec{k}) = 1 - Ck^\beta + \dots, \quad 0 < \beta < 2. \quad (17.28)$$

Ovde je β bilo koji realan broj iz svoje oblasti definisanosti. Ovo odgovara stabilnim strukturnim funkcijama Levijevog tipa. Pokazuje se da one nemaju Gausov profil (asimptotski govoreći), beskonačno SKP i ne zadovoljavaju difuzionu jednačinu. Kaže se da ovakve funkcije raspodele opisuju *čudni (nestandardni) difuzioni proces* [2, 27, 28, 29].

Kao primer za čudnu difuziju u monografiji [27] je posmatrano vremenski kontinualno slučajno kretanje (CTRW). Drugim rečima, pri ovom slučajnom kretanju vreme je kontinualna promenljiva. Čestica se pomera za proizvoljno \vec{r} , ostaje na tom mestu neko konačno vreme T , zatim se ponovo pomera (novi skok), itd. Svi pomeraji (skokovi) se i dalje smatraju međusobno statistički nezavisnim. Kako se pomeraji (skokovi) vrše nakon slučajnih

⁴Gausov paket se često definiše kao Grinova funkcija advekciono-difuzione jednačine [2, 27]:

$$\partial_t n(\vec{x}, t) = D\nabla^2 n(\vec{x}, t) - \vec{V} \cdot \nabla n(\vec{x}, t).$$



Slika 17.1. Slučajno kretanje Levijevog tipa: numerički generisana trajektorija čestice čije se kretanje opisuje tzv. preslikavanjem Zaslavskog sa četvorostrukom simetrijom. Kretanje je započeto u blizini centra slike (preuzeto iz [29]).

vremenskih intervala, pored gustine verovatnoće pomeraja $f(\vec{r})$, definiše se i verovatnoća vremenskih intervala između dva uzastopna skoka $\psi(t)$ (distribucija vremena kašnjenja). Laplasov transform [18, 19] te funkcije i njegov inverzni transform dati su izrazima:

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(s) &= \int_0^{\infty} dt \exp(-st)\psi(t), \\ \psi(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} dt \exp(st)\hat{\psi}(s).\end{aligned}\quad (17.29)$$

Verovatnoća $\psi(t)$ zadovoljava (zahvaljujući konvolucionim svojstvima Laplasovih transformata) identitete:

$$\psi_j(t) = \int_0^t d\tau \psi(t-\tau)\psi_{j-1}(\tau), \quad j > 1, \quad \psi_1(t) = \psi(t).\quad (17.30)$$

Ukupni profil gustine je sada:

$$n(\vec{x}, t) = \int_0^t d\tau \phi(t-\tau)q(\vec{x}, t),\quad (17.31)$$

gde je $\phi = 1 - \int_0^t dt' \psi(t')$, a $q(\vec{x}, t)$ je gustina verovatnoće da čestica dospe u \vec{x} u trenutku t odmah po skoku. Nakon niza transformacija [2] pokazuje se da je u opštem slučaju $n(\vec{x}, t)$ rešenje generalizovane master jednačine:

$$\partial_t n(\vec{x}, t) = \int_0^t d\tau \phi(t-\tau)[-n(\vec{x}, t) + \int d^d \vec{x}' f(\vec{x} - \vec{x}')n(\vec{x}', \tau)].\quad (17.32)$$

koja je okarakterisana nemarkovskim karakterom (videti dodatak 16) i u prostoru i vremenu: prethodna istorija procesa i prostorno okruženje određuju promenu $n(\vec{x}, t)$. Laplasov transform [18, 19] funkcije ϕ je oblika: $\hat{\phi}(s) = s\hat{\psi}(s)/(1 - \hat{\psi}(s))$.

Rezultat razmatranja koje je ovde samo naznačeno jeste generalizacija centralne granične teoreme: *Za bilo koje slučajno kretanje tipa CTRW definisano verovatnoćom prelaza $f(\vec{x})$ sa najmanje konačnim prvim i drugim momentom i verovatnoćom $\psi(t)$ vremena između preskoka sa najmanje konačnim prvim momentom, profil gustine raspodele $n(\vec{x}, t)$ teži asimptotski (za dugo vreme i velika rastojanja) gausijanskom paketu.* Alternativa Gausovom paketu je Levijev paket.

Srednja vrednost kvadrata pomeraja se u opštem slučaju svodi na izraz:

$$\langle r^2(t) \rangle = Bt^\alpha, \quad (17.33)$$

gde je B karakteristična konstanta za posmatrani problem, a veličina α je takozvani difuzioni eksponent. S obzirom na do sada konstatovane tipove difuzionog ponašanja, difuzioni eksponent ima vrednosti [2, 29]:

- (i) $\alpha < 1$, subdifuziono ponašanje;
- (ii) $\alpha = 1$, difuziono ponašanje - normalna difuzija;
- (iii) $\alpha > 1$, superdifuziono ponašanje;
- (iv) $\alpha = 2$, balističko ponašanje.

