

لیوویل، بولتزمان، فوکر-پلانک

علی نجفی
najafi@iasbs.ac.ir

۱۰ تیر ۱۴۰۴

۱ مقدمه

در این نوشته بصورت خلاصه معادلات لیوویل، بولتزمان و فوکر-پلانک را معرفی می‌کنیم [۱، ۲].

۲ معادله‌ی لیوویل

سیستمی متشکل از N ذره را در نظر بگیرید که دینامیک آن با هامیلتونی $\mathcal{H}$ توصیف می‌شود. تابع چگالی در فضای فاز $6N$ بعدی این سامانه را بصورت $\mathcal{F}_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t)$ در نظر بگیرید. این تابع چگالی احتمال در معادله‌ی لیوویل بصورت زیر صدق می‌کند:

$$\partial_t \mathcal{F}_N + \sum_{i=1}^{3N} (\dot{x}_i \partial_{x_i} + \dot{p}_i \partial_{p_i}) \mathcal{F}_N = \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{F}_N + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \mathcal{F}_N \right) - \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \mathcal{F}_N \right) \right) = 0. \quad (1)$$

توجه شود که معادله‌ی بالا را بصورت $\frac{d}{dt} \mathcal{F}_N = 0$ نیز می‌توان در نظر گرفت. از نظر شهودی چگالی فضای فاز سامانه‌ی دینامیکی، بصورت یک شاره‌ی تراکم ناپذیر رفتار می‌کند. توجه کنید که این رابطه‌ی اخیر به این معنی که چگالی با زمان تغییر نمی‌کند نیست. در واقع از دید ناظری که همراه شاره حرکت می‌کند، چگالی بصورت موضعی ثابت دیده می‌شود. نکته‌ی مهم دیگر آن است که معادله‌ی لیوویل تقارن وارونی زمان دارد.

۳ معادله‌ی بولتزمان

همان سامانه‌ی N ذره‌ای قبل را در نظر بگیرید. می‌خواهیم فقط به ذره‌ی شماره‌ی یک تمرکز کنیم و در مورد چگالی احتمال آن اطلاعات داشته باشیم. قاعدتا تابع توزیع مورد نظر یعنی $\mathcal{F}(x_1, p_1, t)$ از تابع توزیع N ذره‌ای بدست می‌آید:

$$\mathcal{F}(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, t) = \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{x}_N d\mathbf{p}_N \mathcal{F}_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t).$$

سوال این است که تابع توزیع تک‌ذره‌ای در چه معادله‌ی تحولی صدق می‌کند. در حالت کلی معادله‌ی بسته‌ای که تحول تابع توزیع تک‌ذره‌ای را نشان دهد وجود ندارد و تحول آن به تابع توزیع دو ذره‌ای مربوط می‌شود و تحول تابع دو ذره‌ای هم به مراتب بالاتر مربوط می‌شود. بولتزمان نشان داده است برای سامانه‌ای از ذرات که برهمکنش بین ذراتشان بسیار کوتاه‌برد است می‌توان با تقریب‌هایی یک معادله‌ی تقریبی برای تابع تک‌ذره‌ای بدست آورد. دو مفهوم زمان برخورد و زمان میانگین آزاد کمک می‌کند. زمان برخورد، زمانی است که بطور متوسط دو مولکولی که با هم برهمکنش می‌کنند در فاصله‌ای از هم به سر می‌برند که کوچکتر از برد برهمکنش دو ذره‌ای است. زمان میانگین آزاد هم زمان مشخصه‌ای است که هر مولکول بین دو برخورد متوالی آزادانه حرکت می‌کند. برای برهمکنش‌های کوتاه‌برد، زمان برخورد کوچکترین زمان مشخصه‌ی سامانه

می‌شود و زمان میانگین آزاد بسیار از آن بزرگتر می‌شود. در این شرایط، تقریب بسیار مهم آشوب مولکولی کمک می‌کند تا معادله‌ی مورد نظر را بنویسیم. تقریب آشوب مولکولی بصورت شهودی به این صورت است که در برخوردهای دو ذره‌ای، پس از برخورد حافظه‌ای از اطلاعات قبل برخورد نمی‌ماند. معادله‌ی تقریبی بولتزمن بصورت زیر می‌شود:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{F}(x_1, p_1, t) + \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_1}{\partial p_1} \mathcal{F} \right) + \frac{\partial}{\partial p_1} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}_1}{\partial x_1} \mathcal{F} \right) = \mathcal{I}, \quad (2)$$

توجه کنید که هامیلتونی تک ذره‌ای $\mathcal{H}_1$ ، فقط شامل انرژی جنبشی و پتانسیل خارجی می‌شود. انتگرال برخورد بصورت زیر زیر اطلاعات مربوط به برخورد دو ذره‌ای را شامل می‌شود:

$$\mathcal{I} = - \int d\mathbf{p}_2 d\Omega \left| \frac{d\sigma}{d\Omega} \right| |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \left(\mathcal{F}(\mathbf{p}_1, \mathbf{x}_1) \mathcal{F}(\mathbf{p}_2, \mathbf{x}_1) - \mathcal{F}(\mathbf{p}'_1, \mathbf{x}_1) \mathcal{F}(\mathbf{p}'_2, \mathbf{x}_1) \right). \quad (3)$$

