

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία

**ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΑΚΡΑΝ ΤΗΣ
ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**

υπό

ΒΕΝΤΟΥΡΗ ΘΩΜΑ

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας

2014



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 12855/1
Ημερ. Εισ.: 08-09-2014
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜ
2014
BEN

© 2014 Θωμάς Βεντούρης

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων) Δρ. Ανδρέας Ζούπας
Συμβασιούχος Διδάσκων, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Πελεκάσης
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Δημήτριος Βαλουγεώργης
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, κ. Ανδρέα Ζούπα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Πελεκάση και Δημήτριο Βαλουγεώργη για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Ευχαριστώ την Ελένη Κεκιλίδη για την ηθική υποστήριξή της και για την κατανόησή της, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των τελευταίων μηνών της προσπάθειάς μου. Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, Γιάννη και Μαρία Βεντούρη για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Θωμάς Βεντούρης

1 Πίνακας Περιεχομένων

2	Εισαγωγή.....	3
3	Κλασσική Μηχανική.....	6
3.1	Η Αρχή Ελάχιστης Δράσης-Εισαγωγή στην Προηγμένη Μηχανική.....	7
3.2	Δράση και Λαγκρανζιανή (Lagrangian).....	9
3.2.1	Ένα σώμα – Ένας βαθμός ελευθερίας.....	9
3.2.2	Σύστημα σωμάτων – N βαθμοί ελευθερίας.....	10
3.3	Γενικευμένες Συντεταγμένες και ορμή.....	11
3.3.1	Ένα σωματίδιο σε πολικές συντεταγμένες.....	13
3.4	Κυκλικές Συντεταγμένες.....	14
3.5	Συμμετρίες και αρχές διατήρησης.....	16
3.5.1	Παραδείγματα Συμμετρίας.....	17
3.5.2	Οι συνέπειες της συμμετρίας.....	21
3.6	Η Χαμιλτονιανή Μηχανική-Συμμετρία ως προς χρονικές μετατοπίσεις.....	22
3.7	Ο χώρος των φάσεων και οι εξισώσεις του Hamilton.....	24
3.7.1	Το Παράδειγμα του Απλού Αρμονικού Ταλαντωτή.....	26
3.8	Απόδειξη των Εξισώσεων Hamilton.....	28
3.9	Το “Ρευστό” του Φασικού χώρου και το Θεώρημα Gibbs-Liouville.....	30
3.9.1	Ροή και Απόκλιση.....	32
3.10	Η Αγκύλη Poisson.....	35
3.11	Γενικές Παρατηρήσεις ως προς τη Φύση της Κλασσικής Μηχανικής.....	36
4	Κλασσική Στατιστική Μηχανική.....	37
4.1	Μαθηματική Εισαγωγή στη Θεωρία Πιθανοτήτων.....	39
4.1.1	Το κεντρικό Οριακό Θεώρημα.....	41
4.2	Βασικές Αρχές της Κλασσικής Στατιστική Μηχανικής.....	42
4.3	Κινητική Θεωρία των Αερίων-Η Εξίσωση Μεταφοράς του Boltzmann.....	45
4.3.1	Κινητική Θεωρία μέσω στατιστικού συνόλου.....	49
4.4	Κατανομή Ισορροπίας Maxwell-Boltzmann.....	51
4.5	Η κλασσική στατιστική μηχανική.....	51
4.5.1	Περυπτώσεις Στατιστικών Συνόλων.....	52
4.6	Μελέτη Μικροκανονικών Στατιστικών Συνόλων.....	54
4.6.1	Εντροπία.....	55
4.6.2	Παραγωγή Θερμοδυναμικής-Εύρεση Θερμοδυναμικών Συναρ- τήσεων Συστήματος.....	57

4.6.3	Το Παράδοξο του Gibbs.....	60
4.7	Μελέτη Κανονικών Στατιστικών Συνόλων.....	61
4.8	Μελέτη Μεγαλοκανονικών Στατιστικών Συνόλων.....	64
5	Στατιστική Μηχανική Μακράν Της Ισορροπίας (Non Equilibrium Statistical Mechanics). 69	
5.1	Κλειστά Συστήματα (Χαμιλτονιανή Περιγραφή).....	70
5.1.1	Θερμοδυναμικές Ιδιότητες (Μακράν της Ισορροπίας).....	70
5.2	Στοχαστικές Διαφορικές Εξισώσεις.....	75
5.2.1	Κίνηση Brown.....	76
5.2.2	Στοχαστικές Διαφορικές Εξισώσεις με Λευκό Θόρυβο.....	80
5.2.3	Οι Ευριστικές (Heuristic) Λύσεις των Στοχαστικών Διαφορικών Εξισώσεων. 83	
5.2.4	Συναρτήσεις κατανομής και στατιστική των στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων-Η εξίσωση Fokker – Planck.	85
5.2.4.5	Σχέση Εξίσωσης Langevin με Εξίσωση Fokker-Planck	92
5.3	Το παράδειγμα του γραμμικού μηχανικού ταλαντωτή σε γραμμική θερμική δεξαμενή.....	92
5.3.1	Η Μέθοδος της Εκπεφρασμένης Ολοκλήρωσης (Explicit Integration Method). 93	
6	Βιβλιογραφία.....	99

2 Εισαγωγή.

Σε αυτή την εργασία θέλουμε να μελετήσουμε τις βασικές αρχές της στατιστικής μηχανικής συστημάτων μακράν της ισορροπίας. Εννοούμε ότι θέλουμε να παρουσιάσουμε τις μεθόδους με τις οποίες μελετάμε μακροσκοπικά συστήματα, δηλαδή συστήματα τα οποία αποτελούνται από πολλούς (άπειρους) βαθμούς ελευθερίας και που δεν βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ένα από τα βασικά ερωτήματα είναι το κατά πόσον αν τα αφήσουμε να εξελιχθούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα θα φτάσουν σε κατάσταση ισορροπίας.

Τέτοιου είδους προβλήματα αναπόφευκτα έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον διότι συνήθως μελετούν φυσικά συστήματα που αλληλεπιδρούν με κάποιο άλλο "μεγαλύτερο" σύστημα, που το ονομάζουμε περιβάλλον και παρουσιάζουν αναπόφευκτα στοχαστική συμπεριφορά. Αυτό ανταποκρίνεται περισσότερο στη φυσική πραγματικότητα, διότι η έννοια του κλειστού συστήματος είναι μία εξιδανίκευση. Έχουν αναπτυχθεί πληθώρα φαινομενολογικών μοντέλων που περιγράφουν τέτοιου είδους συστήματα είτε με τη χρήση στοχαστικών εξισώσεων Langevin, είτε με τη χρήση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν την εξέλιξη της πυκνότητας πιθανότητας στο φασικό χώρο.

Κύριος σκοπός μας εδώ είναι να δώσουμε μια μικρή εισαγωγή σε τεχνικές οι οποίες με συστηματικό τρόπο καταλήγουν στη στοχαστική περιγραφή αυτών των συστημάτων ξεκινώντας από το σύνολο των δυναμικών εξισώσεων που περιγράφουν τη χρονική εξέλιξη του συστήματος. Βασική μας αρχή είναι ότι ένα κλειστό (θερμοδυναμικά απομονωμένο δηλαδή) σύστημα μπορούμε με φυσικό τρόπο να το χωρίσουμε σε δυο υποσυστήματα, των "αργά" μεταβαλλόμενων μεταβλητών και των "γρήγορα" μεταβαλλόμενων μεταβλητών και να θεωρήσουμε ότι η επίδραση των πολλών "γρήγορα" μεταβαλλόμενων μεταβλητών έχει ως αποτέλεσμα τόσο τη στοχαστική συμπεριφορά (διακύμανση) , όσο και τον διασκεδασμό των "αργά" μεταβαλλόμενων μεταβλητών.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχία της παρουσίασης μας είναι να

δώσουμε καταρχήν βασικές εισαγωγικές έννοιες οι οποίες είναι απαραίτητες για την κατανόηση του αντικειμένου.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τις βασικές αρχές της κλασικής μηχανικής εισάγοντας τις έννοιες της Λανγκρανζιανής, της Χαμιλτονιανής, του φασικού χώρου, της αγγύλης Poisson και της εξίσωσης του Liouville.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τις βασικές αρχές της κλασικής στατιστικής μηχανικής που μελετά συστήματα πολλών σωματιδίων. Μιλάμε για την κινητική θεωρία και παρουσιάζουμε την εξίσωση μεταφοράς του Boltzmann, η οποία είναι ένα από τα πρώτα παραδείγματα στατιστικής μηχανικής μακράν της ισορροπίας. Μετά παρουσιάζουμε την έννοια του στατιστικού συνόλου που αποτελεί θεμελιική έννοια της στατιστικής μηχανικής και παρουσιάζουμε τα τρία είδη στατιστικών συνόλων: μικροκανονικό, κανονικό, μεγάλο κανονικό, που περιγράφουν αντίστοιχα συστήματα σταθερής ενέργειας, σταθερής θερμοκρασίας και σταθερού όγκου. Κατόπιν εισάγουμε την έννοια της συνάρτησης επιμερισμού και έτσι υπολογίζουμε τις θερμοδυναμικές ποσότητες των συστημάτων. Τέλος στο κεφάλαιο αυτό γίνεται και αναφορά στη θεωρία πιθανοτήτων.

Το πέμπτο κεφάλαιο αποτελεί και το κεντρικό κεφάλαιο της παρούσας εργασίας. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζουμε την έννοια του κλειστού και ανοικτού συστήματος και προχωράμε στη μελέτη κλειστών συστημάτων. Εισάγουμε την έννοια της σχέσης διακύμανσης-διασκεδασμού, που είναι κεντρικής σημασίας για την στατιστική μηχανική μακράν της ισορροπίας. Επίσης, δίνουμε τον ορισμό του συστήματος υπό μελέτη και του περιβάλλοντος ή θερμικής δεξαμενής και ορίζουμε την έννοια της περιθωριακής συνάρτησης κατανομής. Με τη χρήση της ορίζουμε την έννοια της θερμοποίησης του συστήματος. Η μελέτη των συστημάτων πραγματοποιείται είτε με τις στοχαστικές εξισώσεις Langevin, είτε με τις εξισώσεις Fokker-Planck στο φασικό χώρο. Για αυτό κρίνεται αναγκαίο να πραγματοποιηθεί μία εισαγωγή στην κίνηση Brown, στις στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις και στην εξίσωση Fokker-Planck. Κλείνουμε αυτό το κεφάλαιο με τη μελέτη ενός αρμονικού ταλαντωτή σε αλληλεπίδραση με μία θερμική δεξαμενή και ξεκινώντας από τη δυναμική του πλήρους συστήματος, παράγουμε τις εξισώσεις κίνησης του υποσυστήματος που είναι στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις, με τη μέθοδο

εκπεφρασμένης ολοκλήρωσης και τέλος παράγουμε την οριακή κατανομή της πυκνότητας πιθανότητας του συστήματος που ικανοποιεί μία εξίσωση Fokker-Planck. Έτσι δείχνουμε τη θερμοποίηση του συστήματος που είναι και το ζητούμενο. Καταφέρνουμε με αυτό τον τρόπο να παρουσιάσουμε μία συστηματική μέθοδο μελέτης τέτοιων συστημάτων και να δώσουμε την στοχαστική τους εξέλιξη χωρίς τη χρήση φαινομενολογικών εξισώσεων αλλά από πρώτες αρχές.

3 Κλασική Μηχανική.

Η Κλασική μηχανική περιγράφει *κλειστά συστήματα* δηλαδή συστήματα τα οποία είναι απομονωμένα και συμπεριφέρονται σαν να μην υπάρχει οτιδήποτε άλλο. Κλειστό σύστημα μπορεί να θεωρεί επίσης και ολόκληρο το σύμπαν. Με τον όρο σύστημα εννοούμε μία συλλογή από σωματίδια, πεδία, κύματα ή οτιδήποτε άλλο. Ένας από τους βασικούς σκοπούς της Κλασικής μηχανικής είναι η περιγραφή του πως τα πράγματα εξελίσσονται ομαλά με το χρόνο όπως αυτός αλλάζει με συνεχή τρόπο.

Για την περιγραφή ενός συστήματος χρειάζεται η έννοια του *χώρου καταστάσεων* που είναι η συλλογή όλων των δυνατών καταστάσεων του συστήματος, όπου *ως κατάσταση εννοούμε οτιδήποτε χρειάζεται να γνωρίζουμε με απόλυτη ακρίβεια για να μπορούμε να προβλέψουμε το μέλλον του συστήματος*, δεδομένου του *δυναμικού νόμου*, δηλαδή του νόμου που περιγράφει τη χρονική εξέλιξη, όπως π.χ. ο 2^{ος} νόμος του Newton για σωματίδια:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}$$

Επειδή ο νόμος αυτός περιλαμβάνει την επιτάχυνση είναι προφανές ότι, για παράδειγμα, η κατάσταση ενός σωματιδίου δεν περιγράφεται μόνο από την τωρινή του θέση, αλλά και την τωρινή του ταχύτητα. Έτσι η κατάσταση του χρειάζεται συνολικά ένα χώρο έξι διαστάσεων: x, y, z, v_x, v_y, v_z . Τριών για τις συνιστώσες της θέσης του και τριών για τις συνιστώσες της ταχύτητας του. Αντίστοιχα για Ν σωματίδια χρειαζόμαστε χώρο $6N$ διαστάσεων για την περιγραφή της κατάστασης τους. Πολλές φορές αντί για την ταχύτητα χρησιμοποιείται το μέγεθος της *ορμής* που ορίζεται ως το γινόμενο της ταχύτητας επί τη μάζα και το οποίο είναι καταλληλότερο για την περιγραφή των μηχανικών επιδράσεων ενός συστήματος (π.χ. κρούσεις). Εξαιτίας αυτής της στενής σχέσης ορμής και ταχύτητας, πολλές φορές χρησιμοποιούμε την ορμή και θέση για να χαρακτηρίσουμε τα σημεία του χώρου καταστάσεων ενός συστήματος και τότε ο χώρος καταστάσεων ονομάζεται *φασικός χώρος*.

Επί της ουσίας στην κλασική φυσική έχουμε δύο μόνο μορφές ενέργειας, την *κινητική* και τη *δυναμική*. Μία από τις βασικές αρχές της μηχανικής είναι η *αρχή*

της δυναμικής ενέργειας σύμφωνα με την οποία όλες οι δυνάμεις παράγονται από μία συνάρτηση δυναμικού $V(\{x\})$, όπου με $\{x\}$ συμβολίζουμε ολόκληρο το σύνολο των $3N$ (χωρικών) συντεταγμένων όλων των Νσωματιδίων του συστήματος. Για παράδειγμα για ένα σωματίδιο ισχύει ότι

$$F(x) = - \frac{dV(x)}{dx}$$

Η συνολική ενέργεια, E , ενός συστήματος που αποτελείται από ένα σωματίδιο είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας:

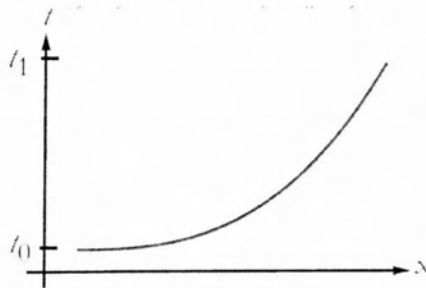
$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x)$$

Η γενίκευση για πολλά σωματίδια είναι άμεση και η σχέση μεταξύ δύναμης και δυναμικής ενέργειας είναι συνέπεια ενός από τους σημαντικότερους νόμους της φύσης, αυτού της διατήρησης της (μηχανικής) ενέργειας.

3.1 Η Αρχή Ελάχιστης Δράσης-Εισαγωγή στην Προηγμένη Μηχανική.

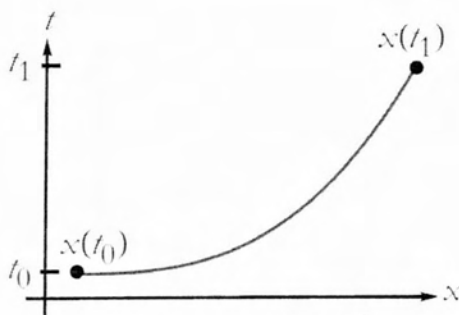
Η Αρχή Ελάχιστης Δράσης είναι μία απλή γενική αρχή που ενοποιεί μεθοδολογικά τη μελέτη της κλασσικής μηχανικής, του ηλεκτρομαγνητισμού, της γενικής θεωρίας της σχετικότητας, της κβαντομηχανικής, αλλά και όσων είναι γνωστά από τη χημεία ως τα στοιχειώδη σωματίδια.

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι το βασικό πρόβλημα της κλασσικής μηχανικής είναι να προσδιορίσει τις τροχιές συστημάτων όπως αυτές προκύπτουν από τις εξισώσεις κίνησης. Συνήθως το πρόβλημα το εκφράζουμε διατυπώνοντας τρία πράγματα: τις μάζες των σωματιδίων, ένα σύνολο δυνάμεων $F(\{x\})$ ή ισοδύναμα τον τύπο της δυναμικής ενέργειας και μία αρχική κατάσταση. Το σύστημα τότε ξεκινά με ορισμένες τιμές των συντεταγμένων του και των ταχυτήτων του και εξελίσσεται χρονικά σύμφωνα με το δεύτερο νόμο του Newton, υπό την επίδραση των δοσμένων δυνάμεων. Για σύστημα Νσωματιδίων οι αρχικές συνθήκες αποτελούνται από $6N$ θέσεις και ταχύτητες (ή $2N$ αν αυτές εκφραστούν σε διανυσματική μορφή.) Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι θέσεις και οι ταχύτητες των σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή, t_1 , απλά λύνοντας τις εξισώσεις κίνησης των σωμάτων (Εικόνα 1). Έτσι προσδιορίζεται και η τροχιά των σωμάτων.



Εικόνα 1. Η τροχιά από χρόνο t_0 σε t_1

Αν όμως, από το σύστημα αυτό είναι γνωστές οι αρχικές και οι τελικές συντεταγμένες των σωμάτων, τότε δεν είναι γνωστές οι ταχύτητες, επομένως ούτε και οι τροχιές των σωμάτων. Σε ένα διάγραμμα χώρου- χρόνου φαίνεται ένα σημείο (Εικόνα 2).



Εικόνα 1. Η τροχιά όταν είναι γνωστή μόνο η αρχική και η τελική θέση

Το όλο πρόβλημα είναι ανάλογο με τον προσδιορισμό μία ευθείας στο χώρο. Ή ξεκινάμε από ένα σημείο προς μία δοσμένη κατεύθυνση (αντίστοιχο με την εύρεση τροχιάς όταν γνωρίζουμε την αρχική θέση και αρχική ταχύτητα) ή αλλιώς ζητάμε την ευθεία η οποία συνδέει δύο δοσμένα σημεία στο χώρο (αντίστοιχο με το να προσδιορίσουμε την τροχιά σωματιδίου που ξεκινά από ένα σημείο στο χώρο και καταλήγει σε κάποιο άλλο δοσμένο σημείο) . Στη δεύτερη αυτή περίπτωση το πρόβλημα μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: να βρεθεί η συντομότερη διαδρομή μεταξύ των δύο σημείων. Στα προβλήματα μηχανικής η απάντηση στο ερώτημα της εύρεσης της τροχιάς μεταξύ των δύο σημείων έρχεται μέσω της αρχής ελαχίστης δράσης: να βρεθεί η τροχιά στάσιμης (stationary) δράσης! Έτσι προχωρούμε στον ορισμό της δράσης και στην παράθεση παραδειγμάτων που ξεκαθαρίζουν τις σχετικές έννοιες.

3.2 Δράση και Λαγκρανζιανή (Lagrangian).

3.2.1 Ένα σώμα - Ένας βαθμός ελευθερίας.

Αν θεωρήσουμε ένα σώμα, το οποίο για χρόνο t έχει θέση $x(t)$ και η ταχύτητα του είναι $\dot{x}(t)$ τότε η δυναμική και η κινητική του ενέργεια θα δίνονται από τις σχέσεις:

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$$

$$V = V(x)$$

Και η Δράση της τροχιάς ορίζεται να είναι:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} (T - V) dt$$

δηλαδή

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left(\frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \right) dt$$

όπου η ποσότητα $T - V$ είναι η Λαγκρανζιανή του συστήματος που συμβολίζεται με το γράμμα L και είναι συνάρτηση της θέσης και της ταχύτητας. Άρα, η προηγούμενη σχέση μπορεί να γραφτεί ως:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} L(x, \dot{x}) dt$$

Έτσι, η αρχή ελάχιστης δράσης απαιτεί να ελαχιστοποιείται μια συνάρτηση που εξαρτάται από άπειρες άλλες συναρτήσεις (όλες τις συντεταγμένες σε κάθε χρονική στιγμή). Ο κλάδος των μαθηματικών που ασχολείται με αυτό το πρόβλημα ονομάζεται λογισμός μεταβολών. Η αρχή της ελαχιστοποίησης της δράσης, προσομοιάζει με το στάσιμο σημείο μιας συνάρτησης μερικών μεταβλητών και συμβολίζεται με τη σχέση:

$$\delta A = 0$$

Συνέπεια της εφαρμογής της αρχής της ελάχιστης δράσης είναι οι εξισώσεις Euler-Lagrange, που περιγράφουν την κίνηση του συστήματος.

Για ένα σώμα, η εξίσωση Euler - Lagrange για ένα βαθμό ελευθερίας γράφεται:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

Η απόδειξη της εξίσωσης Euler - Lagrange δείχνει ότι δεν υπάρχει κάτι μαγικό στην ικανότητα του σώματος για την επιλογή της τροχιάς από πριν. Σε κάθε φάση κατά μήκος της τροχιάς, το σώμα απλά ελαχιστοποιεί τη δράση ανάμεσα σε ένα σημείο και στο γειτονικό του. Έτσι η αρχή ελάχιστης δράσης γίνεται μια διαφορική εξίσωση για κάθε στιγμή η οποία και καθορίζει το άμεσο μέλλον.

3.2.2 Σύστημα σωμάτων - N βαθμοί ελευθερίας.

Αν όμως θεωρήσουμε ένα σύστημα με περισσότερα σώματα, N, τα οποία κινούνται σε περισσότερες διαστάσεις, x_i , η κίνηση του συστήματος περιγράφεται από μια τροχιά σε έναν N-διάστατο χώρο. Για την καλύτερη περιγραφή της κίνησης προσθέτουμε και τον χρόνο ως διάσταση, έτσι η τροχιά γίνεται ένα μονοπάτι σε έναν χώρο N+1 διαστάσεων. Η αρχική θέση της τροχιάς είναι ένα σύνολο σημείων $x_i(t_0)$ και η τελική θέση είναι ακόμα ένα σύνολο σημείων $x_i(t_1)$. Έτσι, η τροχιά στο (N+1)-διάστατο χώρο μπορεί να περιγραφεί αν δοθούν όλες οι συντεταγμένες ως συνάρτηση του χρόνου $x_i(t)$.

Εφαρμόζοντας, όπως και στην περίπτωση ενός βαθμού ελευθερίας, την αρχή ελάχιστης δράσης, η Λαγκρανζιανή είναι ίση με τη διαφορά της κινητικής ενέργειας μείον τη δυναμική ενέργεια:

$$L = \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2 \right) - V(\{x\})$$

Επίσης, η δράση ορίζεται ακριβώς όπως στην περίπτωση ενός βαθμού ελευθερίας, ως το ολοκλήρωμα της Λαγκρανζιανής:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} L(\{x\}, \{\dot{x}\}) dt$$

Και σύμφωνα με την αρχή ελαχίστης δράσης, η τροχιά θα είναι αυτή που ελαχιστοποιεί τη δράση. Οπότε υπάρχει μία εξίσωση για κάθε μεταβλητή x_i .

Το ίδιο ισχύει και για τις εξισώσεις Euler - Lagrange με τη γενική μορφή που φαίνεται παρακάτω

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0$$

Τα πλεονεκτήματα της αρχής ελαχίστης δράσης είναι καταρχήν ότι συγκεντρώνει όλες τις παραμέτρους τους συστήματος και όλες τις εξισώσεις κίνησης στην Λαγκρανζιανή. Επίσης ένα ακόμα πλεονέκτημα είναι η πρακτικότητα της Λαγκρανζιανής εξίσωσης στην Μηχανική.

3.3 Γενικευμένες Συντεταγμένες και ορμή.

Υπάρχουν πολλά συστήματα συντεταγμένων που περιγράφουν το χώρο. Υπάρχει η ανάγκη όμως ενός γενικευμένου συστήματος συντεταγμένων για να περιγράψει οποιαδήποτε γεωμετρία.

Θεωρούμε ένα αφηρημένο πρόβλημα, όπου ένα γενικό σύστημα ορίζεται από ένα σύνολο συντεταγμένων. Συνήθως χρησιμοποιούμε τον συμβολισμό x_i για τις Καρτεσιανές συντεταγμένες. Ο συμβολισμός για γενικό σύστημα συντεταγμένων είναι q_i . Το q_i θα μπορούσε να αντιστοιχεί ή σε καρτεσιανές συντεταγμένες, ή σε πολικές συντεταγμένες, ή σε οποιοδήποτε άλλο σύστημα συντεταγμένων.

Οι ταχύτητες σε ένα γενικό σύστημα προκύπτουν από την παράγωγο ως προς το χρόνο των q_i γενικών συντεταγμένων. Έτσι η αρχική κατάσταση του

συστήματος περιγράφεται από ένα σύνολο γενικών συντεταγμένων και ταχυτήτων (q_i, \dot{q}_i) . Σε ένα γενικό σύστημα συντεταγμένων οι εξισώσεις κίνησης μπορεί να είναι πολύπλοκες, αλλά πάντα μπορεί να εφαρμοστεί η αρχή ελαχίστης δράσης. Έτσι η Λαγκρανζιανή συγκεντρώνει τις εξισώσεις κίνησης του συστήματος και είναι πάντα συνάρτηση των συντεταγμένων και των ταχυτήτων του συστήματος:

$$L = L(q_i, \dot{q}_i)$$

Και η αρχή της δράσης είναι:

$$\delta A = \delta \int_{t_0}^{t_1} L(q_i, \dot{q}_i) dt = 0$$

Αυτό σημαίνει ότι οι εξισώσεις είναι της μορφής Euler - Lagrange. Έτσι η γενική μορφή των εξισώσεων κίνησης για κάθε q_i θα είναι:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

Όπου η έκφραση $\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$, αν χρησιμοποιούσαμε Καρτεσιανές συντεταγμένες, τα q_i θα ήταν οι συντεταγμένες και το L θα ήταν όπως πάντα η κινητική ενέργεια μείον τη δυναμική ενέργεια. Άρα η Λαγκρανζιανή θα περιείχε τον όρο $\frac{1}{2} m \dot{x}_i^2$ και τότε η μερική παράγωγος $\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)$ θα ήταν απλά ίση με $m \dot{x}_i$, δηλαδή ίση με τη συνιστώσα της ορμής στην κατεύθυνση του x_i .

Ανάλογα αποτελέσματα ισχύουν και για τις άλλες συνιστώσες. Έτσι, ο όρος $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ ονομάζεται *γενικευμένη ορμή, συζυγής, στην q_i* ή απλά συζυγής ορμή. Το όνομα αντικατοπτρίζει το γεγονός ότι ανάγονται στις συνήθεις εκφράσεις της ορμής αν ληφθούν οι καρτεσιανές συντεταγμένες. Προφανώς για ένα μόνο σωματίδιο η συζυγής ορμή, είναι ίση με το γινόμενο της ταχύτητας επί τη μάζα.