Literatura

- [1] L. D. Landau i E. M. Lifshitz. *Statisticheskaya fizika*. Nauka, Moskva, 1964.
- [2] R. Balescu. *Matter Out of Equilibrium*. Imperial Collage Press, London, 1997.
- [3] R. Balescu. *Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mehanika*. Izdatel'stvo "Mir", Moskva, 1978.
- [4] B. S. Milić. *Njutnova mehanika*. Prosveta, Niš, 1983.
- [5] F. Herbut. *Kvantna mehanika*. Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet, 1999.
- [6] L. D. Landau i E. M. Lifšic. *Kvantna mehanika*. Građevinska knjiga, Beograd, 1966.
- [7] B. H. Bransden and C. J. Joachim. *Introduction to Quantum Mechanics*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1988.
- [8] N. S. Krilov. *The Foundations of Statistical Physics*. Princeton University Press, Guildford, Surrey, 1979.
- [9] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill book company, USA, 1965.
- [10] S. Milošević. *Osnovi fenomenološke termodinamike*. Univerzitet u Beogradu, 1979.
- [11] Yu, L. Klimontovich. *Statisticheskaya fizika*. Nauka, Moskva, 1982.
- [12] M. Abramowitz and A. I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1972.
- [13] A. N. Matveyev. *Molekulyarnaya fizika*. Vysshaya shkola, Moskva, 1987.
- [14] Lj. Kolar-Anić. *Osnove statističke termodinamike*. Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1995.

- [15] K. Burnett, M. Edwards and Ch. W. Clark. The Theory of Bose-Einstein Condensation of Dilute Gases. *Physics Today*, p. 37, 1999.
- [16] E. Cornell. Very Cold Indeed: The Nanokelvin Physics of Bose-Einstein Condensation. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol. 101, No. 4, 1996.
- [17] Đ. Mušicki i B. Milić. *Matematičke osnove teorijske fizike*. Univerzitet u Beogradu, 1984.
- [18] J. Mathews and R. L. Walkers. *Mathematical Methods of Physics*. California Institute of Technology, USA, 1996.
- [19] D. G. Duffy. *Solutions of Partial Differential Equations*. TAB BOOKS Inc., USA, 1986.
- [20] B. S. Milić. *Statistička fizika*. Naučna knjiga, Beograd, 1970.
- [21] A. M. Vasilyev. *Vedeniye v statističeskuyu fiziku*. Vysšaya škola, Moskva, 1980.
- [22] S. R. de Groot and P. Mazur. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, Inc. New York, 1984.
- [23] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* Springer-Verlag, New York, 1983.
- [24] N. G. Van-Kapmen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North Holland, 1981.
- [25] M. P. Ušćumlić, M. N. Trifunović i P. M. Miličić. *Elementi više matematike*. Naučna knjiga, Beograd, 1990.
- [26] I. N. Bronštejn i K. A. Semennjajev. *Matematički priručnik za inženjere i studente*. Tehnička knjiga, Zagreb, 1964.
- [27] E. W. Montroll and M. F. Shlesinger. On the Wonderful World of Random Walks. *Nonequilibrium Phenomena II, From Stochastics to Hydrodynamics*, Eds. J. L. Lebowitch and E. W. Montroll, Elsevier Science Publishers BV, 1984.
- [28] J. Klafter, M. F. Shlesinger and G. Zumofen. Beyond Brownian Motion. *Physics Today*. 33, 1996.
- [29] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky and J. Klafter. *Nature*. Vol. 31, page 363, 1993.
- [30] W. Feller. *An Introduction to Probability Theory and its Applications I,II*. John Wiley and Sons, Tokyo, 1966.

- [31] A. I. Khinchin. *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*. Dover Publications, Inc. New York, 1949.
- [32] P. W. Jones and P. Smith. *Stochastic Processes: An Introduction*. Arnold, London, 2001.
- [33] A. J. Lihtenberg and M. A. Lieberman. *Regular and Chaotic Dynamics*. Second ed. Springer-Verlag, New York, 1992.
- [34] E. Schrodinger 1989 *Statistical Thermodynamics* (Dover Publications, Inc. New York).
- [35] W. Pauli. *Statistical Mechanics*. Dover Publications, Inc. New York, 1973.
- [36] Đ. Mušicki. *Uvod u teorijsku fiziku-II deo: Statistička fizika*. ICS Beograd, 1975.
- [37] M. K. Radović. *Uvod u statističku fiziku*. DIP "Gradina", Niš, 1996.
- [38] D. K. Sunko. 2003 *Statistička fizika i termodinamika*. Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2003.
- [39] C. Yu. *Statistical Physics*, www.moses.ps.uc.edu: Lectures 1-15, 2000.
- [40] L. A. Girifalco. *Statistical physics of materials*. Wiley, New York, 1974.