توجه شود که با تقریب‌های اعمال شده، معادله‌ی بولتزمن تقارن وارونی زمان ندارد. دستاورد اساسی بولتزمن، قضیه‌ی زیر است:

$$\mathbf{H} = \int dx d\mathbf{p} \mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \ln \mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t), \quad \frac{d}{dt} \mathbf{H} \leq 0. \quad (4)$$

با این رابطه، بولتزمن اولین توصیف میکروسکوپیکی برای آنتروپی $S = -k_B \mathbf{H}$ را ارائه می‌کند.

۴ معادله‌ی کرامرز

ذره‌ای را در نظر بگیرید که در یک شاره و با ضریب اصطکاک $\Gamma = m\gamma$ غوطه‌ور است. علاوه بر این، نیروهای تصادفی ناشی از برخوردهای تصادفی مولکول‌های آب نیز به آن وارد می‌شود. معادله‌ی حرکت این ذره بصورت زیر است:

$$\dot{p} = -\gamma p - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + \zeta = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + \zeta, \quad \langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \delta(t - t'). \quad (5)$$

هامیلتونی این ذره $\mathcal{H} = p^2/2m + U$ ، شامل انرژی جنبشی و پتانسیل خارجی است. تابع چگالی احتمال این ذره در فضای فاز را با $\mathcal{P}(x, p, t)$ نشان می‌دهیم. این تابع توزیع در معادله‌ی کرامرز صدق می‌کند:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{P}(x, p, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \mathcal{P} \right) + \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \mathcal{P} \right) = \Gamma k_B T \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial p} \right) \mathcal{P} = -\frac{\partial}{\partial p} j_{fd}, \quad (6)$$

که در آن $j_{fd} = -\Gamma \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} + k_B T \frac{\partial}{\partial p} \right) \mathcal{P}$ توجه کنید که در صورتی که از نیروهای تصادفی و اصطکاک صرف‌نظر کنیم یعنی در حد $j_{fd} = 0$ ، معادله‌ی اخیر، همان معادله‌ی لیوویل برای یک سامانه‌ی تک ذره‌ای یا معادله‌ی بولتزمن البته بدون جمله‌ی انتگرال برخورد است. در حضور نیروهای تصادفی و اصطکاک، معادله‌ی توصیف کننده‌ی تابع توزیع تقارن وارونی زمان ندارد. این معادله‌ی قادر است تا نحوه‌ی به تعادل رسیدن ذره‌ی براونی با محیط اطرافش را نشان دهد. در زمان‌های طولانی که سامانه به تعادل می‌رسد تابع توزیع تعادلی به شکل زیر می‌شود:

$$\partial_t \mathcal{P}_{eq} = 0 \longrightarrow \mathcal{P}_{eq} = Z^{-1} e^{-\mathcal{H}/k_B T}.$$

۵ معادله‌ی فوکر-پلانک

همان ذره‌ی بخش قبل را در نظر بگیرید. می‌خواهیم تابع توزیع تکانه $\Psi(p, t)$ را در نظر بگیریم. دینامیک این تابع توزیع در چه رابطه‌ای صدق می‌کند؟ از آنجا که $\Psi(p, t) = \int dx \mathcal{P}(x, p, t)$ ، برای حالت خاصی که در آن $f = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}$ ثابت و به مکان بستگی ندارد، می‌توانیم از طرفین معادله‌ی کرامرز نسبت به مکان انتگرال بگیریم تا معادله‌ی فوکر-پلانک بصورت زیر بدست

آید:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(p, t) + \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \Psi - \Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \Psi - \Gamma k_B T \frac{\partial}{\partial p} \Psi \right) = 0, \quad (7)$$

۶ معادله‌ی اسمولکوفسکی

همان ذره‌ی ۲ بخش قبل را در نظر بگیرید. می‌خواهیم تابع توزیع مکان $\mathcal{C}(x, t)$ را در نظر بگیریم. دینامیک این تابع توزیع در چه رابطه‌ای صدق می‌کند؟ می‌دانیم که $\mathcal{C}(x, t) = \int dp \mathcal{P}(x, p, t)$. در این مورد کار سخت‌تر از آن است که با انتگرالگیری از طرفین معادله‌ی کرامرز معادله‌ی تحولی بدست آید. در هر صورت برای حالت خاصی که از اینرسی ذره بتوان صرف‌نظر کرد، معادله‌ی اسمولکوفسکی یا فوکر-پلانک مربوط به تابع توزیع مکان بصورت زیر می‌شود:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{C}(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \mathcal{C}(x, t) - \frac{k_B T}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{C}(x, t) \right) = 0. \quad (8)$$

مراجع

- [1] Chaikin PM, Lubensky TC. Principles of Condensed Matter Physics. Cambridge University Press; 1995.
- [2] Kardar M. Statistical Physics of Particles. Cambridge University Press; 2007.