Ανάλογα με τη μορφή της Λαγκρανζιανής, η συζυγής ορμή, που συμβολίζεται ως p_i , μπορεί να πάρει έκφραση η οποία δεν μας είναι οικεία, αλλά πάντα ορίζεται από τη σχέση:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

Μετά από αυτόν το ορισμό οι εξισώσεις Euler - Lagrange γίνονται:

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

οι οποίες, εφόσον το δυναμικό εξαρτάται μόνο από τις q_i , το αριστερό μέλος μας δίνει τη δύναμη και έτσι λαμβάνουμε το δεύτερο νόμο του Newton.

Στη συνέχεια θα μελετηθούν κάποια παραδείγματα.

3.3.1 Ένα σωματίδιο σε πολικές συντεταγμένες.

Αρχικά θα εξεταστεί η περίπτωση ενός σωματιδίου σε πολικές συντεταγμένες. Σε αυτή την περίπτωση οι συντεταγμένες q_i θα αντιστοιχούν στην ακτίνα, r , και στη γωνία, θ . Οι εξισώσεις για τη Λαγκρανζιανή θα γίνουν:

$$L = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2)$$

Η γενικευμένη συζυγής ορμή στο r , θα είναι :

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}$$

Και η αντίστοιχη εξίσωση κίνησης είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dp_r}{dt} = \frac{\partial L}{\partial r} = mr\dot{\theta}^2$$

Χρησιμοποιείται επιπλέον η παρακάτω σχέση

$$\dot{p} = m\ddot{r}$$

Έτσι απαλείφεται η μάζα m και προκύπτει η σχέση:

$$\ddot{r} = r\dot{\theta}^2$$

Για την εξίσωση κίνησης για τη γωνία θ , από τη συζυγή ορμή στο θ , έχουμε:

$$p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr\dot{\theta}^2$$

Από αυτή η σχέση βλέπουμε ότι η p_{θ} είναι ίδια με τη γωνιακή ορμή.

Τώρα θεωρούμε την εξίσωση κίνησης στο θ . Από τη στιγμή που το θ δεν εμφανίζεται στη Λαγκρανζιανή, δεν υπάρχει το δεξί μέλος, έτσι γίνεται:

$$\frac{dp_{\theta}}{dt} = 0$$

Με άλλα λόγια η γωνιακή ορμή διατηρείται, αυτό γράφεται και με αυτή τη μορφή:

$$\frac{d}{dt}(mr\dot{\theta}^2) = 0$$

Όπως φαίνεται από την παραπάνω εξίσωση η ποσότητα $r\dot{\theta}^2$ είναι σταθερή. Αυτό συμβαίνει γιατί όταν αυξάνεται η γωνιακή ταχύτητα καθώς ένα σωματίδιο πλησιάζει στους άξονες.

3.4 Κυκλικές Συντεταγμένες.

Όπως είδαμε προηγουμένως, μερικές φορές κάποιες συντεταγμένες δεν εμφανίζονται στη Λαγκρανζιανή με τις ταχύτητες τους. Αυτές οι συντεταγμένες ονομάζονται κυκλικές. Άρα όταν μια συντεταγμένη είναι κυκλική η συζυγής ορμή διατηρείται, ένα τέτοια παράδειγμα είναι η γωνιακή ορμή.

Θεωρούμε μια περίπτωση ενός σωματιδίου όπου η Λαγκρανζιανή δίνεται από τη σχέση:

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

Καμία από τις συντεταγμένες δεν εμφανίζεται στη Λαγκρανζιανή, άρα είναι κυκλική. Έτσι όλες οι ορμές διατηρούνται. Αυτό δε θα ίσχυε αν υπήρχε δυναμική ενέργεια που εξαρτάται από τις συντεταγμένες.

Θεωρούμε ένα άλλο παράδειγμα, δύο σωματιδίων που κινούνται σε μια ευθεία, με τη δυναμική ενέργεια να εξαρτάται από τη απόσταση ανάμεσα τους. Για απλότητα θεωρούμε ότι οι μάζες των σωματιδίων είναι ίσες. Οι θέσεις των σωματιδίων είναι x_1 και x_2 αντίστοιχα. Η Λαγκρανζιανή θα είναι:

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2) - V(x_1 + x_2)$$

Τώρα η Λαγκρανζιανή εξαρτάται από τα x_1 και x_2 , άρα καμία δεν είναι κυκλική, επομένως καμία ορμή δεν διατηρείται. Έτσι όμως χάνεται μια σπουδαία ιδιότητα, θα αλλάξουμε συντεταγμένες και ορίζουμε x_+ και x_- όπως φαίνεται ακολούθως:

$$x_+ = \frac{(x_1 + x_2)}{2}$$

$$x_- = \frac{(x_1 - x_2)}{2}$$

Ξαναγράφεται η Λαγκρανζιανή και η Κινητική ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$T = m(\dot{x}_+^2 + \dot{x}_-^2)$$

Η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από το x_- και η Λαγκρανζιανή γίνεται:

$$L = m(\dot{x}_+^2 + \dot{x}_-^2) - V(x_-)$$

Δηλαδή σε αυτή την περίπτωση υπήρχε μια κρυμμένη κυκλική συντεταγμένη, η x_+ . Αυτό σημαίνει ότι η συζυγής ορμή του x_+ , η p_+ , διατηρείται.

$$p_+ = 2m\dot{x}_+ = m\dot{x}_1 + m\dot{x}_2$$

3.5 Συμμετρίες και αρχές διατήρησης.

Η σχέση μεταξύ των συμμετριών και των αρχών διατήρησης είναι ένα πολύ σημαντικό θέμα στη σύγχρονη φυσική. Αυτό θα γίνει εύκολα κατανοητό με κάποια παραδείγματα αρχών διατήρησης σε απλά συστήματα που θα εξετάσουμε στη συνέχεια.

Αρχικά θεωρούμε το σύστημα που μελετήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, που αποτελείται δηλαδή από δύο σώματα που μπορούν να κινηθούν σε μια ευθεία. Σε αυτό το παράδειγμα τα σωματίδια δεν περιορίζονται στην κίνηση σε μια ευθεία, αλλά κινούνται σε ένα σύστημα δύο συντεταγμένων. Επιπλέον, για τις συντεταγμένες χρησιμοποιούμε το σύμβολο q αντί για x , έτσι η Lagrangian γίνεται:

$$L = \frac{1}{2}(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) - V(q_1 - q_2)$$

Το δυναμικό είναι συνάρτηση ενός συνδυασμού μεταβλητών, του $(q_1 - q_2)$. Συμβολίζουμε την παράγωγο του δυναμικού V , με V' και οι εξισώσεις κίνησης φαίνονται παρακάτω:

$$\dot{p}_1 = -V'(q_1 - q_2)$$

$$\dot{p}_2 = +V'(q_1 - q_2)$$

Προσθέτουμε κατά μέλος τις δύο παραπάνω εξισώσεις και βλέπουμε ότι το άθροισμα $p_1 + p_2$ διατηρείται αφού $\dot{p}_1 + \dot{p}_2 = 0$.

Στη συνέχεια θεωρούμε ένα κάπως πιο δύσκολο δυναμικό, έναν γραμμικό συνδυασμό των συντεταγμένων q_1 και q_2 , δηλαδή το δυναμικό τώρα είναι συνάρτηση του $(a q_1 - b q_2)$. Άρα το δυναμικό έχει τη μορφή:

$$V(q_1, q_2) = V(a q_1 - b q_2)$$

Οι εξισώσεις κίνησης παίρνουν τη μορφή:

$$\dot{p}_1 = -\alpha V'(\alpha q_1 - b q_2)$$

$$\dot{p}_1 = +b V'(\alpha q_1 - b q_2)$$

Προσθέτοντας τώρα κατά μέλος τις δύο παραπάνω εξισώσεις και βλέπουμε ότι το άθροισμα $p_1 + p_2$ παύει να διατηρείται. Παρόλα αυτά η αρχή διατήρησης δεν έχει χαθεί. Πολλαπλασιάζοντας την πρώτη εξίσωση με b και τη δεύτερη εξίσωση με α και προσθέτοντας κατά μέλη, φαίνεται ότι η ποσότητα που διατηρείται είναι η $bq_1 + \alpha q_2$.

3.5.1 Παραδείγματα Συμμετρίας.

Αλλάζοντας τις συντεταγμένες από q_i σε ένα άλλο σύνολο q_i' , όπου κάθε q_i' είναι συνάρτηση της αρχικής συντεταγμένης, δηλαδή:

$$q_i' = q_i'(q_i)$$

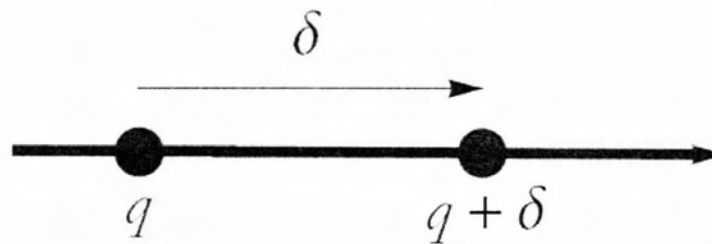
Μελετώντας το νέο σύστημα με «ενεργητικό» τρόπο, δηλαδή αλλάζοντας το σύστημα συντεταγμένων και όχι την κάθε συντεταγμένη. Ο μετασχηματισμός $x' = x + 1$ εισάγεται στις εξισώσεις. Όποτε γίνεται αλλαγή στο σύστημα συντεταγμένων, ουσιαστικά το σύστημα μετατοπίζεται σε μια νέα θέση στο χώρο.

Τώρα μπορεί να εξηγηθεί τι σημαίνει ο όρος συμμετρία. Συμμετρία είναι ένας ενεργός μετασχηματισμός στο σύστημα συντεταγμένων ο οποίος δεν αλλάζει την τιμή της Λαγκρανζιανής. Δηλαδή, όπου και αν τοποθετηθεί το σύστημα συντεταγμένων στο χώρο, ο μετασχηματισμός δεν αλλάζει η Λαγκρανζιανή.

Θεωρούμε ένα απλό παράδειγμα με έναν βαθμό ελευθερίας και τη Λαγκρανζιανή:

$$L = \frac{1}{2} \dot{q}^2$$

Υποθέτουμε ότι γίνεται αλλαγή στο σύστημα συντεταγμένων q , μετατοπίζοντας το κατά μια ποσότητα δ , όπως φαίνεται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3 Μετατόπιση ενός σημείου q , κατά μια ποσότητα δ

Η μετατόπιση δεν εξαρτάται από το χρόνο, έτσι η ταχύτητα \dot{q} δεν αλλάζει, άρα δεν αλλάζει και η Λαγκρανζιανή. Δηλαδή, με την αλλαγή

$$q \rightarrow q + \delta$$

όπου το δ μπορεί να είναι οποιοσδήποτε αριθμός, η αλλαγή στην Λαγκρανζιανή είναι $\delta L = 0$.

Αν Λαγκρανζιανή είναι πιο περίπλοκη, με μια δυναμική ενέργεια $V(q)$. Αν δεν είναι το δυναμικό ανεξάρτητο το q , τότε η Λαγκρανζιανή θα μεταβληθεί όπως μεταβάλλεται το q . Σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει συμμετρία. Η συμμετρία ενός συστήματος που μετακινείται στο χώρο προσθέτοντας έναν σταθερό όρο στις συντεταγμένες ονομάζεται συμμετρία στις χωρικές μεταθέσεις.

Ας υποθέσουμε πάλι ότι το δυναμικό είναι συνάρτηση ενός συνδυασμού μεταβλητών, του $(q_1 - q_2)$, τώρα όμως μετατοπίζεται το q_1 αλλά όχι το q_2 . Σε αυτήν τη περίπτωση η Λαγκρανζιανή θα αλλάξει γιατί θα αλλάξει η δυναμική ενέργεια. Αλλά αν αλλάξουν και οι δύο συντεταγμένες κατά την ίδια ποσότητα, τότε η ποσότητα $(q_1 - q_2)$ θα παραμείνει σταθερή, όπως και η Λαγκρανζιανή. Δηλαδή η Λαγκρανζιανή παραμείνει αναλλοίωτη κάτω από την αλλαγή:

$$q_1 \rightarrow q_1 + \delta$$

$$q_2 \rightarrow q_2 + \delta$$

Σε αυτή την περίπτωση η Λαγκρανζιανή είναι συμμετρική στο παραπάνω μετασχηματισμό, αλλά πρέπει να μετατοπίζονται και τα δύο σώματα και να παραμένει σταθερή η απόσταση μεταξύ τους.

Αν το δυναμικό είναι συνάρτηση ενός συνδυασμού μεταβλητών, του $(aq_1 + bq_2)$ η συμμετρία είναι λιγότερο προφανής. Ο μετασχηματισμός θα είναι :

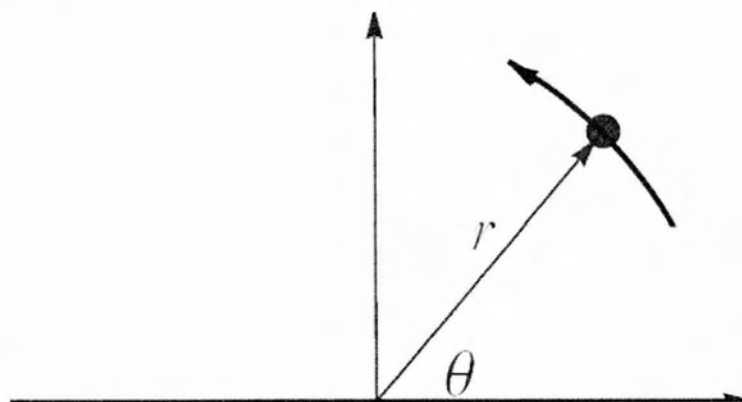
$$q_1 \rightarrow q_1 + b\delta$$

$$q_2 \rightarrow q_2 - a\delta$$

Σε αυτή τη περίπτωση είναι προτιμότερο να επιστρέψουμε στο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων και σε ένα σωματίδιο που κινείται στο επίπεδο xy . Επίσης το σώμα κινείται υπό την επίδραση ενός δυναμικού το οποίο εξαρτάται από την απόσταση από την αρχή των αξόνων:

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - V(x^2 + y^2)$$

Η συμμετρία τώρα είναι προφανής. Αν περιστραφεί το σύστημα γύρω από την αρχή των αξόνων κατά μια γωνία θ (εικόνα 4), το δυναμικό δε θα αλλάξει από τη στροφή.



Εικόνα 4 Στροφή κατά γωνία θ

Η αλλαγή εκφράζεται από τις σχέσεις:

$$x = x\cos\theta + y\sin\theta$$

$$y = -x\sin\theta + y\cos\theta$$

όπου θ η γωνία. Θεωρούμε απειροστικούς μετασχηματισμούς και η γωνία θ αντικαθιστάται από την απειροστή γωνία δ και τότε ισχύει:

$$\cos\delta = 1$$

$$\sin\delta = \delta$$

Και για μικρές γωνίες $\cos\delta = 1 - \frac{1}{2}\delta^2$, έτσι σε μετατόπιση πρώτης τάξης οι εξισώσεις της στροφής γίνονται:

$$x = x + y\delta$$

$$y = y - x\delta$$

Παρατηρούμε ότι αλλάζει και η ταχύτητα:

$$\dot{x} = \dot{x} + \dot{y}\delta$$

$$\dot{y} = \dot{y} - \dot{x}\delta$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι αν το δυναμικό δεν εξαρτάται από την απόσταση από την αρχή των αξόνων, τότε η Λαγκρανζιανή δεν παραμένει αναλλοίωτη.

Για να μπορέσει να γίνει μια σύνδεση μεταξύ των αρχών διατήρησης και των συμμετριών πρέπει να μελετηθούν γενικότερες συμμετρίες. Υποθέτουμε ότι οι συντεταγμένες ενός αφηρημένου δυναμικού συστήματος είναι q_i . Η γενική ιδέα ενός απειροστού μετασχηματισμού είναι ότι μια μικρή μετατόπιση, η οποία εξαρτάται από τη τιμή των συντεταγμένων. Η μετατόπιση έχει τη μορφή:

$$\delta q_i = f_i(q)\delta$$

Όταν θέλουμε να υπολογίσουμε την αλλαγή των ταχυτήτων για να υπολογίσουμε τη μεταβολή της Λαγκρανζιανής, απλά παραγωγίζουμε τη παραπάνω εξίσωση:

$$\delta \dot{q}_i = \frac{d}{dt}(\delta q_i)$$

Καταλήγουμε, δηλαδή στο συμπέρασμα πως μια συνεχής συμμετρία είναι ένας απειροστός μετασχηματισμός των συντεταγμένων για τις οποίες η μεταβολή της Λαγκρανζιανής είναι μηδέν.

3.5.2 Οι συνέπειες της συμμετρίας.

Υπολογίζουμε πόσο αλλάζει η $L(q, \dot{q})$ όταν ο μετασχηματισμός μετατοπίζει το q_i κατά μία ποσότητα στην σχέση $\delta q_i = f_i(q)\delta$, και ταυτόχρονα μετατοπίζει το \dot{q}_i στη σχέση $\delta \dot{q}_i = \frac{d}{dt}(\delta q_i)$. Η μεταβολή της Λαγκρανζιανής θα είναι :

$$\delta L = \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i \right)$$

όπου $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ είναι η συζυγής ορμή του q_i που συμβολίζεται p_i . Ο πρώτος όρος της εξίσωσης γίνεται $\sum_i (p_i \delta \dot{q}_i)$. Για το δεύτερο όρο βλέπουμε ότι ικανοποιεί τις εξισώσεις Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{dp_i}{dt}$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις, η Λαγκρανζιανή γίνεται:

$$\delta L = \sum_i (p_i \delta \dot{q}_i + \dot{p}_i \delta q_i)$$

$$\delta L = \frac{d}{dt} \sum_i (p_i \delta q_i)$$

Αν η σχέση $\delta q_i = f_i(q)\delta$, είναι συμμετρική, τότε $\delta L = 0$ και πρέπει

$$\frac{d}{dt} \sum_i (p_i f_i(q)) = 0$$

Η τελευταία εξίσωση λέει ότι η ποσότητα $Q = \sum_i (p_i f_i(q))$ παραμένει σταθερή.

Τώρα προχωρούμε σε μία εναλλακτική αλλά ισοδύναμη περιγραφή της κλασικής μηχανικής μέσω της έννοιας της Χαμιλτονιανής ενός συστήματος.

3.6 Η Χαμιλτονιανή Μηχανική-Συμμετρία ως προς χρονικές μετατοπίσεις.

Η διατήρηση της ενέργειας αποδεικνύεται θεωρώντας ένα χρονικό μετασχηματισμό ενός κλειστού συστήματος που δεν υπόκειται σε διαταραχές. Αρχικά γίνεται το πείραμα για αρχικό χρόνο t_0 με συγκεκριμένες αρχικές συνθήκες, εξελίσσετε για ένα χρονικό διάστημα, και καταλήγει σε ένα αποτέλεσμα. Έπειτα το πείραμα επαναλαμβάνεται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο αλλά αργότερα. Οι αρχικές συνθήκες είναι ακριβώς οι ίδιες, όπως και η διάρκεια του πειράματος. Η μόνη διαφορά είναι ο χρόνος έναρξης του πειράματος που μετατοπίστηκε κατά ένα χρονικό διάστημα Δt . Αν αυτή η μετατόπιση του χρόνου δεν αλλάζει το αποτέλεσμα του πειράματος, τότε λέμε ότι το σύστημα παραμένει αναλλοίωτο κάτω από χρονικές μετατοπίσεις.

Το αναλλοίωτο κάτω από μετατοπίσεις ως προς το χρόνο δεν ισχύει πάντα. Ας υποθέσουμε ένα σύστημα στο οποίο ένα φορτισμένο σωματίδιο κινείται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο. Αν το μαγνητικό πεδίο είναι σταθερό, τότε η κίνηση του σωματιδίου θα είναι ανεξάρτητη της μετατόπισης ως προς το χρόνο. Αν, όμως το ρεύμα που δημιουργεί το μαγνητικό πεδίο αυξάνεται λίγο με τον χρόνο, τότε αν και οι αρχικές συνθήκες είναι ίδιες για το σωματίδιο το αποτέλεσμα είναι διαφορετικό και η κίνηση του σωματιδίου δε θα είναι αναλλοίωτη κάτω από χρονικές μετατοπίσεις.

Η συμμετρία κάτω από μετατοπίσεις ως προς το χρόνο αντικατοπτρίζεται και στη Λαγκρανζιανή όταν αυτή δεν εξαρτάται

εκπεφρασμένα από το χρόνο. Για παράδειγμα ένας αρμονικός ταλαντωτής έχει τη Λαγκρανζιανή:

$$L = \frac{1}{2}(m\dot{x}^2 - kx^2)$$

Όπου αν m και k είναι σταθερά τότε η Λαγκρανζιανή είναι αναλλοίωτη κάτω από χρονικές μετατοπίσεις. Αν όμως η σταθερά k είναι συνάρτηση του χρόνου, τότε η Λαγκρανζιανή γίνεται:

$$L = \frac{1}{2}(m\dot{x}^2 - k(t)x^2)$$

Γενικά μπορούμε να γράψουμε:

$$L = L(q_i, \dot{q}_i, t)$$

όπου η εξάρτηση από το χρόνο αφορά σε όλες τις παραμέτρους τους συστήματος. Και καταλήγουμε στο ορισμό «Ένα σύστημα παραμένει αναλλοίωτο κάτω από χρονικές μετατοπίσεις αν δεν υπάρχει εκπεφρασμένη εξάρτηση της Λαγκρανζιανής από το χρόνο.»

Αν τώρα η Λαγκρανζιανή εξαρτάται από το χρόνο, αυτό μπορεί να προκύπτει με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος και ο δεύτερος οφείλονται στην εξάρτηση από τον χρόνο των συντεταγμένων και των ταχυτήτων. Αλλά αν η Λαγκρανζιανή εξαρτάται εκπεφρασμένα από το χρόνο, τότε υπάρχει ακόμα ένας τρίτος όρος. Έτσι, πρέπει να γράψουμε:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right) + \frac{\partial L}{\partial t}$$

Μπορούμε να μελετήσουμε διάφορα παραδείγματα χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις κίνησης Euler - Lagrange. Ο πρώτος και ο δεύτερος όρος γίνονται:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i = \dot{p}_i \dot{q}_i$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i = p_i \ddot{q}_i$$

και τελικά προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dL}{dt} = \sum_i (\dot{p}_i \dot{q}_i + p_i \ddot{q}_i) + \frac{\partial L}{\partial t}$$

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_i (p_i \dot{q}_i) + \frac{\partial L}{\partial t}$$

Από τη τελευταία σχέση βλέπουμε ότι αν και δεν υπάρχει εκπεφρασμένη χρονική εξάρτηση της L , η Λαγκρανζιανή παρόλα αυτά εξαρτάται από το χρόνο, όπως φαίνεται από τον πρώτο όρο.

Σε αυτό το σημείο ορίζουμε μια νέα ποσότητα, H , που ονομάζεται *Χαμιλτονιανή*. Η Χαμιλτονιανή εξαρτάται από το χρόνο μόνο όταν η Λαγκρανζιανή είναι άμεσα εξαρτώμενη από το χρόνο. Χαμιλτονιανή είναι η ποσότητα:

$$\sum_i (p_i \dot{q}_i) - L = H$$

Και η προηγούμενη σχέση απλοποιείται:

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{\partial L}{\partial t}$$

Η Χαμιλτονιανή είναι μια σημαντική ποσότητα, αφού είναι η ενέργεια του συστήματος.

3.7 Ο χώρος των φάσεων και οι εξισώσεις του Hamilton.

Η Χαμιλτονιανή είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο στην κλασική μηχανική, όσο και στη κβαντομηχανική. Με τη χρήση της Χαμιλτονιανής εστιάζουμε στο

χώρο των φάσεων. Ο χώρος των φάσεων είναι ο χώρος των γενικευμένων συντεταγμένων q_i και των συζυγών τους ορμών p_i . Στην πραγματικότητα τόσο οι γενικευμένες συντεταγμένες, όσο και οι συζυγείς ορμές χειρίζονται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο. Με αυτό τον τρόπο αριθμός των διαστάσεων διπλασιάζεται σε σχέση με τη προηγούμενη θεώρηση του χώρου.

Με τη Χαμιλτονιανή συνάρτηση οι εξισώσεις κίνησης γίνονται διαφορικές εξισώσεις πρώτης τάξης. Για να κατασκευαστεί η Χαμιλτονιανή, το πρώτο βήμα είναι να αντικαταστήσουμε τους όρους \dot{q} με \dot{p} , δηλαδή η Χαμιλτονιανή να είναι συνάρτηση των q και των p . Για σωματίδια σε Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων η ορμή είναι το γινόμενο της μάζας και της ταχύτητας. Έτσι η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφτεί ως:

$$H = \frac{m\dot{x}^2}{2} + V(x)$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Η μερική παράγωγος της Χαμιλτονιανής ως προς το x είναι ίση με $\frac{dV}{dx}$, επίσης από τη σχέση $F=ma$, ισχύουν οι σχέσεις:

$$\dot{p} = - \frac{\partial H}{\partial x}$$

Από τον πρώτο όρο της Χαμιλτονιανής προκύπτει

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

Άρα καταλήξαμε σε δύο εξισώσεις κίνησης πρώτης τάξης, αυτές αποτελούν τις Χαμιλτονιανές εξισώσεις για ένα σώμα που κινείται σε μια διάσταση. Δεδομένου ότι $H = H(q_i, p_i)$, οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να γενικευθούν:

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

3.7.1 Το Παράδειγμα του Απλού Αρμονικού Ταλαντωτή.

Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής είναι το πιο σημαντικό απλό σύστημα στη φυσική. Αυτός μπορεί να περιγράψει όλους τους τύπους των ταλαντώσεων. Υποθέτουμε ότι έχει q βαθμούς ελευθερίας και δυναμική ενέργεια $V(q)$ που έχει μια πεπερασμένη ελάχιστη τιμή (κάτω φραγμένη συνάρτηση). Η ελάχιστη αυτή τιμή περιγράφει μία ευσταθή ισορροπία με την έννοια του ότι αν ο βαθμός ελευθερίας μετακινηθεί θα τείνει να επιστρέψει στη θέση ισορροπίας. Χωρίς βλάβη της γενικότητας μπορούμε να θέσουμε ότι το σημείο ισορροπίας βρίσκεται στη θέση $q=0$. Η συνάρτηση που έχει ένα ελάχιστο σε αυτό το σημείο μπορεί να αναπαρασταθεί από την τετραγωνική συνάρτηση:

$$V(q) = V(0) + cq^2$$

όπου το $V(0)$ και το c είναι σταθερά. Το δυναμικό δεν έχει γραμμικό όρο του q γιατί η παράγωγος του δυναμικού ως προς το q πρέπει να είναι μηδέν στο ελάχιστο. Το δυναμικό που χρησιμοποιείται εδώ δεν είναι μια γενική μορφή. Η Λαγκρανζιανή εξίσωση γίνεται:

$$L = \frac{1}{2\omega} \dot{q}^2 - \frac{\omega}{2} q^2$$

Η αντίστοιχη Χαμιλτονιανή είναι:

$$H = \frac{\omega}{2} (p^2 + q^2)$$

Μια αξιοσημείωτη ιδιότητα του φορμαλισμού αυτού είναι η συμμετρικότητα του μεταξύ των p και των q . Στην περίπτωση του απλού αρμονικού ταλαντωτή, η Χαμιλτονιανή είναι σχεδόν απόλυτα συμμετρική. Η μόνη διαφοροποίηση είναι το μείον:

$$\dot{p}_l = -\omega q$$

$$\dot{q}_l = \omega p$$

Αυτές τις δύο εξισώσεις αν τις συγκρίνουμε με τη Λαγκρανζιανή βλέπουμε ότι καταρχήν η Λαγκρανζιανή είναι μία μόνο εξίσωση:

$$\ddot{q} = -\omega^2 q$$

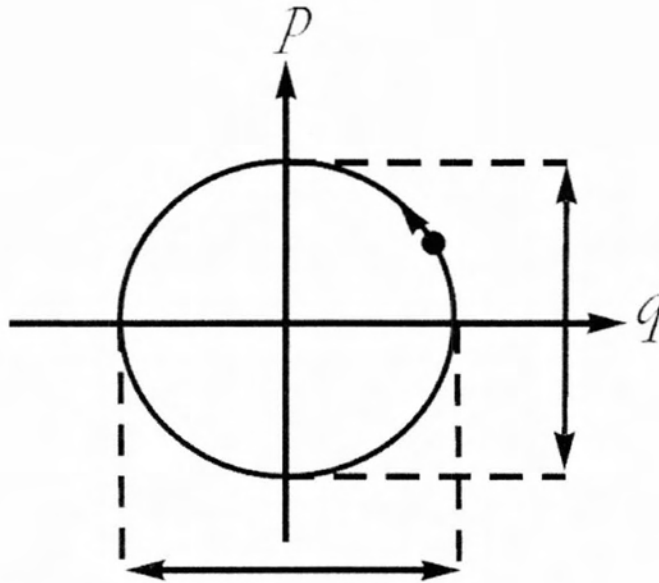
Η δεύτερη σημαντική διαφορά είναι ότι η Λαγκρανζιανή είναι μια διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης, ενώ οι Χαμιλτονιανές εξισώσεις είναι πρώτης τάξης. Αυτό δείχνει ότι δυο εξισώσεις πρώτης τάξης είναι ισοδύναμες με μία εξίσωση πρώτης τάξης. Αυτό αποδεικνύεται αν παραγωγίσουμε τη δεύτερη εξίσωση ($\dot{q}_l = \omega p$) ως προς το χρόνο:

$$\ddot{q} = \omega \dot{p}$$

Μετά χρησιμοποιώντας την πρώτη εξίσωση αντικαθιστούμε το \dot{p} και προκύπτει η Euler - Lagrange εξίσωση της κίνησης.

Από τις εξισώσεις $\dot{p}_l = -\omega q$ και $\dot{q}_l = \omega p$ και με δεδομένο ότι ο χώρος των φάσεων σε αυτό το παράδειγμα του απλού ταλαντωτή είναι δισδιάστατος μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι τροχιές θα είναι ομόκεντροι κύκλοι με κέντρο την αρχή των αξόνων. Οι εξισώσεις δείχνουν ότι ένα σημείο κινείται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, ω , γύρω από την αρχή των αξόνων. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι η γωνιακή ταχύτητα είναι σταθερή στο χώρο των φάσεων για όλες τις τροχιές, ανεξάρτητα από την ενέργεια του ταλαντωτή.

Στην εικόνα 5 φαίνεται η προβολή της κίνησης στο χώρο των φάσεων, όπου ο οριζόντιος άξονας είναι ο q . Κινείται μπροστά και πίσω, όπως είναι αναμενόμενο για ένα ταλαντωτή. Αν προβάσουμε στον κάθετο άξονα το p , βλέπουμε ότι και η ορμή ταλαντώνεται.



Εικόνα 5: Ο απλός αρμονικός ταλαντωτής στο χώρο των φάσεων

3.8 Απόδειξη των Εξισώσεων Hamilton.

Για την απόδειξη των εξισώσεων της Χαμιλτονιανής, χρησιμοποιούμε αρχικά τη γενική εξίσωση της Λαγκρανζιανής για τις συντεταγμένες και τις ταχύτητες:

$$L = L(\{q\}, \{\dot{q}\})$$

Η Χαμιλτονιανή τότε θα είναι:

$$H = \sum_i (p_i \dot{q}_i) - L$$

Και η μεταβολή της Χαμιλτονιανής είναι:

$$\delta H = \sum_i (p_i \delta \dot{q}_i + q_i \delta p_i) - \delta L$$

$$\delta H = \sum_i \left(p_i \delta \dot{q}_i + q_i \delta p_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right)$$

Τώρα αν χρησιμοποιήσουμε τον ορισμό του p_i , βλέπουμε ότι ο πρώτος και ο τελευταίος όρος απαλείφονται και η μεταβολή της Χαμιλτονιανής γίνεται:

$$\delta H = \sum_i \left(\dot{q}_i \delta p_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i \right)$$

Συγκρίνοντας τη τελευταία σχέση με το γενικό κανόνα για μια μικρή αλλαγή μιας συνάρτησης με πολλές μεταβλητές:

$$\delta H(\{q\}, \{p\}) = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i \right)$$

Από αυτές τις δύο σχέσεις προκύπτει

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

Γράφουμε τώρα τις εξισώσεις Lagrange στη μορφή:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i$$

Αντικαθιστούμε την τελευταία εξίσωση και οι εξισώσεις της Χαμιλτονιανής γίνονται :

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = - \dot{p}_i$$

3.9 Το “Ρευστό” του Φασικού χώρου και το Θεώρημα Gibbs-Liouville.

Σε αυτή την ενότητα αντί να επικεντρωθούμε σε ένα σύστημα με συγκεκριμένες αρχικές συνθήκες και να ακολουθήσουμε την τροχιά του μέσα από το χώρο των φάσεων θα προσπαθήσουμε να οπτικοποιήσουμε όλα τα δυνατά αρχικά σημεία και όλες τις δυνατές τροχιές: σαν να έχουμε ένα άπειρο αριθμό σωματιδίων που γεμίζουν το χώρο ομοιόμορφα (δηλ. με σταθερή σε όλο το φασικό χώρο πυκνότητα). Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα σωματίδια αποτελούν ένα “φανταστικό” ρευστό που γεμίζει το φασικό χώρο. Τώρα ας “επιτρέψουμε” σε κάθε σωματίδιο να κινείται σύμφωνα με τη Χαμιλτονιανή εξίσωση κίνησης, έτσι ώστε το ρευστό το οποίο ρέει ασταμάτητα στο χώρο των φάσεων:

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

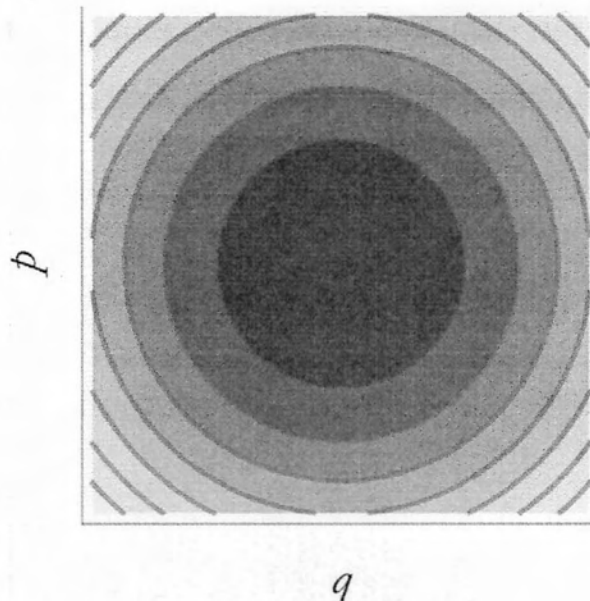
Θα εξετάσουμε το παράδειγμα του απλού αρμονικού ταλαντωτή στο οποίο κάθε σωματίδιο κινείται σε μια κυκλική τροχιά με ομοιογενή γωνιακή ταχύτητα. Το ρευστό, δηλαδή, κινείται με μία στερεή κίνηση, ομοιόμορφα κυκλικά γύρω από την αρχή των αξόνων στο χώρο των φάσεων.

Στη γενική περίπτωση, αν ο αριθμός των συντεταγμένων είναι N , τότε ο χώρος των φάσεων, και το ρευστό, είναι $2N$ -διάστατος. Το ρευστό ρέει, αλλά με έναν πολύ συγκεκριμένο τρόπο, η ροή έχει κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Αν ένα σημείο ξεκινά με μια συγκεκριμένη ενέργεια $(H(q, p))$, τότε συνεχίζει να έχει την ίδια ενέργεια. Δηλαδή:

$$H(q, p) = E$$

Σε κάθε ενέργεια E αντιστοιχεί μια εξίσωση με $2N$ μεταβλητές, έτσι ορίζεται μια επιφάνεια $(2N-1)$ τάξης. Με άλλα λόγια, υπάρχει μια επιφάνεια για κάθε τιμή της ενέργειας. Αν λάβουμε υπόψη όλες τις τιμές της ενέργειας, τότε αυτές οι επιφάνειες θα γεμίσουν το χώρο των φάσεων. Μπορεί φτιαχτεί ένα

ισοσταθμικό διάγραμμα , όπου αντί για ύψη αναπαριστά τις τιμές της ενέργειας (Εικόνα 6).



Εικόνα 6 Η Ενέργεια του απλού αρμονικού ταλαντωτή στο χώρο των φάσεων

Αν ένα σημείο του ρευστού είναι σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια, τότε θα μείνει σε αυτή την επιφάνεια. Αυτό προκύπτει από την αρχή διατήρησης της ενέργειας.

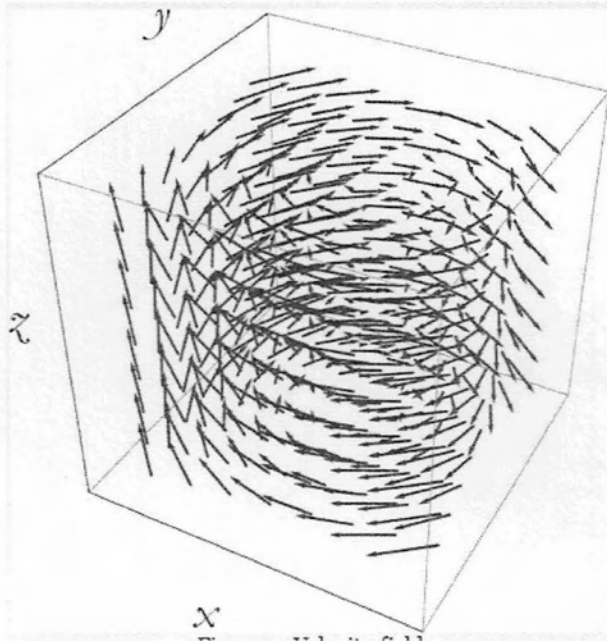
Για τον απλό αρμονικό ταλαντωτή, ο χώρος των φάσεων είναι δισδιάστατος και οι ενεργειακές επιφάνειες είναι κύκλοι:

$$\frac{\omega}{2}(p^2 + q^2) = E$$

Σε ένα γενικό μηχανικό σύστημα, οι επιφάνειες τις ενέργειας είναι πολύ πιο πολύπλοκες για να απεικονιστούν. Η γενική αρχή όμως παραμένει ίδια: « Οι ενεργειακές επιφάνειες γεμίζουν το χώρο των φάσεων σαν στρώματα και η ροή είναι τέτοια ώστε τα σημεία να μένουν στην επιφάνεια από την οποία ξεκίνησαν.»

3.9.1 Ροή και Απόκλιση.

Ας εξετάσουμε κάποια παραδείγματα ροής ρευστών στον κανονικό τρισδιάστατο χώρο (x, y, z) . Η ροή περιγράφεται από ένα πεδίο ταχύτητας $\vec{v}(x, y, z)$. Ένα διάνυσμα ταχύτητας αντιστοιχεί σε κάθε σημείο στο χώρο (Εικόνα 7).



Εικόνα 7 Πεδίο ταχύτητας

Η ταχύτητα θα μπορούσε να εξαρτάται από τον χρόνο, αλλά εδώ τη θεωρούμε ανεξάρτητη, άρα η ροή είναι στατική. Επίσης το ρευστό είναι ασυμπίεστο. Θεωρούμε ένα μικρό κύβο που ορίζεται από τις σχέσεις:

$$x_0 < x < x_0 + dx$$

$$y_0 < y < y_0 + dy$$

$$z_0 < z < z_0 + dz$$

Αφού το ρευστό είναι ασυμπίεστο, τότε ο αριθμός των σημείων σε κάθε τέτοια κύβο είναι σταθερός, επιπλέον η καθαρή ροή του ρευστού μέσα στον κύβο είναι μηδέν. Θεωρούμε τώρα ένα πλήθος μορίων να εισέρχονται στον κύβο ανά μονάδα χρόνου από την επιφάνεια $x = x_0$. Το πλήθος αυτό θα είναι ανάλογο της ταχύτητας της ροής σε αυτή την επιφάνεια, $v_x(x_0)$.

Αν η v_x είναι ίδια στο x_0 με το $x_0 + dx$, τότε η ροή στον κύβο στο $x = x_0$ θα είναι ίδια με τη ροή έξω από τον κύβο στο $x = x_0 + dx$. Αν όμως η v_x μεταβάλλεται κατά μήκος του κύβου, τότε οι δύο ροές δε θα ισορροπούν και η καθαρή ροή στον κύβο ανάμεσα στις δύο επιφάνειες θα είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$- \frac{\partial v_x}{\partial x} dx dy dz$$

Το ίδιο μπορεί να εφαρμοστεί και στις άλλες επιφάνειες. Προσθέτοντας αυτούς τους όρους, η καθαρή ροή δίνεται από τη σχέση:

$$- \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) dx dy dz$$

Η παρένθεση είναι η απόκλιση του $\vec{v}(t)$, δηλαδή:

$$\nabla \vec{v} = \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right)$$

Η απόκλιση αναπαριστά το άπλωμα των μορίων, ή την αύξηση του όγκου που αυτό καταλαμβάνουν. Αν το ρευστό είναι ασυμπίεστο, τότε ο όγκος του δεν πρέπει να αλλάζει, δηλαδή η απόκλιση είναι μηδέν.

Αν αντί για τον τρισδιάστατο χώρο, χρησιμοποιήσουμε ένα $2N$ -διάστατο ρευστό με συντεταγμένες p_i, q_i , τότε το πεδίο ταχύτητας θα έχει $2N$ συνιστώσες. Η απόκλιση τότε, μπορεί να γενικευθεί σε περισσότερες διαστάσεις:

$$\nabla \vec{v} = \sum_i \left(\frac{\partial v_{q_i}}{\partial q_i} + \frac{\partial v_{p_i}}{\partial p_i} \right)$$

Αν το ρευστό είναι ασυμπίεστο, τότε η παραπάνω έκφραση θα είναι ίση με μηδέν, αρκεί επομένως να γνωρίζουμε τις συνιστώσες του πεδίου της ταχύτητας.

$$v_{q_i} = \dot{q}_i$$

$$v_{p_i} = \dot{p}_i$$

Η δύο τελευταίες ποσότητες δίνονται από τις εξισώσεις Χάμιλτον, άρα η απόκλιση του πεδίου ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$\nabla \cdot \vec{v} = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

Αλλά η δεύτερη παράγωγος $\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i}$ είναι ανεξάρτητη της σειράς της διαφορίσης, άρα οι δύο όροι αλληλοαναιρούνται και

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0$$

Καταλήξαμε ότι το *φασικό ρευστό είναι ασυμπίεστο*. Αυτό στην κλασική μηχανική ονομάζεται θεώρημα Liouville, παρόλο που το δημοσίευσε πρώτος το 1903 ο Αμερικάνος φυσικός Josiah Willard Gibbs.

Άλλος ένας ισοδύναμος τρόπος για να καταλάβουμε την ασυμπίεστικότητα είναι να θεωρήσουμε έναν όγκο, οποιουδήποτε σχήματος, ενός ρευστού μια χρονική στιγμή και να ακολουθήσουμε όλα τα σημεία μέσα σε αυτό τον όγκο. Μετά από ένα χρονικό διάστημα, το ρευστό μπορεί να βρίσκεται σε ένα άλλο μέρος και με διαφορετικό σχήμα. Αν, όμως, το ρευστό είναι ασυμπίεστο ο όγκος του ρευστού θα παραμείνει ο ίδιος.

Αν εξετάσουμε πάλι το παράδειγμα του απλού αρμονικού ταλαντωτή στο οποίο το ρευστό κινείται γύρω από την αρχή των αξόνων σε κύκλους, είναι προφανές ότι ένας όγκος θα διατηρεί και το σχήμα του.

Έστω τώρα ότι μία χαμιλτονιανή δίνεται από τη σχέση :

$$H = pq$$

οπότε οι εξισώσεις κίνησης είναι:

$$\dot{q} = q$$

$$\dot{p} = -p$$

Αυτές οι εξισώσεις δείχνουν ότι το q αυξάνεται εκθετικά με τον χρόνο, ενώ το p μειώνεται εκθετικά με το χρόνο. Με άλλα λόγια η ροή συμπιέζει το ρευστό κατά μήκος του άξονα p , ενώ το εξαπλώνει κατά μήκος του άξονα q . Παρόλα αυτά, ο όγκος του ρευστού στο χώρο των φάσεων δεν αλλάζει.

3.10 Η Αγκύλη Poisson.

Μια άλλη μαθηματική μοντελοποίηση είναι η αγκύλη του Poisson. Ας θεωρήσουμε μία συνάρτηση των q_i και των p_i . Παραδείγματα τέτοιων συναρτήσεων είναι η κινητική ενέργεια, η δυναμική ενέργεια, η στροφορμή. Εμάς δεν μας ενδιαφέρει ποια είναι αυτή η συνάρτηση απλά την ονομάζουμε $F(q,p)$.

Η $F(q,p)$ είναι σαφώς μια συνάρτηση της θέσης στο χώρο των φάσεων και έτσι η $F(q,p)$ για ένα συγκεκριμένο σημείο μεταβάλλεται καθώς αυτό κινείται. Η χρονική παράγωγος της F θα είναι :

$$\dot{F} = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

Και με τη βοήθεια της Χαμιλτονιανής για τις παραγώγους του χρόνου των p και q γίνεται:

$$\dot{F} = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

Ο Poisson αντικατέστησε το δεξί μέλος της εξίσωσης με μία αγκύλη, την οποία όρισε ως εξής:

$$\{F, G\} = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right)$$

Με αυτό τον τρόπο η εξίσωση χρονικής εξέλιξης της F , γράφεται πολύ πιο σύντομα:

$$\dot{F} = \{F, H\}$$

«Η παράγωγος ως προς το χρόνο μιας ποσότητας δίνεται από την αγκύλη του Poisson με το Χαμιλτονιανή.»

3.11 Γενικές Παρατηρήσεις ως προς τη Φύση της Κλασσικής Μηχανικής.

Στην κλασσική μηχανική ένα σύστημα περιγράφεται από ντετερμινιστικές εξισώσεις κίνησης, όπως π.χ., οι Νόμοι του Νεύτωνα, οι εξισώσεις Maxwell - Faraday κ.α. Η κλασσική μηχανική επομένως είναι δυνατόν να προβλέψει τις μελλοντικές καταστάσεις των σωμάτων, όταν είναι γνωστή η αρχική κατάσταση του συστήματος. Αν ένα σύστημα δεν είναι χαοτικό, τότε μια καλά καθορισμένη αρχική κατάσταση του συστήματος καταλήγει σε μια εξίσου καλά καθορισμένη τελική κατάσταση. Οι παραπάνω εξισώσεις της κίνησης υπολογίζονται από τη μεταβολή της Hamiltonian ή Lagrangian που χαρακτηρίζει το σύστημα.

Στην πράξη, η κλασσική μηχανική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τη δυναμική ενός ιδιαίτερα εξιδανικευμένου συστήματος που χρησιμοποιεί περιορισμένες έννοιες παρμένες από το φυσικό κόσμο.

Κλείνουμε την εισαγωγή αυτή υπενθυμίζοντας ότι βασικά στοιχεία της Κλασσικής Μηχανικής είναι, η συνάρτηση Lagrange, η Αρχή της Ελάχιστης Δράσης, οι εξισώσεις Euler-Lagrange, Η συνάρτηση Hamilton, οι εξισώσεις Hamilton-Jacobi, και το Θεώρημα Liouville για τη χρονική εξέλιξη στο φασικό χώρο.

4 Κλασική Στατιστική Μηχανική.

Η Στατιστική Μηχανική ασχολείται με τις φυσικές ιδιότητες συστημάτων που αποτελούνται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό σωματίων και βασίζεται στους μικροσκοπικούς νόμους της φύσης. Πριν από την εδραίωση της στατιστικής μηχανικής, η θερμοδυναμική ήταν ο κλάδος της φυσικής που μελετούσε τέτοιου είδους συστήματα αλλά που είχε όμως αναπτύξει σχέσεις μόνο για τις μακροσκοπικές παραμέτρους ενός συστήματος.

Μια πρώτη περιγραφή ενός μακροσκοπικού συστήματος με όρους στατιστικής έγινε από τον Boltzmann, αλλά και ο J.Gibbs μεταξύ 1870 και 1900 συνέβαλε στη στατιστική θεωρία αυτών των συστημάτων. Ακόμα και σήμερα ο κλάδος της στατιστικής μηχανικής είναι ένας από τους πιο δραστήριους στη σύγχρονη φυσική. Η Στατιστική μηχανική εισάγει στατιστικές έννοιες στην περιγραφή των φυσικών διεργασιών, που μας επιτρέπουν ξεκινώντας από ελλιπή γνώση σχετικά με την αρχική κατάσταση ενός συστήματος, να περιγράψουμε με έναν λογικό τρόπο κατά μέσο όρο τη συμπεριφορά του συστήματος εξελισσόμενη στο χρόνο. Ας δούμε πως προκύπτει αυτός ο τρόπος μελέτης:

Η θεωρητική περιγραφή ενός συστήματος μπορεί να γίνει επί της αρχής με την εξής μέθοδο: χρησιμοποιώντας τις Χαμιλτονιανές εξισώσεις κίνησης για όλους τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος. Όμως, τα μακροσκοπικά συστήματα, όπως τα αέρια, τα υγρά και τα στερεά σε θερμοκρασία δωματίου, αποτελούνται από $10^{19} - 10^{23}$ σωματία ανά cm^3 . Όπως είναι εύκολα αντιληπτό είναι αδύνατο να υπολογιστεί η κίνηση τόσων σωμάτων, με $3N$ συντεταγμένες με βάση τη κλασική φυσική ή τη κβαντομηχανική. Για παράδειγμα, η κίνηση των μορίων του μακροσκοπικού συστήματος που αντιμετωπίζονται ως κλασικά σωματίδια, δίδεται από τις εξισώσεις του Hamilton. Η περιγραφή αυτή είναι πάρα πολύ πολύπλοκη ώστε να μας επιτρέπει να ακολουθήσουμε τις αλλαγές στην κατάσταση που συνδέονται με όλους τους μικροσκοπικούς βαθμούς ελευθερίας που υπάρχουν σε ένα συγκεκριμένο σύστημα.

Γι αυτό ορίζονται δύο έννοιες:

Η *μικροκατάσταση*: ορίζεται από τη κυματοσυνάρτηση του συστήματος στη κβαντομηχανική, ή ορίζεται από όλες τις συντεταγμένες και την ορμή του συστήματος στη κλασική φυσική.

Η *μακροκατάσταση*: χαρακτηρίζεται από μερικές μακροσκοπικές ποσότητες (ενέργεια, όγκος, θερμοκρασία, ...).

Όσον αφορά τη μακροκατάσταση, τα μακροσκοπικά μεγέθη γενικά παρουσιάζουν διακυμάνσεις στο χρόνο πιο αργά από ό,τι οι μικροσκοπικοί βαθμοί ελευθερίας. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία ενός ρευστού σε θερμική επαφή αλλά όχι σε ισορροπία με ένα περιβάλλον θα εξελιχθεί προς την ισορροπία. Αυτή η θερμοποίηση είναι σε γενικές γραμμές πολύ πιο αργή ως διαδικασία στο χρόνο από την ταχεία, ακανόνιστη κίνηση των μορίων των υγρών. Οι βραδέως μεταβαλλόμενες μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία σε αυτό το παράδειγμα, είναι στην πραγματικότητα οι μέσοι όροι στο χρόνο των μικροσκοπικών βαθμών ελευθερίας.

Βλέπουμε, για άλλη μία φορά ότι η λεπτομερής μικροσκοπική περιγραφή εκτός από δύσκολη είναι και ανώφελη καθώς όχι μόνο οι μακροσκοπικές ιδιότητες των συστημάτων είναι ανεξάρτητες από τις συντεταγμένες και τις ταχύτητες των σωμάτων αλλά και τόσο λεπτομερείς πληροφορίες δεν πρέπει να είναι αναγκαίες προκειμένου να μπορούμε να χαρακτηρίσουμε τη συμπεριφορά των ιδιοτήτων του συστήματος των οποίων οι μέσοι όροι εξελίσσονται πολύ αργά στο χρόνο.

Η Στατιστική μηχανική ήταν η πρώτη αρχή στην προσπάθεια να περιγραφεί στα συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας με συστηματικό τρόπο κάποια από την αβεβαιότητα που παρατηρείται σε πραγματικές μετρήσεις και να συσχετίσει στατιστικά μεγέθη με αυτή την αβεβαιότητα, όπως για παράδειγμα συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας για την κατάσταση του συστήματος. Όταν η πυκνότητα πιθανότητας και οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων του συστήματος που έχουν υπολογιστεί είναι ανεξάρτητες του χρόνου, το σύστημα λέγεται ότι είναι σε (θερμοδυναμική) ισορροπία ή σε στάσιμη

κατάσταση. Εξαρτήσεις χρόνου, από την άλλη πλευρά, δείχνουν ότι το σύστημα εξελίσσεται.

Από τις προηγούμενες παρατηρήσεις ελπίζουμε έγινε κατανοητό ότι η κατάσταση του μακροσκοπικού συστήματος πρέπει να περιγραφεί με βάση τη στατιστική. Σε κάθε μακροσκοπικό σύστημα αντιστοιχεί μία πληθώρα μικροκαταστάσεων και αυτό απαιτεί να χαρακτηρίσουμε τη μακροκατάσταση από τις πιθανότητες της κάθε μιας μικροκατάστασης. Έτσι καταλήγουμε να μελετάμε μακροσκοπικά συστήματα με εργαλείο την εξίσωση, στο χώρο των φάσεων, για την εξέλιξη της πυκνότητας πιθανότητας.

Πριν προχωρήσουμε σε λεπτομερή παρουσίαση των αρχών της στατιστικής μηχανικής κρίνεται σκόπιμο να παραθέσουμε μία εισαγωγή στη θεωρία πιθανοτήτων.

4.1 Μαθηματική Εισαγωγή στη Θεωρία Πιθανοτήτων.

Θεωρούμε μια τυχαία μεταβλητή, x , που αναφέρεται σε μια ποσότητα X . Οι τιμές που μπορεί να πάρει η x είναι τα στοιχεία e που ανήκουν σε ένα σύνολο E . Σε κάθε παρατήρηση, η τιμή του X είναι τυχαία, αλλά μπορεί να είναι γνωστή η πιθανότητα να πάρει μία από τις πιθανές τιμές από το σύνολο E . Αν η μεταβλητή x έχει συνεχή κατανομή, η πυκνότητα πιθανότητας της τυχαίας μεταβλητής x , συμβολίζεται ως $w(x)$. Η συνολική πιθανότητα πρέπει να είναι ίση με τη μονάδα.

Η μέση τιμή της X ορίζεται από τη σχέση:

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx w(x) x$$

Αν η $F(X)$ είναι μια συνάρτηση της τυχαίας μεταβλητής X , τότε η $F(X)$ είναι μια τυχαία συνάρτηση και η μέση τιμή της είναι :

$$\langle F(X) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx w(x) F(x)$$

Οι δυνάμεις του X έχουν ιδιαίτερη σημασία: η μέση τιμή τους χρησιμοποιείται για την εισαγωγή της ροπής της πυκνότητας πιθανότητας.

$$\mu_n = \langle X^n \rangle$$

Η μέση τετραγωνική απόκλιση ορίζεται από τη σχέση:

$$(\Delta x)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$$

Η τετραγωνική ρίζα της μέσης τετραγωνικής απόκλισης ονομάζεται τυπική απόκλιση.

Η χαρακτηριστική εξίσωση ορίζεται ως:

$$\chi(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} w(x) \equiv \langle e^{-ikX} \rangle$$

Χρησιμοποιώντας το μετασχηματισμό Fourier και με δεδομένο ότι υπάρχουν όλες οι δυνάμεις της πυκνότητας πιθανότητας του $w(x)$, η χαρακτηριστική εξίσωση ισούται με :

$$\chi(k) = \sum_n \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle$$

Αν η X παίρνει διακριτές τιμές, η πυκνότητα πιθανότητας δίνεται από τη σχέση:

$$w(x) = p_1 \delta(x - \xi_1) + p_2 \delta(x - \xi_2 + \dots)$$

Όπου p_1 είναι η πιθανότητα του ενδεχόμενου ξ_1 .

Σε περισσότερες διαστάσεις, $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots)$ και $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots)$ είναι οι τιμές που παίρνει το \mathbf{X} . Τότε η πυκνότητα πιθανότητας, $w(\mathbf{x})$, είναι η πιθανότητα να βρεθεί το \mathbf{x} στο υπερκυβικό στοιχείο $\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}$.

Η μέση τιμή μιας συνάρτησης $F(\mathbf{X})$ των τυχαίων μεταβλητών \mathbf{X} ορίζεται από τη σχέση:

$$\langle F(\mathbf{X}) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx w(x) F(x)$$

Θεώρημα: Η συνάρτηση F είναι και αυτή μια τυχαία μεταβλητή η οποία παίρνει τιμές, f , αντίστοιχες με την πυκνότητα πιθανότητας $w_F(f)$. Η πυκνότητα πιθανότητας $w_F(f)$ μπορεί να υπολογιστεί από την πυκνότητα πιθανότητας $w(x)$, δηλαδή :

$$w_F(f) = \langle \delta(F(\mathbf{X}) - f) \rangle$$

Σε συστήματα πολλών διαστάσεων ορίζεται ως συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών X_i και X_j :

$$K_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle$$

Αν η πυκνότητα πιθανότητας έχει τη μορφή

$$w(\mathbf{x}) = w_1(x_1) w'(\{x_k, k \neq i\})$$

Όπου το $w'(\{x_k, k \neq i\})$ δεν εξαρτάται από το x_1 τότε $K_{ij} = 0$ για $j \neq i$. Και τα X_i και X_j δεν συσχετίζονται. Στην ειδική περίπτωση που

$$w(\mathbf{x}) = w_1(x_1) \dots w_N(x_N)$$

Τότε οι στοχαστικές μεταβλητές X_1, \dots, X_N είναι απόλυτα ασυσχέτιστες.

4.1.1 Το κεντρικό Οριακό Θεώρημα

Θεωρούμε τυχαίες ανεξάρτητες μεταβλητές X_1, X_2, \dots, X_N που χαρακτηρίζονται από μια κοινή, αλλά ανεξάρτητη πυκνότητα κατανομής $w_1(x_1), w_2(x_2), \dots, w_N(x_N)$. Υποθέτουμε επίσης ότι υπάρχουν η μέση τιμή και η διασπορά των X_1, X_2, \dots, X_N . Θέτουμε την πυκνότητα πιθανότητας για το άθροισμα $Y = X_1 + X_2 + \dots + X_N$

Στο όριο $N \rightarrow \infty$, η πυκνότητα πιθανότητας του Y δίνεται από μια κατανομή Gauss.

Το κεντρικό Οριακό Θεώρημα έχει πολλές εφαρμογές:

A. Σε ένα σύστημα με σώματα που δεν αλληλεπιδρούν

Όπου X_i = η ενέργεια του σωματιδίου i , Y = η συνολική ενέργεια του συστήματος

B. Στην τυχαία κίνηση

Όπου X_i = η απόσταση που καλύπτει το βήμα i , Y = η θέση μετά από N βήματα.

Σύμφωνα με το κεντρικό οριακό θεώρημα, η $w_Y(y)$ είναι μια κατανομή Gauss, παρόλο που η $w(x)$ δεν είναι τέτοια κατανομή με :

$$\text{Μέση τιμή : } \langle Y \rangle = N \langle X \rangle.$$

$$\text{Τυπική Απόκλιση : } \Delta y = \Delta x \sqrt{N}$$

$$\text{Σχετική απόκλιση: } \frac{\Delta y}{\langle Y \rangle} = \frac{\Delta x \sqrt{N}}{N \langle X \rangle} = \frac{\Delta x}{\langle X \rangle \sqrt{N}}$$

Το κεντρικό οριακό θεώρημα παρέχει τη μαθηματική βάση για την περιοριστική περίπτωση ενός μεγάλου N , όπου οι προβλέψεις για το Y είναι ακριβείς. Από τη σχέση της σχετικής απόκλισης, δηλαδή το λόγο της τυπικής απόκλισης προς τη μέση τιμή, είναι φανερό ότι αυτή τείνει στο μηδέν καθώς το N αυξάνεται.

4.2 Βασικές Αρχές της Κλασικής Στατιστικής Μηχανικής.

Μία από τις βασικές έννοιες της στατιστικής μηχανικής είναι αυτή του *στατιστικού συνόλου*. Αυτό αποτελείται από μία φανταστική συλλογή συστημάτων (αντιγράφων) τα οποία είναι μακροσκοπικά ταυτόσημα με το σύστημα υπό μελέτη, αλλά το καθένα από αυτά μπορεί να είναι σε διαφορετικές μικροσκοπικές καταστάσεις.

Για να επιτύχουμε να είναι ταυτόσημα τα μέλη του στατιστικού συνόλου, τοκάθε

αντίγραφο είναι ανεξάρτητο από τα υπόλοιπα, ωστόσο οι εξωτερικές συνθήκες είναι κοινές για όλα τα αντίγραφα. Για παράδειγμα όλα τα αντίγραφα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία ή σε όλα επιβάλλεται το ίδιο εξωτερικό ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο. Με αυτό τον τρόπο

επηρεάζεται σαφώς

η κατάσταση που μπορεί να βρεθεί το φυσικό σύστημα, ωστόσο αφορούν εξωτερικές παράμετροι είναι κοινές για όλα τα αντίγραφα έστω και οι πιθανές καταστάσεις που αυτά μπορούν να βρεθούν είναι επίσης κοινές.

Έστω ότι το στατιστικό σύνολο αποτελείται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό, έστω N , αντιγράφων του συστήματος υπό μελέτη καθένα από τα οποία βρίσκεται σε μια δεδομένη χρονική στιγμή σε μια διαφορετική μικροκατάσταση i και έστω ότι συμβολίζουμε μια μικροκατάσταση με i η οποία έχει ενέργεια E_i . Προσδιορίζοντας διαδοχικά και για τα N αντίγραφα την μικροκατάσταση που βρίσκεται το κάθε ένα σε μια δεδομένη στιγμή παρατηρούμε ότι για από αυτά βρίσκονται στην μικροκατάσταση i . Για παράδειγμα βλέπουμε ότι n_0 αντίγραφα βρίσκονται στην μικροκατάσταση 0 με ενέργεια E_0 , n_1 στην μικροκατάσταση 1 με ενέργεια E_1 κ.ο.κ. Μπορούμε με συνοπτικό τρόπο να προσδιορίσουμε τους πληθυσμούς του στατιστικού συνόλου ως (n_0, n_1, n_2, \dots) . Είναι προφανές ότι $N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots$

Έτσι η πιθανότητα να βρούμε το σύστημα σε μια μικροκατάσταση i είναι

$$p_i = \frac{n_i}{N}$$

Οι πιθανότητες p_i ορίζουν μία χαρακτηριστική κατανομή του στατιστικού συνόλου στο χώρο των μικροκαταστάσεων ή αλλιώς στο φασικό χώρο. Αυτό που εμείς κάνουμε είναι να ακολουθούμε την εξέλιξη της συνάρτησης κατανομής του φασικού χώρου που χαρακτηρίζεται ως σταδιακά διαφορα μέλη του στατιστικού συνόλου εξελίσσονται στο χρόνο.

Βάσει των παραπάνω μπορούμε να δώσουμε και τον εξής ισοδύναμο ορισμό του στατιστικού συνόλου: Είναι το σύνολο όλων των μικροκαταστάσεων που αναπαριστούν την μακροκατάσταση, σταθμισμένες με τον αντίστοιχο συντελεστή βάρους, ανάλογα με την πιθανότητα της κάθε μιας.

Παρόλο που η κατάσταση ενός μακροσκοπικού συστήματος χαρακτηρίζεται από ένα στατιστικό σύνολο, οι προβλέψεις για τις μακροσκοπικές του ιδιότητες είναι ακριβείς. Οι μέσες τιμές τους και η μέση τετραγωνική απόκλιση τους είναι ανάλογες του αριθμού των σωματιδίων, N . Οι σχετικές διακυμάνσεις, δηλαδή οι λόγοι των διακυμάνσεων προς τις μέσες τιμές τείνουν στο μηδέν.

Η χρήση του στατιστικού συνόλου στη στατιστική μηχανική εκφράζει το γεγονός ότι εφόσον ασχολούμαστε με μεγέθη τα οποία μεταβάλλονται αργά με το χρόνο δεν έχει νόημα να ασχολούμαστε με μέσες τιμές ως προς το χρόνο.

Αν θεωρήσουμε ότι τα N αντίγραφα του στατιστικού συνόλου είναι απομονωμένα, δηλαδή δεν ανταλλάσσουν μάζα ή ενέργεια με το περιβάλλον τους, τότε η ενέργεια E του συστήματος παραμένει σταθερή. Άρα, οι μόνες πιθανές καταστάσεις είναι οι ίδιες αυτές οι καταστάσεις που επίσης έχουν ενέργεια E . Η βασική παραδοχή πάνω στην οποία θεμελιώνεται η Στατιστική Θερμοδυναμική είναι η αρχή της ισοδυναμίας των προσιτών καταστάσεων ή αρχή των *isωνα priori* πιθανοτήτων που διατυπώνετε ως εξής:

Ένα απομονωμένο σύστημα σε ισορροπία μπορεί να βρεθεί με την ίδια πιθανότητα σε κάθε προσιτή του μικροκατάσταση

Η παραπάνω αρχή αποτελεί μια βασική υπόθεση της στατιστικής μηχανικής και

μας λέει ότι ένα σύστημα σε ισορροπία δεν έχει καμιά προτίμηση για κάποια από τις προσιτές του μικροκαταστάσεις. Αν Ω ο συνολικός αριθμός μικροκαταστάσεων σε μια δεδομένη ενέργεια, η πιθανότητα να βρεθεί σε κάποια από αυτές είναι απλώς

$p = 1/\Omega$. Η παραπάνω αρχή μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι για ένα σύστημα σε ισορροπία η θερμοδυναμική κατάσταση (μακροκατάσταση) η οποία αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο αριθμό μικροκαταστάσεων είναι επίσης η πιο πιθανή μακροκατάσταση του συστήματος.

Εφόσον σε ένα σύστημα σε ισορροπία δεν μεταβάλλονται οι τιμές των μακροσκοπικών μεγεθών, τότε σύμφωνα με τα παραπάνω προφανώς

παραμένουν αμετάβλητες και οι πιθανότητες όλων των προσιτών καταστάσεων. Για ένα απομονωμένο σύστημα σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας οι πιθανότητες όλων των προσιτών καταστάσεων δε μεταβάλλονται με το χρόνο και είναι ίσες μεταξύ τους. Συνεπώς το απομονωμένο σύστημα θα συνεχίσει να παραμένει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

4.3 Κινητική Θεωρία των Αερίων-Η Εξίσωση Μεταφοράς του Boltzmann

Ο Boltzmann με την ανάπτυξη της κινητικής θεωρίας των αερίων ανέλαβε να εξηγήσει τις ιδιότητες των “αραιών” αερίων αναλύοντας τις στοιχειώδεις κρούσεις μεταξύ ζευγαριών μορίων. Ένας από τους σκοπούς της κινητικής θεωρίας είναι να παράγει τη θερμοδυναμική των αραιών αερίων και έτσι αποτελεί το πρώτο δείγμα στατιστικής μηχανικής μακράν της ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα με βάση την κινητική θεωρία των αερίων, δηλαδή ένα “αραιό” αέριο N μορίων που καταλαμβάνει όγκο V . Η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή και η πυκνότητα είναι χαμηλή έτσι ώστε οι διαστάσεις των μορίων να είναι αρκετά μικρότερες από τη μεταξύ τους απόσταση. Κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις, κάθε μόριο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα κλασικό σωματίδιο με καλά καθορισμένη θέση και ορμή. Επίσης θα θεωρήσουμε ότι τα τοιχώματα του δοχείου μέσα στο οποίο βρίσκεται το αέριο μπορούν να θεωρηθούν ως ιδεατές επιφάνειες οι οποίες δρουν σε ένα προσκρούόμενο σε αυτές μόριο με απλό τρόπο, π.χ. ανακλώντας το με ελαστικό τρόπο.

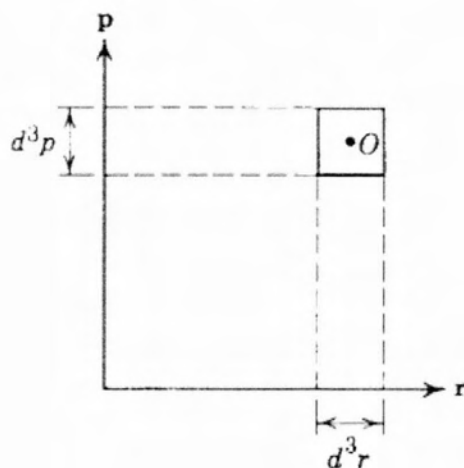
Τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω συγκρούσεων των οποίων η φύση εξαρτάται από την ενεργό διατομή τους, σ . Η συνάρτηση κατανομής των μορίων $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ορίζεται έτσι ώστε η ποσότητα:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

Είναι ο αριθμός των μορίων τα οποία τη στιγμή t , βρίσκονται στον στοιχειώδη όγκο d^3r γύρω από το \mathbf{r} και η ορμή να βρίσκεται στο χώρο των ορμών στο στοιχειώδες d^3p γύρω από το \mathbf{p} . Τα d^3r και d^3p δεν πρέπει να

θεωρηθούν ως στοιχειώδεις ποσότητες, απλά είναι τόσο μεγάλα ώστε να περιέχουν έναν αρκετά μεγάλο αριθμό σωματιδίων αλλά ταυτόχρονα αρκετά μικρά σε σχέση με τις μακροσκοπικές distάνσεις του συστήματος ώστε να μπορούν με καλή προσέγγιση να θεωρηθούν σημεία. Για παράδειγμα σε όγκο $d^3r \sim 10^{-10} \text{ cm}^3$ που είναι αρκετά μικρός έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί σημείο περιέχεται πλήθος μορίων της τάξης 3×10^9 .

Ας θεωρήσουμε τον εξαδιάστατο μ χώρο, που παράγεται από τις συντεταγμένες (\mathbf{r}, \mathbf{p}) ενός μορίου, Εικόνα 1. Κάθε σημείο σε αυτό τον χώρο αναπαριστά την κατάσταση ενός μορίου. Έτσι η κατάσταση του συνολικού συστήματος N μορίων περιγράφεται από Ν σημεία στον μ χώρο.



Εικόνα 1. Ο εξα-διάστατος μ χώρος ενός μορίου.

Κατασκευάζουμε τώρα, ένα στοιχείο όγκου $d^3r d^3p$. Αν το στοιχείο αυτό περιέχει πλήθος σημείων της τάξης 10^9 και αν η πυκνότητα αυτών των σημείων δεν αλλάζει απότομα από ένα στοιχείο όγκου στο διπλανό του, τότε η $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ μπορεί να θεωρηθεί ως *συνεχής συνάρτηση* των μεταβλητών της. Αν τώρα γεμίσουμε τον μ χώρο με τέτοια στοιχεία όγκου, τότε μπορούμε να εκφράσουμε το γεγονός ότι σε όγκο V υπάρχουν N μόρια ως εξής:

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p = N$$

Αν γνωρίζουμε ότι τα N μόρια στον όγκο V είναι ομοιόμορφα καταναμημένα, τότε η f δεν εξαρτάται από το \mathbf{r} και

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r = \frac{N}{V}$$

Ο σκοπός της κινητικής θεωρίας είναι να βρει τη συνάρτηση κατανομής $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ για μια δεδομένη μοριακή αλληλεπίδραση. Η μορφή της $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ καθώς ο χρόνος τείνει στο άπειρο περιέχει τις ιδιότητες της ισορροπίας του συστήματος. Με αυτή την έννοια ο σκοπός της κινητικής θεωρίας είναι να παράγει την εύρεση της θερμοδυναμικής ενός αραιού αερίου όπως αναφέρθηκε πιο πάνω.

Για την ολοκλήρωση του παραπάνω στόχου, αρχικά πρέπει να βρεθεί η εξίσωση κίνησης για τη συνάρτηση κατανομής. Η συνάρτηση κατανομής αλλάζει με το χρόνο επειδή τα μόρια συνεχώς εισέρχονται και εξέρχονται από το στοιχειώδη όγκο στο μ -χώρο. Αν δεν υπάρχουν συγκρούσεις ($\sigma = 0$), τότε αποδεικνύεται ότι η εξίσωση κίνησης για τη συνάρτηση κατανομής f είναι :

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

όπου \mathbf{F} είναι η εξωτερική δύναμη που ασκείται στο μόριο και $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$ είναι η ταχύτητα του. Αυτό το αποτέλεσμα προκύπτει αν υποθέσουμε ότι η \mathbf{F} είναι συνάρτηση της θέσης μόνο.

Αν όμως γίνονται συγκρούσεις μεταξύ των μορίων ($\sigma > 0$) τότε παραπάνω εξίσωση πρέπει να τροποποιηθεί και γράφουμε:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \delta t$$

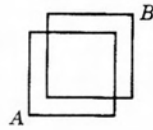
Έτσι ορίζεται το $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$. Αναπτύσσοντας το αριστερό μέλος σε πρώτη τάξη ως προς δt , η εξίσωση κίνησης γίνεται καθώς $\delta t \rightarrow 0$:

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

όπου τα $\nabla_{\mathbf{r}}, \nabla_{\mathbf{p}}$ είναι οι βαθμίδες ως προς τη θέση και την ορμή αντίστοιχα. Η παραπάνω σχέση είναι χρήσιμη μόνο όταν είναι καθορισμένη η ποσότητα $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ που εξαρτάται από το είδος της σύγκρουσης.

Για την $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ μπορεί να δειχτεί ότι ισχύει:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t$$



Σχήμα: Ένα στοιχείο όγκου στον μ χώρο τις στιγμές t και $t + \delta t$

Όπου $R \delta t d^3 r d^3 p$ είναι ο αριθμός των συγκρούσεων κατά το χρονικό διάστημα $(t, t + \delta t)$ στο οποίο ένα από τα αρχικά μόρια είναι στο στοιχειώδες $\delta t d^3 r d^3 p$ γύρω από το (\mathbf{r}, \mathbf{p}) .

Και $\bar{R} \delta t d^3 r d^3 p$ είναι ο αριθμός των συγκρούσεων κατά το χρονικό διάστημα $(t, t + \delta t)$ στο οποίο ένα από τα τελικά μόρια είναι στο στοιχειώδες $\delta t d^3 r d^3 p$ γύρω από το (\mathbf{r}, \mathbf{p}) .

Η παραπάνω σχέση είναι αποτέλεσμα του ότι αν η χρονική εξέλιξη του όγκου A είναι ο όγκος B (δηλ. ο όγκος A σε χρόνο $t + \delta t$) όπως φαίνεται στο σχήμα, τότε ο αριθμός των μορίων στον όγκο B τη στιγμή $t + \delta t$ καθώς $\delta t \rightarrow 0$ είναι ίσος με τον αρχικό όγκο μορίων στο A τη στιγμή t συν το συνολικό κέρδος μορίων στον A εξαιτίας των κρούσεων κατά τη διάρκεια του διαστήματος δt .

Η περαιτέρω ανάλυση γίνεται με την προϋπόθεση ότι το αέριο είναι εξαιρετικά αραιό έτσι ώστε μόνο μεταξύ δύο μορίων, και όχι περισσοτέρων, πραγματοποιούνται συγκρούσεις.

Για τον καθορισμό του $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ τώρα, χρησιμοποιούμε την κλασική θεωρία κρούσεων μαζί με την υπόθεση του εξαιρετικά αραιού αερίου, τη θεώρηση μορίων χωρίς σπιν, και την υπόθεση ότι επίδραση των εξωτερικών δυνάμεων στη σύγκρουση θεωρείται αμελητέα (εφόσον, αν αυτές υπάρχουν, μεταβάλλονται πολύ λίγο στο διάστημα δράσης του διαμοριακού δυναμικού). Τέλος,

αναγκαίο είναι να υποθέσουμε ότι οι ορμές δύο σωματιδίων στο στοιχείο όγκου d^3r είναι ασυσχέτιστες μεταξύ τους, έτσι ώστε η πιθανότητα να τα βρούμε ταυτόχρονα είναι το γινόμενο των πιθανοτήτων να βρούμε το κάθε ένα ξεχωριστά. Αυτή η τελευταία υπόθεση είναι γνωστή ως «υπόθεση του μοριακού χάους».

Με την υπόθεση του μοριακού χάους προκύπτει τελικά ότι

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \int d^3p_2 d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} (f_1' f_2' - f_1 f_2)$$

Όπου \mathbf{v}_1 και \mathbf{v}_2 είναι οι αρχικές ταχύτητες των δύο μορίων, ενώ οι τονούμενες ποσότητες υποδηλώνουν μεγέθη τα οποία περιγράφουν την τελική κατάσταση της κρούσης. Έχουμε χρησιμοποιήσει το συμβολισμό

$$f_i = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_i, t), i = 1, 2$$

$$f_{i'} = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_{i'}, t), i = 1, 2$$

Τελικά με αντικατάσταση του παραπάνω τύπου στον ορισμό του $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ προκύπτει η εξίσωση μεταφοράς Boltzmann:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right) f_1 = \int d^3p_2 d^3p_1' d^3p_2' \delta^4(P_f - P_i) (f_2' f_1' - f_2 f_1)$$

Η συγκεκριμένη εξίσωση γενικεύεται αν θεωρήσουμε διαφορετικά είδη μορίων ή αν θεωρήσουμε σωματίδια με σπίν.

4.3.1 Κινητική Θεωρία μέσω στατιστικού συνόλου.

Την εξίσωση του Boltzmann μπορούμε να την παράγουμε και με τη χρήση της έννοιας του στατιστικού συνόλου, όπου πλέον δουλεύουμε στον χώρο Γ , ο οποίος είναι ο χώρος $6N$ -διαστάσεων που “παράγεται” από τις $\{p_i, q_i\}$ συνιστώσες της ορμής και θέσης κάθε μορίου κοινώς είναι ο φασικός χώρος του συστήματος. Ένα σημείο στο Γ -χώρο αναπαριστά μία κατάσταση του συνολικού συστήματος των N -σωματιδίων. Τότε το στατιστικό σύνολο αναπαρίσταται γεωμετρικά με μία κατανομή αντιπροσωπευτικών στοιχείων

στον Γ -χώρο, η οποία είναι συνήθως συνεχής. Έστω ότι τη συμβολίζουμε με $\rho(p, q, t)$ όπου (p, q) είναι μία συντομογραφία για $(p_1, p_2, \dots, p_{3N}, q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ έτσι ώστε

$$\rho(r, p, t) d^{3N} p d^{3N} q$$

να είναι το πλήθος των αντιπροσωπευτικών σημείων τα οποία τη στιγμή t περιέχονται στον στοιχειώδη όγκο $d^{3N} p d^{3N} q$ του Γ -χώρου με κέντρο το σημείο (p, q) . Έστω τώρα ότι η Χαμιλτονιανή ενός συστήματος που ανήκει στο στατιστικό σύνολο είναι $H(p_1, p_2, \dots, p_{3N}, q_1, q_2, \dots, q_{3N})$, τότε οι εξισώσεις κίνησης ενός σημείου στο Γ -χώρο είναι προφανώς οι,

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}, i = 1, 2, \dots, 3N$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, i = 1, 2, \dots, 3N$$

Ας υποθέσουμε ότι η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται από καμία χρονική παράγωγο των p ή q . Δεδομένου ότι η ρ είναι μία συνάρτηση των (p, q) εφαρμόζουμε το θεώρημα του Liouville για το στατιστικό σύνολο και έχουμε ότι

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\rho, H\} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\rho, H\} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0$$

Γενικά η μέση τιμή ως προς το στατιστικό σύνολο ενός παρατηρήσιμου μεγέθους, O , δίνεται από τον τύπο

$$\langle O \rangle = \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q O(p, q) \rho(p, q, t)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q, t)}$$

Την οποία και ονομάζουμε προφανώς μέση τιμή ως προς το στατιστικό σύνολο και εξαρτάται γενικά από το χρόνο και μας λέει πως ένα παρατηρήσιμο μέγεθος προσεγγίζει την ισορροπία.

Για την απόδειξη της εξίσωσης μεταφοράς του Boltzmann χρησιμοποιούμε καταρχήν την έννοια των συναρτήσεων συχέτισεως στάξεως, f_s , οι οποίες δίνουν την πιθανότητα να βρούμε σωματίδια τα οποία έχουν καθορισμένη θέση και ορμή στα συστήματα που αποτελούν ένα στατιστικό σύνολο. Γενικά για να

βρούμε την f_1 , χρειαζόμαστε γνώση της f_2 , για να βρούμε την f_2 , χρειαζόμαστε γνώση της f_3 , κ.ο.κ. μέχρι να φτάσουμε στην πλήρη συνάρτηση συσχετίσεως των N-σωματιδίων. Αυτό το σύστημα εξισώσεων είναι γνωστό ως ιεραρχία BBGKY και είναι πέρα από τους σκοπούς αυτής της εργασίας αλλά με κόψιμο (truncation) αυτής της αλυσίδας εξισώσεων μπορούμε να δείξουμε την ισχύ της εξίσωσης μεταφοράς του Boltzmann. Η όλη απόδειξη στηρίζεται στο γεγονός ότι η συνάρτηση f_1 μεταβάλλεται πιο αργά στο χρόνο από ότι η f_2 αλλά και όλες οι άλλες υψηλότερης τάξης συναρτήσεις συσχετίσεως επειδή η f_1 δεν περιέχει διαμοριακές κρούσεις.

4.4 Κατανομή Ισορροπίας Maxwell-Boltzmann.

Ορίζουμε ως κατανομή ισορροπίας την λύση της εξίσωσης μεταφοράς του Boltzmann η οποία δεν εξαρτάται από το χρόνο, η οποία μπορεί ναδειχθεί ότι είναι και το όριο καθώς ο χρόνος τείνει στο άπειρο της συνάρτησης κατανομής ισορροπίας. Αν δεν υπάρχει εξωτερική δύναμη τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι η συνάρτηση κατανομής είναι ανεξάρτητη από την \mathbf{r} . Δηλ. $f = f(\mathbf{p}, t)$. Σε αυτή την περίπτωση η κατανομή ισορροπίας η οποία συμβολίζεται με $f_0(\mathbf{p})$ είναι λύση της

$$\frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = 0$$

ονομάζεται κατανομή Maxwell-Boltzmann και είναι η

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mKT)^{\frac{3}{2}}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/2mKT}$$

Όπου, T είναι η θερμοκρασία, m είναι η μάζα του μορίου, \mathbf{p}_0 είναι η μέση ορμή, και K είναι η σταθερά του Boltzmann. Αυτό το οποίο πρέπει να τονιστεί εδώ είναι ότι η συγκεκριμένη κατανομή είναι ανεξάρτητη από τις λεπτομέρειες των μοριακών αλληλεπιδράσεων!

4.5 Η κλασική στατιστική μηχανική.

Η κλασική στατιστική μηχανική παράγει όλες τις ιδιότητες ισορροπίας ενός μακροσκοπικού μοριακού συστήματος από τους νόμους της μοριακής δυναμικής. Παρόλα αυτά η στατιστική μηχανική δεν περιγράφει πως ένα σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία, ούτε καθορίζει το αν ένα σύστημα μπορεί ποτέ να βρεθεί σε ισορροπία. Απλώς περιγράφει ένα σύστημα σε ισορροπία. Η στατιστική μηχανική προσπαθεί να μελετήσει την κατάσταση ισορροπίας όλων των μακροσκοπικών συστημάτων και όχι μόνο των αραιών αερίων. Γενικά θεωρούμε συστήματα τα οποία αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό μορίων N τα οποία καταλαμβάνουν ένα μεγάλο όγκο V . Τυπικές τιμές για αυτά τα μεγέθη είναι

$$N \approx 10^{23} \text{ μόρια}$$

$$V \approx 10^{23} \text{ μοριακοί όγκοι}$$

Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε το όριο

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

$$\frac{N}{V} = \nu = \text{πεπερασμένο}$$

Όπου ν είναι ο ειδικός όγκος. Εφόσον ενδιαφερόμαστε για την κατάσταση ισορροπίας είναι προφανές ότι

$$\frac{\partial \rho(p, q)}{\partial t} = 0$$

Επομένως το στατιστικό σύνολο που περιγράφεται από την ρ είναι το ίδιο για όλες τις χρονικές στιγμές.

4.5.1 Περιπτώσεις Στατιστικών Συνόλων.

Εδώ θα κάνουμε μία μικρή παρένθεση για να παραθέσουμε τις τρεις σημαντικές περιπτώσεις στατιστικών συνόλων, όπου το καθένα από αυτά χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει τις πιθανές καταστάσεις μηχανικών συστημάτων ανάλογα με τον τρόπο που αυτά αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον. Έτσι έχουμε το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο, το κανονικό στατιστικό σύνολο και το μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο.

Το **Μικροκανονικό Σύνολο (Microcanonical Ensemble)**: είναι ένα στατιστικό σύνολο το οποίο χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσει τις πιθανές καταστάσεις ενός μηχανικού συστήματος που έχει μια πολύ συγκεκριμένη συνολική ενέργεια. Το σύστημα θεωρείται απομονωμένο, με την έννοια ότι δεν μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια ή σωματίδια με το περιβάλλον, έτσι ώστε η ενέργεια του να παραμένει ακριβώς η ίδια και γνωστή με την πάροδο του χρόνου. Η ενέργεια του συστήματος, η σύνθεσή του, ο όγκος και το σχήμα του παραμένουν αναλλοίωτα σε όλες τις πιθανές καταστάσεις του συστήματος.

Οι μακροσκοπικές μεταβλητές του μικροκανονικού συνόλου είναι ποσότητες όπως το πλήθος των σωματιδίων του συστήματος, N , ο όγκος του συστήματος V , καθένα από τα οποία επηρεάζουν τη φύση των εσωτερικών καταστάσεων του συστήματος, καθώς και την ολική του ενέργεια (E). Αυτό το σύνολο καλείται μερικές φορές και NVE σύνολο, εξαιτίας του γεγονότος πως καθεμιά από τις τρεις αυτές ποσότητες είναι σταθερά του συνόλου.

Το, **Κανονικό Σύνολο (Canonical Ensemble)**: Είναι εκείνο το στατιστικό σύνολο που χρησιμοποιείται για να αναπαραστήσουμε όλες τις πιθανές καταστάσεις ενός μηχανικού συστήματος το οποίο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με μια θερμική δεξαμενή. Το σύστημα θεωρείται κλειστό, με την έννοια ότι μπορεί να ανταλλάσει ενέργεια με μια θερμική δεξαμενή, έτσι ώστε διάφορες πιθανές καταστάσεις του συστήματος να μπορούν να διαφέρουν σε ολική ενέργεια. Η σύνθεση, ο όγκος και το σχήμα του συστήματος παραμένουν ίδια σε τις πιθανές καταστάσεις του συστήματος.

Η θερμοδυναμική μεταβλητή του κανονικού συνόλου είναι η απόλυτη θερμοκρασία, T . Το σύνολο είναι επίσης εξαρτώμενο από μηχανικές μεταβλητές όπως το πλήθος των σωματιδίων του συστήματος, N , και ο όγκος του συστήματος, V , καθεμιά από τις οποίες επηρεάζει τη φύση των εσωτερικών καταστάσεων του συστήματος. Το σύνολο αυτό καλείται μερικές φορές και NVT σύνολο, καθώς καθεμιά από τις τρεις αυτές ποσότητες είναι σταθερά του συνόλου.

Το, **Μεγάλο Κανονικό Σύνολο (Grand Canonical Ensemble)**: Είναι εκείνο το στατιστικό σύνολο το οποίο παρουσιάζει όλες τις πιθανές καταστάσεις ενός

μηχανικού συστήματος σωματιδίων τα οποία βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, *θερμική και χημική*, με μια δεξαμενή. Το σύστημα θεωρείται *ανοιχτό*, με την έννοια ότι *μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια και σωματίδια* με μια δεξαμενή, έτσι ώστε διάφορες πιθανές καταστάσεις του συστήματος να μπορούν να διαφέρουν τόσο σε συνολική ενέργεια όσο και σε συνολικό αριθμό σωματιδίων. Ο όγκος, το σχήμα και οι εξωτερικές συντεταγμένες του παραμένουν σταθερά για όλες τις πιθανές καταστάσεις του συστήματος.

Οι θερμοδυναμικές μεταβλητές του μεγάλου κανονικού συνόλου είναι το χημικό δυναμικό, μ , και η απόλυτη θερμοκρασία, T . Το μεγάλο κανονικό σύνολο εξαρτάται επίσης και από μηχανικές μεταβλητές όπως ο όγκος, V , που επηρεάζουν τη φύση των εσωτερικών καταστάσεων του συστήματος. Το σύνολο καλείται μερικές φορές και μVT σύνολο, καθώς καθεμιά από τις τρεις αυτές ποσότητες είναι σταθερά του συνόλου.

4.6 Μελέτη Μικροκανονικών Στατιστικών Συνόλων.

Όπως έχουμε αναφέρει και πριν η κλασική στατιστική μηχανική είναι θεμελιωμένη πάνω στο *αξίωμα (αίτημα) της ίσης a priori πιθανότητας*.

Το αίτημα αυτό συνεπάγεται ότι το σύστημα σε θερμοδυναμική ισορροπία είναι μέλος ενός συνόλου, του μικροκανονικού συνόλου, με πυκνότητα πιθανότητας:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{σταθερό} & \text{αν } E < H(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{για οποιαδήποτε άλλη τιμή} \end{cases}$$

Είναι κατανοητό ότι όλα τα μέλη του στατιστικού συνόλου έχουν το ίδιο πλήθος σωματιδίων N και τον ίδιο όγκο V και η Χαμιλτονιανή $H(p, q)$ είναι ένα μετρήσιμο μέγεθος του συστήματος.

Έστω $f(p, q)$ είναι μία μετρήσιμη ποσότητα του συστήματος, π.χ., η ενέργεια ή η ορμή. Όταν το σύστημα είναι σε ισορροπία η παρατηρούμενη τιμή της $f(p, q)$ πρέπει να είναι το αποτέλεσμα που προκύπτει αν πάρουμε τη μέση τιμή της $f(p, q)$ ως προς το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο και δεν πρέπει λόγω της *ίσης a priori πιθανότητας* αυτή η μέση τιμή να εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο την υπολογίζουμε.

Συνήθως παρουσιάζονται δύο είδη μέσης τιμής: η πιο πιθανή τιμή και η μέση τιμή ως προς το στατιστικό σύνολο. Η πιο πιθανή τιμή είναι αυτή που παρουσιάζεται στα περισσότερα μέλη του στατιστικού συνόλου, ενώ η μέση τιμή ως προς το στατιστικό σύνολο δίνεται σύμφωνα με ότι έχουμε πει πιο πάνω από τον τύπο

$$\langle f \rangle = \frac{\int d^{3N}p d^{3N}q f(p,q) \rho(p,q)}{\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p,q)}$$

Αν ισχύει ότι

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1$$

δηλαδή αν η μέση τετραγωνική διακύμανση είναι μικρή, τότε οι δύο μέσες τιμές είναι σχεδόν ίσες μεταξύ τους. Σε όλα τα φυσικά συστήματα προκύπτει ότι η μέση τετραγωνική διακύμανση είναι της τάξης του $1/N$, άρα στο όριο $N \rightarrow \infty$ μέση τιμή ως προς το στατιστικό σύνολο και η πιο πιθανή τιμή ταυτίζονται.

4.6.1 Εντροπία

Η θεμελιώδης ποσότητα η οποία παρέχει τη σύνδεση μεταξύ του μικροκανονικού συνόλου και της θερμοδυναμικής είναι η *Εντροπία*. Θα ορίσουμε την εντροπία και θα δείξουμε ότι έχει όλες τις ιδιότητες που τις αποδίδει η θερμοδυναμική.

Έστω, $\Gamma(E)$ είναι ο όγκος στον Γ -χώρο που καταλαμβάνεται από το μικροκανονικό σύνολο:

$$\Gamma(E) \equiv \int_{E < H(p,q) < E+\Delta} d^{3N}p d^{3N}q$$

Και $\Sigma(E)$ ο όγκος στον Γ -χώρο που εσωκελείται από την ενεργειακή επιφάνεια E :

$$\Sigma(E) \equiv \int_{H(p,q) < E+\Delta} d^{3N}p d^{3N}q$$

Τότε

$$\Gamma(E) = \sum (E + \Delta) - \sum (E)$$

Αν $\Delta \ll E$, τότε:

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta$$

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma E}{\partial E}$$

Και η εντροπία ορίζεται από τη σχέση

$$S(E, V) \equiv K \log \Gamma(E)$$

Όπου η K αποδεικνύεται ότι είναι η σταθερά Boltzmann.

Η αιτιολόγηση αυτού του ορισμού, πραγματοποιείται δείχνοντας ότι η παραπάνω σχέση έχει όλες τις ιδιότητες της εντροπίας:

1) Το S είναι μία εκτατική ποσότητα: Αν ένα σύστημα αποτελείται από 2 υποσυστήματα των οποίων η εντροπία είναι αντίστοιχα, S_1 και S_2 , τότε η εντροπία του συνολικού συστήματος είναι $S_1 + S_2$, όταν τα υποσυστήματα είναι αρκετά μεγάλα.

2). Το S ικανοποιεί τις ιδιότητες της εντροπίας, όπως αυτές προκύπτουν από το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής.

Αυτές οι αποδείξεις είναι πέρα από τους σκοπούς αυτής της εργασίας, αλλά πρέπει να τονιστεί ότι η απόδειξη της εκτατικής ιδιότητας της εντροπίας αποκαλύπτει και τη σημασία της *Απόλυτης Θερμοκρασίας*, T , για ένα απομωνομένο σύστημα μέσω του ορισμού:

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

μέσω του οποίου προκύπτει τελικά ότι: Η θερμοκρασία ενός απομωνομένου συστήματος είναι η παράμετρος που καθορίζει την ισορροπία μεταξύ ενός μέρους του συστήματος και ενός άλλου.

Κλείνουμε αναφέροντας ότι η εντροπία μπορεί να υπολογιστεί με τρεις ισοδύναμους τύπους, οι οποίοι απλώς διαφέρουν μεταξύ τους ως μία προσθετική σταθερά της τάξης $\log N$ ή μικρότερης. Αυτοί είναι

$$S \equiv K \log \Gamma(E)$$

$$S \equiv K \log \omega(E)$$

$$S \equiv K \log \sum(E)$$

4.6.2 Παραγωγή Θερμοδυναμικής-Εύρεση Θερμοδυναμικών Συναρτήσεων Συστήματος.

Το ανάλογο των σχεδόν στατικών μεταβολών της θερμοδυναμικής στην περίπτωση μας αντιστοιχεί σε μία αργή μεταβολή των E και V η οποία οφείλεται στη σύζευξη του συστήματος με εξωτερικούς παράγοντες. Η μεταβολή είναι τόσο αργή ώστε σε κάθε στιγμή να έχουμε ένα μικροκανονικό στατιστικό σύνολο. Έτσι για ένα στοιχειώδη μετασχηματισμό η μεταβολή της εντροπίας δίνεται από τον τύπο

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

Αν ορίσουμε τώρα την πίεση του συστήματος να είναι

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

Τότε

$$dS = \frac{1}{T} (dE + PdV) \Rightarrow dE = TdS - PdV$$

όπου είναι ο *Πρώτος Θερμοδυναμικός Νόμος*.

Γενικά, υπολογίζοντας την πυκνότητα καταστάσεων $\omega(E)$ μπορούμε μετά να υπολογίσουμε την εντροπία με την αυθαιρεσία μίας προσθετικής σταθεράς από τον τύπο

$$S \equiv K \log \omega(E)$$

ή από τους άλλους δύο τύπους. Τότε, αν λύσουμε για την E ως προς S και V παίρνουμε την εσωτερική ενέργεια του συστήματος:

$$U(S, V) = E(S, V)$$

Με τη γνώση της εσωτερικής ενέργειας είναι πλέον δυνατόν να υπολογίσουμε άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις όπως

$$\text{Hαπόλυτη θερμοκρασία, } T, T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V,$$

$$\text{Ηπίεση, } P, P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\text{Ηελεύθερη ενέργεια Helmholtz, } A, A = U - TS,$$

$$\text{Το δυναμικό του Gibbs, } G, G = U + PV - TS,$$

και

$$\text{Ηθερμοχωρητικότητα σε σταθερό όγκο, } C_V, C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

4.6.2.1 Ιδανικό Αέριο.

Εφαρμόζουμε το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο στην περίπτωση του ιδανικού αερίου N ατόμων. Για τη Χαμιλτονιανή έχουμε ότι

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2$$

και πρώτα υπολογίζουμε την έκφραση

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N d^3 q_1 \cdots d^3 q_N$$

όπου h μία σταθερά με διαστάσεις ορμής \times απόσταση (ισοδύναμα, διαστάσεις δράσης) που την εισαγάγαμε για να κάνουμε τον όγκο $\Sigma(E)$ αδιάστατο.

Τελικά μέσα από αρκετές πράξεις, προκύπτει ότι η Εντροπία του ιδανικού αερίου δίνεται από τη σχέση:

$$S(E, V) = NK \log \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} NK = NK \log[V(u)^{3/2}] + NS_0$$

με

$$u = \frac{3}{2} KT$$

$$S_0 = \frac{3K}{2} \left(1 + \log \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$$

όπου η έκφραση για το u προκύπτει από το *θεώρημα ισοκατανομής ενέργειας* που μας λέει ότι σε κάθε βαθμό ελευθερίας αντιστοιχεί μέση ενέργεια $\langle H \rangle = \frac{1}{2} KT$, άρα για το ιδανικό αέριο όπου έχουμε N άτομα με 3 βαθμούς ελευθερίας το καθένα θα έχουμε ότι ο λόγος $\frac{E}{N}$ δίνει $u = \frac{3}{2} KT$.

Η εσωτερική ενέργεια δίνεται σε αυτή την περίπτωση από τον τύπο

$$U(S, V) = \left(\frac{3 h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{3/2}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{NK} - 1 \right)$$

και έτσι, μπορεί να δειχθεί ότι η θερμοκρασία του είναι

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk}$$

από την οποία προκύπτει ότι $C_V = \frac{3}{2} Nk$ και τελικά η καταστατική εξίσωση είναι

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{NkT}{V}$$

Το μικροκανονικό σύνολο είναι δύσκολο γενικά στη χρήση του και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συνήθως το κανονικό στατιστικό σύνολο που δίνει ισοδύναμα αποτελέσματα αλλά είναι πιο βολικό για πρακτικούς υπολογισμούς.

4.6.3 Το Παράδοξο του Gibbs.

θεωρούμε το εξής πρόβλημα: Δύο ιδανικά αέρια με άτομα N_1 και N_2 αντίστοιχα τα οποία κρατάμε σε δύο ξεχωριστούς όγκους V_1 και V_2 στην ίδια θερμοκρασία και στην ίδια πυκνότητα. Τώρα τους επιτρέπουμε να αναμιχθούν σε όγκο $V = V_1 + V_2$ και ζητάμε να υπολογίσουμε την αλλαγή της εντροπίας του τελικού συστήματος εξαιτίας της μίξης τους. Τότε με εφαρμογή του τύπου της εντροπίας προκύπτει ότι

$$\frac{\Delta S}{K} = N_1 \log \frac{V}{V_1} + N_2 \log \frac{V}{V_2} > 0$$

Ας σκεφτούμε τώρα ότι τα δύο αέρια που αναμιγνύονται είναι του ίδιου είδους, επειδή ο παραπάνω τύπος δεν εξαρτάται από το είδος του αερίου θα έοχουμε την ίδια αύξηση εντροπίας! Αυτό το γεγονός όμως είναι ενάντια στο ότι η εντροπία είναι καταστατικό μέγεθος και δεν εξαρτάται από την ιστορία του αερίου. Ακόμη χειρότερα με αυτό τον τρόπο μπορούμε να φτάσουμε στο συμπέρασμα ότι η εντροπία δεν υπάρχει γιατί μπορούμε να την κάνουμε μεγαλύτερη από οποιοδήποτε πραγματικό αριθμό απλά “χωρίζοντας” το αέριο σε όλο και περισσότερες επιμερίσεις.

Ο Gibbs έλυσε αυτό το παράδοξο, εντελώς εμπειρικά, απλά θεωρώντας ότι η σωστή έκφραση για τον αριθμό, $\Sigma(E)$, των καταστάσεων του αερίου με ενέργεια μικρότερη από E , δεν είναι αυτή που δώσαμε αλλά ότι έπρεπε να την διαιρέσουμε με τον αριθμό $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots N$. Τότε, ο τύπος για την εντροπία γίνεται

$$S = NK \log \left[\frac{V}{N} (u)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} NK \left(\frac{5}{3} + \log \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$$

ο οποίος δεν επηρεάζει καθόλου την καταστατική εξίσωση και τις άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ενός συστήματος. Ο παραπάνω τύπος έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά σε υψηλές θερμοκρασίες, αν η τιμή της σταθεράς h τεθεί να είναι ίση με τη σταθερά του Planck!

Η εξήγηση για ποιο λόγο πρέπει να διαιρέσουμε τον, $\Sigma(E)$, με τον αριθμό $N!$ δεν μπορεί να δοθεί από την κλασική φυσική αλλά μόνο από την κβαντομηχανική και έχει να κάνει με το γεγονός ότι η κβαντομηχανική περιγραφή ενός συστήματος όμοιων σωματιδίων είναι είτε συμμετρική είτε αντισυμμετρική ως προς την εναλλαγή δύο σωματιδίων. Η αντισυμμετρικότητα απλώς αλλάζει ένα πρόσημο όχι όμως την κατάσταση του συστήματος. Έτσι, φαίνεται λογικό ότι το στοιχείο όγκου $dpdq$ του Γ -χώρου αντιστοιχεί όχι σε μία αλλά σε $\text{μόνο } dpdq/N!$ καταστάσεις του συστήματος. Αυτός ο κανόνας καταμέτρησης είναι γνωστός ως «Σωστή Καταμέτρηση Boltzmann».

4.7 Μελέτη Κανονικών Στατιστικών Συνόλων

Αν θελήσουμε να απαντήσουμε στο ερώτημα: *ποιο στατιστικό σύνολο είναι κατάλληλο για τη μελέτη ενός συστήματος που δεν είναι απομονωμένο αλλά σε θερμική ισορροπία με ένα μεγαλύτερο σύστημα*, τότε η προφανής απάντηση είναι το κανονικό σύνολο. Για να απαντήσουμε σε αυτό το ερώτημα πρέπει να βρούμε την πυκνότητα πιθανότητας το σύστημα να έχει ενέργεια E . Αυτή, για το κανονικό στατιστικό σύνολο δίνεται από τον τύπο:

$$\rho(p, q) = e^{-H(p,q)/KT} = e^{-\beta H(p,q)}$$

όπου K είναι η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία, και συνηθίζεται να συμβολίζουμε το γινόμενο $1/KT$ με β .

Ο όγκος που το κανονικό στατιστικό σύνολο καταλαμβάνει στον Γ -χώρο ονομάζεται *Συνάρτηση Επιμερισμού* και δίνεται από τον τύπο:

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)}$$

όπου πάλι έχουμε εισαγάγει την σταθερά h του Planck με διαστάσεις *ορμής × απόσταση*, (ισοδύναμα, διαστάσεις δράσης) ώστε η Q_N να είναι αδιάστατη και έχουμε πολλαπλασιάσει με τον όρο $1/N!$ για να έχουμε τη σωστή καταμέτρηση Boltzmann.

Η θερμοδυναμική του συστήματος σε αυτή την περίπτωση προκύπτει από τον τύπο

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A(V, T)}$$

όπου $A(V, T)$ η Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz. Έτσι,

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$G = A + PV,$$

$$U = \langle H \rangle = A + TS$$

Το κανονικό σύνολο είναι μαθηματικά ισοδύναμο με το μικροκανονικό σύνολο, με την έννοια του ότι παρόλο που το κανονικό σύνολο περιέχει συστήματα με όλες τις ενέργειες, η συντριπτική πλειοψηφία αυτών έχει την ίδια ενέργεια.

Η παραπάνω πρόταση μπορεί ναδειχθεί να θεωρήσουμε τη μέση τετραγωνική διακύμανση της ενέργειας, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int dpdq H e^{-\beta H}}{\int dpdq e^{-\beta H}}$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, μπορεί να γραφτεί:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - H)^2 \rangle = 0$$

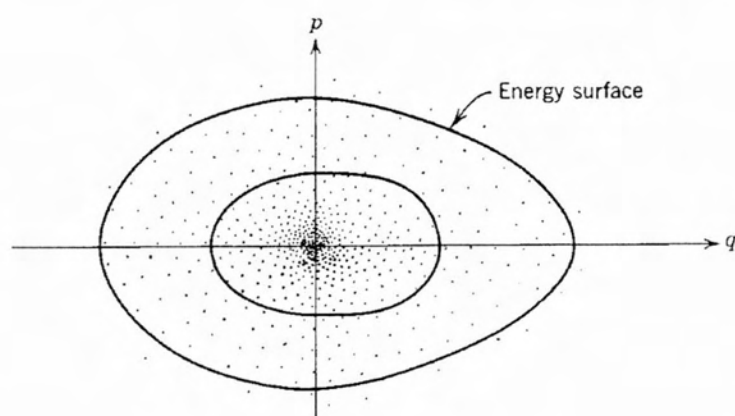
Έτσι η μέση ενέργεια είναι:

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 C_V$$

Για ένα μακροσκοπικό σύστημα $\langle H \rangle \propto N$ και $C_V \propto N$, δηλαδή η παραπάνω εξίσωση μας δίνει μια κανονική διακύμανση. Καθώς το N τείνει στο άπειρο, περίπου όλα τα συστήματα του συνόλου έχουν ενέργεια ίση με $\langle H \rangle$, η οποία είναι η εσωτερική ενέργεια. Για αυτό το κανονικό σύνολο είναι ισοδύναμο με το μικροκανονικό σύνολο.

Η εξήγηση του παραπάνω αποτελέσματος είναι εύκολη.

Σε ένα κανικό σύστημα κατανέμουμε τα συστήματα στο χώρο Γ σύμφωνα με τη συνάρτηση πιθανότητας $\rho(p, q) = e^{-\beta H(p, q)}$ η οποία φαίνεται στην εικόνα 4. Η πυκνότητα των σημείων πέφτει εκθετικά καθώς απομακρυνόμαστε από την αρχή των αξόνων του Γ -χώρου. Η κατανομή της ενέργειας προκύπτει μετρώντας το πλήθος των σημείων που είναι πάνω στις ενεργειακές επιφάνειες. Καθώς απομακρυνόμαστε από την αρχή των αξόνων, η ενέργεια αυξάνεται και το εμβαδόν της ενεργειακής επιφάνειας μειώνεται. Αυτός είναι ο λόγος που παίρνουμε ένα μέγιστο στην κατανομή της ενέργειας. Για ένα σύστημα N -σωματιδίων αυτή η επιφάνεια μειώνεται σαν e^E , όπου $E \propto N$.



Εικόνα 4. Η κατανομή των σημείων του Γ -χώρου για κανονικά σύνολα

Από φυσικής άποψης, το μικροκανονικό σύνολο πρέπει να είναι ισοδύναμο με το κανονικό σύνολο, γιατί διαφορετικά δε θα είχε κανένα από τα δύο χρησιμότητα. Αυτό συμβαίνει διότι ακόμη και σε μία απομονωμένη ουσία (μικροκανονικό στατιστικό σύνολο), οποιοδήποτε τμήμα αυτής πρέπει να βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με την υπόλοιπη ουσία, η οποία δρα ως δεξαμενή θερμότητας και καθορίζει τη θερμοκρασία του τμήματος στο οποίο έχουμε επικεντρωθεί (δηλ. κανονικό στατιστικό σύνολο)!

Από τη μελέτη μας μέχρι τώρα έχουμε παρατηρήσει ότι ανεξάρτητα από τον τρόπο που ορίζαμε την εντροπία φτάναμε πάλι στο ίδιο θερμοδυναμικό αποτέλεσμα. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι δεν παίζει ρόλο αν καθορίσουμε την ενέργεια του συστήματος ή τη θερμοκρασία του συστήματος, διότι ο καθορισμός του ενός καθορίζει και την τιμή του άλλου και βρίσκουμε την ίδια θερμοδυναμική συμπεριφορά και στις δύο περιπτώσεις. Έτσι επιδείξαμε ότι τα

θερμοδυναμικά αποτελέσματα δεν εξαρτώνται από τη μέθοδο με την οποία παράγονται. Αυτό οφείλεται στο ότι

- 1) Η πυκνότητα καταστάσεων $\propto e^E$
- 2) $E \propto N$
- 3) $N \rightarrow \infty$

Σε αυτά τα γεγονότα στηρίζεται η εγκυρότητα της στατιστικής μηχανικής.

4.8 Μελέτη Μεγαλοκανονικών Στατιστικών Συνόλων.

Παρόλο που τα μικροκανονικά και τα κανονικά σύνολα δίνουν ισοδύναμα αποτελέσματα, παρόλα αυτά, εννοιολογικά, τα κανονικά σύνολα αναπαριστούν καλύτερα τις φυσικές καταστάσεις. Στα πειράματα τα συστήματα ποτέ δεν είναι απόλυτα απομονωμένα, ούτε μετράμε άμεσα τη συνολική ενέργεια του μακροσκοπικού συστήματος. Συνήθως, τα συστήματα έχουν μια δεδομένη θερμοκρασία.

Με την ίδια λογική, δε γνωρίζουμε το ακριβές πλήθος των σωματιδίων σε ένα μακροσκοπικό σύστημα. Έτσι εισήχθει η έννοια του *μεγαλοκανονικού στατιστικού συνόλου*, στο οποίοτα συστήματα μπορούν να έχουν οποιοδήποτε πλήθος σωματιδίων, με τη μέση τιμή να καθορίζεται από τις εξωτερικές συνθήκες του συστήματος.

Η συνάρτηση της πυκνότητας πιθανότητας που περιγράφει τη κατανομή των αντίστοιχων στοιχείων στο Γ -χώρο, συμβολίζεται $\rho(p, q, N)$, και δίνει την πυκνότητα των σημείων στο Γ -χώρο με N σωματίδια και συντεταγμένες (p, q) . Εκφράζει το γεγονός ότι ο Γ -χώρος πλέον παράγεται από όλες τις κανονικές ορμές και συντεταγμένες συστημάτων με $0, 1, 2, \dots$, πλήθος σωματιδίων.

Για να υπολογίσουμε την $\rho(p, q, N)$ θεωρούμε το κανονικό στατιστικό σύνολο ενός συστήματος με N σωματίδια, όγκο, V , και θερμοκρασία, T , αλλά επικεντρωνόμαστε σε έναν μικρό υποόγκο, V_1 , του συστήματος, που περιέχει N_1 σωματίδια. Τότε το υπόλοιπο σύστημα θα έχει αριθμό σωματιδίων $N_2 = N - N_1$ και όγκο $V_2 = V - V_1$.

Υποθέτουμε ότι:

$$V_2 \gg V_1$$

$$N_2 \gg N_1$$

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων στο V_1 με αυτά στο V_2 είναι αμελητέες αν το V_1 έχει μακροσκοπικό μέγεθος. Η συνολική Χαμιλτονιανή έχει τη μορφή:

$$H(p, q, N) = H(p_1, q_1, N_1) + H(p_2, q_2, N_2)$$

Η συνάρτηση επιμερισμού του συνολικού συστήματος είναι :

$$Q_N(V, T) = \int \frac{dpdq}{h^{3N} N!} e^{-\beta H(p, q, N)}$$

Η σχετική πιθανότητα να υπάρχουν N_1 σωματίδια στον όγκο V_1 έχει τη μορφή:

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{Q_{N_2}(V_2, T) e^{-\beta H(p_1, q_1, N_1)}}{Q_N(V, T) h^{3N_1} N_1!}$$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = \exp\{-\beta[A(N - N_1, V - V_1, T) - A(N, V, T)]\}$$

όπου με τον δείκτη 1 εννοούμε τις μεταβλητές που ανήκουν στον όγκο V_1 , ενώ $A(N, V, T)$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz. Επίσης $N \gg N_1$ και $V \gg V_1$ και μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση:

$$A(N - N_1, V - V_1, T) - A(N, V, T) \approx -N_1\mu + V_1P$$

Όπου το μ είναι το χημικό δυναμικό και P η πίεση από το μέρος του συστήματος που είναι εκτός του όγκου V_1 :

$$\mu = \left[\frac{\partial A(N_2, V, T)}{\partial N_2} \right]_{N_2=N}$$

$$P = - \left[\frac{\partial A(N, V_2, T)}{\partial V_2} \right]_{V_2=V}$$

Τώρα εισάγουμε τη συνάρτηση $z = e^{\beta\mu}$ και έτσι προκύπτει

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta PV - \beta H(p, q)}$$

Παρατηρείστε ότι πλέον δεν χρησιμοποιούμε το δείκτη 1, διότι το σύστημα το εξωτερικό στον όγκο μας μπορούμε να το παραλείψουμε, εκτός από την πληροφορία ότι έχει θερμοκρασία, T , πίεση, P , και χημικό δυναμικό, μ . Αν τώρα θεωρήσουμε ότι ο όγκος του εξωτερικού συστήματος τείνει στο άπειρο, τότε ο αριθμός σωματιδίων παίρνει τιμές $0 \leq N < \infty$.

Με τρόπο εντελώς ανάλογο με αυτόν του κανονικού στατιστικού συνόλου μπορούμε να υπολογίσουμε όλες τις θερμοδυναμικές συναρτήσεις, αλλά πλέον πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη *Μεγάλη Συνάρτηση Διαμέρισης*:

$$I(z, V, T) \equiv \sum_0^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

Από την οποία προκύπτει

$$\frac{PV}{kT} = \log J(z, V, T)$$

Και ο μέσος αριθμός των σωματιδίων στον όγκο V είναι:

$$\bar{N} = \frac{\sum_0^{\infty} N z^N Q_N(V, T)}{\sum_0^{\infty} z^N Q_N(V, T)} = z \frac{\partial}{\partial z} \log I(z, V, T)$$

Όλες οι θερμοδυναμικές εξισώσεις μπορούν να προκύψουν από την εσωτερική ενέργεια:

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log I(z, V, T)$$

Και

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T}$$

$$A = U - TS$$

Τώρα θέλουμε να υπολογίσουμε τις διακυμάνσεις πυκνότητας του μεγαλοκανονικού στατιστικού συνόλου. Δείχνεται ότι αυτή δίνεται από τον τύπο

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = KTV \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2}$$

και τελικά προκύπτει ότι

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \bar{N} KTV k_T / v$$

όπου \bar{N} είναι ο μέσος αριθμός σωματιδίων,

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{1}{v}$$

με v τον ειδικό όγκο $v = V/N$, και

$$k_T = \frac{1}{v \left(- \frac{\partial P}{\partial v} \right)}$$

την ισοθερμική συμπίεστικότητα.

Από τον τύπο για τη διακύμανση παρατηρούμε ότι αυτή τείνει στο μηδέν στο θερμο δυναμικό όριο αν η ισοθερμική συμπίεστικότητα παραμένει πεπερασμένη.

Η μελέτη του μεγαλοκανονικού στατιστικού συνόλου δεν θα μας απασχολήσει άλλο και για ερωτήματα σχετικά με το χημικό δυναμικό και τη σημασία του στη θερμοδυναμική, τη διατήρηση του αριθμού των σωματιδίων, και τη χημική ισορροπία, ο αναγνώστης μπορεί να αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Τέλος αναφέρουμε ότι μπορεί να δειχθεί και η ισοδυναμία του μεγαλοκανονικού με το κανονικό στατιστικό σύνολο!

Κλείνουμε αυτό το κεφάλαιο με μία ενδιαφέρουσα για τα επόμενα

παρατήρηση. Τόσο ο τύπος

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 C_V$$

όσο

και

ο

τύπος

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \bar{N} k T V k_T / v$$

μοιάζουν ως προς το ότι και οι δύο σχετίζουν μία *διακύμανση* με μία κατάλληλη “επιδεκτικότητα”. Για τις διακυμάνσεις ενέργειας η επιδεκτικότητα είναι η ειδική θερμότητα σε σταθερό όγκο, ενώ για τις διακυμάνσεις πυκνότητας είναι η ισοθερμική συμπιεστότητα. Αυτές είναι ειδικές περιπτώσεις ενός πιο γενικού κανόνα που είναι γνωστός ως *Θεώρημα διακύμανσης-διασκεδασμού (dissipation)* και που θα μας απασχολήσει αρκετά στην επόμενη ενότητα δεδομένου ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην στατιστική μηχανική μακράν της ισορροπίας. Η πρώτη, ιστορικά, έκφραση αυτού του κανόνα οφείλεται στον Einstein και προέκυψε κατά τη μελέτη του της κίνησης Brown:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης, η το ιξώδες του υγρού, και r η ακτίνα του σωματιδίου που εκτελεί την κίνηση Brown.

5 Στατιστική Μηχανική Μακράν Της Ισορροπίας (NonEquilibriumStatisticalMechanics).

Η στατιστική μηχανική μακράν ισορροπίας (NonEquilibriumStatisticalMechanics) είναι η επιστήμη της πρόβλεψης της εξέλιξης των δυναμικών συστημάτων απουσία πλήρους γνώσης της κατάστασης τους.

Σε όλα τα συστήματα, κλασσικά ή κβαντικά, η επίδραση του περιβάλλοντος είναι να εισάγει μια δύναμη διακύμανσης στις εξισώσεις κίνησης για το υποσύστημα που μας ενδιαφέρει. Αν το συνολικό σύστημα είναι (απείρως) μεγάλο και θερμοδυναμικά απομονωμένο τότε η δυναμική του υποσυστήματος είναι *μη αντιστρέψιμη*, δηλαδή οι εξισώσεις κίνησης θα συμπεριλαμβάνουν και όρο διασκεδασμού (dissipation). Αυτός ο διασκεδασμός προκύπτει από την αντίδραση (backreaction) του περιβάλλοντος στην εξέλιξη του υποσυστήματος. Έτσι ένα κλειστό σύστημα είναι αυτό που περιγράφεται από μια *στοχαστική εξίσωση διασκεδασμού* στην οποία οι *στοχαστικές δυνάμεις* και οι *δυνάμεις διασκεδασμού* προκύπτουν από τον *ίδιο δυναμικό μηχανισμό*. Επειδή αυτές οι δυο δυνάμεις έχουν την ίδια πηγή είναι λογικό να περιμένουμε να έχουν κάποια σχέση μεταξύ τους και στην πραγματικότητα έχουν όντως. Η ονομαζόμενη σχέση *διακύμανσης-διασκεδασμού (FDR)* περιγράφει την αμοιβαία εξάρτηση της ενέργειας που μπαίνει στο υποσύστημα με αυτή που φεύγει από αυτό. Η ύπαρξη μιας τόσο γενικής σχέσης προκύπτει να είναι εξαιρετικά χρήσιμη σαν οδηγός στην ανάπτυξη θερμοδυναμικών μοντέλων περίπλοκων κλειστών συστημάτων, μακροσκοπικών ή μικροσκοπικών.

Ο δεύτερος τύπος συστήματος είναι τα *ανοιχτά συστήματα*. Ανοιχτό σύστημα είναι αυτό στο οποίο οι μηχανισμοί που προκαλούν δυνάμεις διακύμανσης είναι διακριτοί και ανεξάρτητοι από αυτούς που προκαλούν δυνάμεις διασκεδασμού. *Συνεπώς δεν υφίσταται FDR σε ένα ανοιχτό σύστημα ούτε και ισορροπία μεταξύ εισροής και εκροής ενέργειας στο σύστημα.*

Στην παρούσα εργασία μας ενδιαφέρει μόνο η μελέτη κλειστών συστημά-

των όπως αυτά ορίζονται παραπάνω.

5.1 Κλειστά Συστήματα (Χαμιλτονιανή Περιγραφή).

Η λογική πίσω από τη μελέτη των κλειστών συστημάτων είναι γενικά η εξής:

Ένα σύστημα μπορεί να μελετηθεί με δύο τρόπους, είτε χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Hamilton για όλους τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος, είτε χρησιμοποιώντας το χώρο των φάσεων και υπολογίζοντας την εξέλιξη της πυκνότητα πιθανότητας. Όμως, ένα πλήρες σύνολο δυναμικών εξισώσεων μπορεί να αντικατασταθεί από ένα πολύ μικρότερο σύνολο στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων. Το μικρότερο σύνολο αντιστοιχεί στα φυσικά παρατηρήσιμα μεγέθη του συστήματος, και οι βαθμοί ελευθερίας που έχουν απαλειφθεί αποτελούν το περιβάλλον. Ο ρόλος του περιβάλλοντος είναι να τροποποιήσει τις αλληλεπιδράσεις των μεταξύ των παρατηρήσιμων μεγεθών, να δημιουργήσει μη αντιστρέψιμες δυνάμεις διασκεδασμού, και τέλος να δημιουργήσει τυχαίες διακυμάνσεις. Το επόμενο βήμα είναι να προχωρήσει κανείς από τις στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις στην ισοδύναμη εξίσωση χρονικής εξέλιξης στο φασικό χώρο.

Αυτό που μας ενδιαφέρει στο συγκεκριμένο κεφάλαιο είναι να καταλάβουμε τελικά τη σχέση μεταξύ των στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων και των μικροσκοπικών βαθμών ελευθερίας που έχουμε απαλείψει από την περιγραφή του συστήματος (δηλ. το περιβάλλον). Σκοπός είναι να παρουσιαστεί το πώς μπορεί, συστηματικά, να γίνει κάτι τέτοιο και έτσι να καταλήξουμε στην ανηγμένη περιγραφή του φυσικού συστήματος υπό την επίδραση του περιβάλλοντος.

5.1.1 Θερμοδυναμικές Ιδιότητες (Μακράν της Ισορροπίας).

Ένα περιβάλλον το οποίο χαρακτηρίζεται από μια θερμοκρασία έχουμε δει ότι ονομάζεται θερμική δεξαμενή (heatbath). Αρχικά θεωρούμε ότι το σύμπαν που αποτελείται από το σύστημα που μας ενδιαφέρει και το περιβάλλον του, είναι θερμοδυναμικά μονωμένο και περιγράφεται από μία Χαμιλτονιανή H . Οι

συντεταγμένες και η ορμή του συστήματος συμβολίζονται με \mathbf{X} και του περιβάλλοντος με \mathbf{Y} . Έτσι η Χαμιλτονιανή γίνεται:

$$H(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = H_S(\mathbf{X}) + H_B(\mathbf{Y}) + H_{SB}(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$$

όπου $H_S(\mathbf{X})$ είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος απουσία του περιβάλλοντος, $H_B(\mathbf{Y})$ η Χαμιλτονιανή του περιβάλλοντος (ή θερμικής δεξαμενής) απουσία του συστήματος και $H_{SB}(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$ η αμοιβαία αλληλεπίδραση μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος. Υποτίθεται ότι οι βαθμοί ελευθερίας του περιβάλλοντος είναι πολύ περισσότεροι από τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος.

Η “σύνθεση” σύστημα/περιβάλλον εξελίσσεται με βάση τους νόμους της κλασικής μηχανικής. Έστω $\rho(x, y, t)$ είναι η πυκνότητα στο χώρο των φάσεων που δίνεται από τη σχέση:

$$\rho(x, y, t) = \delta[x - X(t; x_0, y_0)]\delta[y - Y(t; x_0, y_0)]$$

με x_0 και y_0 τις αρχικές τιμές των \mathbf{X} και \mathbf{Y} αντίστοιχα. Η πυκνότητα στο χώρο των φάσεων εξελίσσεται με βάση την εξίσωση Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -L\rho \equiv \{H, \rho\}$$

Όπου ο συμβολισμός $\{, \}$ δείχνει τις αγκύλες του Poisson για τις μεταβλητές x και y .

Επομένως ως σύστημα μπορεί να οριστεί ως το σύνολο των βαθμών ελευθερίας που μας ενδιαφέρουν, και ως θερμική δεξαμενή το σύνολο από αυτούς τους βαθμούς ελευθερίας που δεν μας ενδιαφέρουν. Σε μερικές περιπτώσεις αυτός ο διαχωρισμός επιβάλλεται μέσω πειραματικής διαδικασίας, ενώ ο διαχωρισμός αυτός δικαιολογείται εύκολα όταν υπάρχει σαφής διάκριση μεταξύ των κλιμάκων εξέλιξης του συστήματος και του περιβάλλοντος. Η μικρή χρονική κλίμακα είναι αυτή των μικροσκοπικών αλληλεπιδράσεων, η μεγάλη κλίμακα είναι ο χρόνος κατά τη διάρκεια του οποίου οι αργά μεταβαλλόμενες ποσότητες, όπως η ενέργεια του συστήματος, ή η ορμή του συστήματος εξελίσσονται.

Ορίζουμε την περιθωριακή (marginal) συνάρτηση κατανομής ως εξής:

$$W(\mathbf{x}, t) = \int_0^{\infty} dy \psi(y) \rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$$

Όπου $\psi(y)$ είναι ο κατάλληλος συντελεστής βάρους για τους βαθμούς ελευθερίας της θερμικής δεξαμενής. Ένα τρόπος για να χαρακτηριστεί η θερμοποίηση του συστήματος με τη θερμική δεξαμενή θερμοκρασίας T , είναι να προσδιοριστεί, αν η $W(\mathbf{x}, t)$ πηγαίνει προς μια κανονική κατανομή ισορροπίας:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W(\mathbf{x}, t) = W_{eq}(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z(t)} \exp \left[- \frac{U(\mathbf{x})}{k_B T} \right]$$

Όπου $Z(t)$ είναι η κανονική συνάρτηση επιμερισμού:

$$Z(t) = \int d\mathbf{x} \exp \left[- \frac{U(\mathbf{x})}{KT} \right]$$

και K η σταθερά Boltzmann και $U(\mathbf{x})$ η ενέργεια του συστήματος στην κατάσταση \mathbf{x} .

Η έννοια της θερμοποίησης διατηρεί τις ταυτότητες του συστήματος, αλλά και της θερμικής δεξαμενής και υποθέτει ότι η μεταξύ τους αλληλεπίδραση είναι ασθενής. Αφορά δηλαδή την περίπτωση που αν η $U(\mathbf{x})$ είναι η $H_S(\mathbf{x})$ και η ασθενής αλληλεπίδραση λH_{SB} (όπου λ μία παράμετρος) απλώς δρα ως ένας μηχανισμός ανταλλαγής ενέργειας μεταξύ συστήματος και δεξαμενής. Τότε η μεταξύ τους αλληλεπίδραση δεν αλλάζει τη φύση κανενός εκ των δύο. Αυτή η ανταλλαγή ενέργειας είναι αντιστρεπτή. Όμως, η δεξαμενή έχει πάντοτε πολύ περισσότερους βαθμούς ελευθερίας από το σύστημα. Συνεπώς άπαξ και μεταφερθεί ενέργεια από το σύστημα στη δεξαμενή αυτή διασπείρεται μεταξύ των πολλών βαθμών ελευθερίας της δεξαμενής. Εφόσον η ανταλλαγή ενέργειας γίνεται με τον ίδιο μηχανισμό, H_{SB} , πρέπει να υπάρχει ισορροπία μεταξύ της εισερχόμενης και της εξερχόμενης ενέργειας. Αυτή η ισορροπία φαίνεται στις δυναμικές εξισώσεις για το σύστημα μέσω της σχέσης διακύμανσης - διασκεδασμού (fluctuation-dissipation relation), FDR.

Ο προσδιορισμός των εξισώσεων κίνησης συστημάτων που αλληλεπιδρούν με μια θερμική δεξαμενή εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση για την στατιστική μηχανική. Τέτοιοι προσδιορισμοί είναι εξαιρετικά χρήσιμοι διότι, αφενός διαφωτίζουν το ρόλο του περιβάλλοντος και τις αλληλεπιδράσεις του με το σύστημα καθώς το τελευταίο εξελίσσεται και αφετέρου μπορούν να επαληθεύσουν φαινομενολογικές εξισώσεις που πολύ συχνά χρησιμοποιούνται για την περιγραφή πολύπλοκων συστημάτων που αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον.

Η μακράν πιο διαδεδομένη φαινομενολογική εξίσωση είναι η γενικευμένη εξίσωση του Langevin:

$$\dot{X}(t) + V'(x) + \int_0^t d\tau K(t - \tau)\dot{X}(\tau) = f(t)$$

Εδώ το X είναι ένα σύνολο από μεταβλητές του συστήματος, το V' είναι μία "δύναμη", και το $K(t - \tau)$ είναι ένας πυρήνας μνήμης διασκεδασμού (dissipativememoryKernel) και η $f(t)$ είναι μια τυχαία δύναμη διακύμανσης. Η τυχαία δύναμη μπορεί να προσδιοριστεί από τις στατιστικές της ιδιότητες και συνήθως είναι μια κατανομή Gauss¹, με κέντρο το μηδέν, που προσδιορίζεται πλήρως από τον πίνακα συσχέτισης:

$$C(t - \tau) = \langle f(t)f(\tau) \rangle$$

ο οποίος πίνακας συσχέτισης, είναι ένα μέτρο της στατιστικής εξάρτησης μεταξύ δύο μεταβλητών και που με $\langle \rangle$ όπως συνήθως εννοούμε μία μέση τιμή ως προς ένα στατιστικό σύνολο πραγματοποιήσεων της τυχαίας δύναμης.

Η παραπάνω σχέση θεωρεί ότι η κατανομή του στατιστικού συνόλου είναι στάσιμη και για αυτό το λόγο ο C εξαρτάται μόνο από τη διαφορά του χρόνου, $(t - \tau)$. Για να διασφαλίσουμε ότι το σύστημα φτάνει στην ισορροπία ή

¹ Κατανομή Gauss είναι μια κανονική κατανομή, αναφέρεται σε συνεχείς μεταβλητές αποτελώντας μία συνεχή συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας. Η γραφική παράσταση της σχετιζόμενης συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας έχει σχήμα "καμπάνας", και είναι γνωστή ως Γκαουσιανή συνάρτηση ή κωδωνοειδής καμπύλη και δίνεται από τη σχέση:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

σε μια στάσιμη κατάσταση μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα, θεωρούμε επιπλέον ότι ο πυρήνας διασκεδασμού \mathbf{K} και ο πίνακας συσχετισμού \mathbf{C} συνδέονται με μια FDR. Για τα κλασσικά συστήματα αυτή η σχέση έχει τη μορφή²:

$$\mathbf{C}(t - \tau) = k_B T \mathbf{K}(t - \tau)$$

Θεωρείται ότι η παραπάνω σχέση είναι ανεξάρτητη από τις λεπτομερείς αλληλεπιδράσεις του συστήματος με τη θερμική δεξαμενή και ότι αυτή η αλληλεπίδραση μαζί με την ακριβή φύση της θερμικής δεξαμενής επηρεάζουν το πολύ την ακριβή μορφή του \mathbf{K} , αλλά όχι την FDR. Σε φαινομενολογικές εφαρμογές πολύ συχνά γίνεται η υπόθεση ότι ο διασκεδασμός είναι στιγμιαίος, δηλαδή:

$$\mathbf{K}(t - \tau) = \mathbf{K}_0 \delta(t - \tau)$$

και ότι η μορφή αυτή δεν επηρεάζεται από τη φύση της θερμικής δεξαμενής και τις αλληλεπιδράσεις της με το σύστημα. Αυτές οι λεπτομέρειες μπαίνουν στο σύστημα μέσω των τιμών των συντελεστών διασκεδασμού στον σταθερό πίνακα \mathbf{K}_0 .

Επίσης πρέπει να τονιστεί μια σιωπηρή παραδοχή, ότι ούτε η δύναμη διακύμανσης, $\mathbf{f}(t)$, ούτε ο πυρήνας διασκεδασμού $\mathbf{K}(t - \tau)$ εξαρτώνται από την κατάσταση \mathbf{x} , του συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση

$$\dot{\mathbf{X}}(t) + \mathbf{V}'(\mathbf{x}) + \int_0^t d\tau \mathbf{K}(t - \tau) \mathbf{X}(\tau) = \mathbf{f}(t)$$

είναι μια στοχαστική διαφορική εξίσωση με *αθροιστική διακύμανση* και γραμμικό διασκεδασμό. *Αθροιστική* ονομάζεται μία διακύμανση όταν, αν στη γενική περίπτωση ο στοχαστικός όρος είναι της μορφής $\mathbf{g}[\mathbf{X}(t)]\mathbf{f}(t)$, τότε για αυτήν ισχύει ότι \mathbf{g} είναι ο μοναδιαίος πίνακας. Πιο πολύπλοκες εκφράσεις για τη δύναμη διακύμανσης και για τον πυρήνα διασκεδασμού, έχουν δοκιμαστεί και

²Lindenberg K. West J. «The nonequilibrium Statistical Mechanics of Open and Close Systems».

χρησιμοποιούνται για τα φαινομενολογικά μοντέλα διάφορων φυσικών φαινομένων, αλλά η αθροιστική εξίσωση παραπάνω είναι πιο συχνή.

Όσον αφορά το τι εννοούμε όταν λέμε ασθενή αλληλεπίδραση, είναι πολύ σημαντικό να τονίσουμε ότι αυτή ορίζεται διαταρακτικά ως προς την παράμετρο λ , έτσι ώστε η επίδραση της λH_{SB} να διατηρείται μόνο ως προς τις μικρότερες τάξεις ως προς λ , αλλά με τέτοιο τρόπο ώστε να συντηρείται η ισορροπία που υπονοείται από την FDR. Είναι γεγονός ότι καθώς η αλληλεπίδραση γίνεται όλο και ισχυρότερη οι ταυτότητες του συστήματος και της δεξαμενής αναμιγνύονται και τότε δεν μπορούμε να περιμένουμε ότι θα πάρουμε την κανονική κατανομή για το σύστημα καθώς $t \rightarrow \infty$. Άρα η απαίτηση της ασθενούς αλληλεπίδρασης είναι πολύ σημαντική για τη διαδικασία της θερμοποίησης.

Είναι κατανοητό ότι οι στοχαστικές διαδικασίες και οι στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις είναι αναγκαίο εργαλείο για τη μελέτη της στατιστικής των συστημάτων μακράν της ισορροπίας και για αυτό το λόγο προχωρούμε σε μία εισαγωγή στις σχετικές έννοιες.

5.2 Στοχαστικές Διαφορικές Εξισώσεις.

Οι στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της φυσικής, της μηχανικής αλλά και σε άλλα πεδία. Ιστορικά ξεκίνησαν από τον Einstein στη μελέτη της κίνησης Brown το 1905 και η συγκεκριμένη εργασία έδωσε μια μαθηματική αναπαράσταση της σχέσης μεταξύ της τυχαίας μικροσκοπικής κίνησης των σωματιδίων και της μακροσκοπικής εξίσωσης διάχυσης. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας απέδειξαν την ύπαρξη των ατόμων.

Το φαινόμενο Brown³ παρατηρήθηκε το 1827 από τον βοτανολόγο R. Brown ο οποίος παρατήρησε τη κίνηση κόκκων γύρης σε νερό. Η κίνηση αυτή έχει μια

³ Η κίνηση Brown $\beta(t)$ είναι μια διαδικασία με τις παρακάτω ιδιότητες:

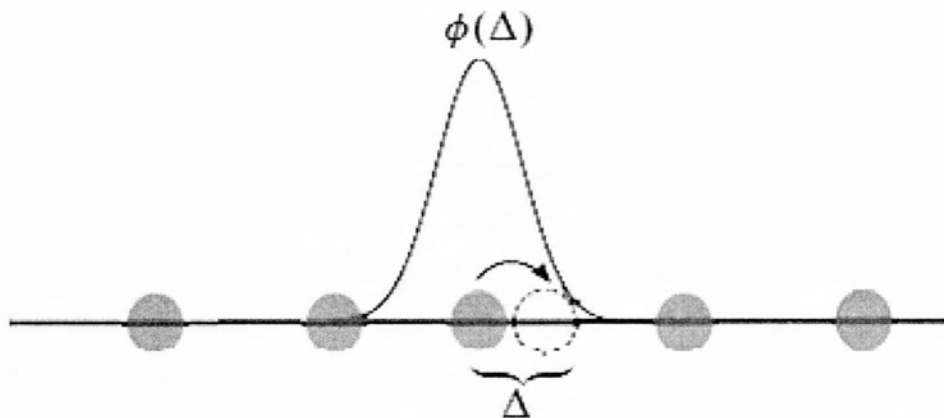
1. Κάθε μετατόπιση $\Delta\beta_k = \beta(t_{k+1}) - \beta(t_k)$ είναι μια τυχαία μεταβλητή Gauss με μέση τιμή μηδέν με διακύμανση συνέλιξης $Q\Delta t_k$, όπου Q πίνακας διακύμανσης της κίνησης Brown και $\Delta t = t_{k+1} - t_k$.

στοχαστική συμπεριφορά για την οποία έπρεπε να κατανοηθεί από πού προέρχονται οι στοχαστικές δυνάμεις. Οι δυνάμεις τελικά προέρχονται από συγκρούσεις των μορίων και δρουν μόνο εξ επαφής και είναι τυχαίες, δηλαδή στοχαστικές.

Στη περιγραφή με στοχαστικό τρόπο, κάθε στοχαστική μεταβλητή συνοδεύεται και από τη πιθανότητα εμφάνισης της. Όταν έχουμε τη πιθανότητα αυτή για κάθε στοχαστική μεταβλητή, έχουμε περιγράψει στοχαστικά πλήρως το σύστημα.

5.2.1 Κίνηση Brown.

Το 1905 ο Einstein έδωσε μια πρώτη μαθηματική περιγραφή της κίνησης Brown, ως μια τυχαία διαδικασία κίνησης με την ιδιότητα ότι κάθε προσαύξηση είναι ανεξάρτητη, Εικόνα 1. Αυτό σημαίνει ότι η διεύθυνση αλλά και το μέτρο κάθε αλλαγής αυτής της διαδικασίας είναι τυχαίο και ανεξάρτητο από το προηγούμενο.



Εικόνα 1. Απεικόνιση της κίνησης Brown σύμφωνα με το μοντέλο του Einstein

Έτσι, έστω ότι έχουμε n σωματίδια σε ένα υγρό και έστω τ ένα μικρό χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του οποίου οι χυντεταγμένες των σωματιδίων θα

2. Όταν οι χρονικές προσαυξήσεις δεν αλληλεπικαλύπτονται, οι προσαυξήσεις είναι ανεξάρτητες.

αλλάζουν κατά τη μετατόπιση Δ . Ο αριθμός των σωματιδίων μεταξύ Δ και $\Delta + \delta\Delta$ θα είναι τότε

$$dn = \Phi(\Delta)d\Delta$$

όπου $\Phi(\Delta)$ είναι η πυκνότητα πιθανότητας του διαστήματος Δ , η οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι συμμετρική $\Phi(\Delta) = \Phi(-\Delta)$ και διαφέρει από το μηδέν μόνο για μικρές τιμές του Δ .

Ας ονομάσουμε $u(x, t)$ τον αριθμό των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου. Τότε, ρωτώντας για τον αριθμό των σωματιδίων στο χρονικό διάστημα $t + \tau$ που είναι στο διάστημα $x + dx$ καταλήγουμε στην εξίσωση διάχυσης

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}$$

όπου

$$D = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \Phi(\Delta) d\Delta$$

Παρόλο που η εξίσωση διάχυσης ήταν γνωστή, ήταν γνωστή μέχρι τότε μόνο ως μακροσκοπική εξίσωση. Έτσι, το αποτέλεσμα αυτό ήταν σημαντικό διότι ο Einstein μπόρεσε να παράγει έναν τύπο για την σταθερά διάχυσης D συναρτήσει μικροσκοπικών ποσοτήτων:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r}$$

όπου, η το ιξώδες του υγρού, και r η ακτίνα του σωματιδίου που εκτελεί την κίνηση Brown. Από αυτήν ο Einstein μπόρεσε να υπολογίσει την πρόβλεψη για τη μέση τετραγωνική μετατόπιση του σωματιδίου ως συνάρτηση του χρόνου:

$$z(t) = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta r} t = \frac{KT}{3\pi\eta r} t = 2Dt$$

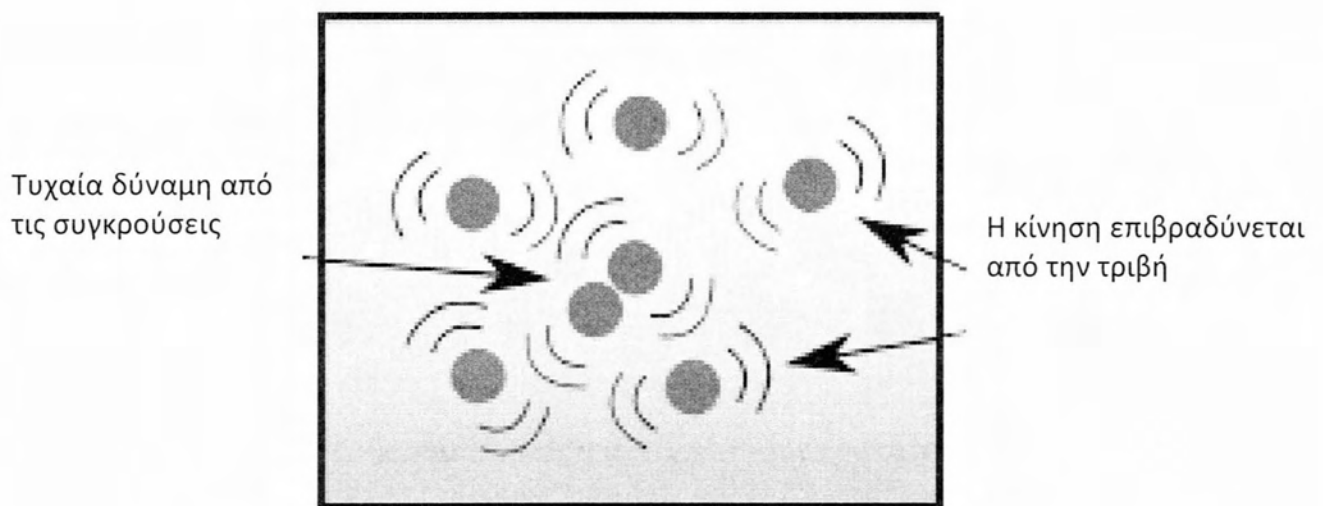
Στη σύγχρονη εποχή η κίνηση Brown θεωρείται ως μία αφαιρετοποίηση μίας διαδικασίας τυχαίου περιπάτου, ο οποίος έχει την ιδιότητα ότι κάθε προσαύξηση είναι ανεξάρτητη. Ένας τρόπος για να σκεφτούμε την κίνηση Brown είναι να θεωρήσουμε ότι αυτή είναι λύση της παρακάτω στοχαστικής διαφορικής εξίσωσης:

$$\frac{d\beta(t)}{dt} = w(t)$$

όπου $w(t)$ είναι ένας λευκός θόρυβος (στοχαστική διαδικασία). Αυτό σημαίνει ότι κάθε μία από τις τιμές $w(t)$ και $w(t')$ είναι ανεξάρτητες όταν $t \neq t'$.

Μερικά χρόνια μετά, το 1908, ο Langevin παρουσίασε μια εναλλακτική κατασκευή της κίνησης Brown που οδηγεί στις ίδιες μακροσκοπικές ιδιότητες. Η διαφοροποίηση τους είναι ότι αυτή η περιγραφή είναι πιο μηχανική από αυτή του Einstein.

Θα εξετάσουμε αναλυτικά ένα παράδειγμα του μοντέλου Langevin της κίνησης Brown. Θεωρούμε ένα μικρό σωματίδιο μέσα σε ένα υγρό, Εικόνα 2.



Εικόνα 2. Απεικόνιση της κίνησης Brown σύμφωνα με το μοντέλο του Langevin

Υποθέτουμε ότι ασκούνται δύο κατηγορίες δυνάμεων στο σωματίδιο:

1. Μια δύναμη τριβής F_f , η οποία από το νόμο του Stokes παίρνει τη μορφή:

$$F_f = -6\pi\eta r v$$

Όπου η είναι το ιξώδες, r η διάμετρος του σωματιδίου και v η ταχύτητα του.

2. Μια τυχαία δύναμη F_r , η οποία προκαλείται από τις τυχαίες συγκρούσεις των σωματιδίων. Ο νόμος του Νεύτωνα δίνει στη συνέχεια:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta r \frac{dx}{dt} + F_r$$

Όπου m είναι η μάζα του σωματιδίου.

Η εξίσωση γίνεται:

$$\frac{m}{2} E \left[\frac{d^2(x^2)}{dt^2} \right] - m E \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right] = -3\pi\eta r E \frac{d(x^2)}{dt} + E[F_r x]$$

Από τη στατιστική φυσική η σχέση μεταξύ της μέσης κινητικής ενέργειας και της θερμοκρασίας είναι η παρακάτω:

$$\frac{m}{2} E \left[\frac{d^2(x^2)}{dt^2} \right] = \frac{RT}{N} = KT$$

Αν υποθέσουμε ότι η τυχαία δύναμη και η θέση είναι ασυσχέτιστες, τότε $E[F_r x] = 0$ και ορίζουμε μια νέα μεταβλητή, $z = \frac{dE[x]^2}{dt}$, και προκύπτει η διαφορική εξίσωση:

$$\frac{m dz}{2 dt} - \frac{RT}{N} = -3\pi\eta r z$$

Με γενική λύση:

$$z(t) = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi \eta r} \left[1 - \exp\left(-\frac{6 \pi \eta r}{m} t\right) \right]$$

Το εκθετικό τείνει πολύ γρήγορα στο μηδέν, έτσι η μέση τετραγωνική μετατόπιση είναι μια σταθερά πολλαπλασιασμένη με το χρόνο:

$$z(t) = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi \eta r} t = 2Dt$$

Στο παραπάνω μοντέλο, η κίνηση Brown δεν είναι ουσιαστικά μια λύση για το λευκό θόρυβο στη παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d\beta(t)}{dt} = w(t)$$

αλλά είναι μια λύση στην εξίσωση της μορφής:

$$\frac{d^2\bar{\beta}(t)}{dx^2} = -c \frac{d\bar{\beta}(t)}{dt} + w(t)$$

Η τελευταία εξίσωση μερικές φορές ονομάζεται η φυσική κίνηση Brown, ενώ η εκδοχή του Einstein η μαθηματική κίνηση Brown.

5.2.2 Στοχαστικές Διαφορικές Εξισώσεις με Λευκό Θόρυβο.

Μια στοχαστική διαφορική εξίσωση (stochastic differential equation, SDE) είναι μια διαφορική εξίσωση της μορφής:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) + L(x, t)w(t)$$

όπου $w(t)$ είναι ένα διάνυσμα από όρους εξαναγκασμού (*forcing terms*), κάθε ένας από τους οποίους είναι μια στοχαστική διαδικασία.

Στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις εφαρμόζονται στην περιγραφή πολλών δυναμικών συστημάτων όταν η ακριβής δυναμική του συστήματος είναι αβέβαιη. Για παράδειγμα η εξίσωση κίνηση ενός αυτοκινήτου δεν μπορεί να διατυπωθεί πλήρως αν δεν γνωρίζουμε όλες τις εξωτερικές δυνάμεις που το επηρεάζουν καθώς και τις ενέργειες του οδηγού. Όμως, οι άγνωστες επιδράσεις μπορούν μοντελοποιηθούν ως στοχαστικές διαδικασίες, πράξη η οποία οδηγεί σε στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις. Αυτού του είδους η μοντελοποίηση όπου οι αβεβαιότητες αναπαριστώνται ως τυχαίες μεταβλητές ονομάζεται Μοντελοποίηση Bayes (Bayesian Modeling). Παραδείγματα έχουμε στα τηλεπικοινωνιακά συστήματα, στην οικονομία, στις τιμές μετοχών, στην μετεωρολογία, στη μελέτη μοντέλων παραγωγής, κ.α. Με τις στοχαστικές εξισώσεις γίνεται για παράδειγμα η μοντελοποίηση της επίδρασης του θερμικού θορύβου σε ηλεκτρικά συστήματα που παρουσιάζουν πολλών ειδών διαταραχές ή των δυναμικών μοντέλων ενός αυτοκινήτου ή της κίνησης ενός εκκρεμούς.

Συνήθως στις διαφορικές εξισώσεις της μορφής:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) + L(x, t)w(t)$$

ο όρος εξαναγκασμού $w(t)$ είναι μία στοχαστική διαδικασία που δίνεται από μια εξίσωση η οποία μπορεί να εξαρτάται από το χρόνο και μοντελοποιείται ως λευκός θόρυβος⁴.

Η παραπάνω μορφή δεν είναι σαφώς η πιο γενική μορφή που θα μπορούσε να έχει μια στοχαστική διαφορική εξίσωση. Αυτή θα ήταν,

⁴ Μια διαδικασία λευκού θορύβου $w(t) \in \mathbb{R}^s$ είναι μια τυχαία συνάρτηση με τις εξής ιδιότητες:

1. $w(t_1)$ και $w(t_2)$ είναι ανεξάρτητες όταν $t_1 \neq t_2$.
2. $t \rightarrow w(t)$ είναι μια διαδικασία Gauss με μέσο και συσχέτιση Dirac-δέλτα μηδέν:

$$a. \quad m_w(t) = E[w(t)] = 0$$

$$b. \quad C_w(t, s) = E[w(t)w^T(s)] = \delta(t-s)Q$$

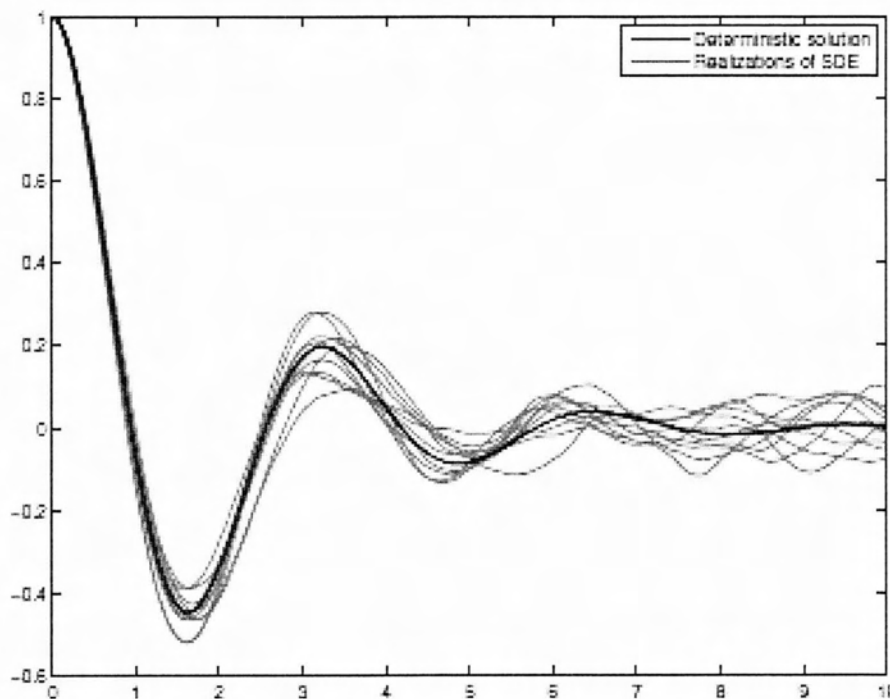
Και Q είναι το φάσμα των πυκνοτήτων της διαδικασίας.

Ο όρος λευκός προκύπτει από την ιδιότητα πως το φάσμα των ενεργειών του λευκού θορύβου είναι σταθερό για όλες τις συχνότητες.

$$\frac{dx}{dt} = f(x, w, t)$$

αλλά κάτι τέτοιο θα απαιτούσε πολύ προηγμένη μελέτη πέρα από τα όρια αυτής της εισαγωγής.

Επειδή η συνάρτηση εξαναγκασμού είναι τυχαία, η λύση των στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων είναι και αυτή μια στοχαστική διαδικασία. Με μία διαφορετική πραγμάτωση (realization) της διαδικασίας θορύβου παίρνουμε και διαφορετική λύση. Για αυτό το λόγο η ειδικές λύσεις των εξισώσεων δεν μας ενδιαφέρουν, αλλά σκοπεύουμε πάντα στο να καθορίσουμε τη στατιστική των λύσεων πάνω σε όλες τις πραγματώσεις. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί η μέση τιμή των λύσεων, η οποία σε περίπτωση γραμμικών στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων, αντιστοιχούν στη ντετερμινιστική λύση με μηδενικό θόρυβο.



Εικόνα 3. Οι λύσεις της στοχαστικής διαφορικής εξίσωσης.

Στη στοχαστική διαφορική εξίσωση υπό μελέτη ο όρος $f(x, t)$ ονομάζεται συνάρτηση ολίσθησης και καθορίζει τη σταθερή δυναμική του συστήματος, ενώ

$L(x, t)$ είναι ο πίνακας διασποράς ο οποίος καθορίζει το πώς ο θόρυβος $w(t)$ εισέρχεται στο σύστημα.

Αξίζει να αναφέρουμε ορισμένες από τις ιδιότητες του λευκού θορύβου:

- 1) Το μονοπάτι $t \rightarrow w(t)$ είναι σχεδόν παντού μη-συνεχές.
- 2) Ο λευκός θόρυβος είναι μη φραγμένος και μπορεί να πάρει αυθαίρετα μεγάλες θετικές και αρνητικές τιμές σε κάθε πεπερασμένο διάστημα.

Κλείνουμε λέγοντας ότι μπορεί μία στοχαστική διαφορική εξίσωση να μοντελοποιηθεί και με άλλους μη γκαουσιανούς όρους εξαναγκασμού, όπως π.χ. διαδικασίες Poisson.

5.2.3 Οι Ευριστικές (Heuristic) Λύσεις των Στοχαστικών Διαφορικών Εξισώσεων.

Αρχικά θεωρούμε μια γραμμική, χρονικά-αναλλοίωτη στοχαστική διαφορική Εξίσωση της μορφής:

$$\frac{dx}{dt} = Fx(t) + Lw(t), \quad x(0) \sim N(m_0, P_0)$$

όπου F και L κάποια σταθερά διανύσματα, $w(t)$ ο λευκός θόρυβος με μέση τιμή μηδέν και με δεδομένη πυκνότητα φάσματος Q . Για $t = 0$ και οι λύσεις πρέπει να είναι κατανομές Gauss με μέση τιμή m_0 και συνδιασπορά P_0 .

Αν η διαδικασία $w(t)$ ήταν ντετερμινιστική και συνεχής τότε η γενική λύση της διαφορικής εξίσωσης θα ήταν της μορφής:

$$x(t) = \exp(Ft)x(0) + \int_0^t \exp(F(t - \tau))Lw(\tau)d\tau$$

Όπου $\exp(Ft)$ είναι ο πίνακας της εκθετικής συνάρτησης.

Προκύπτει τελικά ότι αυτές οι λύσεις ισχύουν ακόμα και όταν το $w(t)$ είναι μια διαδικασία λευκού θορύβου. Αυτό, όμως, συμβαίνει γιατί η διαφορική εξίσωση

είναι γραμμική. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό της λύσης είναι ότι είναι Gaussian, επειδή ο θόρυβος είναι και αυτός Gaussian. Έτσι, επιπλέον η γραμμική διαφορική εξίσωση μπορεί να θεωρηθεί ως γραμμικός τελεστής που δρα στη διαδικασία του θορύβου (και την αρχική συνθήκη).

Επειδή ο λευκός θόρυβος έχει μέση τιμή μηδέν, παίρνοντας μέσες τιμές και στα δύο μέλη της παραπάνω σχέσης προκύπτει:

$$E[\mathbf{x}(t)] = \exp(\mathbf{F}t) \mathbf{m}_0$$

που είναι αναμενόμενη (μέση) τιμή των λύσεων της στοχαστικής διαφορικής εξίσωσης πάνω σε όλες της πραγματώσεις του θορύβου. Εδώ, η μέση συνάρτηση συμβολίζεται με $\mathbf{m}(t) = E[\mathbf{x}(t)]$.

Η συνδιακύμανση της λύσης προκύπτει αν αντικαταστήσουμε τη λύση στον ορισμό της συνδιακύμανσης και λάβουμε υπόψη μας ότι ο λευκός θόρυβος είναι δ-συσχετιμένος:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= E[(\mathbf{x}(t) - \mathbf{m}(t))(\mathbf{x}(t) - \mathbf{m}(t))^T] \\ &= \exp(\mathbf{F}t) \mathbf{P}_0 \exp(\mathbf{F}t)^T + \int_0^t \exp(\mathbf{F}(t - \tau)) \mathbf{L} \mathbf{Q} \mathbf{L}^T \exp(\mathbf{F}(t - \tau))^T d\tau \end{aligned}$$

οι διαφορικές εξισώσεις για τη μέση τιμή και για τη διακύμανση παίρνουν έτσι τη μορφή:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{m}(t)}{dt} &= \mathbf{F}\mathbf{m}(t), \\ \frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} &= \mathbf{F}\mathbf{P}(t) + \mathbf{P}(t)\mathbf{F}^T + \mathbf{L}\mathbf{Q}\mathbf{L}^T \end{aligned}$$

Η επίλυση μη γραμμικών στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων είναι αρκετά πιο δύσκολη και σχεδόν πάντα καταφεύγουμε σε αριθμητικές μεθόδους όπου και εκεί η γενίκευση τους από τις αντίστοιχες για ντετερμινιστικές διαφορικές εξισώσεις σε μεθόδους για στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις θέλει μεγάλη προσοχή διότι ο λευκός θόρυβος είναι παντού μη συνεχής.

κλείνουμε τη συγκεκριμένη ενότητα αναφέροντας πως από μαθηματική άποψη οι στοχαστικές διαφορικές εξισώσεις έχουν νόημα όχι ως διαφορικές εξισώσεις αλλά στην πραγματικότητα ως στοχαστικά ολοκληρώματα, η θεωρία των οποίων έχει αναπτυχθεί από τους Λογισμούς του Ito, και του Stratonovich.

5.2.4 Συναρτήσεις κατανομής και στατιστική των στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων-Η εξίσωση Fokker - Planck.

Η εξίσωση Fokker - Planck χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Fokker και τον Planck για να περιγράψουν τη κίνηση Brownian σωματιδίων. Η εξίσωση αυτή είναι μια εξίσωση κίνησης για τη συνάρτηση κατανομής των μακροσκοπικών μεταβλητών διάχυσης.

Η απλούστερη μορφή της εξίσωσης Fokker - Planck για το παραπάνω πρόβλημα αφορά ένα μικρό σώμα μάζας m που βρίσκεται σε υγρό και δέχεται τη δύναμη της τριβής, με αρχική ταχύτητα $v(0)$ η οποία μειώνεται με το χρόνο εκθετικά. Η εξίσωση κίνησης του δίνεται από τη στοχαστική διαφορική εξίσωση:

$$\dot{v} + \gamma v = \Gamma(t)$$

Με $\Gamma(t)$ τη διακυμασόμενη δύναμη (fluctuating force) ανά μονάδα μάζας που ονομάζεται δύναμη Langevin και είναι στοχαστική δύναμη :

$$\Gamma(t) = \frac{F_f(t)}{m}$$

Καταρχάς υποθέτουμε ότι

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0,$$

δηλαδή ότι η μέση τιμή ως προς το στατιστικό σύνολο είναι μηδέν. Επίσης υποθέτουμε ότι,

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = q\delta(t - t'),$$

με την ισχύ του θορύβου, $q = 2\gamma KT/m$. Κάνουμε δηλαδή τις υποθέσεις του λευκού θορύβου.

Καθώς η δύναμη $\Gamma(t)$ είναι στοχαστική μεταβλητή έτσι και η ταχύτητα θα είναι στοχαστική μεταβλητή. Μπορούμε επομένως να ρωτήσουμε για την πιθανότητα να βρούμε την ταχύτητα στο διάστημα $v, v + dv$ και επειδή η v είναι μία συνεχής μεταβλητή, έχει νόημα να ρωτήσουμε για τη πυκνότητα πιθανότητας $W(v)$ η οποία γενικά θα εξαρτάται από το χρόνο και την αρχική κατανομή. Προκύπτει ότι η εξίσωση κίνησης του συστήματος είναι η ακόλουθη:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial(vW)}{\partial v} + \gamma \frac{kT}{m} \frac{\partial^2 W}{\partial v^2}$$

Όπου γ η σταθερά χαλάρωσης $\gamma = \alpha / m$. Η εξίσωση αυτή είναι μία από τις πιο απλές εξισώσεις Fokker-Planck. Η επίλυση της απαιτεί προφανώς την αρχική συνθήκη και κατάλληλες συνοριακές συνθήκες. Η γνώση της μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τη μέση τιμή κάθε συνάρτησης της ταχύτητας μέσα από τον τύπο

$$\langle h(v(t)) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} h(v)W(v, t)dv$$

5.2.4.1 Η γενική εξίσωση Fokker – Planck για μία μεταβλητή.

Η γενική μορφή μιας εξίσωσης Fokker – Planck για μια μεταβλητή x έχει τη μορφή:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left[-\frac{\partial}{\partial x} D^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{(2)}(x) \right] W$$

Όπου $W(v, t)$ είναι η συνάρτηση κατανομής για μια κίνηση Brown σε μια διάσταση. $D^{(2)}(x) > 0$ ονομάζεται συντελεστής διάχυσης και $D^{(1)}(x)$ συντελεστής ολίσθησης και μπορεί να εξαρτώνται από το χρόνο. Μαθηματικά αυτή η εξίσωση είναι μια γραμμική μερική διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης παραβολικής μορφής. Αυτή η εξίσωση λέγεται και *πρόσθια εξίσωση Kolmogorov*.

5.2.4.2 Η γενική εξίσωση FokkerPlanck για N μεταβλητές

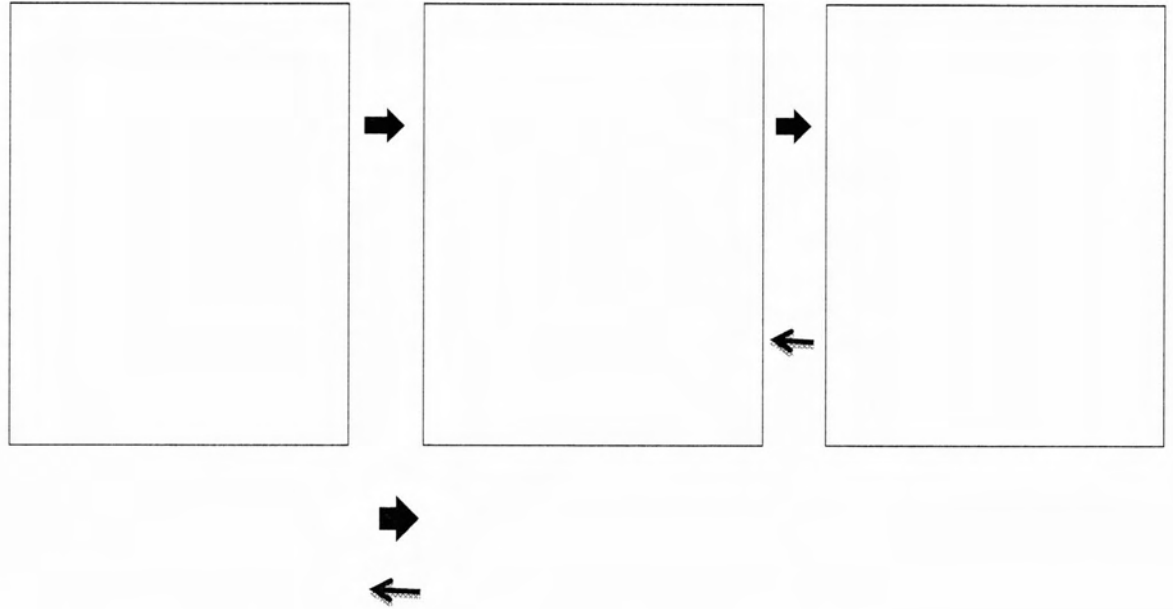
Στην περίπτωση N μεταβλητών x_1, \dots, x_N έχει τη μορφή:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left[- \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} D_i^{(1)}(\{x\}) + \sum_{i,j=0}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} D_{i,j}^{(2)}(\{x\}) \right] W$$

Όπου το $D_i^{(1)}$ και το $D_{i,j}^{(2)}$ εξαρτώνται από τις N μεταβλητές $x_1, \dots, x_N = \{x\}$. Η εξίσωση Fokker - Planck είναι μια εξίσωση για την συνάρτηση κατανομής $W(\{x\}, t)$ N μακροσκοπικών μεταβλητών $\{x\}$ (τα x δεν είναι αναγκαστικά θέσεις, μπορεί π.χ. να είναι και ταχύτητες).

Η πλήρης λύση ενός μακροσκοπικού συστήματος θα απαιτούσε τη λύση όλων των μικροσκοπικών εξισώσεων του συστήματος. Επειδή αυτό γενικά δε γίνεται, για αυτό χρησιμοποιείται μια στοχαστική περιγραφή του συστήματος με μακροσκοπικές μεταβλητές οι οποίες διακυμούνται με στοχαστικό τρόπο. Έτσι η εξίσωση Fokker - Planck είναι απλά μια εξίσωση κίνησης για τη συνάρτηση κατανομής μακροσκοπικών μεταβλητών που διακυμούνται. Για τη ντετερμινιστική μελέτη αγνοούμε τον όρο της διάχυσης και η παραπάνω εξίσωση καταλήγει σε ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων.

Μια σχηματική αναπαράσταση των τριών σταδίων που έχει η μελέτη ενός συστήματος φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 1. Μια αυστηρή απόδειξη της στοχαστικής αναπαράστασης πρέπει να ξεκινήσει από μια μικροσκοπική περιγραφή. Μετά πρέπει να ακολουθήσει μια ντετερμινιστική αναπαράσταση την στοχαστική ανάλυση αγνοώντας τις διακυμάνσεις. Οι συντελεστές ολίσθησης και διάχυσης $D^{(1)}(x)$ και $D^{(2)}(x)$ αντίστοιχα πρέπει να υπολογιστούν από τις μικροσκοπικές εξισώσεις. Ένας τέτοιος υπολογισμός είναι πολύ δύσκολος και πολλές φορές αδύνατος.



Πίνακας 1. Τα τρία στάδια μελέτης ενός συστήματος

Σε αυτή τη περίπτωση μπορεί να ξεκινήσει η μελέτη του συστήματος από τη ντετερμινιστική εξίσωση και έπειτα, με τη χρήση ευριστικών εξισώσεων, όπως αναπαριστάται από το μικρό βέλος, να γίνει η στοχαστική περιγραφή. Στην ευριστική μελέτη συνηθίζεται η προσθήκη μερικών δυνάμεων Langevin στην ντετερμινιστική εξίσωση και με αυτό τον τρόπο προκύπτει μια στοχαστική διαφορική εξίσωση που είναι ισοδύναμη με μια εξίσωση Fokker - Planck. Στη συνέχεια μπορεί να προσδιοριστεί η ισχύς του θορύβου βάσει κάποιων ορισμών, όπως για παράδειγμα το θεώρημα της ισοκατανομής. Με αυτό τον τρόπο γίνεται ο προσδιορισμός της εξίσωσης Fokker - Planck για τη κίνηση Brown ενός σωματιδίου.

Η εξίσωση Fokker - Planck δεν είναι η μόνη εξίσωση κίνησης για τη συνάρτηση κατανομής. Μια άλλη μορφή τέτοιας εξίσωσης είναι η εξίσωση μεταφοράς του Boltzmann, αλλά η εξίσωση Fokker - Planck είναι η πιο απλή για συνεχής μακροσκοπικές μεταβλητές. Συμπληρωματικά αναφέρουμε ότι η εξίσωση Boltzmann ανάγεται σε εξίσωση Fokker-Planck αν υποθέσουμε ότι ένα από τα σωματίδια είναι πολύ μεγαλύτερο συγκρινόμενο με τα άλλα. Η Fokker-Planck χρησιμοποιείται για μεταβλητές που περιγράφουν μακροσκοπικά αλλά

μικρά υποσυστήματα, όπως η θέση και η ταχύτητα της κίνησης Brown ενός μικρού σωματιδίου, ένα ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα κύκλωμα, κ.α., Επιπλέον αυτές οι εξισώσεις δε περιγράφουν μόνο στατικές ιδιότητες, αλλά και δυναμικά συστήματα αν χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη χρονοεξαρτώμενη λύση. Αν το σύστημα είναι *μεγάλο*, οι διακυμάνσεις συνήθως αγνοούνται και προκύπτει μια ντετερμινιστική λύση. Στις περιπτώσεις όμως που η ντετερμινιστική λύση δεν είναι σταθερή, τότε είναι απαραίτητη η στοχαστική περιγραφή.

Η χρησιμότητα της εξίσωσης Fokker - Planck είναι ότι με τη λύση της μπορεί να βρεθεί η συνάρτηση κατανομής και μετά με ολοκλήρωση να υπολογιστούν οι μέσες τιμές των μακροσκοπικών μεταβλητών. Από τη στιγμή που η εφαρμογή της *δεν περιορίζεται μόνο σε συστήματα κοντά σε θερμική ισορροπία*, μπορεί να εφαρμοστεί και σε συστήματα που απέχουν πολύ από τη θερμική ισορροπία όπως είναι τα laser. Ακόμα ένα σύστημα που δε βρίσκεται σε θερμική ισορροπία και στο οποίο μπορεί να εφαρμοστεί η εξίσωση Fokker - Planck είναι ένα ιόν σε έναν υπερϊοντικό αγωγό κάτω από την επίδραση ενός επιπλέον εξωτερικού δυναμικού

5.2.4.3 Γενίκευση της εξίσωσης Fokker - Planck.

Χρησιμοποιούνται πολλές μορφές γενίκευσης της εξίσωσης Fokker - Planck. Στην περίπτωση μιας μεταβλητής, x , η γενική μορφή της εξίσωσης Fokker - Planck για έχει τη μορφή:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^{\nu} D^{(\nu)}(x)W$$

Αυτή η εξίσωση δε σταματά στην πρώτη παράγωγο ως προς το x , αλλά περιέχει και μεγαλύτερες παραγώγους. Αυτή η εξίσωση ονομάζεται Kramers - Moyal. Αν το x ακολουθεί την εξίσωση Langevin με θόρυβο Gauss δ - συσχέτισης, τότε όλοι οι συντελεστές $D^{(\nu)}$ με $\nu \geq 3$ εξαφανίζονται και η εξίσωση αυτή μετατρέπεται σε μια εξίσωση Fokker - Planck.

Αν όμως το x είναι μια διακριτή μεταβλητή τότε οι συντελεστές $D^{(ν)}$ δεν εξαφανίζονται. Σε αυτή την περίπτωση μπορούμε να εξαλείψουμε τους όρους μετά τον δεύτερο όρο και έτσι προκύπτει μια προσέγγιση της εξίσωσης Fokker - Planck.

Μια άλλη γενίκευση της εξίσωσης Fokker - Planck προκύπτει αν ληφθούν υπόψη τα φαινόμενα μνήμης:

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \int_{\nu=1}^{\infty} \left[-\frac{\partial}{\partial x} D^{(1)}(x, t - \tau) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} D^{(2)}(x, t - \tau) \right] W(x, \tau) d\tau$$

Την οποία ονομάζουμε *γενικευμένη εξίσωση Fokker-Planck*. Μια ακόμα πιο γενική εξίσωση Fokker - Planck θα ήταν:

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^t K(x, t - \tau) W(x, \tau) d\tau$$

Όπου ο πυρήνας μνήμης μπορεί είτε να περιέχει διαφορικούς τελεστές είτε να είναι ένας ολοκληρωτικός τελεστής ως προς το x ή κάποιος άλλος γραμμικός τελεστής.

5.2.4.4 Μερικά παραδείγματα εφαρμογής της εξίσωσης Fokker-Planck.

Παράδειγμα: Εξίσωση Διάχυσης. Όπως έχουμε ήδη δει σε προηγούμενη παράγραφο η συνάρτηση της διάχυσης στην περίπτωση μιας κίνησης Brown που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια μικρών χρονικών διαστημάτων, η λύση της στοχαστικής διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$\dot{x}(t) = w(t)$$

Αν θεωρήσουμε τη σταθερά διάχυσης $q = 2 D$ τότε η εξίσωση Fokker - Planck γίνεται:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

Παράδειγμα: Τρισδιάστατη κίνηση Brown χωρίς δυνάμεις. Η εξίσωση κίνησης για την κίνηση ενός σωματιδίου χωρίς καθόλου εξωτερικές δυνάμεις είναι μια εξίσωση Langevin με μια Gaussian δ - correlated δύναμη Langevin. Οι συντελεστές δίνονται από τις σχέσεις:

$$D_i = -\gamma v_i$$

$$D_{ij} = \frac{1}{2} q \delta_{ij} = \frac{\gamma kT}{m} \delta_{ij}$$

Η εξίσωση Fokker - Planck γίνεται:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} &= \gamma \left(\frac{\partial}{\partial v_i} v_i + \frac{kT}{m} \frac{\partial^2}{\partial v_j \partial v_i} \right) W \\ &= \gamma \left(\nabla_v v + \frac{kT}{m} \Delta_v \right) W \end{aligned}$$

Η τελευταία εξίσωση περιέχει τον τελεστή ∇_v και το τελεστή Laplace Δ να δρουν στη ταχύτητα.

Παράδειγμα: Μονοδιάστατη κίνηση Brown σε δυναμικό. Η εξίσωση κίνησης για τη ταχύτητα και τη θέση που περιγράφει τη κίνηση Brown ενός σωματιδίου που υπόκειται σε δυναμικό $mf(x)$ δίνεται από τις σχέσεις:

$$\dot{v}(t) = -\gamma v(t) - f'(x(t)) + \Gamma(t)$$

$$\dot{x}(t) = v(t)$$

Η εξίσωση Fokker - Planck σε αυτή τη περίπτωση είναι:

$$\frac{\partial W(x, v, t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} v + \frac{\partial}{\partial v} [\gamma v + f'(x)] + \frac{\gamma kT}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} \right\} W(x, v, t)$$

Αυτή η εξίσωση ονομάζεται συχνά και εξίσωση Kramers. Αν στην εξίσωση $mf'(x) = -F(x)$ είναι μια αρνητική δύναμη.

Παράδειγμα: Τρισδιάστατη κίνηση Brown με εξωτερική δύναμη. Σε μια Τρισδιάστατη κίνηση Brown με εξωτερική δύναμη $F(x)$ έχουμε 6 συνιστώσες. Η εξίσωση Fokker – Planck τότε θα είναι για το $W = W(x_1, x_2, x_3, u_1, u_2, u_3, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} &= \left\{ - \frac{\partial}{\partial x_i} v_i + \frac{\partial}{\partial v_i} \left[\gamma v_i - \frac{F_i}{m} \right] + \frac{\gamma k T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v_i \partial v_j} \right\} W \\ &= \gamma \left(\nabla_x v + \nabla_v \left[\gamma v - \frac{F}{m} \right] + \frac{\gamma k T}{m} \Delta_v \right) W \end{aligned}$$

5.2.4.5 Σχέση Εξίσωσης Langevin με Εξίσωση Fokker-Planck.

Αν οι συνιστώσες του όρου εξαναγκασμού, $f(t)$, της εξίσωσης Langevin είναι δ – συσχετιζόμενες διακυμάνσεις, τότε μπορεί να δειχθεί ότι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας, $W(x, t | x_0)$, δηλαδή η πυκνότητα πιθανότητας ότι η $x(t)$ βρίσκεται στο διάστημα $(x, x + dx)$ υπό την συνθήκη $x(0) = x_0$, ικανοποιεί μία πολυδιάστατη εξίσωση Fokker-Planck.

Κλείνουμε εδώ τη μαθηματική παρένθεση και προχωρούμε στην παράθεση ενός παραδείγματος εφαρμογής των τεχνικών της παραγωγής της ανηγμένης δυναμικής ενός συστήματος που αλληλεπιδρά με ένα περιβάλλον.

5.3 Το παράδειγμα του γραμμικού μηχανικού ταλαντωτή σε γραμμική θερμική δεξαμενή.

Γενικά για την ανηγμένη περιγραφή της δυναμικής ενός συστήματος μπορεί να χρησιμοποιηθούν είτε τεχνικές προβολικών τελεστών (*projection operator techniques*), όπως του Zwanzigπου εφαρμόζονται στο χώρο των φάσεων και στην εξίσωση κίνησης της πυκνότητας πιθανότητας σε αυτόν ή του Moriπου εφαρμόζονται στις δυναμικές εξισώσεις, είτε μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος εκπεφρασμένης ολοκλήρωσης (*Explicit Integration Method*), την οποία και θα εφαρμόσουμε στην επόμενη παράγραφο.

5.3.1 Η Μέθοδος της Εκπεφρασμένης Ολοκλήρωσης (ExplicitIntegrationMethod).

Η διαδικασία αυτή απαιτεί μια πλήρη λύση των εξισώσεων για τους βαθμούς ελευθερίας $Y(t)$ της θερμικής δεξαμενής οι οποίες θα περιλαμβάνουν και τη δυναμική επίδραση του συστήματος στη δεξαμενή. Όταν αυτές οι λύσεις αντικατασταθούν πίσω στις εξισώσεις κίνησης των μεταβλητών $X(t)$ του συστήματος λαμβάνουμε εξισώσεις εξέλιξης των οποίων η μόνη εκπεφρασμένη εξάρτηση από τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος είναι μέσω της αρχικής κατάστασης $Y(0)$. Οι περιορισμοί αυτής της διαδικασίας είναι ότι η δεξαμενή πρέπει να είναι απλή και οι εξισώσεις της κίνησης πρέπει να ολοκληρώνονται πλήρως, τουλάχιστον κατά προσέγγιση.

Θεωρούμε τη Χαμιλτονιανή ενός συστήματος που περιγράφεται από τις συντεταγμένες Q και τη συζυγή ορμή P , και μια θερμική δεξαμενή με γραμμικούς αρμονικούς ταλαντωτές με μετατοπίσεις q_ν με $\nu = 1, 2, \dots, N$.

$$H = H_S(Q, P) + H_B(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + H_{SB}(Q, \mathbf{q})$$

Όπου τα \mathbf{q}, \mathbf{p} συμβολίζουν τα διανύσματα με συνιστώσες q_ν και p_ν αντίστοιχα. Η Χαμιλτονιανή της δεξαμενής θεωρούμε ότι έχει τη μορφή:

$$H_B = \sum_{\nu} \left[\frac{p_{\nu}^2}{2m_{\nu}} + \frac{m_{\nu}\omega_{\nu}^2}{2} q_{\nu}^2 \right]$$

Όπου m_{ν} είναι η μάζα του νιοστού ταλαντωτή και ω_{ν} η συχνότητα του. Η απλούστερη μορφή αλληλεπίδραση μεταξύ του συστήματος και της δεξαμενής έχει διγραμμική μορφή (χρησιμοποιείται αυτή η μορφή γιατί οι πιο πολύπλοκες μορφές δε λύνονται):

$$H_{SB}(Q, \mathbf{q}) = - \sum_{\nu} \Gamma_{\nu} q_{\nu} Q$$

Όπου Γ_{ν} είναι οι σταθερές σύζευξης. Η Χαμιλτονιανή του απομονωμένου συστήματος $H_S(Q, P)$ περιγράφει ένα μηχανικό σύστημα με μοναδιαία μάζα και αυθαίρετο δυναμικό $V(Q)$:

$$H_S(Q, \mathbf{q}) = \frac{1}{2}P^2 + V(Q)$$

Οι κλασσικές εξισώσεις κίνησης του συστήματος έχουν τη Χαμιλτονιανή μορφή :

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P} = P$$

$$\dot{P} = - \frac{\partial H}{\partial Q} = -V'(Q) + \sum_{\nu} \Gamma_{\nu} q_{\nu}$$

όπου ο τόνος υποδηλώνει παραγωγή ως προς Q . Αυτές οι δυναμικές εξισώσεις περιέχουν τις άγνωστες χρονοεξαρτώμενες συντεταγμένες της δεξαμενής q_{ν} . Για να εξαλείψουμε αυτές τις συντεταγμένες, θεωρούμε τις εξισώσεις Χάμιλτον για τις συντεταγμένες της δεξαμενής:

$$\dot{q}_{\nu} = - \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} = \frac{p_{\nu}}{m_{\nu}}$$

$$\dot{p}_{\nu} = - \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} = -m_{\nu}\omega_{\nu}^2 q_{\nu} + \Gamma_{\nu} Q$$

Οι δύο αυτές εξισώσεις είναι γραμμικές ως προς τις μεταβλητές της δεξαμενής και μπορούν να ολοκληρωθούν εκπεφρασμένα. Κατόπιν εφαρμόζουμε ολοκλήρωση κατά παράγοντες, αντικαθιστούμε στην

$$\dot{P} = - \frac{\partial H}{\partial Q} = -V'(Q) + \sum_{\nu} \Gamma_{\nu} q_{\nu}$$

και το αποτέλεσμα που προκύπτει για την εξίσωση του συστήματος είναι:

$$\dot{P}(t) + V_m'(Q) - \int_0^t d\tau K(t - \tau)P(\tau) = f(t)$$

Όπου ο πυρήνας μνήμης είναι

$$K(t - \tau) = \sum_{\nu} \frac{\Gamma_{\nu}}{m_{\nu}\omega_{\nu}^2} \cos\omega_{\nu}(t - \tau)$$

Και ο όρος εξαναγκασμού είναι:

$$f(t) = \sum_{\nu} \Gamma_{\nu} \left[\left(q_{\nu}(0) - \frac{\Gamma_{\nu}}{m_{\nu} \omega_{\nu}^2} Q(0) \right) \cos \omega_{\nu}(t) + \frac{p_{\nu}(0)}{m_{\nu} \omega_{\nu}} \sin \omega_{\nu}(t) \right]$$

Όπου έχει εισαχθεί το τροποποιημένο δυναμικό του συστήματος:

$$V_m(Q) = V(Q) - \sum_{\nu} \frac{\Gamma_{\nu}^2}{2m_{\nu} \omega_{\nu}^2} Q^2$$

Παρατηρούμε ότι πράγματι η εξίσωση για την εξέλιξη του συστήματος εξαρτάται από τις μεταβλητές του περιβάλλοντος μόνο μέσω των αρχικών τιμών στην έκφραση της $f(t)$.

Αυτή η εξίσωση του συστήματος έχει τη μορφή μίας Γενικευμένης εξίσωσης Langevin. Όμως για να είμαστε βέβαιοι για αυτή την αντιστοιχία, η θεωρία μας λέει ότι πρέπει:

- 1) Να δώσουμε μία στοχαστική ερμηνεία στον όρο εξαναγκασμού
- 2) Η αυτοσυσχέτιση του όρου εξαναγκασμού πρέπει να σχετίζεται με τον πυρήνα μνήμης και
- 3) οι συνθήκες κάτω από τις οποίες ο πυρήνας είναι διασκεδαστικός (dissipative) πρέπει να τεκμηριωθούν.

Για το πρώτο μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η αρχική κατάσταση της δεξαμενής είναι αβέβαιη και γενικά καθορίζεται μόνο μέσω μίας κατανομής. Η $f(t)$ είναι επομένως ένα άθροισμα ενός μεγάλου (άπειρου) αριθμού από ανεξάρτητες μεταβλητές. Αν αρχικά η δεξαμενή ισορροπεί, δηλαδή είναι σε θερμική ισορροπία, τότε η συνάρτηση κατανομής της $f(t)$ είναι κατανομή Gauss. Η μέση τιμή της Gaussian αυτής εξαρτάται από την συγκεκριμένη μορφή της αρχικής κατάστασης ισορροπίας της δεξαμενής για $t=0$. Γενικά, προκύπτουν δύο πιθανές λογικές φυσικές αρχικές καταστάσεις.

Η πρώτη περίπτωση αφορά τη συνάρτηση κατανομής της δεξαμενής που ισορροπεί, απουσία συστήματος για $t = 0$ και είναι:

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = Z^{-1} e^{-H_B/k_B T}$$

Όπου Z είναι η συνάρτηση επιμέρισης της δεξαμενής και η H_B είναι η Χαμιλτονιανή της δεξαμενής.

Η μέση τιμή της $f(t)$ είναι τότε:

$$\langle f(t) \rangle = \sum_v \frac{\Gamma_v^2}{2m_v \omega_v^2} Q(0) \cos \omega_v(t) = -K(t)Q(0)$$

Η επίδραση αυτής της εξάρτησης στην εξέλιξη του συστήματος είναι σημαντική μόνο για χρόνους μικρότερους από τον χρόνο μνήμης του πυρήνα $K(t)$.

Μια δεύτερη συχνή αρχική κατάσταση είναι όταν η δεξαμενή έχει ισορροπήσει για $t = 0$, παρουσία συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση η συνάρτηση κατανομής των αρχικών καταστάσεων περιγράφεται από την τροποποιημένη εξίσωση Χάμιλτον:

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = Z^{-1} e^{-H_B^{(m)}/k_B T}$$

Όπου

$$H_B^{(m)} = \sum_v \frac{p_v^2}{2m_v} + \frac{2m_v \omega_v^2}{2} \left(q_v - \frac{\Gamma_v Q}{m_v \omega_v^2} \right)^2$$

Με αυτή την αρχική κατάσταση οι διακυμάνσεις $f(t)$ έχουν κέντρο το μηδέν.

Γενικά οποιαδήποτε άλλη λογική αρχική κατανομή θα εισάγει το πολύ μία μη μηδενική μέση τιμή $\langle f(t) \rangle$ η οποία εξασθενεί στην χρονική κλίμακα του πυρήνα μνήμης.

Για το δεύτερο τώρα, έχοντας διαλέξει μια κατανομή για την αρχική κατάσταση της δεξαμενής, μπορεί να υπολογιστεί η συνάρτηση συσχέτισης των διακυμάνσεων. Με άμεσο υπολογισμό προκύπτει:

$$\langle [f(t) - \langle f(t) \rangle][f(\tau) - \langle f(\tau) \rangle] \rangle = KT \sum_v \frac{\Gamma_v^2}{m_v \omega_v^2} \cos \omega_v(t - \tau)$$

Συγκρίνοντας με την έκφραση για τον $K(t - \tau)$ προκύπτει η FDR:

$$\langle [f(t) - \langle f(t) \rangle][f(\tau) - \langle f(\tau) \rangle] \rangle = k_B T K(t - \tau)$$

Για να συμπληρωθεί η αντιστοίχιση της εξίσωσης κίνησης με μία γενικευμένη εξίσωση Langevin πρέπει να προσδιοριστούν οι συνθήκες στους συντελεστές σύζευξης Γ_ν , στις συχνότητες της δεξαμενής ω_ν , και στον αριθμό N των ταλαντωτών της δεξαμενής, οι οποίες θα εξασφαλίσουν ότι ο $K(t)$ είναι όντως διασκεδαστικός. Μία επαρκής συνθήκη για να είναι ο $K(t)$ πυρήνας διασκεδασμού είναι να είναι θετικά ορισμένος και να αυξάνεται μονότονα με τον χρόνο. Αυτό είναι εφικτό αν το N τείνει στο άπειρο και αν η ποσότητα $\frac{\Gamma_\nu^2}{m_\nu \omega_\nu^2}$ και το ω_ν είναι αρκετά λείες συναρτήσεις του ν^5 . Αν καθώς το N τείνει στο άπειρο κάποιος αντικαταστήσει το άθροισμα $\sum_\nu \frac{\Gamma_\nu}{m_\nu \omega_\nu^2} \cos \omega_\nu (t - \tau)$ με ένα ολοκλήρωμα ως προς ω , με συνάρτηση βάρους μία πυκνότητα καταστάσεων $g(\omega)$ τότε:

$$K(t) = \int_0^\infty d\omega g(\omega) C(\omega) \cos \omega t$$

Εδώ $\frac{\Gamma_\nu^2}{m_\nu \omega_\nu^2} \rightarrow C(\omega)$. Αν, για παράδειγμα:

$$g(\omega) C(\omega) = \frac{\lambda / \tau_c}{1 + \tau_c^2 \omega^2}$$

όπου κάτι τέτοιο μπορεί να πραγματοποιηθεί από μια ποικιλία από συνδυασμούς από πυκνότητες καταστάσεων $g(\omega)$ και συναρτήσεις σύζευξης $C(\omega)$, τότε

$$K(t) = \frac{\lambda}{\tau_c} e^{-|t|/\tau_c}$$

Καθώς $\tau_c \rightarrow 0$, τότε $K(t) \rightarrow 2 \lambda \delta(t)$ και έτσι προκύπτει η συνηθισμένη εξίσωση Langevin:

$$\dot{Q} = P$$

Και

⁵ Δηλαδή υπάρχουν οι παράγωγοι για όλες τις τάξεις και είναι συνεχείς.

$$\dot{P} = V'_m(Q) - \lambda P + f(t)$$

Και

$$\langle f(t)f(\tau) \rangle = 2 \lambda k_B T \delta (t - \tau)$$

Έτσι αποδεικνύεται η εξίσωση Langevin, και ότι είναι ανεξάρτητη των μεγεθών των συντελεστών σύζευξης. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι απαραίτητο η αλληλεπίδραση να είναι ασθενής με μικρά Γ_ν για να εξασφαλιζεται η ισχύς της.

Όταν το δυναμικό $V_m(Q)$ δεν είναι αρμονικό, δηλαδή δεν είναι μια ημιτονοειδής συνάρτηση με σταθερή κυκλική συχνότητα, η επίλυση της γενικευμένης εξίσωσης Langevin είναι δύσκολη. Το Markovianoόριο μπορεί να προσδιοριστεί με το αναπαράσταση του προβλήματος στο χώρο των φάσεων. Η εξίσωση Fokker-Planck, δηλαδή η εξίσωση κίνησης του συστήματος για τη συνάρτηση κατανομής, με Gaussστατιστική με κέντρο το μηδέν και συνάρτηση συσχέτισης $\langle f(t)f(\tau) \rangle = 2 \lambda K T \delta (t - \tau)$, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial}{\partial t} W_t = \left[- \frac{\partial}{\partial q} p + \frac{\partial}{\partial p} [V'_m(q) + \lambda p] + \lambda K T \frac{\partial^2}{\partial p^2} \right] W_t$$

όπου $W_t = W(q, p, t)$. Αυτή η εξίσωση Fokker-Planck είναι δύσκολο να λυθεί για όλους τους χρόνους για ένα αυθαίρετο δυναμικό $V_m(Q)$, αλλά η λύση της στάσιμης κατάσταση έχει κανονική μορφή:

$$W_s(q, p) = \frac{1}{Z} \exp \left(- \left[\frac{p^2}{2} + V_m(q) \right] / K T \right)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ισορροπία είναι σε σχέση με το τροποποιημένο δυναμικό $V_m(q)$ το οποίο περιλαμβάνει και τις μετατοπίσεις του δυναμικού εξαιτίας της αλληλεπίδραση του συστήματος με τη θερμική δεξαμενή.

6 Βιβλιογραφία.

- 1) Lindenberg K., West B. J., *The Nonequilibrium Statistical Mechanics of Open and Closed Systems*, (1990), VCH Publishers, New York.
- 2) Huang K., *Statistical Mechanics*, (1987), John Wiley & Sons Inc., New York.
- 3) Risken H., *The Fokker-Planck Equation, Methods of Solutions and Applications*, (1988), Springer-Verlag, Berlin.
- 4) SarkkaSimo, *Applied Stochastic Differential Equations*, Written material for a course held in Autumn 2012, Department of Biomedical Engineering and Computational Science, Aalto University, Finland.
- 5) Φανουργάκης Γεώργιος, *Πρόχειρες Σημειώσεις Στατιστικής Θερμοδυναμικής*, http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY260/notes/notes_fanourgakis.pdf

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000121283

